

Autoreferat

„W kierunku nowych funkcjonalnych materiałów molekularnych: magnetyczne hybrydowe sieci koordynacyjne”

w związku z wnioskiem o przeprowadzenie przewodu
habilitacyjnego

Kraków 2013



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Spis treści

I.	Informacje o autorze, dane kontaktowe i CV	3
II.	Opis badań naukowych w ramach wniosku habilitacyjnego	4
II.1.	Wstęp	4
II.2.	Lista artykułów stanowiących podstawę do wniosku. Określenie osobistego wkładu autora.	5
II.3.	Najważniejsze osiągnięcia w ramach prac stanowiących podstawę do wniosku	9
III.	Pełna lista artykułów naukowych i wystąpień konferencyjnych	22
IV.	Inne prace naukowe i badawcze	34
V.	Techniki badawcze i metody obliczeniowe stosowane w pracy naukowej	34
VI.	Nagrody i wyróżnienia	34
VII.	Okladki w czasopismach	35
VIII.	Udział w projektach badawczych	35
IX.	Recenzje artykułów w czasopismach naukowych (2007-2012)	36
X.	Działalność dydaktyczna	36
XI.	Udział w projektach badawczych	37
XII.	Działalność popularno-naukowa	37
XIII.	Działalność organizacyjna	38

I. Informacje o autorze, dane kontaktowe i CV

Dane osobowe

Data urodzenia: 02.07.1974
Miejsce urodzenia: Kraków
Stan cywilny: żonaty, troje dzieci

Dane kontaktowe

Zespół Nieorganicznych
Materiałów Molekularnych (ZNMM)
Wydział Chemii UJ
Ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: podgajny@chemia.uj.edu.pl
tel.: 12 663 20 51, fax. 12 634 05 15

Wykształcenie

2002 doktor nauk chemicznych, praca doktorska pt. „Oktacyjanometalany jako bloki budulcowe w heterobimetalicznych układach donorowo-akceptorowych i wielordzeniowych kompleksach z mostkami cyjanowymi” – doktorat z wyróżnieniem, Wydział Chemii UJ (promotor naukowy prof. dr hab. Barbara Sieklucka)

1998 magister chemii, praca magisterska „Oddziaływania donorowo-akceptorowe oktacyjanometalanów M(V) (M = Mo, W) z kationowymi kompleksami Pt(II)”, Wydział Chemii UJ (promotor naukowy prof. dr hab. Barbara Sieklucka)

1993 matura V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, klasa o profilu matematycznym UJ

Przebieg kariery zawodowej

2005 - obecnie adiunkt, Wydział Chemii UJ, Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

2002 - 2005 asystent, Wydział Chemii UJ, Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

1998 - 2002 doktorant, Wydział Chemii UJ, Zespół Chemii Koordynacyjnej II

Znajomość języków obcych

angielski: dobra (FCE B, 2000)

francuski: podstawowa (staże zagraniczne)

Staż zagraniczne

1999 3 miesiące, (Program TEMPUS), Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition at Université Pierre et Marie Curie, prof. Michel Verdaguer, dr Valerie Marvaud Paryż, Francja;

2003 2 tygodnie, (Program POLONIUM), Groupe des Sciences Moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dr Corine Mathoniere, Francja;

2005/2006 12 miesięcy, (kontrakt CNRS), Ingenieur de Chimie, staż postdoktorski, dr Bruno Chaudret, dr Catherine Amiens, dr Benoit Viallet, dr Julian Carrey, Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, Francja

2008, 2009 2 tygodnie, (projekty DESY), dr Dariusz Zając, dr Robert Podgajny, HASYLAB, DESY Hamburg, Niemcy.

2012 1 tydzień, (project PSI), dr Oksana Zaharko, Paul Scherrer Institut, Villigen, Szwajcaria.

Zainteresowania naukowe

Inżynieria krystaliczna magnetyków molekularnych; dynamiczne sieci koordynacyjne; organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe; czynniki wpływające na lokalne sprzężenie magnetyczne oraz na

magnetyczne uporządkowanie dalekiego zasięgu; wielordzeniowe bloki budulcowe II generacji; anizotropia magnetyczna

II. Opis badań naukowych w ramach wniosku habilitacyjnego

II.1 Wstęp

Jednym z najważniejszych wyzwań technologicznych doby współczesnej jest konstrukcja zminiaturyzowanych urządzeń do przechowywania i przetwarzania informacji. Do jednych z najczęściej stosowanych w tej dziedzinie technologii należą kompozyty oparte na sieciach magnetycznych metali i tlenków metali bloku d wykazujących pętlę histerezy magnetycznej. Dostrzega się w chwili obecnej granicę miniaturyzacji wpisaną w naturę tych materiałów, co implikuje konieczność poszukiwań nowych magnetycznych połączeń molekularnych działających na poziomie pojedynczych cząsteczek oraz skutecznych sposobów kontroli stanów magnetycznych materii w skali nanometrycznej.

Naprzeciw tym wymaganiom wychodzą obecnie badania prowadzone nad planowaniem, syntezą i charakterystyką wielordzeniowych połączeń koordynacyjnych. Ich konstrukcja polega na łączeniu dopasowanych strukturalnie bloków budulcowych: cząsteczek kompleksów, chelatowych i mostkujących ligandów organicznych, jak również prostych jonów czy cząsteczek rozpuszczalników. Struktura oraz właściwości wielordzeniowych sieci koordynacyjnych wynika bezpośrednio z indywidualnych cech strukturalnych i elektronowych bloków budulcowych: z jednej strony od stopnia elastyczności strukturalnej i kierunkowości tworzonych wiązań, właściwości kwasowo/zasadowych i reaktywności, z drugiej strony zaś struktury elektronowej, momentu magnetycznego, anizotropii magnetycznej, chiralności, polarności czy przeniesienia ładunku oraz energii. Zastosowanie odpowiedniej strategii syntetycznej pozwala na konstrukcję pojedynczych cząsteczek magnetycznych (*single molecule magnets* - SMMs) lub pojedynczych łańcuchów magnetycznych (*single chain magnets* - SChMs), mogących stanowić poważną alternatywę dla stosowanych dotąd materiałów magnetycznych. Uzyskiwane cząsteczki wysokospinowe (*high-spin molecules*) budzą również zainteresowanie z punktu widzenia chłodziw magnetycznych (*magnetic coolers*) w związku obserwowanym w niskich temperaturach silnym efektem ujemnej zmiany entropii. Niezwykle interesująco prezentują się połączenia o charakterze wielofunkcyjnym, tzn. łączące w sobie więcej niż jeden efekt o potencjale funkcjonalnym. Należą do nich dynamiczne sieci wielordzeniowe z uporządkowaniem magnetycznym dalekiego zasięgu, tzw. *gąbki magnetyczne*, których temperatury krytyczne T_c oraz typ uporządkowania są w szerokim zakresie regulowane przez wprowadzenie lub usuwanie cząsteczek gości, jak również *fotomagnetyki* molekularne, w których obecność uporządkowania magnetycznego jest kontrolowana na drodze optycznej i termicznej. Silne efekty synergetyczne mogą być obserwowane w postaci tzw. *efektów drugiego rzędu* w układach wykazujących oddziaływanie pomiędzy magnetyzacją wewnętrzną w stanie uporządkowania magnetycznego oraz asymetrią, polarnością czy chiralnością sieci krystalicznej. Niezwykle interesującą grupę połączeń stanowią kompleksy wykazujące izomerię spinową (*spin-crossover* - SCO), w których możliwa jest chemiczna, termiczna, optyczna lub/i ciśnieniowa kontrola równowagi pomiędzy kompleksami wysoko- i niskospinowymi w obrębie jednej sieci koordynacyjnej.

W powyższe ogólnościowe nurty badawcze wpisują się prace prowadzone przeze mnie w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych. W ramach badań nad magnetykami molekularnymi uzyskałem stosowne doświadczenie podczas pobytów na stażach naukowych: w grupie prof. Michela Verdaguera (Uniwersytet P. i M. Curie w Paryżu, Program TEMPUS, wrzesień-grudzień 1999 roku) oraz w grupie dr Corine Mathoniere (ICMCB Bordeaux, grudzień 2003), jak również dzięki współpracy ZNMM ze specjalistami z dziedziny magnetyzmu, fizyki ciała stałego i fizyki niski temperatur: prof. dr

hab. Tadeuszem Wasiutyńskim, prof. dr hab. Marią Bałandą, dr Robertem Pelką (IFJ PAN Kraków, rok 2000 do chwili obecnej) oraz z dr hab. Michałem Ramsem (WFAIS UJ, rok 2006 do chwili obecnej).

Podstawą mojego wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego jest monotematyczny cykl 16 artykułów naukowych opublikowanych w latach 2003-2011 wyłącznie w czasopismach z Listy Filadelfijskiej i ujętych w zbiorach Journal Citation Report (JCR).

W charakterze bloków budulcowych do konstrukcji połączeń wielordzeniowych zastosowałem oktacyjanowe kompleksy $[M(CN)_8]^{n-}$ ($M = Mo^{IV}, Mo^V, W^{IV}, W^V$ i Nb^{IV}), **paramagnetyczne** kationy metali bloku 3d oraz wybrane cząsteczki organiczne: ligandy chelatowe, ligandy mostkujące i kationy, jak również kationy alkaliczne. Użycie prekursorów $[M(CN)_8]^{n-}$ do konstrukcji magnetyków molekularnych z mostkami CN^- było naturalną konsekwencją systematycznych badań prowadzonych w latach wcześniejszych z udziałem szeregu kompleksów cyjankowych o liczbie koordynacji 2-7. Proste kompleksy anionów $[M(CN)_8]^{n-}$ zostały uzyskane oraz scharakteryzowane strukturalnie i spektroskopowo w ciągu XX stulecia. W drugiej połowie XX wieku budziły spore zainteresowanie z powodu niesztymności sterechemicznej i reaktywności redoksowej oraz właściwości fotochemicznych. Były też stosowane do konstrukcji układów z przeniesieniem elektronu i układów donorowo-akceptorowych z optycznym przeniesieniem ładunku. Powyższe właściwości i obserwacje wyznaczają solidne podstawy i duży potencjał oktacyjanometalanów w konstrukcji magnetycznych materiałów molekularnych.

Niniejszy cykl artykułów przedstawia oryginalne przykłady inżynierii krystalicznej 0-wymiarowych, 1-wymiarowych, 2-wymiarowych oraz 3-wymiarowych kompleksów wielordzeniowych ze sprzężeniem magnetycznym poprzez mostki CN^- . Sprzężenie to prowadzi m. in. do klastrów wysokospinowych oraz sieci magnetycznych wykazujących uporządkowanie magnetyczne poniżej temperatury krytycznej T_c , ze szczególnym uwzględnieniem układów o charakterze dynamicznym. Na przykładzie układów o różnej wymiarowości pokazane zostaną korelacje strukturalno-magnetyczne i wskazuje czynniki warunkujące wysokość T_c oraz parametry lokalnego sprzężenia wymiennego pomiędzy centrami d poprzez mostki cyjankowe.

II.2. Lista artykułów stanowiących podstawę do wniosku (w porządku chronologicznym). Określenie osobistego wkładu autora.

Analiza scjentryczna

Liczba artykułów naukowych: **16**

Sumaryczny Impact Factor: **75.12** (wg bazy danych JCR, 2011)

Średni Impact Factor: **4.69** (wg bazy danych JCR, 2011)

Liczba cytowań z wyłączeniem cytowań własnych: **134** (wg bazy danych Scopus, 30.11.2012)

Publikacje, jako autor do korespondencji: **10**

1. R. Podgajny, T. Korzeniak, K. Stadnicka, Y. Dromzée, N. W. Alcock, W. Errington, K. Kruczała, M. Bałanda, T. J. Kemp, M. Verdager, B. Sieklucka:

“Coordination polymers based on octacyanometalates(IV, V) ($M=Mo, W$) and aliphatic polyamine copper(II) tectons with $[N_3]$ donor atom sets”

Dalton Trans., (2003) 3458-3468. IF = **3,83**. Liczba cytowań: **20**

WKŁAD OSOBISTY 35%: synteza i wstępna charakterystyka wszystkich opisanych połączeń, znaczący udział w dyskusji wyników i interpretacji danych, i w przygotowaniu artykułu do druku.

2. R.Podgajny*, M.Bałanda, M.Sikora, M.Borowiec, L.Spalek, C.Kapusta, B.Sieklucka*:

„Cobalt(II)-octacyanotungstate(V) organic-inorganic hybrid ferromagnetic materials with pyrazine and 4,4'-bipyridine”

Dalton Trans., (2006) 2801-2809. IF = **3,83**. Liczba cytowań: **8**,

WKŁAD OSOBISTY 50%: **autor do korespondencji**, synteza i wstępna charakterystyka opisanych połączeń, współudział w koordynacji badań, wiodący udział interpretacji danych, w dyskusji wyników i w przygotowaniu artykułu do druku,

3. R. Podgajny*, N. P. Chmel, M. Balanda, P. Tracz, B. Gawel, D. Zając, M. Sikora, Cz. Kapusta, W. Łasocha, T. Wasiutyński, B. Sieklucka:

„Exploring the formation of 3D ferromagnetic cyano-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}_{2+x}\{\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4\cdot 2x[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{2x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ networks”

J. Mater. Chem. (2007) 3308-3314 (**Okładka**) IF = **5,97**. Liczba cytowań: **10**

WKŁAD OSOBISTY 50%: **autor do korespondencji**, pomysł badań, określenie celu pracy, koordynacja realizacji badań i przygotowania artykułu do druku, wiodący udział w przygotowaniu artykułu do druku przygotowanie projektu okładki promującej publikację, projekt i wykonanie okładki,

4. R. Podgajny*, D. Pinkowicz, T. Korzeniak, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka*:

„High T_c Ferrimagnetic Organic-Inorganic Hybrid Materials with $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L-Mn}^{\text{II}}$ and $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Nb}^{\text{IV}}$ Linkages (L = Pyrazine, Pyrazine- $\text{N,N}'$ -dioxide, Bipyrimidine)

Inorg. Chem. **46** (2007) 10416-10425. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **22**

WKŁAD OSOBISTY 55%: **autor do korespondencji**, pomysł badań, określenie celu pracy, zaprojektowanie opisanych połączeń, koordynacja realizacji badań i przygotowania artykułu do druku, wiodący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

5. D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Makarewicz, M. Czapla, M. Mihalik, M. Balanda, B. Sieklucka: “Influence of octacyanoniobate(IV)-bridging geometry on T_c in Mn_2Nb ferrimagnets of identical 3D topology”

Inorg. Chim. Acta, **361** (2008) 3957-3962. IF = **1,85**. Liczba cytowań: **5**

WKŁAD OSOBISTY 30%: konsultacja strategii syntezy i pełnej charakterystyki połączeń, zastosowanie metody CSM oraz określenie korelacji strukturalno-magnetycznych, dyskusja wyników, udział w przygotowaniu artykułu do druku.

6. R. Podgajny*, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka:

“Testing the High Spin $\text{Mn}^{\text{II}}_9\text{W}^{\text{V}}_6$ Cluster as Building Block for 3D Coordination Networks”

Cryst. Growth Des. **8** (2008) 3817-3821. IF = **4,72**. Liczba cytowań: **11**

WKŁAD OSOBISTY 70%: **autor do korespondencji**, pomysł badań, określenie celu pracy, synteza i wstępna charakterystyka opisanego połączenia, koordynacja realizacji badań i przygotowania artykułu do druku, wiodący udział przygotowaniu artykułu do druku,

7. D. Pinkowicz*, R. Podgajny*, M. Balanda, M. Makarewicz, B. Gawel, W. Łasocha, B. Sieklucka:

“Magnetic SpongeLike Behavior of 3D Ferrimagnetic $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{imH})]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\}_n$ with T_c 62 K”, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9745-9747. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **23**

WKŁAD OSOBISTY 45%: **autor do korespondencji**, współudział w koordynacji badań, analizie i dyskusji wyników, znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku,

8. M. Balanda, R. Pelka, T. Wasiutyński, M. Rams, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Sieklucka:

„Magnetic ordering in double-layered molecular magnet Cu(tetren)[W(CN)₈] – single crystal study”

Phys. Rev. B **78** (2008) 174409. IF = **3,69**. Liczba cytowań: **3**

WKŁAD OSOBISTY 20%: bezpośrednia koordynacja prac nad syntezą i charakterystyką wstępną opisanego połączenia, optymalizacja i synteza monokryształów opisanego połączenia.

9. D. Pinkowicz, R. Podgajny*, R. Pelka, W. Nitek, M. Balanda, M. Makarewicz, M. Czapla, J. Żukrowski, Cz. Kapusta, D. Zając, B. Sieklucka:

„Iron(II)-octacyanonibate(IV) ferromagnet with T_C 43 K”

Dalton Trans. (2009) 7771-7777. IF = **3,83**. Liczba cytowań: **6**

WKŁAD OSOBISTY 50%: **autor do korespondencji**, współudział w koordynacji badań, udział w przygotowaniu projektu i udział w pomiarach synchrotronowych, wiodący udział w dyskusji całości wyników i w przygotowaniu artykułu do druku.

10. M. Kozieł, R. Podgajny, R. Kania, R. Lebris, C. Mathoniere, K. Lewiński, K. Kruczała, M. Rams, Ch. Labrugere, A. Bousseksou, B. Sieklucka:

"Series of $M^I[Co(bpy)_3][Mo(CN)_8] \cdot nH_2O$ ($M^I = Li$ (1), K (2), Rb (3), Cs (4); $n = 7-8$) Exhibiting Reversible Diamagnetic to Paramagnetic Transition Coupled with Dehydration-Rehydration Process”

Inorg. Chem., **49** (2010) 2765-2772. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **2**

WKŁAD OSOBISTY 30%: znaczący udział w realizacji prac syntetycznych i wstępnej charakterystyki połączeń, w interpretacji danych i w dyskusji wyników, udział w przygotowaniu artykułu do druku.

11. R. Podgajny*, T. Korzeniak, P. Przychodzeń, C. Gimenez-Saiz, M. Rams, M. Kwaśniak, B. Sieklucka:

„Magneto-structural correlations in discrete $Mn^{II}-W^V$ cyanido-bridged assemblies with polimine ligands”

Eur. J. Inorg. Chem. (2010) 4166-4174. IF = **3,05**. Liczba cytowań: **3**

WKŁAD OSOBISTY 50%: **autor do korespondencji**, udział w realizacji prac syntetycznych, wiodący udział w interpretacji danych, w dyskusji wyników i w przygotowaniu artykułu do druku.

12. R. Podgajny*, S. Chorąży, W. Nitek, M. Rams, M. Balanda, B. Sieklucka:

” $\{Mn^{II}_9W^V_6\}_n$ Nanowires Organized into 3D Hybrid Network of I^1O^2 Topology”

Cryst. Growth Des. **10** (2010) 4693-4696. IF = **4,72**.

WKŁAD OSOBISTY 70%: **autor do korespondencji**, pomysł badań, określenie celu pracy, wykonanie serii eksperymentów wstępnych, koordynacja realizacji badań i przygotowania artykułu do druku, wiodący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

13. B. Sieklucka, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, M. Kozieł:

"A Decade of Octacyanides in Polynuclear Molecular Materials"

Eur. J. Inorg. Chem. (2011) 305-326 (**Microreview, Okładka**) IF = **3,05**. Liczba cytowań: **14**

WKŁAD OSOBISTY 30%: współudział w koordynacji prac i znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku: przygotowanie rozdziałów 3.4-3.7 oraz współudział w przygotowaniu rozdz. 3.1-3.3, podsumowanie korelacji strukturalno-magnetycznych dla sieci magnetycznych $Mn^{II}-[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}$ -L.

14. D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Gawel, W. Nitek, W. Łasocha, M. Osajca, M. Czapla, M. Makarewicz, M. Balanda, B. Sieklucka:

”Double Switching of Magnetic Coordination Framework via Intra-Skeletal Molecular Rearrangement”

Angew. Chem. Int. Ed. **50** (2011) 3973-3977 (**Okładka**). IF = **13,46**. Liczba cytowań: **6**

WKŁAD OSOBISTY 30%: konsultacja strategii syntezy oraz znaczący udział w interpretacji i dyskusji ogółu wyników, udział w przygotowaniu artykułu do druku, projekt okładki.

15. R. Podgajny*, R. Pelka*, C. Desplanches, L. Ducasse, W. Nitek, T. Korzeniak, O. Stefańczyk, M. Rams, B. Sieklucka*, M. Verdaguer:

”W-Knotted Chain $\{[Cu^{II}(\text{dien})]_4[W^V(\text{CN})_8]\}^{5+\infty}$: Synthesis, Crystal Structure, Magnetism and Theory”
Inorg. Chem. **50** (2011) 3213-3222. IF = **4,60**.

WKŁAD OSOBISTY 40%: **autor do korespondencji**, określenie celu pracy, synteza i wstępna charakterystyka opisanego połączenia, koordynacja realizacji badań i przygotowania artykułu do druku, znaczący udział w interpretacji i dyskusji danych oraz w przygotowaniu artykułu do druku.

16. R. Podgajny*, S. Chorąży, W. Nitek, A. Budziak, M. Rams, C. J. Gomez-García, M. Oszejka, W. Łasocha, B. Sieklucka:

“Humidity-Driven Reversible Transformation and Guest Inclusion in a Two-Dimensional Coordination Framework Tailored by Organic Polyamine Cation”

Cryst. Growth Des. **11** (2011) 3866-3867. IF = **4,72**. Liczba cytowań: **1**

WKŁAD OSOBISTY 55%: **autor do korespondencji**, pomysł badań, określenie celu pracy, synteza i wstępna charakterystyka połączeń **1**, **1deh**, **2** i **2deh**, koordynacja realizacji badań, koordynacja i wiodący udział interpretacji i dyskusji danych oraz w przygotowaniu artykułu do druku.

†Przy szacowaniu procentowego udziału osobistego przyjąłem następujące kryteria: autor do korespondencji, pomysł badań i określenie celu pracy, koordynacja/współudział w koordynacji realizacji badań, udział w przygotowaniu artykułu do druku maks, dyskusja i interpretacja wyników (z włączeniem poszukiwań literaturowych), wykonanie prac laboratoryjnych.

Za istotny element mojej pracy badawczej uznaję bezpośrednią formację i współpracę naukową z młodszymi kolegami wykonującymi prace magisterskie w ZNMM: od wprowadzenia w uprawianą dyscyplinę naukową, poprzez inspiracje i przekaz idei naukowych, pracę, jak również poznanie ich punktu widzenia na rozwiązanie postawionych problemów, aż do uzyskania finalnych rezultatów w postaci prac awansowych artykułów naukowych, projektów badawczych, nagród i wyróżnień oraz zaproszeń do współpracy międzynarodowej. W szczególny sposób chciałbym podkreślić swój udział w formacji naukowej dr Tomasza Korzeniaka (w latach 2000-2001), dr Nikoli P. Chmela (w latach 2005-2007), dr Dawida Pinkowicza (w latach 2003-2007), dr Marcina Koziela (w latach 2003-2007) oraz mgr Szymona Chorążego (w latach 2008-2010) i mgr Olafa Stefańczyka (w latach 2008-2010). Wszystkie wymienione osoby są aktywne na polu badawczym w dziedzinie nowoczesnej chemii koordynacyjnej.

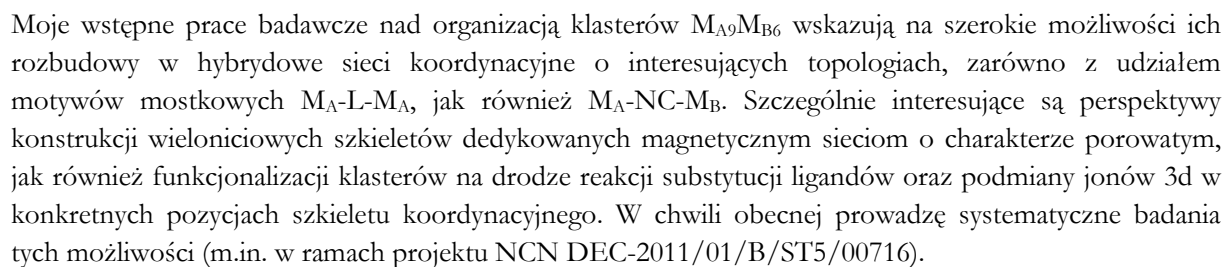
Opis mojego udziału w artykułach wynika również się z formy narracji w rozdziale II.3. autoreferatu (patrz niżej). Narracja prowadzona w osobie pierwszej określa mój wiodący i bezpośredni udział w poszczególnych czynnościach badawczych. Narracja prowadzona w formie bezosobowej oznacza, że dane zadanie wykonywał któryś ze współautorów, a mój udział polegał na (a) zleceniu wykonania pomiarów lub obliczeń i analizy danych oraz (b) na dyskusji i interpretacji danych. Dotyczy to wszystkich pomiarów strukturalnych, pomiarów magnetycznych i fotomagnetycznych oraz pomiarów widm EPR, widm efektu Mössbauera, zaawansowanej analizy strukturalnej sygnałów EXAFS, spektrogramów masowych jak również prac obliczeniowych. W przypadkach, gdy mój udział ograniczał się tylko do prac laboratoryjnych, opisuję ich znaczenie w kontekście tematyki artykułu (dotyczy artykułu nr 8).

II.3. Najważniejsze osiągnięcia w ramach prac stanowiących podstawę do wniosku

II.3.1. Ustanowienie *nowej ścieżki badawczej* w magnetochemii oktacyjanometalanów – organizacja wielordzeniowych klastrów wysokospinowych $\{M^{II}_9[W^V(CN)_8]_6\}$ (M = jony metali bloku 3d) z mostkami CN^- w hybrydowych organiczno-nieorganicznych sieciach $\{Mn^{II}_9[W^V(CN)_8]_6L\}$ (L = organiczne ligandy łącznikowe) i funkcjonalizacja tych klastrów.

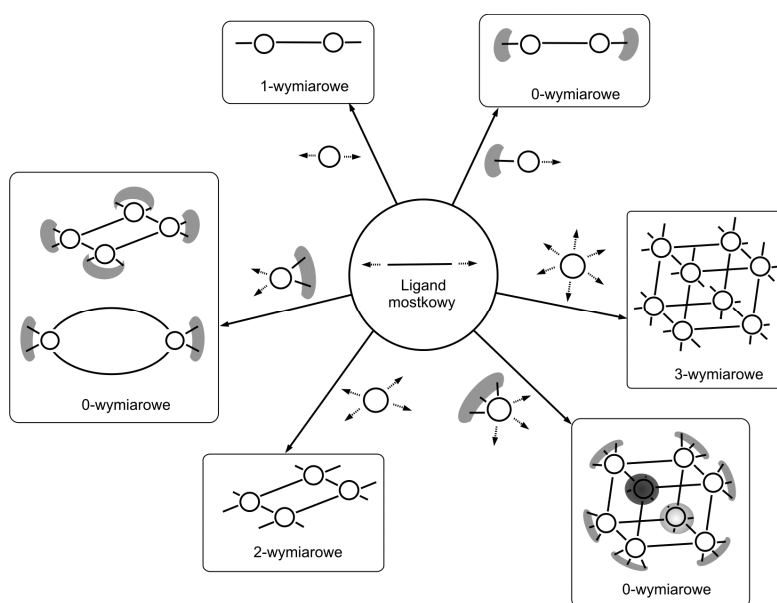
Nowa ścieżka badawcza nawiązuje bezpośrednio do koncepcji syntezy sieci koordynacyjnych typu metal-organic framework (MOF). Sieci typu MOF są dedykowane sorpcji, magazynowaniu oraz/lub konwersji substancji gazowych, np. H_2 , CH_4 , CO_2 czy pary substancji chemicznych, jak również sorpcji cząsteczek gości z fazy ciekłej. W strukturach cząsteczkowych sieci MOF węzły sieci – wielordzeniowe klastry jonów 3d (rzadziej jony metali 3d) o charakterze kwasowym Lewisa – są połączone zasadami Lewisa: ligandami mostkowymi, najczęściej polianionami kwasów wielokarboksylowych, jak również prostych oraz wielopierścieniowych pochodnych cząsteczek N-heterocyklicznych tj. pirydyna, imidazol, diazyny, triazyny, triazole, tetrazole i inne. Kluczowe właściwości fizykochemiczne tych połączeń są warunkowane przez parametry strukturalne (powierzchnia właściwa, rozmiary i charakter przestrzeni porowatych, obecność centrów aktywnych) zależące od rozmiaru i łącznikowości (liczby i kierunkowości punktów wzrostu szkieletu koordynacyjnego) węzłów i ligandów (łączników). Obecność klastrów wielordzeniowych w sieciach MOF może być wynikiem zastosowania jednoetapowej procedury samoskładania z udziałem pojedynczych kompleksów prekursorowych i ligandów, jak również reakcji dwuetapowej, gdzie w pierwszym etapie tworzy się klastery w postaci cząsteczkowej, a w drugim następuje jego samoskładanie z ligandami [*Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 4670; *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 2763; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1053-1066; *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 575; *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 15853].

Piętnastordzeniowe klastry $\{M_A^{II}_9[M_B^V(CN)_8]_6(solw)_{24}\}$ ($M_{A9}M_{B6}$) ($M_A = Mn, Co, Ni$; $M_B = W, Mo$) pierwsze związki z ich udziałem odkryto i poznano w ciągu poprzedniej dekady [*J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 1605; *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5891; *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3708]. Do momentu rozpoczęcia przeze mnie badań w ramach tej ścieżki opublikowano kilka prac pokazujących ich syntezę oraz strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne, jak również wskazujących na ich reaktywność koordynacyjną [*Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 1946]. W klastrze $M_{A9}M_{B6}$ centralny jon 3d M_A koordynuje 6 atomów azotu od 6 anionów $[M_B(CN)_8]^{3-}$, których centra M_B są położone w narożach oktaedru (rys. 1a). Pozostałe 8 centrów M_A ulokowane ponad ścianami oktaedru M_{B6} koordynują w geometrii *fac* po 3 atomy azotu od 3 sąsiednich kompleksów $[M_B(CN)_8]^{3-}$. W efekcie każdy kompleks $[M_B(CN)_8]^{3-}$ jest dodatkowo skoordynowany do 4 zewnętrznych centrów M_A . Trzy ligandy CN^- mają charakter końcowy. Koordynację 8 zewnętrznych centrów M_A uzupełniają po 3 cząsteczki rozpuszczalnika (niższe alkohole dla Mn i Co , a H_2O /niższe alkohole w przypadku Ni) rozlokowane w geometrii *fac*. Szkielet koordynacyjny może być postrzegany jako przestrzennie centrowany sześciąt M_{A8} ze ścianami nakrytymi przez M_B lub przestrzennie centrowany oktaedr M_{B6} ze ścianami nakrytymi przez M_A . W obrębie klastrów $M_{A9}M_{B6}$ centra M_A i M_B oddziałują magnetycznie poprzez mostki CN^- . Stale sprzężenia magnetycznego rzędu jedności do dziesiątek cm^{-1} , oszacowane do chwili obecnej jedynie przy zastosowaniu metod DFT lub w sposób przybliżony z danych magnetycznych, prowadzą do stanu podstawowego o stosunkowo wysokim spinie, nawet do 39/2 w przypadku Mn . W kilku przypadkach (Co , Ni) pokazano również charakterystyki magnetyczne wskazujące na powolną relaksację magnetyczną i zachowanie typu SMM. Wskazano również na perspektywy modyfikacji anizotropii magnetycznej układu i tych charakterystyk, poprzez złamanie symetrii lokalnej centrów M_A oraz symetrii całego klastru: na drodze zmiany koordynacji zewnętrznych centrów M_A , jak również na drodze zamiany części jonów d obu typów na jony o podobnym promieniu jonowym, ale o innej elektronowej konfiguracji walencyjnej.



II.3.2. Uzyskanie i charakterystyka serii oryginalnych połączeń wielordzeniowych $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-[W(CN)}_8\text{]}^{\text{n-}}$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{-L-[W(CN)}_8\text{]}^{\text{n-}}$ i $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L-[Nb}^{\text{IV}}(\text{CN)}_8\text{]}^{4-}$; przedstawienie różnorodności wpływu ligandów L na topologię szkieletu koordynacyjnego i właściwości odpowiednich faz stałych: magnetyzm i korelacje strukturalno-magnetyczne, właściwości dynamiczne i przykłady reakcji topotaktycznych, gąbki magnetyczne.

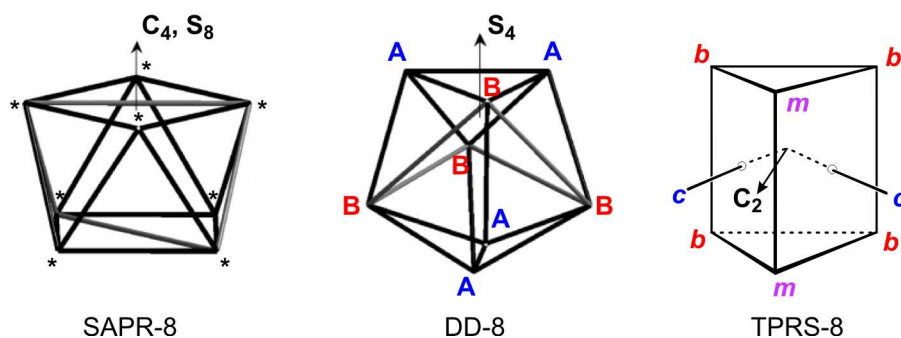
W tej części mojej pracy badawczej odnoszę bezpośrednio się do roli ligandów w konstrukcji sieci koordynacyjnych o konkretnych właściwościach. Podstawową rolą ligandów w chemii układów wielordzeniowych jest regulacja wymiarowości szkieletu koordynacyjnego. Zastosowanie ligandów wyłącznie ambidentnych o właściwościach mostkującym będzie faworyzować wzrost polimerycznych (1-, 2-, 3-wymiarowych) szkieletów koordynacyjnych. Zastosowanie ligandów wielokleszczowych lub też specyficznych ligandów mostkujących będzie natomiast bardziej sprzyjać tworzeniu szkieletów dyskretnych (Rys. 2). Nie jest to oczywiście sztywna reguła, jakkolwiek w przeważającej liczbie przypadków wstępne prognozy potwierdzone zostają na drodze eksperymentalnej. Wymiarowość uzyskiwanych struktur krystalicznych jest oczywiście do pewnego stopnia regulowana przez stechiometrię i ładunki bloków budulcowych oraz charakter oddziaływań niekwalencyjnych z udziałem elementów szkieletu koordynacyjnego (np. wiązanie wodorowe, asocjacja grup $\pi\text{-}\pi$ elektronowych, oddziaływania elektrostatyczne, efekty rozpuszczalnikowe i inne). Wielokrotnie zastosowanie ligandów o specyficznej anizotropii kształtu pozwala na uzyskanie różnych efektów strukturalnych, np. kierunkową separację szkieletów dyskretnych, łańcuchowych lub warstwowych, architektury porowate, jak również te o zwartej strukturze, z włączeniem szkieletów elastycznych o charakterze dynamicznym. W efekcie uzyskuje się dosyć złożony obraz możliwych korelacji prekursor-struktura-dynamika-właściwości (np. magnetyczne).



Rysunek 2. Ogólne zasady planowania wymiarowości kompleksów wielordzeniowych w podejściu bloków budulcowych. Strzałki pokazują potencjalne kierunki wzrostu szkieletu koordynacyjnego. Kolorem szarym oznaczono ligandy blokujące.

II.3.2.1 Zastosowanie nowoczesnej metody *Continuous Shape Measures* (CSM) do określenia geometrii brył koordynacyjnych dla kompleksów o liczbie koordynacyjnej 8.

Ważną częścią mojej pracy badawczej było określenie czynników wpływających na siłę sprzężeń magnetycznych pomiędzy centrami d poprzez mostki CN⁻. Istotnymi czynnikami okazały się: geometria wielościanu koordynacyjnego i pozycja (orientacja) mostka względem osi głównej wielościanu. Dla kompleksów $[M(CN)_8]^{n-}$ (liczba koordynacyjna 8 i liczba elektronów 1-2 na podpowłoce walencyjnej nd) obserwuje się zwykle wielościany zbliżone do wielościanów granicznych: antypryzmatu kwadratowego (SAPR-8, D_{4d}), dodekaedru (DD-8, D_{2d}) lub pryzmatu trójkątnego z dwoma nakrytymi ścianami prostokątnymi, TPRS-8 C_{2v} , jak również bryły o geometrii mieszanej. O ile dla SAPR-8 wszystkie pozycje są równoważne z punktu widzenia symetrii struktury i rozkładu gęstości elektronowej, to dla dwóch pozostałych brył wyróżnia się nierównoważne zestawy pozycji, w odniesieniu do ich położenia względem osi głównej bryły (Rys. 3). Celem określenia powyższych cech strukturalnych zastosowałem metodę CSM opracowaną przez prof. Miguela Llonella and prof. Santiago Alvareza (Uniwersytet w Walencji) [Llonell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, M. P.; Alvarez, S. SHAPE, v. 2.0; Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools; Departament de Química Física, Departament de Química Inorganica, and Institut de Química Teorica i Computacional, Universitat de Barcelona: Barcelona, Spain, 2010]. Metoda ta posługuje się oprogramowaniem SHAPE i pozwala określić dla danego rzeczywistego kompleksu względny stopień podobieństwa jego geometrii do geometrii wielościanów modelowych (np. SAPR-8, DD-8 czy TPRS-8). Uwzględnia się przy tym stopień konwersji strukturalnej oraz odchylenia od idealnej ścieżki konwersji pomiędzy dwoma idealnymi wielościanami modelowymi, np. SAPR-8 i DD-8. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody CSM w znacznym stopniu umożliwiły mi określenie korelacji strukturalno-magnetycznych w badanych przeze mnie układach.



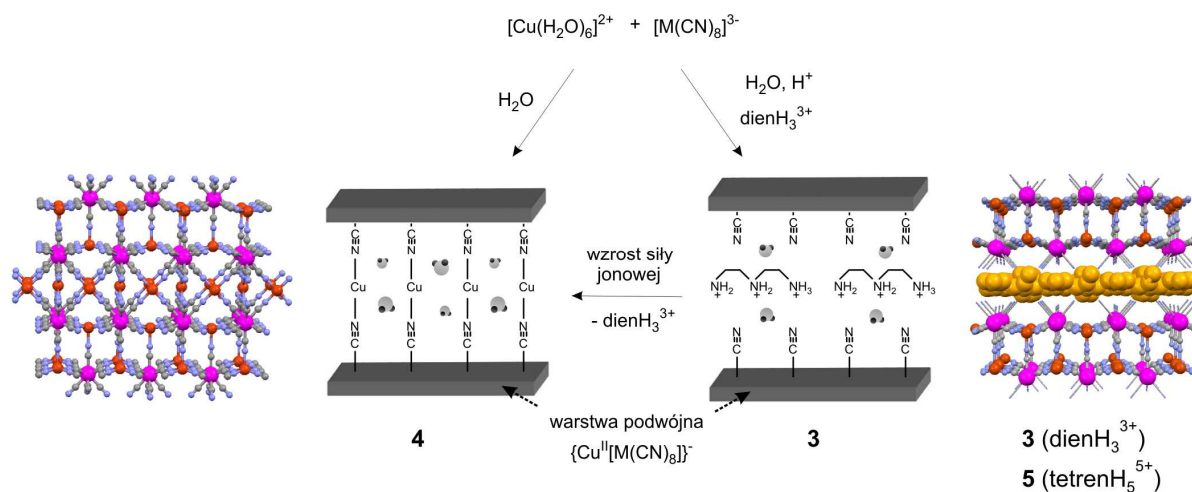
Rysunek 3. Idealne wielościany koordynacyjne dla kompleksów $[M(CN)_8]^{n-}$.

II.3.2.2 1- i 2-wymiarowe połączenia $M^{II}-[W^{V/IV}(CN)_8]^{3-/4-}L/LH_n^{n+}$, ($M = Cu^{II}$ lub Co^{II} , L – poliaminy)

Wśród ligandów wielokleszczowych szczególny charakter wykazują ligandy poliaminowe, łańcuchowe np. etylenodiamina (en), dietylenotriamina (dien), trietylenotetraamina (trien) czy tetraetylenopentaamina (tetren) oraz rozgałęzione np. N,N-bis(2-aminoetyl)etan-1,2-diamina (tren). Ze względu na równowagi kwasowo zasadowe z udziałem grup aminowych, w roztworach wodnych ligandy te mogą występować w formie obojętnej oraz w formach sprotonowanych (środowisko kwaśne), rzadziej zdeprotonowanych (środowisko silnie zasadowe). W mojej pracy badawczej, z uwagi na właściwości ogółu stosowanych

przeze mnie prekursorów, skupiłem się na dwóch pierwszych przypadkach. Dla układu [Cu-tetren] w $\text{H}_2\text{O}-\text{NaClO}_4$ wyznaczono diagram form kompleksowo-protonacyjnych. Stwierdzono obecność przynajmniej 3 kompleksowych form protonacyjnych: $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ ($\text{pH} > 5.5$), $[\text{Cu}(\text{tetrenH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ ($5.5 > \text{pH} > 2.5$) oraz $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{pH} < 2.5$). Uzyskałem szereg połączeń wielordzeniowych, w których, w zależności od wartości pH roztworów macierzystych, poliaminy dien oraz tetren tworzą jednostki kompleksowe $[\text{Cu}(\text{dien})\text{A}_x]^{n+}$ i $[\text{Cu}(\text{tetrenH}_2)\text{A}_x]^{n+}$ ($\text{A} = \mu\text{-NC}, \text{H}_2\text{O}$), jak również występują w formie przeciwjonów dienH_3^{3+} oraz tetrenH_5^{5+} [artykuły nr 1, nr 3 i nr 15].

Stosując sprotonowane formy LH_n^{n+} zrealizowałem strategię syntetyczną dla uzyskania warstwowych anionowych szkieletów koordynacyjnych z mostkami CN^- z udziałem jonów Cu^{II} i Co^{II} . Interesujący jest fakt, że uzyskiwane przeze mnie szkielety 2-wymiarowe, dwuwarstwowe w przypadku Cu^{II} i jednowarstwowe w przypadku Co^{II} , stanowią w nieznacznym stopniu zmodyfikowane fragmenty szkieletów 3-wymiarowych, które obserwowałem w wyniku reakcji tych jonów z odpowiednimi kompleksami $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ bez udziału kationów LH_n^{n+} (rys. 4) Stwierdziłem również, że w roztworze o podwyższonej sile jonowej faza stała $(\text{dienH}_3)\{\text{Cu}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) wykazuje obniżenie trwałości z tendencją do powolnej przemiany w układzie ciało stałe-roztwór w kierunku połączeń o wzorze ogólnym $\text{Cu}^{\text{II}}_{2+x}\{\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{4+2x}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{2x}\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**4**) z 3-wymiarową siecią mostków CN^- . Zauważyłem, że w strukturze krystalicznej **4** w miejsce usuwanych kationów dienH_3^{3+} wbudowane są dodatkowe kationy Cu^{2+} , koordynujące ligandy $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$, z utworzeniem dodatkowych jednostek kompleksowych. Zaobserwowałem również wzrost temperatury uporządkowania T_c z 33 K do 40 K oraz wzrost szerokości pętli histerezy wyrażonej przez pole koercji H_{coer} , odpowiednio o wartościach od 200 Oe dla **3** do ok. 2000 Oe dla **4**. Wyniki te opublikowałem w czasopiśmie *Journal of Materials Chemistry*, a stosowna ilustracja graficzna została zamieszczona na przedniej okładce zeszytu z dnia 21 sierpnia 2007 roku [artykuł nr 3].

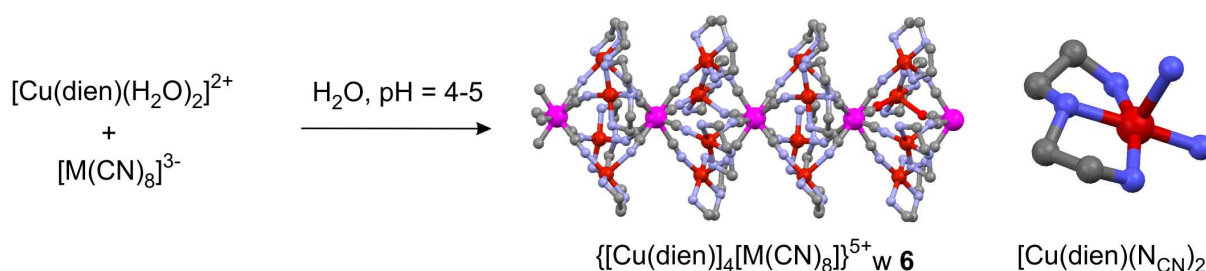


Rysunek 4. Rola sprotonowanych poliamin w syntezie szkieletów warstwowych z mostkami CN^- . Kolory: W – różowy, Cu – ceglasty, C_{CN} – szary, N_{CN} – jasnoniebieski, dienH_3^{3+} lub tetrenH_5^{5+} – żółty.

Dwuwarstwowe połączenia $(\text{LH}_n)\{\text{Cu}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ze względu na niezwykle interesujące właściwości magnetyczne, były przedmiotem systematycznych badań efektów magnetycznych i cieplnych wykonanych w grupie prof. Tadeusza Wasiutyńskiego (IFJ PAN Kraków) i w grupach stowarzyszonych, jak również stanowiły inspirację dla innych grup badawczych na świecie [*J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276** (2004) 105; *Czech. J. Phys.*, **54** (2004), Suppl.D, 595; *Czech. J. Phys.*, **54** (2004), Suppl.D, 527; *Solid State Sciences*,

7 (2005) 1113-1124; *Journal of Physics: Condens. Matter*, **19** (2007) 456208; *Chem. Phys. Lett.* **446** (2007) 292; *Phys. Rev. B* **78** (2008) 174409; *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 094446; *Inorg. Chem.* **51** (2012) 11722; *Phys. Rev. B* (2013) No. BX12030]. Dokonałem optymalizacji warunków krystalizacji połączenia (tetrenH₅)₂{Cu^{II}[W^V(CN)₈]₅·9H₂O} (**5**) i uzyskałem monokryształ o rozmiarach pozwalających na wykonanie kompletu pomiarów magnetycznych na monokryształach. Umożliwiło to, przy zastosowaniu serii specjalistycznych eksperymentów oraz zaawansowanych modeli interpretacyjnych, określenie anizotropii magnetycznej typu XY tego połączenia oraz złożony charakter porządkowania magnetycznego w zakresie temperatur 30-40 K, z rzadko spotykaną przemianą worteksową typu Berezinski-Kosterlitz-Thouless (BKT) [artykuł nr 8].

W artykule nr 15 przedstawiłem połączenie (H₃O)₂{[Cu^{II}(dien)]₄[W^V(CN)₈]₂·6.5H₂O} (**6**), w strukturze którego obserwowałem obecność czteroniciowych łańcuchów {[Cu^{II}(dien)]₄[W^V(CN)₈]₅}⁵⁺ o oryginalnej topologii (2,8) (rys. 5).



Rysunek 5. Synteza **6**, fragment struktury łańcucha {[Cu^{II}(dien)]₄[W^V(CN)₈]₅}⁵⁺ oraz struktura jednostki budulcowej [Cu(dien)(μ-NC)₂]. Kolory: W – różowy, Cu – ceglasty, C_{CN} – szary, N_{CN} – niebieski.

Przy zastosowaniu diagonalizacji odpowiedniego Hamiltonianu oraz obliczeń metodą DFT określono wartości stałych sprzężenia magnetycznego pomiędzy centrami Cu^{II} i W^V. Zebrałem dostępne dane literaturowe dla układów Cu^{II}-[M^V(CN)₈]³⁻ (M = Mo, W) (Tabela 1) i przedyskutowałem czynniki mogące wpływać na znak i wielkość stałych sprzężenia magnetycznego J_{CuM} .

W przeważającej większości przypadków są to sprzężenia ferromagnetyczne, których siłę można *jedynie zgrubnie* skorelować z typem wielościanu koordynacyjnego i typem orbitalu magnetycznego Cu^{II} i M^V, z pozycją mostka w sferze koordynacyjnej tych jonów, z odległością pomiędzy tymi jonami oraz z kątem Cu-N-C w połączeniu Cu-NC-M. Stosunkowo małe wartości J_{CuM} obserwuje się dla mostków w pozycjach aksjalnych wielościanów SPY-5 (piramida kwadratowa, C_{4v}) i TBP-5 (bipiramida trygonalna, D_{3h}) kompleksów Cu^{II}, duże wartości z kolei dostrzega się dla mostków w pozycjach ekwatorialnych ogółu wielościanów Cu^{II}. Jednocześnie małe wartości J_{CuM} obserwuje się również dla mostków w pozycjach typu c w wielościanie TPRS-8, podczas gdy duże ich wartości można znaleźć dla mostków w pozycjach m i b TPRS-8 kompleksu M^V. Ta ostatnia obserwacja jest zgodna ze tendencją wzrostu oddziaływań elektronowych $4d(\text{Mo})/5d(\text{W}) \leftrightarrow \pi^*(\text{CN})$ w zależności od pozycji koordynacji CN: $\text{CN}(\text{c}) < \text{CN}(\text{m}) < \text{CN}(\text{b})$ (patrz rys.3) [*Inorg. Chem.* **17** (1978) 2553]. Jednocześnie obserwowany wzrost $J_{\text{CuM}} > 0$ wraz ze wzrostem rozwarcia kąta Cu-N-C (od ok. 140° do 180°) jest zgodny z podobną tendencją obserwowaną dla dwumetalicznych cząsteczek wielordzeniowych z połączeniami Cr^{III}-CN-Ni^{III} [*Dalton Trans.* (2005) 1357; *Inorg. Chem.* **44** (2005) 4534; *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 3505] (przy założeniu pewnego podobieństwa natury oddziaływań magnetycznych Cr^{III}-Ni^{III} i M^V-Cu^{II} wynikającego z podobieństwa orbitali magnetycznych M^V i Cr^{III} oraz Cu^{II} i Ni^{II}). Stosunkowo niewielka liczba dostępnych danych oraz złożoność strukturalną tego typu układów nie pozwala na jednak wyciągnięcie jednoznacznych wniosków.

Inspirowany strukturą krystaliczną i właściwościami magnetycznymi połączeń **3** oraz **5** zastosowałem strategię sprotonowanej poliaminy do syntezy podobnych połączeń z udziałem Co^{II} . 6-koordynacyjne kompleksy kobaltu(II) są niezwykle interesujące z kilku powodów. Po pierwsze, wykazują silną anizotropię wewnętrzną związaną z efektami sprzężenia spinowo-orbitalnego [*Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 3432-3445]. Dzięki temu mogą decydować o anizotropii magnetycznej całego szkieletu koordynacyjnego, co ma znaczenie w uzyskiwaniu układów z szeroką pętlą histerezy magnetycznej (np. SMM) [*Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 1986; *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 1081]. Po drugie wykazują zdolność do obniżenia liczby koordynacyjnej do 5 lub 4, co może mieć wpływ na dynamiczny charakter całego szkieletu koordynacyjnego, jak również typ i siłę oddziaływań magnetycznych [*Inorg. Chem.* **48** (2009) 7070]. Po trzecie, w układach $(\text{LS})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-(HS)}\text{Co}^{\text{II}}$, jak również $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-(HS)}\text{Co}^{\text{II}}$ (HS – wysokospinowy, LS – niskospinowy) obserwowano odwracalne termiczne przeniesienie elektronu pomiędzy centrami d z temperaturą pętlą histerezy, wskazującą na bistabilność temperaturą [*Chem. Mater.* **20** (2008) 3048].

Tabela 1. Tabela korelacji strukturalno-magnetycznych dla połączeń $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$

Połączenie	Wielościán [W(CN) ₈] ³⁻ ^a	Wielościán Cu(II) ^b	W-C /Å	Cu-N /Å	Cu-N-C /°	W...Cu /Å	$J_{\text{CuM}}^{\text{c}}/\text{cm}^{-1}$ Dośw.	$J_{\text{CuM}}^{\text{d}}/\text{cm}^{-1}$ Teor.
6	SAPR-8	SPY-5(eq)	2,16	1,96	167	5,20	-1,0	+1,5 ^{d1}
	SAPR-8	SPY-5(ax)	2,15	2,29	143	5,35	+4 do +7	+2,9 ^{d1}
DyCuLMo	SAPR-8	SPY-5(ax)	2,16	2,32	138	5,22	-8,0	+1,5 ^{d2}
	SAPR-8	SPY-5(ax)	2,15	2,39	144	5,42	+11,8	+5,2 ^{d2}
WCutren	TPRS-8(c)	TBP-5(ax)	2,21	1,96	162	5,20	+5,8	
WCu ₂ ,2'bpy	SAPR-8	TBP-5(eq)	2,17	2,02	173	5,32	+35	+31 ^{d1}
	SAPR-8	TBP-5(eq)	2,17	2,00	176	5,31		
	SAPR-8	TBP-5(eq)	2,17	2,00	173	5,28		
WCuphen	TPRS-8(b)	Wydłużony oktaedr (eq)	2,16	1,98	170	5,25	+39	+13 ^{d1}
W ₇ Cu ₁₃	SAPR-8	SPY-5(eq)	2,19	1,96	163	5,28	+39,6	
	SAPR-8	Wydłużony oktaedr (ax)	2,17	2,25	172	5,59	+7,4	
5	TPRS-8(b)	SPY-5(eq)	2,09	2,00	170	5,25	> +40	
	TPRS-8(m)	SPY-5(eq)	2,22	1,92	162	5,23		
	TPRS-8(c)	SPY-5(ax)	2,19	2,14	177	5,44		

^aDla kompleksów $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ o geometrii SAPR-8 obowiązuje orbital SOMO (d_{z^2})¹, a dla geometrii TPRS-8 orbital o charakterze mieszanym ($d_{z^2}\text{-}d_{x^2\text{-}y^2}$)¹. ^bDla kompleksów Cu(II) o geometrii SPY-5 oraz dla aksjalnie wydłużonego oktaedru obowiązuje orbital SOMO ($d_{x^2\text{-}y^2}$)¹, a dla geometrii TBP-5 (d_{z^2})¹. ^{a,b}(w nawiasach pokazano pozycje koordynacji mostka w poszczególnych bryłach koordynacyjnych). ^cWyniki uzyskane z analizy danych magnetycznych. ^dDane obliczone przy użyciu metod DFT o złamanej symetrii (broken symmetry) z $J = E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}}$ (d1) lub $J = 2(E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}})$ (d2). Odnośniki literaturowe jak w artykule nr 15.

Przeprowadzone przeze mnie prace syntetyczne doprowadziły do uzyskania nowych połączeń $(\text{tetrenH}_5)_{1,6}\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, M= Mo (**7**), W (**8**) [artykuł nr 16]. Są to połączenia zbudowane z monowarstwowych szkieletów koordynacyjnych $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}^{2-\infty}$ oddzielonych od siebie kationowymi warstwami zawierającymi tetrenH_5^{5+} i krystalizacyjne H_2O . W wyniku redukcji paramagnetycznego prekursora $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$ do diamagnetycznego $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$, **7** i **8** wykazywały jedynie paramagnetyzm związany jedynie z obecnością centrów Co^{2+} . Badania strukturalne wykazały, że w szkielecie koordynacyjnym **7** i **8** obecne są specyficzne jednostki $\mu\text{-}[(\text{HS})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-NC})_4]$, o stosunkowo długich wiązaniach $\text{Co-O} = 2,28 \text{ Å}$. Sugerowana mała trwałość tych wiązań została

potwierdzona na drodze eksperymentalnej. Odwodnienie nad P_2O_5 , jak również odwodnienie termiczne w 354 K prowadziło do połączeń $(\text{tetrenH}_5)_{1.6}\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\}_4$, **7deh** i **8deh**, w których jednowarstwowe szkielety zawierają tetraedryczne jednostki $[\text{Co}(\mu\text{-NC})_4]^{2-}$ z dystorsją tetregonalną (D_{2d}). Pełną odwracalność tego procesu w obrębie pojedynczego monokryształu oraz próbek proszkowych stwierdzono metodami rentgenowskimi, fizykochemicznymi i analitycznymi. Zleciłem i bezpośrednio koordynowałem również badania nad reaktywnością fazy **8deh** względem serii rozpuszczalników w fazie ciekłej i w fazie gazowej. Relatywnie trwale stechiometryczne połączenia uzyskano w przypadku reakcji **8deh** z parami MeOH, HCONH₂ i MeCN: **8deh**·5.6MeOH, **8deh**·4HCONH₂ i **8deh**·2.4MeCN. Udowodniłem, że adsorbowane cząsteczki nie ulegają koordynacji do centrów Co^{II} , a ich liczba w jednostce strukturalnej dobrze koreluje się z ich objętością cząsteczkową oraz z objętością przestrzeni porowatej dostępnej w **8deh**. Trwałość tych połączeń przedyskutowałem w oparciu o zróżnicowane zdolności MeOH, HCONH₂ oraz MeCN do oddziaływań ze stałymi elementami struktury **8deh**: $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}^{2-}$ i tetrenH_5^{5+} .

II.3.2.3 „Dekorowane” sieci 3-wymiarowe $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}\text{-L}$ i $\text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}\text{-L}$ oraz cząsteczki wielordzeniowe $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}\text{-L}$ (L – N-heterocykliczne pierścienie aromatyczne i ich pochodne).

Zastosowanie kompleksów $\text{Mn}(\text{II})$ ($S = 5/2$) oraz anionów $[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) i $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ pozwoliło w pierwszych latach badań (2000-2005) na uzyskanie kilku sieci ferrimagnetycznych o wartościach T_C nieprzekraczających 55 K. Dla dwóch połączeń z udziałem anionu octanowego oszacowano średnie wartości stałych sprzężeń J_{MnM} dla motywów $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-M}^{\text{V}}$ rzędu 10-20 cm^{-1} . Wartości J_{MnM} i T_C zostały przedyskutowane z punktu widzenia wzajemnej orientacji orbitali SOMO W^{V} i Mn^{II} i z punktu widzenia modelu pola molekularnego dla magnetyków (równ. 1):

$$T_C = \frac{2(Z_{M_A} Z_{M_B})^{1/2} |J_{M_A M_B}| [S_{M_A}(S_{M_A} + 1) S_{M_B}(S_{M_B} + 1)]^{1/2}}{3k},$$

gdzie Z_{M_A} oznacza liczbę centrów M_B sąsiadujących z jednym centrum M_A , Z_{M_B} oznacza liczbę centrów M_A sąsiadujących z jednym centrum M_B , $J_{M_A-M_B}$ oznacza stałą sprzężenia magnetycznego pomiędzy M_A i M_B , a S_{M_A} i S_{M_B} oznaczają spiny oddziałujących jonów [*Inorg. Chem.*, **42** (2003) 1848].

Moje badania miały na celu uzyskanie połączeń $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ o jak najwyższych wartościach T_C oraz stwierdzenie, jakie czynniki wpływają w ich przypadku na wartości parametrów magnetycznych. Koordynowałem w sposób bezpośredni prace nad syntezą i charakterystyką serii sieci 3-wymiarowych $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}\text{-L}$. Uzyskano kilkanaście oryginalnych połączeń z porządkowaniem magnetycznym, z których kilka najbardziej interesujących (**9-14**) stało się przedmiotem publikacji [artykuły nr 4, 5, 7, 13, 14]. Podstawowe parametry strukturalne i magnetyczne dla tych połączeń przedstawia Tabela 2.

Wzrost T_C można skorelowałem przede wszystkim ze wzrostem liczby połączeń mostkowych na każde z paramagnetycznych centrów sieci co jest zgodne z modelem średniego pola. Niezwykle interesujący przypadek stanowią sieci z udziałem ImH, pzdo i mocznika (**10-12**), wykazujące topologiczną identyczność szkieletu mostków CN⁻. W strukturze krystalicznej tych połączeń zaobserwowałem naprzemienne warstwy drabinek z mostkami CN⁻ łączące się w centrach Nb (Rys. 6). Zauważyłem, że wielkość T_C można skorelować z typem wielościanu koordynacyjnego, antypryzmatu kwadratowego (SAPR-8) lub dodekaedru (DD-8) oraz z pozycją mostków CN⁻ w jednostce $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$ o geometrii DD-8. Obserwowana tendencja wzrostowa T_C okazała się zgodna z wielkościami delokalizacji gęstości spinowej z orbitalu $4d^1(\text{Mo})$ na orbitale $\pi^*(\text{CN})$ w $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ dla wielościanów SAPR-8 i DD-8: DD-8(A) < SAPR-

8 < DD-8(B) [*J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10202] (przy założeniu, że wielkość tej delokalizacji warunkuje też wielkość sprzężenia magnetycznego poprzez ligand CN⁻) (Rys. 7, patrz też rys. 3) [artykuły nr 4, 5, 13]. Tego typu korelację zaproponowałem po raz pierwszy dla sieci wielordzeniowych z mostkami cyjankowymi. Podobne korelacje z uwzględnieniem pozycji mostka w kompleksach $[M(CN)_8]^{3-}$ przeprowadziłem też dla serii cząsteczek wielordzeniowych $Mn^{II}-[W^{IV}(CN)_8]^{3-}-L$ [artykuł nr 11]. Zestawienie kluczowych parametrów strukturalnych oraz stałych sprzężenia magnetycznego dla tych układów przedstawia Tabela 3. Antyferromagnetyczny charakter oddziaływań Mn-NC-M z wartościami $|J_{MnM}|$ rzędu jednostek do kilkudziesięciu cm^{-1} stwierdzony na drodze eksperymentalnej został również potwierdzony przez innych autorów za pomocą obliczeń DFT [*Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2711; *Dalton Trans.*, (2008) 4575–4584]. Obliczenia wskazują również na umiarkowany wpływ kąta Mn-N-C na $|J_{MnM}|$.

Tabela 2. Tabela korelacji strukturalno-magnetycznych dla 3-wymiarowych magnetyków $Mn^{II}-[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}-L$.

Połączenie	L	Liczba mostków CN- na 1 centrum		Parametry metryczne mostków (wartości średnie)			T_C / K
		Mn	Nb	Nb...Mn / Å	Mn-N / Å	Mn-N-C / °	
9	pyz ^a	2, 3	5	5,51	2,19	162	27
10	ImH ^b	3	6	5,56	2,24	166	25
11	pzdo ^c	3	6	5,60	2,23	169	37
12	urea ^b	3	6	5,52	2,19	162	43
13	bpym ^c	3	6	5,45	2,17	159	50
14	pydz ^b	3, 4	7	5,49	2,21	158	43

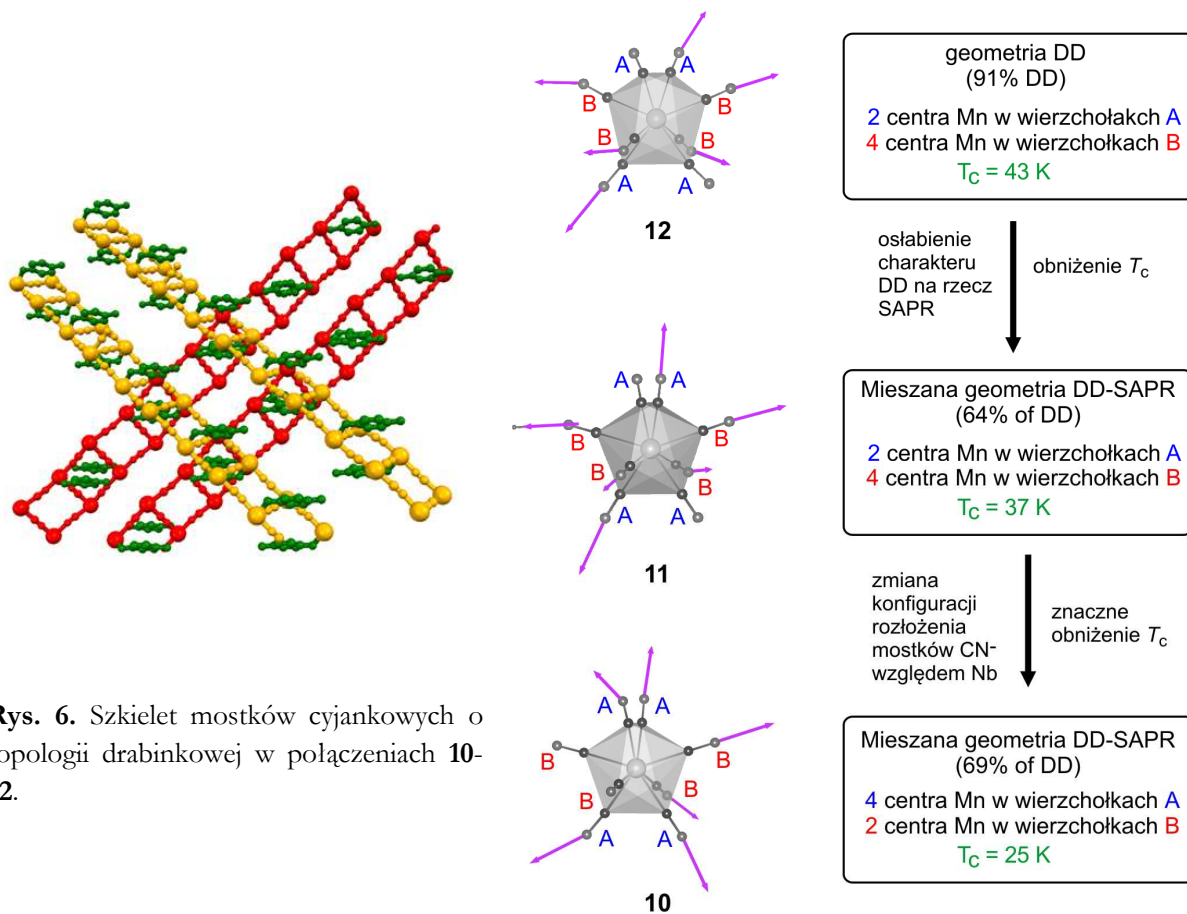
^aObecność łańcuchów $\{Mn-pyz\}_n$. ^bL koordynuje jak ligand monodentny. ^cLokalne połączenie mostkowe Mn-L-Mn.
L: pyz – pirazyna; ImH – imidazol; pzdo – N,N'-tlenek pirazyny, urea – mocznik; bpym – bipirymidyna; pydz – pirydazyna.

Tabela 3. Tabela korelacji strukturalno-magnetycznych dla 0-wymiarowych połączeń Mn^{II} - $[M^V(CN)_8]^{3-}$ -L.

Połączenie	Wieloscian [W(CN) ₈] ³⁻ ^a	W-C / Å	Mn-N / Å	Mn-N-C / °	W...Mn / Å	J_{MnW} / cm ⁻¹
Cząsteczki {MnW}						
WMnterpy	TPRS-8(b)	2,20	2,18	151	5,31	-39
	TPRS-8(b)	2,17	2,20	150	5,32	
Cząsteczki {Mn ₂ W ₂ } ²⁻						
WMnphen	TPRS-8(b)	2,15	2,17	168	5,43	-25,7
	TPRS-8(m)	2,18	2,25	160	5,46	-16,7
WMntptz	SAPR-8	2,16	2,22	170	5,49	-15,6
	SAPR-8	2,16	2,16	157	5,34	
WMnbpy1	DD-8(A)	2,14	2,24	169	5,51	-20,4
	DD-8(A)	2,17	2,17	167	5,43	
Inne cząsteczki MnW						
{Mn₃W₂}	DD-8(A,A)	2,26	2,21	163	5,46	-12,0
{Mn₄W₂}²⁺	SAPR-8	2,16	2,21	160	5,41	-12,2
{Mn₆W₃}³⁺	SAPR-8	2,16	2,22	156	5,37	-12,2
{Mn₆W₄}	SAPR-8	2,16	2,23	168	5,49	-12,4

^aWskazano dominujący charakter wielościanów; oznaczenie A odnosi się do pozycji mostka w wielościanie DD-8, a oznaczenia (b) i (m) odnoszą się do wielościanu TPRS-8.

Podjąłem również próby uzyskania podobnych połączeń z udziałem Co^{II} . Uzyskałem i scharakteryzowałem dwa połączenia $\{Co^{II}_3(H_2O)_6(py)_3[W^V(CN)_8]_2\} \cdot 3.5H_2O$ (**15**) i $\{Co^{II}_3(H_2O)_4(4,4'$ -bpy) $\}_3[W^V(CN)_8]_2 \cdot 1.5(4,4'$ -bpy) $\cdot 6H_2O$ (**16**) [artykuł nr 2]. Dla połączenia **15** stwierdziłem obecność porządkowania magnetycznego poniżej $T_C = 26$ K, natomiast połączenie **16** wykazywało przejście do magnetycznej fazy szklistej poniżej $T_G = 16$ K.. W obu przypadkach obserwowałem histerezę magnetyczną o H_c rzędu 600-1200 kOe at 4 K. Z uwagi na trudności w uzyskaniu próbek o odpowiednim stopniu krystaliczności do charakterystyki tych połączeń zastosowałem techniki spektroskopii IR, spektroskopii elektronowej UV-Vis, TGA/QMS, spektrometrię mas z jonizacją typu electro-spray i technikę synchrotronową absorpcji promieniowania X (XAS) – XANES/EXAFS. Dla obu połączeń zaproponowałem model strukturalny oraz typ oddziaływań magnetycznych.



Rys. 6. Szkielet mostków cyjankowych o topologii drabinkowej w połączeniach 10-12.

Rys 7. Korelacje strukturalno-magnetyczne dla 10-12.

II.3.2.4. Gąbki magnetyczne i reakcje topotaktyczne – badania and rolę cząsteczek rozpuszczalnika w dynamicznych architekturach molekularnych

Koncepcja gąbek magnetycznych została sformułowana pod koniec lat 90-tych XX stulecia przez Oliviera Kahna, uznawanego też za twórcę magnetyzmu molekularnego [*Chem. Eur. J.* **5**, (1999) 3443]. Według pierwotnej definicji gąbkami magnetycznymi nazywa się materiały, w których pod wpływem odwodnienia pojawiają znaczące oddziaływania magnetyczne. Oddziaływania te pojawiają się wraz z utworzeniem lub wzrostem liczby połączeń mostkowych pomiędzy centrami paramagnetycznymi. Utworzenie nowego mostka następuje w wyniku tzw. reakcji topotaktycznych [*Angew. Chem., Int. Ed.* **37** (1998) 1114; *Angew. Chem., Int. Ed.* **45** (2006) 4337]. Procesy takie występują np. w sytuacji gdy ligand ambidentny jest skoordynowany jednym atomem donorowym do jonu d M_A , a drugi jego atom donorowy jest zaangażowany np. w wiązanie wodorowe z udziałem cząsteczki rozpuszczalnika skoordynowanej do jonu M_B . Usunięcie tej cząsteczki rozpuszczalnika powoduje zbliżenie się drugiego atomu donorowego liganda ambidentnego i utworzenie nowego połączenia mostkowego. Definicję gąbki magnetycznej można uogólnić wszystkie na układy, w których zmiana stopnia solwatacji powoduje znaczącą zmianę stanu magnetycznego (np. pojawienie się lub zanik porządkowania poniżej T_C , zmiana T_C , zmiana typu oddziaływania). Należy podkreślić, że nawet niewielka zmiana w sferze rozpuszczalnikowej sieci krystalicznej może prowadzić do poważnych zmian stanu magnetycznego. W przypadku sieci z mostkami CN⁻ wzrost (spadek) T_C najczęściej jest związany jest ze wzrostem (spadkiem) liczby połączeń mostkowych.

Spośród serii uzyskanych 3-wymiarowych magnetyków $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}\text{-L}$ (**9-14**) powtarzalne i dobrze określone zachowania typu gąbek magnetycznych zaobserwowałem w przypadku połączeń **10** i **14**. Połączenie **10** wykazało jednostopniową dehydratację nad P_2O_5 w warunkach obniżonego ciśnienia. Zmiany strukturalne polegały na połączeniu jednego z zestawów drabinek (1D) w warstwy poprzez dodatkowy mostek CN-. Towarzyszyła temu znaczna zmiana T_C z 26 K na 62 K (**10deh**) [artykuł nr 7]. Połączenie **14** wykazało oryginalną dwustopniową dehydratację, ze zmianą T_C od 43 K poprzez 68 K (**14deh**) do 100 K (**14anh**). Procesom tym towarzyszyło przeniesienie cząsteczki pirydazyny pomiędzy dwoma centrami Mn. W obu przypadkach zmiany strukturalne doprowadziły do podwyższenia liczby połączeń mostkowych oraz obniżenie liczby koordynacji Mn^{II} z 6 do 5 lub/i 4. Oszacowano średnie wartości stałych sprzężenia J_{MnNb} -9.2 (**14**), -12.4 (**14deh**) and -17.8 cm^{-1} (**14anh**), które dobrze odzwierciedlają wzrastającą tendencję wzrostu T_C . Wyniki te zostały opublikowane w czasopiśmie *Angewandte Chemie International Edition*, a stosowna ilustracja graficzna została zamieszczona na tylnej okładce zeszytu 17 z roku 2011 [artykuł nr 14]. Najważniejsze parametry strukturalne i magnetyczne zawarto w Tabeli 4. Uzyskane wyniki są unikalne w magnetochemii oktaedrycznych kompleksów, jakkolwiek podobne rezultaty magnetyczne uzyskano dla kilku sieci opartych na anionach heksacyjanometalanowych i heptacyjanometalanowych.

Tabela 4. Tabela korelacji magnetostrukturalnych dla gąbek magnetycznych **10** i **14**.

Połączenie	Liczba mostków CN- na 1 centrum		Parametry metryczne mostków (wartości średnie)			T_C / K
	Mn	Nb	Nb...Mn / Å	Mn-N / Å	Liczba koordynacyjna Mn	
10	3	6	5,56	2,24	6	25
10deh^a	3, 4	7	5,54	2,26	4 i 5	62
14	3, 4	7	5,49	2,21	6	43
14deh^a	4	8	5,51	2,22	5 i 5	68
14anh^a	4	8	5,43	2,11	5 i 4	100

^aDane strukturalne uzyskane z analizy dyfraktogramów proszkowych.

W rozdziale II.3.2.2 opisałem dynamiczny charakter połączeń **7** i **8** sygnalizując zmianę lokalnej koordynacji jednostki $\text{cis-}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-NC})_4]^{2-}$ z relatywnie dużymi odległościami Co-O na zbliżoną do tetredrycznej jednostkę $[\text{Co}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})_4]^{2-}$. Przemiana ta została odzwierciedlona w charakterystykach spektroskopowych UV-Vis-NIR oraz EPR, jak również poprzez stałoprądowe charakterystyki magnetyczne $\chi T(T)$ i $M(H)$. Przebiegi krzywych $\chi T(T)$ oraz wartości graniczne $\chi T_{298\text{ K}}$ i $\chi T_{2\text{ K}}$ dla **7** i **8** potwierdziły znaczący przyczynek sprzężenia spinowo-orbitalnego i anizotropię czynnika g . Z uwagi na niską symetrię jednostki $\text{cis-}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-NC})_4]^{2-}$ nie zdecydowałem się na podjęcie próby oszacowania parametru anizotropii D . Z kolei dla **7deh** i **8deh** obserwowałem widma i charakterystyki typowe dla kompleksów tetraedrycznych. Stosując jeden z modeli uwzględniający efekty sprzężenia spinowo-orbitalnego oraz odkształcenia tetragonalnego w kompleksie tetraedrycznym wyznaczyłem wartość bezwzględną parametru $|D| = 25\text{ cm}^{-1}$ i wartość średniego czynnika $g = 2.16$, zgodnych z oczekiwanymi dla tego typu kompleksów. W przypadku przemiany pomiędzy **7** i **7deh** nie obserwowałem pojawienia się znaczących oddziaływań magnetycznych, jakkolwiek zauważyłem jej logiczny związek z sytuacją topotaktyczną w fazie uwodnionej.

Ostatnie połączenie w grupie moich gąbek magnetycznych stanowi dosyć nietypowy przypadek. Koordynowałem bezpośrednio prace badawcze nad syntezą i charakterystyką nowych soli podwójnych $A[Co^{III}(2,2'-bpy)_3][Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 8H_2O$ ($A = Li^+$ (**17**), K^+ (**18**), Rb^+ (**19**), Cs^+ (**20**)) [artykuł nr 10]. W strukturze krystalicznej tych połączeń obserwuje się supramolekularne łańcuchy $\{K^+; [Mo(CN)_8]^{4-}\}$ oddzielone kationowymi kompleksami $[Co(2,2'-bpy)_3]^{3+}$. Sole te wykazują w widmach elektronowych UV-Vis optyczne przeniesienie ładunku od metalu do metalu (MMCT) od Mo do Co oraz nieznacznie zarysowany charakter paramagnetyczny (rzędu jednostek %) związany z izomerią elektronową $Mo^{IV}Co^{III} - Mo^VCo^{II}$ (II klasa Robina-Day'a). Odwodnienie tych soli prowadzi do przesunięcia równowagi tej izomerii nawet do 40% udziału formy paramagnetycznej Mo^VCo^{II} . Do badań fotomagnetycznych wybrano analog potasowy **18**. Badania wykazały, że o ile forma uwodniona **18** nie wykazuje efektów fotomagnetycznych, to naświetlenie formy odwodnionej **18deh** w zakresie pasma MMCT ($\lambda_{irr} = 620$ nm) powoduje dalsze przesunięcie tej równowagi na korzyść formy paramagnetycznej. Z uwagi na fakt, iż w trakcie odwodnienia utracona zostaje nieodwracalnie krystaliczność obu faz, nie było możliwe dokonanie pełnych korelacji strukturalno-magnetycznych (m. in. nie udało jednoznacznie ustalić, czy odwodnienie powoduje zmiany koordynacji jonu Co i utworzenie połączeń Co-NC-Mo, czy też następuje jedynie zbliżenie kompleksów $[Co(bpy)_3]^{3+}$ i $[Mo(CN)_8]^{4-}$ – należy podkreślić, iż oba rozwiązania strukturalne mogą ułatwić wzbudzenie i obserwację trwałego efektu fotomagnetycznego.

II.3.2.5. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego i technik XANES/EXAFS do badań strukturalnych sieci koordynacyjnych z udziałem jonów $[M(CN)_8]^{n-}$

Wzbudzenie próbki promieniowaniem X w zakresie energii zawierającym odpowiednie progi absorpcji, pozwala, po odpowiednich przekształceniach matematycznych, na określenie położenia atomów sąsiadujących z atomem wzbudzonym, jak również na określenie struktury krystalicznej badanego połączenia. W przypadku układów wielordzeniowych z motywami M-CN-M' w sygnale EXAFS obserwuje się zwykle 3 piki: 2 piki od atomów C i N oraz pik odpowiadający atomowi przeciwnego jonu d. Metodę absorpcji promieniowania X zastosowałem kilkakrotnie w późniejszym okresie mojej pracy badawczej do charakterystyki wybranych trudno krystalizujących magnetyków molekularnych. Rozpocząłem również badania na połączeniach o znanej strukturze, celem sprawdzenia, w jakim stopniu względna liczba połączeń M-CN-M' ma wpływ na kształt i intensywność sygnału EXAFS w funkcji odległości od centrum wzbudzanego. Uzyskanie odpowiedniej korelacji mogłoby pozwolić na określenie względnej liczby motywów M-CN-M' w trudno krystalizującym połączeniu względem serii wzorców, jak również odniesienie tej liczby do wartości T_C magnetyka.

Pierwsze wyniki uzyskano dla połączeń 3, 4, 15 and 16 opublikowałem w artykułach nr 2 i 3. W ramach badań strukturalno-spektroskopowych nad sieciami koordynacyjnych z mostkami $[M(CN)_8]^{n-}$ wspólnie z dr Zającem (Hasyłab, DESY Hamburg) przygotowaliśmy dwie aplikacje o czas pomiarowy na wiązce CEMO zlokalizowanej na pierścieniu DORIS (DESY, Hamburg) i wykonaliśmy serię pomiarów w ramach dwóch tygodniowych sesji pomiarowych w grudniu 2008 roku i 2009 roku. Zmierzone zostały sygnały XAS dla szeregu substancji scharakteryzowanych strukturalnie: powszechnie stosowanych prekursorów kompleksowych $A_3[W^V(CN)_8] \cdot nH_2O$ ($A = Na^+$, K^+ , Cs^+ , kation tetrabutylamonowy) oraz $K_4[Nb^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$ w pobliżu odpowiednich krawędzi absorpcji, W:L₃ i Nb:K, jak również sygnały dla magnetyka $[Fe^{II}(H_2O)_2]_2[Nb^{IV}(CN)_8] \cdot 4H_2O$ (**21**) ($T_C = 43$ K) [artykuł nr 9] w pobliżu krawędzi Fe:K i Nb:K. Badania te potwierdziły przydatność widm XANES/EXAFS do określania struktury w przypadku trudno krystalizujących faz stałych z udziałem $[M(CN)_8]^{n-}$.

Do badań korelacji wartość T_C -liczba mostków-sygnał EXAFS wybrałem serię połączeń $Cu^{II}-[W^V(CN)_8]^{3-}-L$ oraz $Co^{II}-[W^V(CN)_8]^{3-}-L$ o zróżnicowanej wymiarowości szkieletu koordynacyjnego i wysokości T_C . Zaobserwowane korelacje opisano w artykule naukowym [*Inorg. Chem.* **51** (2012) 11722].

III. Pełna lista artykułów naukowych i wystąpień konferencyjnych.

Analiza scjentryczna

Liczba publikacji **49**

Liczba publikacji z Listy Filadelfijskiej: **43**;

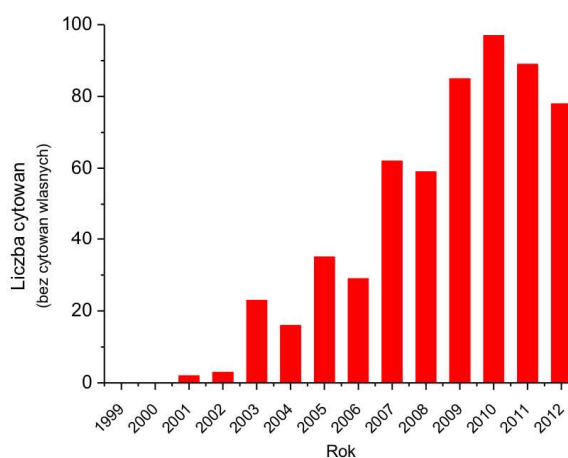
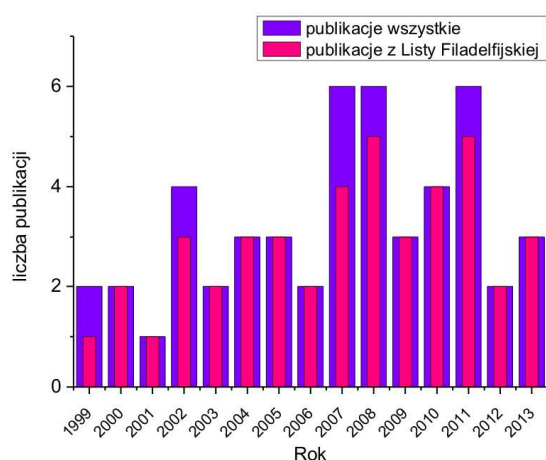
Sumaryczny Impact Factor: **148,6**;

Średni Impact Factor: **4,54** (według bazy danych JRC 2011, dla pozycji 11. 12. – w roku 2008);

Liczba cytowań z wyłączeniem cytowań własnych: **578** (**903** wliczając cytowania własne);

Indeks Hirscha: **13** (**16** wliczając cytowania własne)*

Publikacje, jako autor do korespondencji: **10**



Wystąpienia konferencyjne: 57, w tym **26** wystąpienia własne: **11** prezentacji ustnych i **15** prezentacji posterowych

Publikacje w czasopismach z Listy Filadelfijskiej przed doktoratem (7 pozycji).

Określenie osobistego wkładu habilitanta.

1. R. Podgajny, W. Łasocha, K. Stadnicka, H. Schenk, B. Sieklucka:

"Influence of the chloride counterion on the redox reactivity of tetraammineplatinum(II) cation with octacyanotungstate(V) anion: crystal structures of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{W}(\text{CN})_8]$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ " *Polyhedron*, **18** (1999) 3527-3531. IF = **2,06**. Liczba cytowań (z wyłączeniem cytowań własnych): **1**

WKŁAD OSOBISTY: 40% Synteza, określenie składu i charakterystyka spektroskopowa IR połączeń $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{W}(\text{CN})_8]$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

2. B. Sieklucka, W. Łasocha, L. M. Proniewicz, R. Podgajny and H. Schenk:

"Structural characterisation of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{W}(\text{CN})_8][\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donor-acceptor complex" *J. Mol. Struct.*, **520** (2000) 155-163. IF = **1,63**. Liczba cytowań: **6**

WKŁAD OSOBISTY: 30%. Synteza, określenie składu oraz charakterystyka spektroskopowa IR połączenia $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{W}(\text{CN})_8][\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w formie monokrystalicznej, określenie i korelacja stopni utlenienia Pt(II) i W(V) w parze jonowej i w fazie stałej, udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

3. R.Podgajny, B.Sieklucka, W.Łasocha,

“Ternary adduct $\{[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}, [\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}, [\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}\}$ in aqueous solution and crystal structure of $[\text{Pt}(\text{en})_2]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with infinite linear $\text{W} \cdots \text{Pt}$ chains”

J.Chem.Soc.Dalton Trans., (2000) 1799-1803. IF(Dalton Trans.) = **3,83**. Liczba cytowań: **1**

WKŁAD OSOBISTY: 50%. Określenie składu oraz trwałości i charakterystyka spektroskopowa (UV-Vis, EPR, woltamperometria cykliczna) trójki jonowej $\{[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}, [\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}, [\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}\}$ w roztworze wodnym, synteza i charakterystyka (skład, IR, UV-Vis, EPR) połączenia $[\text{Pt}(\text{en})_2]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w fazie stałej, opis struktury krystalicznej $[\text{Pt}(\text{en})_2]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, znaczący udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

4. R.Podgajny, Y.Dromzée, K. Kruczala, B.Sieklucka:

“Metal-metal interactions in bent cyano-bridged trinuclear octacyanomolybdate(IV)-platinum(IV) complexes”

Polyhedron, **20** (2001) 685-694. IF = **2,06**. Liczba cytowań: **8**

WKŁAD OSOBISTY: 50%. Uzyskanie, określenie składu oraz trwałości i charakterystyka spektroskopowa (UV-Vis, EPR, woltamperometria cykliczna) trójdzeniowych anionów $[\text{PtMo}_2]^{4-}$ z mostkami w roztworze wodnym, synteza i charakterystyka spektroskopowa odpowiednich faz stałych z udziałem $[\text{PtMo}_2]^{4-}$, opis i dyskusja struktury krystalicznej $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\{[\text{Pt}(\text{en})_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, znaczący udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

5. R.Podgajny, C.Desplanches, B.Sieklucka, R.Sessoli, V.Villar, C.Paulsen, W.Wernsdorfer, Y. Dromzee, M.Verdaguer:

“Pentanuclear octacyanotungstate(V) based molecule with a high spin ground state $S=13/2$ ” *Inorg.Chem.*, **41** (2002) 1323-1327. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **57**

WKŁAD OSOBISTY: 30%. Synteza, określenie składu, charakterystyka IR i opis struktury połączenia $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, udział w analizie danych magnetycznych i dyskusji wyników, znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

6. R.Podgajny, T.Korzeniak, M.Balanda, T.Wasiutyński, W.Errington, T.J.Kemp, N.W.Alcock, B.Sieklucka:

“2-D soft ferromagnet based on $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ and Cu^{II} with a T_C of 34 K,

Chem.Comm., (2002) 1138-1139. IF = **6,17**. Liczba cytowań: **53**

WKŁAD OSOBISTY: 35 %. Synteza, określenie składu, charakterystyka IR i opis struktury połączenia $(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\{\text{Cu}[\text{W}(\text{CN})_8]\}_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$, udział w analizie danych magnetycznych i dyskusji wyników, znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

7. B.Sieklucka, R.Podgajny, T.Korzeniak, P.Przychodzeń, R.Kania:

“Supramolecular Networks Based on Octacyanometallates of Mo and W”

C.R. Chimie, **5** (2002) 639-649 (**Memoire**) IF = **1,63**. Liczba cytowań: **23**

WKŁAD OSOBISTY: 25%. Znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

Publikacje w czasopismach z Listy Filadelfijskiej po doktoracie (36 pozycji). Określenie osobistego wkładu habilitanta.

8. T.Korzeniak, R.Podgajny, N.W.Alcock, K.Lewiński, M.Bałanda, T.Wasiutyński, B.Sieklucka:
“A new family of magnetic 2-D coordination polymers based on $[M^V(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo, W$) and pre-programmed Cu^{2+} centres”
Polyhedron, **22** (2003) 2183-2190. IF = **2.06**. Liczba cytowań: **20**

WKŁAD OSOBISTY: 35%. Koordynacja prac syntetycznych i charakterystyki spektroskopowej IR połączeń $(LH_n)\{Cu[M(CN)_8]\}_n \cdot xH_2O$, znaczący udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku, przygotowanie odpowiedniej prezentacji posterowej nagrodzonej na konferencji 8th ICMC (Hiszpania, Walencja)

9. R.Podgajny, T.Korzeniak, K.Stadnicka, Y.Dromzée, N.W.Alcock, W.Errington, K.Kruczała, M.Bałanda, T.J.Kemp, M.Verdaguer, B.Sieklucka:
“Coordination polymers based on octacyanometalates(IV, V) ($M=Mo, W$) and aliphatic polyamine copper(II) tectons with $[N_3]$ donor atom sets”
Dalton Trans., (2003) 3458-3468. IF = **3,83**. Liczba cytowań: **20**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 1, rozdz. II.2

10. B.Sieklucka, T.Korzeniak, R.Podgajny, M.Bałanda, Y.Nakazawa, Y.Miyazaki, M.Sorai, T.Wasiutyński:
“Ferromagnetic ordering in new layered copper octacyanometallates”
J.Magn.Magn.Mater., **272-276** (2004) 1058-1059. IF = **1,78**. Liczba cytowań: **3**

WKŁAD OSOBISTY: 10%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie, udział w dyskusji wyników.

11. R.Pelka, M.Bałanda, T.Wasiutyński, Y.Nakazawa, M.Sorai, R.Podgajny, B.Sieklucka:
“Thermal properties of the double-layered coordination polymer $\{(tetrenH_5)_{0.8}Cu^{II}_4[W(CN)_8]_{4.7.2H_2O}\}_n$ at the phase transition point”,
Czech.J.Phys., **54** (2004), Suppl.D, 595-598. IF₂₀₀₈ = **0,57**

WKŁAD OSOBISTY 10%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie, udział w dyskusji wyników.

12. M.Zentkova, M.Mihalik, Z.Arnold, J.Kamarad, M.Bałanda, R.Podgajny, B.Sieklucka:
“High pressure effect on ferromagnetic ordering in layered copper octacyanotungstate” *Czech.J.Phys.*, **54** (2004), Suppl.D, 527-530. IF₂₀₀₈ = **0,57**

WKŁAD OSOBISTY 10%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie, udział w dyskusji wyników.

13. C.Mathoniere, R.Podgajny, P.Guionneau, Ch.Labrugere, B.Sieklucka:
“Photomagnetism in cyano-bridged hexanuclear clusters $[Mn^{II}(bpy)_2]_4[M^{IV}(CN)_8]_2 \cdot xH_2O$ ($M=Mo, x=14$ and $M=W, x=9$)”
Chem.Mater., **17** (2005) 442-449. IF = **7,29**. Liczba cytowań: **39**

WKŁAD OSOBISTY: 25%. Przygotowanie próbek oraz znaczący udział w pomiarach magnetycznych i fotomagnetycznych, znaczący udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

14. B.Sieklucka, R.Podgajny, P.Przychodzeń, T.Korzeniak:
“Engineering of octacyanometalate-based coordination networks towards functionality”
Coord.Chem.Rev., **249** (2005) 2203-2221. (Artykuł przeglądowy) IF = **12,11**. Liczba cytowań: **69**

WKŁAD OSOBISTY 25%. Znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

15. M.Balanda, T.Korzeniak, R.Pelka, R.Podgajny, M.Rams, B.Sieklucka, T.Wasiutyński:
“AC susceptibility study of the bilayered cyano-bridged Cu-W and Cu-Mo ferromagnets”
Solid State Sciences, **7** (2005) 1113-1124. IF = **1,86**. Liczba cytowań: **5**

WKŁAD OSOBISTY 10%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie, udział w dyskusji wyników.

16. P.Przychodzeń, T.Korzeniak, R.Podgajny, B.Sieklucka:
“Supramolecular coordination networks based on octacyanometalates: From structure to function”
Coord.Chem.Rev., **250** (2006) 2234-2260. (**Artykuł przeglądowy**) IF = **12,11**. Liczba cytowań: **97**

WKŁAD OSOBISTY 25%. Znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

17. R.Podgajny*, M.Balanda, M.Sikora, M.Borowiec, L.Spalek, C.Kapusta, B.Sieklucka*:
„Cobalt(II)-octacyanotungstate(V) organic-inorganic hybrid ferromagnetic materials with pyrazine and 4,4'-bipyridine”
Dalton Trans., (2006) 2801-2809. IF = **3,83**. Liczba cytowań: **8**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 2, rozdz. II.2

18. R. Podgajny*, N. P. Chmel, M. Balanda, P. Tracz, B. Gaweł, D. Zając, M. Sikora, Cz. Kapusta, W. Łasocha, T. Wasiutyński, B. Sieklucka:
„Exploring the formation of 3D ferromagnetic cyano-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}_{2+x}\{\text{Cu}^{\text{II}}_4[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{4-2x}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{2x}\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ networks”
J. Mater. Chem. (2007) 3308-3314. (**Okładka**) IF = **5,97**. Liczba cytowań: **10**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 3, rozdz. II.2

19. R. Podgajny*, D. Pinkowicz, T. Korzeniak, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka*:
„High T_c Ferrimagnetic Organic-Inorganic Hybrid Materials with $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L-Mn}^{\text{II}}$ and $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Nb}^{\text{IV}}$ Linkages (L = Pyrazine, Pyrazine-N,N'-dioxide, Bipyrimidine)
Inorg. Chem. **46** (2007) 10416-10425. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **22**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 4, rozdz. II.2

20. F.L. Pratt, P.M. Zieliński, M. Balanda, R. Podgajny, T. Wasiutyński, B. Sieklucka:
”A mSR study of magnetic ordering and metamagnetism in a bilayered molecular magnet”
Journal of Physics: Condens. Matter, **19** (2007) 456208. IF = **2,55**. Liczba cytowań: **3**

WKŁAD OSOBISTY 10%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie.

21. P.M. Zieliński, P. Tracz, R. Podgajny, R. Pelka, M. Balanda, T. Wasiutyński, B. Sieklucka:
„Photo-induced Slow Relaxation of Magnetisation In Molecular Magnet”
Acta Physica Polonica A, **112** (2007) S183. IF = **0,44**. Liczba cytowań: **1**

WKŁAD OSOBISTY 10%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie, udział w dyskusji wyników.

22. D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Makarewicz, M. Czapla, M. Mihalik, M. Balanda, B. Sieklucka:

“Influence of octacyanonioabate(IV)-bridging geometry on T_c in Mn_2Nb ferrimagnets of identical 3D topology”

Inorg. Chim. Acta, **361** (2008) 3957-3962 IF = **1,85**. Liczba cytowań: **5**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 5, rozdz. II.2

23. R. Podgajny*, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka:

“Testing the High Spin $Mn^{II}W^V_6$ Cluster as Building Block for 3D Coordination Networks” *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 3817-3821. IF = **4,72**. Liczba cytowań: **11**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 6, rozdz. II.2

24. D. Pinkowicz*, R. Podgajny*, M. Balanda, M. Makarewicz, B. Gawel, W. Łasocha, B. Sieklucka:
“Magnetic SpongeLike Behavior of 3D Ferrimagnetic $\{[Mn^{II}(imH)]_2[Nb^{IV}(CN)_8]\}_n$ with T_c 62 K”, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9745-9747. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **23**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 7, rozdz. II.2

25. M. Balanda, R. Pelka, T. Wasiutyński, M. Rams, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Sieklucka:

„Magnetic ordering in double-layered molecular magnet $Cu(tetren)[W(CN)_8]$ – single crystal study”

Phys. Rev. B **78** (2008) 174409. IF = **3,69**. Liczba cytowań: **3**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 8, rozdz. II.2

26. J. M. Herrera, P. Franz, R. Podgajny, M. Pilkington, M. Biner, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, R. Garde, Y. Dromzee, M. Julve, B. Sieklucka, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, M. Verdager:

„Three-dimensional bimetallic, octacyanidometalates $[M^{IV}\{\mu-(CN)_4Mn^{II}(H_2O)_2\}_2 \cdot 4H_2O]_n$ ($M = Nb, Mo, W$): Synthesis, single-crystal X-ray diffraction and magnetism”

C. R. Chemie **11** (2008) 1192-1199. IF = **1,80**. Liczba cytowań: **18**

WKŁAD OSOBIŚTY: 8%. Synteza, określenie składu, charakterystyka IR i opis struktury połączenia $Mn_2\{Nb(CN)_8\}_4 \cdot 8H_2O$, udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

27. T. Korzeniak, C. Desplanches, R. Podgajny, C. Giménez-Saiz, K. Stadnicka, M. Rams, B. Sieklucka:
„Magnetostuctural Correlations in $Cu^{II}-NC-W^V$ Linkage: The Case of $[Cu^{II}(diimine)]^{2+}-[W^V(CN)_8]^{3-}$ 0D Assemblies”

Inorg. Chem., **48** (2009) 2865-2872. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **11**

WKŁAD OSOBIŚTY: 10%. Znaczący udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

28. B. Sieklucka*, R. Podgajny*, D. Pinkowicz, B. Nowicka, T. Korzeniak, M. Balanda, T. Wasiutyński, R. Pelka, M. Makarewicz, M. Czapla, M. Rams, B. Gawel, W. Łasocha:

„Towards high T_c octacyanometalate-based networks”

Cryst. Eng. Comm. **11** (2009) 2032-2039 (**Highlight**) IF = **3,84**. Liczba cytowań: **24**

WKŁAD OSOBIŚTY 40%. **Autor do korespondencji**, znaczący udział w koordynacji prac i wiodący udział w przygotowaniu artykułu do druku.

29. D. Pinkowicz, R. Podgajny*, R. Pelka, W. Nitek, M. Balanda, M. Makarewicz, M. Czapla, J. Żukrowski, Cz. Kapusta, D. Zając, B. Sieklucka:

„Iron(II)-octacyanonioabate(IV) ferromagnet with T_c 43 K”

Dalton Trans. (2009) 7771-7777. IF = **3,83**. Liczba cytowań: **6**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 9, rozdz. II.2

30. M. Koziel, R. Podgajny, R. Kania, R. Lebris, C. Mathoniere, K. Lewiński, K. Kruczala, M. Rams, Ch. Labrugere, A. Bousseksou, B. Sieklucka:

"Series of $M^I[Co(bpy)_3][Mo(CN)_8] \cdot nH_2O$ ($M^I = Li$ (1), K (2), Rb (3), Cs (4); $n = 7-8$) Exhibiting Reversible Diamagnetic to Paramagnetic Transition Coupled with Dehydration-Rehydration Process"

Inorg. Chem., **49** (2010) 2765-2772. IF = **4,60**. Liczba cytowań: **2**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 10, rozdz. II.2

31. R. Podgajny*, T. Korzeniak, P. Przychodzeń, C. Gimenez-Saiz, M. Rams, M. Kwaśniak, B. Sieklucka: „Magneto-structural correlations in discrete $Mn^{II}-W^V$ cyanido-bridged assemblies with polimine ligands"

Eur. J. Inorg. Chem. (2010) 4166-4174. IF = **3,05**. Liczba cytowań: **3**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 11, rozdz. II.2

32. M. Czapla, R. Pełka, P. M. Zieliński, A. Budziak, M. Bałanda, M. Makarewicz, A. Pacyna, T. Wasiutyński, Y. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Inaba, M. Sorai, F. L. Pratt, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Sieklucka:

„Critical behavior of unique molecular magnets probed by complementary experiments"

Phys. Rev. B, **82** (2010) 094446. IF = **3,69**. Liczba cytowań: **1**

WKŁAD OSOBISTY 8%. Synteza oraz potwierdzenie składu i struktury połączeń magnetycznych na specjalistyczne badania faz uporządkowanych magnetycznie, udział w dyskusji wyników.

33. R. Podgajny*, S. Choraży, W. Nitek, M. Rams, M. Bałanda, B. Sieklucka:

" $\{Mn^{II}_9W^V_6\}_n$ Nanowires Organized into 3D Hybrid Network of 1^1O^2 Topology"

Cryst. Growth Des. **10** (2010) 4693-4696. IF = **4,72**.

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 12, rozdz. II.2

34. D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, A. M. Majcher, T. Nuida, S. Ohkoshi, B. Sieklucka:

"Multifunctional Magnetic Molecular $\{[Mn^{II}(urea)_2(H_2O)]_2[Nb^{IV}(CN)_8]\}_n$ System: Magnetization-Induced SHG in the Chiral Polymorph",

Chem. Mater. **23** (2011) 21-31. IF = **7,29**. Liczba cytowań: **4**

WKŁAD OSOBISTY: 10%. Udział w planowaniu strategii syntezy połączenia $\{[Mn^{II}(urea)_2(H_2O)]_2[Nb^{IV}(CN)_8]\}_n$, udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

35. B. Sieklucka, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, M. Koziel:

"A Decade of Octacyanides in Polynuclear Molecular Materials"

Eur. J. Inorg. Chem. (2011) 305-326 (**Microreview, Okładka**) IF = **3,05**. Liczba cytowań: **14**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 13, rozdz. II.2

36. D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Gawel, W. Nitek, W. Łasocha, M. Oszejca, M. Czapla, M. Makarewicz, M. Bałanda, B. Sieklucka:

"Double Switching of Magnetic Coordination Framework via Intra-Skeletal Molecular Rearrangement"

Angew. Chem. Int. Ed. **50** (2011) 3973-3977 (**Okładka**). IF = **13,46**. Liczba cytowań: **6**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 14, rozdz. II.2

37. R. Podgajny*, R. Pelka*, C. Desplanches, L. Ducasse, W. Nitek, T. Korzeniak, O. Stefańczyk, M. Rams, B. Sieklucka*, M. Verdager:

”W-Knotted Chain $\{[Cu^{II}(\text{dien})]_4[W^V(\text{CN})_8]\}^{5+\infty}$: Synthesis, Crystal Structure, Magnetism and Theory”
Inorg. Chem. **50** (2011) 3213-3222. IF = **4,60**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 15, rozdz. II.2

38. R. Podgajny*, S. Chorąży, W. Nitek, A. Budziak, M. Rams, C. J. Gomez-García, M. Oszejka, W. Łasocha, B. Sieklucka:

“Humidity-Driven Reversible Transformation and Guest Inclusion in a Two-Dimensional Coordination Framework Tailored by Organic Polyamine Cation”

Cryst. Growth Des. **11** (2011) 3866-3867. IF = **4,72**. Liczba cytowań: **1**

WYBRANY do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł Nr 16, rozdz. II.2

39. B. Nowicka, T. Korzeniak, O. Stefańczyk, D. Pinkowicz, S. Chorąży, R. Podgajny, B. Sieklucka:

“The impact of ligands upon topology and functionality of octacyanidometallate-based assemblies”

Coord. Chem. Rev. **256** (2012) 1946-1971, IF = **12,11**.

WKŁAD OSOBISTY: 8%. Znaczący udział w przygotowaniu artykułu do druku: współkoordynacja części literaturowej.

40. O. Stefańczyk, R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Rams, M. Koziel, W. Łasocha, D. A. Zając, B. Sieklucka:

„X-ray Absorption Spectroscopy Study of Novel Inorganic–organic Hybrid Ferromagnetic Cu- pyz- $[M(\text{CN})_8]^{3-}$ Assemblies”

Inorg. Chem. **51** (2012) 11722–11729. IF = **4.60**.

WKŁAD OSOBISTY: 20%. Pomysł badań nad korelacją sygnału EXAFS a wymiarowością szkieletu koordynacyjnego (mostki CN^- i mostki organiczne) i temperatury porządkowania magnetycznego w bimetalicznych sieciach koordynacyjnych z mostkami $[M(\text{CN})_8]^{n-}$, współudział w przygotowaniu wniosku o czas pomiarowy na w ośrodku badań synchrotronowych DESY (Hamburg), znaczący udział w dyskusji wyników, udział w przygotowaniu artykułu do druku.

41. R. Podgajny*, S. Chorąży, W. Nitek, M. Rams, A. M. Majcher, B. Marszałek, J. Żukrowski, C. Kapusta, B. Sieklucka*:

”Co-NC-W and Fe-NC-W Electron-Transfer Channels for Thermal Bistability in Trimetallic $\{\text{Fe}_6\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_6\}$ Cyanido-Bridged Cluster”

Angew. Chem. Int. Ed. **52** (2013) 896–900, IF = **13,46**.

WKŁAD OSOBISTY 65%: **autor do korespondencji**, udział w określeniu celu pracy, wyłączenie planowanie i koordynacja pełnej charakterystyki strukturalnej, spektroskopowej i magnetycznej wszystkich faz z udziałem klastrow $\text{Fe}_6\text{Co}_3\text{W}_6$ z mostkami CN^- , wiodący udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

42. S. Chorąży, R. Podgajny*, A. M. Majcher, W. Nitek, M. Rams, E. A. Suturina, L. Ungur, L. F. Chibotaru, B. Sieklucka:

”Magnetic anisotropy of $\text{Co}^{II}\text{-W}^V$ ferromagnet: single crystal and ab initio study”

CrystEngComm, DOI:10.1039/C2CE26387D (2013) IF = **3,84**. (planowana **okładka** zeszytu 13)

WKŁAD OSOBISTY 60%: **autor do korespondencji**, określenie celu pracy, planowanie i koordynacja pełnej charakterystyki strukturalnej, spektroskopowej i magnetycznej próbek monokrystalicznej i proszkowej połączenia $\text{Co}-(2,2'\text{-bpdo})\text{-}[W(\text{CN})_8]^{3-}$, nawiązanie współpracy naukowej z prof. Liviu Chibotaru (obliczenia *ab initio*, KU, Leuven, Belgia) ustalenie korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną, wynikami obliczeń *ab initio* i właściwościami magnetycznymi, wiodący udział w dyskusji danych oraz przygotowania artykułu do druku, zaplanowanie i wykonanie projektu okładki.

43. O. Zaharko, M. Pregelj, A. Zorko, R. Podgajny, A. Gusakov, J. van Toll, S. I. Klokishner, S. Ostrovsky, B. Delley:

"Source of magnetic anisotropy in quasi-2D XY $\{\text{Cu}_4(\text{tetrenH}_5)[\text{W}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$ bilayered molecular magnet"

Phys. Rev. B **87** (2013) Nr 024406, IF = **3,69**.

WKŁAD OSOBISTY 20%. Optymalizacja warunków syntezy i uzyskanie monokryształów połączenia $\{\text{Cu}_4(\text{tetrenH}_5)[\text{W}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}\}_n$, potwierdzenie tożsamości próbki, nawiązanie współpracy z dr Oksaną Zaharko i udział w przygotowaniu wniosku o czas pomiarowy na źródle neutronowym do badań monokrystalicznych (PSI Villigen, Szwajcaria), udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

* autor do korespondencji

Inne publikacje - przed doktoratem (2 pozycje). Określenie osobistego wkładu habilitanta.

44. B. Sieklucka, R. Podgajny, W. Łasocha, P. Kita and R. Kania:

"Octacyanometalates of Mo and W as the building blocks in heterobimetallic donor-acceptor systems with Pt(II) and Cr(III)"

w *"Coordination Chemistry at the Turn of the Century"*, (eds. G. Ondrejovič, A. Sirota) Slovak Technical University Press, Bratislava 1999, pp.183-188.

WKŁAD OSOBISTY 20%. Opracowanie i przygotowanie do druku materiału badawczego dotyczące układów $\text{Pt}-[\text{MCN}]_8^{n-}$.

45. J. Szklarzewicz, R. Podgajny, K. Lewiński, B. Sieklucka:

"Basket weave-like 2-D coordination polymer generated by the self-assembly of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and geometrically anisotropic $[\text{W}(\text{CN})_6\text{bpy}]^{2-}$ precursors"

Cryst. Eng. Comm., **4** (2002) 199-201.

WKŁAD OSOBISTY 20%. Synteza, określenie składu oraz charakterystyka spektroskopowa IR połączenia $\text{Mn}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, udział w dyskusji wyników i przygotowaniu artykułu do druku.

Inne publikacje – po doktoracie (4 pozycje). Określenie osobistego wkładu habilitanta.

46. B. Viallet, L. Ressler, J. Grisolia, J. P. Peyrade, R. Podgajny, C. Amiens, M. A. F. van den Boogart, J. Brugger:

„Selective deposition of gold nanoparticles using Van der Waals interactions” *Phys. St. Sol. C*, **4(2)** (2007) 276-279; liczba cytowań **1**

WKŁAD OSOBISTY 20%. Synteza i charakterystyka serii materiałów zawierających nanocząstki Au, udział w przygotowaniu materiałów kompozytowych na pomiary selektywności osadzania na podłożach o zróżnicowanym stopniu funkcjonalizacji substancjami hydrofobowymi i hydrofilowymi, udział w dyskusji wyników i przygotowaniu manuskryptu.

47. D. Pinkowicz, R. Podgajny, M. Rams, W. Nitek, and B. Sieklucka: "3-D hybrid organic-inorganic ferrimagnets with Mn(II) and Nb(IV) centres"

in *SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY AND ADVANCED MATERIALS* ed. by Wojciech Macyk & Konrad Szaciłowski, 9th Polish Supramolecular Chemistry Network Conference NANO2007, Koninki 2007,

publ. Jagiellonian University, Kraków 2007, ISBN 978-83-924498-1-2, p. 124-126.

WKŁAD OSOBISTY 50%. Koordynacja prac badawczych nad ustaleniem korelacji magnetostrukturalnych w serii sieci bimetalicznych z mostkami CN⁻, wiodący udział w dyskusji wyników, udział w przygotowaniu artykułu do druku.

48. R. Podgajny, B. Sieklucka:

„Funkcjonalne materiały molekularne – wielordzeniowe związki koordynacyjne z mostkami cyjanowymi”
Wiadomości Chemiczne - Chemia koordynacyjna w Polsce cz. II, 2008, 547 - 582. ISBN 978-83-60043-20-2, Warszawa.

WKŁAD OSOBISTY: 90 %. Przygotowanie do druku całości artykułu.

49. T. Wasiutyński, M. Balanda, M. Czapla, R. Pelka, P. M. Zieliński, F. L. Pratt, T. Korzeniak, R. Podgajny, D. Pinkowicz, B. Sieklucka:

"Studies of critical phenomena in molecular magnets by MSR spectroscopy"
Journal of Physics: Conference Series, **2011**, 303, 012034.

WKŁAD OSOBISTY: 5 %. Konsultacja naukowa.

Własne prezentacje konferencyjne – przed doktoratem (4 pozycje)

1. R.Podgajny, B.Sieklucka, "Trapped valences in the heterobimetallic systems based on Pt(II) and octacyanomolybdate(V) substrates", XI Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, **1998**, Abstracts, str.65, poster.

2. R. Podgajny, C. Desplanches, B. Sieklucka and M. Verdager, "Octacyanometalates as precursors for magnetic materials", Société Française de Chimie: Journées de la Division de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Francja, **1999**, Affiches, nr 33, poster.

3. R.Podgajny, B.Sieklucka, „New cyano-bridged compounds based on [WCN]₈]³⁻/⁴⁻ and [Cu(tetren)]²⁺ precursors – influence of pH on topology of the products”, 3rd International Conference on Progress in Inorganic and Organometallic Chemistry, Polanica-Zdrój, **2000**, poster.

4. R.Podgajny, R.Kania, T.Korzeniak, Y.Dromzee, W.Errington, K.Lewiński, K.Stadnicka, C.Desplanches, M.Balanda, T.Wasiutyński, T.J.Kemp, M.Verdager, B.Sieklucka, "Highly structured networks based on octacyanotungstates", 20th European Crystallographic Meeting, Kraków, Polska, **2001**, Book of Abstracts, p.343, poster.

Własne prezentacje konferencyjne – po doktoracie (22 pozycje)

5. R.Podgajny, T.Korzeniak, B.Sieklucka, N.W.Alcock, W.Errington, M.Balanda and T.Wasiutyński, "Magnetic coordination polymers based on Cu(II) and octacyanotungstate(V)", *VIIIth International Conference on Molecule-based Magnets (VIIIth ICMM)*, Walencja, Hiszpania, **2002**, poster.

6. R.Podgajny, B.Sieklucka, „Octacyanometalates-based architectures: synthetic strategies, crystal structures and physical properties”, Vth Symposium Polish Supramolecular Chemistry Network, Poznań-Piotrowo, **2003**, wykład.

7. R.Podgajny, R.Kania, Corine Mathoniere, Krzysztof Lewiński, Marcin Koziel, B.Sieklucka, „Oktacyjanometalany(IV) i polipirydylowe kompleksy Co(III) w konstrukcji układów fotomagnetycznych”, Mikrosymposium Chemia Supramolekularna, Kraków, **2004**, komunikat.

8. R.Podgajny, R.Kania, C.Mathoniere, K.Lewinski, M.Koziel, B.Sieklucka, „Double Salts of Octacyanometalates(IV) and Polypyridyl [Co^{III}N₆]³⁺ Complexes as Real and potential Photomagnets”, 15th Summer School on Coordination Chemistry, Szklarska Poręba, Poland, June 6-12, **2004**, poster.

9. M.Bielak, K.Kurpiewska, R.Podgajny, R.Kania, B.Sieklucka i K.Lewiński, „Anionowe dimery z mostkami cyjanowymi w [M^{IV}(CN)₈Ni^{III}(en)₂(H₂O)][Ni(en)₃] · 2H₂O (M = Mo, W)”, XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, 24-25 czerwca **2004**, Wrocław, Polska, p. 38, poster.

10. R.Podgajny, R.Kania, C.Mathonière, K.Lewiński, M.Kozieł i B.Sieklucka, „Jonowe sole kompleksowe Co(III)-Mo(IV) jako potencjalne układy fotomagnetyczne” XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, 24-25 czerwca **2004**, Wrocław, Polska, p. 19, poster.
11. R.Podgajny and B.Sieklucka, „Cobalt(III)-phenantroline building blocks in ionic and cyano-bridged bimetallic coordination networks – potential photomagnetic material”, The 2004 Younger European Chemists’ Conference, 25-29 August **2004**, Turyn, Włochy, Abstracts, p. 64, poster.
12. R.Podgajny, M.Balanda, T.Wasiutyński, B.Sieklucka, „Self-assembly of $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ and $\{[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}\}_n$ (L=4,4'-bpy, pyz) chains towards coordination network with long-range magnetic ordering”, 14th Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Poland, December 6-10, **2004**, komunikat.
13. R. Podgajny, M. Balanda, M. Sikora, M. Borowiec, L. Spalek, Cz. Kapusta, B. Sieklucka "Cobalt(II) octacyanotungstate(V) organic-inorganic hybrid ferromagnetic materials with pyrazine and 4,4'-bipyridine", Dalton Discussion 9: Functional Molecular Assemblies, Manchester, Wielka Brytania, **2006**, komunikat.
14. R. Podgajny, C. Amiens, B. Chaudret, R. Tan, J. Carrey, M. Respaud, L. Ressler, B. Viallet, "Preparation and deposition of 10-20 nm thiol-protected Au nanoparticles on Si/SiO₂ and modified SiO₂ surfaces. Electronic transport studies", Organizing and Addressing Molecules on Surfaces (OAMS06), Platja d'Aro, 24-28 May 2006 poster.
15. R.Podgajny, N.P.Chmel, W.Łasocha, B.Sieklucka, M.Balanda, T.Wasiutyński, “Structural and magnetic phase conversion of cyano-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}$ 2-dimensional network”, Xth International Conference on Molecule-based Magnets (Xth ICM), Victoria, Canada, 13-17 August, **2006**, poster. Program and Abstract Book, p.90.
16. R. Podajny, N. P. Chmel, M. Balanda, P. Tracz, M. Sikora, M. Borowiec, D. Chylarecka, W. Łasocha, T. Wasiutyński, Cz. Kapusta, B. Sieklucka, „New approach in the synthesis of ferromagnetic 3-dimensional network based on Cu^{2+} and $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ ”, European Conference on Molecular Magnetism, ECMM2006, Tomar (Portugal), October, 10-15, **2006**, Program and Abstract Book, poster P128, p. 209
17. R. Podgajny, D. Pinkowicz, M. Rams, W. Nitek, and B. Sieklucka, „3D Hybryd Organic-Inorganic $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Nb}^{\text{IV}}$ Ferrimagnets”, XXI International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, June 3-8, **2007**, Smolenice, Slovakia, Book of abstracts, p. 78, komunikat
18. R. Podgajny, W. Nitek, A. Budziak, M. Rams, C. J. Gómez-García, T. Wasiutyński, E. Coronado, B. Sieklucka "Reversible single-crystal-to-single-crystal hydration/dehydration in $\text{Co}^{\text{II}}\text{-tetrenH}_5^{5+}\text{-}[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ (tetren – tetraethylenepentaamine, M = Mo, W) networks" MOLMAT 2008, International Symposium on Molecular Materials, Tuluza (Francja), **2008**. poster
19. R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka "High spin $\text{M}^{\text{II}}\text{W}_6$ (M=3d metals) clusters as supermolecular building blocks (SBB) for highly structured coordination networks" 11th International Conference on Molecule-based Magnets (11th ICM), Florencia, Włochy, **2008**. poster
20. R. Podgajny, T. Korzeniak, Sz. Choraży and B. Sieklucka, "Magnetic clusters with octacyanometalate(V)-bridges" XXII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, June 7-12, **2009**, Smolenice, Slovakia, Book of abstracts, p. 91. komunikat
21. R. Podgajny, T. Korzeniak, C. Desplanches, M. Rams, R. Pelka, Barbara Sieklucka "Magneto-structural correlations in low-dimensional copper(II) octacyanotungstate(V) systems", European Conference on Molecular Magnetism (ECMM), Wrocław, Polska, **2009**. Komunikat
22. R. Podgajny, S. Choraży, W. Nitek, M. Rams, A. M. Majcher, B. Sieklucka "Engineering of functional polynuclear assemblies - simple complexes vs. polynuclear clusters", XVIIth Winter School of Coordination Chemistry, Karpacz, Polska, **2010**. Komunikat.
23. R. Podgajny, S. Choraży, W. Nitek, A. Budziak, A. M. Majcher, M. Rams, C. J. Gómez-García, M. Osajca, W. Łasocha, B. Sieklucka "Monocrystalline magnetic anisotropy and sensitivity to solvent vapours in novel cobalt(II)-octacyanidometalate networks", 3rd European Conference on Molecular Magnetism, Paryż, Francja, 22-25 November **2011**. Komunikat
24. R. Podgajny, S. Choraży, W. Nitek, A. M. Majcher, E. Gorlich, M. Rams, T. Fic, Z. Tomkowicz, B. Sieklucka "Magnetism and chirality in $[\text{M}(\text{CN})_8]$ -bridged clusters and extended networks", 40th International Conference on Coordination Chemistry, ICC40, Valencia, Hiszpania, **2012**, komunikat.
25. R. Podgajny, S. Choraży, M. Wis, W. Nitek, A. M. Majcher, M. Rams, B. Marszałek, B. Gil-Knap, J. Żukrowski, C. Kapusta, B. Sieklucka, “Co-NC-W and Fe-NC-W Electron-Transfer Channels for Thermal Bistability in Fe-Co-

[W(CN)₈] Systems”, ICMM 2012, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets, October 7-11 2012, Orlando, Florida, USA, Poster.

26. R. Podgajny, S. Choraży, B. Sieklucka, „Bistabilność spinowa i powolna relaksacja magnetyczna w nowych kompleksach wielordzeniowych z mostkami CN”, I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, 6-8 grudnia 2012. komunikat

Udział w innych wystąpieniach konferencyjnych (31 pozycji)

27. B. Sieklucka, R. Podgajny, W. Łasocha, P. Kita and R. Kania "Octacyanometalates of Mo and W as the building blocks in heterobimetallic donor-acceptor systems with Pt(II) and Cr(III), 17th Conference on Coordination Chemistry, Bratislava-Smolenice, Słowacja, 1999, referat plenarny.

28. R. Podgajny, C. Desplanches, Y. Dromzee, W. Errington, J. Szklarzewicz, R. Kania, T. Korzeniak, T. J. Kemp, M. Balanda, T. Wasiutyński, M. Verdager, B. Sieklucka, "Multidimensional Network Structures and Magnetic Properties of Complexes Based on Octacyanometalates of Mo and W", XLIV Zjazd Naukowy PTChem, Katowice, 2001, Book of Abstract, S9-R6, referat.

29. B. Sieklucka, R. Podgajny, M. Verdager, C. Desplanches, Y. Dromzee, M. Balanda, T. Wasiutyński, N. W. Alcock, W. Errington, T. Korzeniak, R. Kania, J. Szklarzewicz „Self-assembly of New Supramolecular Magnetic Systems based on Octacyanometalates of Mo and W”, Molecular Magnets”, VIIIth International Conference on Molecule-based Magnets (VIIIth ICMM), Walencja, Hiszpania, 2002, krótki komunikat i poster.

30. B. Sieklucka, R. Podgajny, T. Korzeniak, P. Przychodzeń, R. Kania, „Engineering of cyano-bridged heterometallic coordination networks”, IVth Central European Conference on Advanced Materials and Nanotechnology „Towards Molecular Electronics”, Śrem, 2003, wykład.

31. B. Sieklucka, T. Korzeniak, R. Podgajny, M. Balanda, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai and T. Wasiutyński, “Ferromagnetic ordering in new layered copper octacyanometallates”, IUPAP (International Union for Pure and Applied Physics) International Conference on Magnetism, Rome, Italy, 2003, poster.

32. R. Podgajny, T. Korzeniak, R. Kania, P. Przychodzeń, B. Sieklucka, „Wielordzeniowe materiały molekularne z mostkami cyjanowymi”, Październikowe spotkanie z chemią koordynacyjną, Kraków, 2003, wykład.

33. R. Podgajny, T. Korzeniak, R. Kania, P. Przychodzeń, B. Sieklucka, „Wielordzeniowe związki koordynacyjne z nośnikami spinów”, Mikrosymposium Tematyczne Fundacji Polskiej Sieci Chemii Supramolekularnej i Instytutu Chemii Fizycznej PAN Warszawa, Spintronika Supramolekularna, 2003, wykład na zaproszenie.

34. M. Zentková, M. Michalik, Z. Arnold, M. Balanda, J. Kamarád, R. Podgajny, B. Sieklucka, “High pressure effect on ferromagnetic ordering in layered copper octacyanotungstate”, 12th Czech and Slovak conference on Magnetism CSMAG’04, 12-15th July 2004, Košice, Słowacja, Abstracts, p.70 (7O2), komunikat.

35. M. Kozieł, R. Podgajny, K. Lewiński, K. Kruczala, B. Sieklucka, „Spectroscopic and structural characterization of compounds based on bis(terpyridine)cobalt(III) and octacyanomolybdate building blocks”, 14th Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Poland, December 6-10, 2004, poster.

36. R. Pelka, M. Balanda, Y. Nakazawa, M. Sorai, R. Podgajny, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, “Thermal properties of the double-layered coordination polymer {(tetrenH₅)_{0.8}Cu^{II}₄[W(CN)₈]₄·7.2H₂O}_n at the phase transition point”, 12th Czech and Slovak conference on Magnetism CSMAG’04, 12-15th July 2004, Košice, Słowacja, Abstracts, p.70 (7O2), poster.

37. C. Mathoniere, R. Podgajny, P. Guionneau, Ch. Labrugere, and B. Sieklucka, “Photomagnetism in cyano-bridged hexanuclear clusters [Mn^{II}(bpy)₂]₄[M^{IV}(CN)₈]₂·xH₂O (M=Mo, x=14 and M=W, x=9)”, IXth International Conference on Molecule-based Magnets (IXth ICMM), Tsukuba, Japonia, 2004, poster.

38. T. Wasiutyński, R. Podgajny, M. Rams, Y. Nakazawa, M. Balanda, T. Korzeniak, R. Pelka, B. Sieklucka, M. Sorai, “Single Crystal Study of Magnetic Ordering in Double Layered Cu[W(CN)₈] Molecular Magnet”, IXth International Conference on Molecule-based Magnets (IXth ICMM), Tsukuba, Japonia, 2004, poster.

39. B. Sieklucka, R. Podgajny, P. Przychodzeń, T. Korzeniak, “Octacyanometalate-based coordination networks: Toward functional materials design”, 229th ACS National Meeting, March 13-17, 2005, San Diego, CA, USA, wykład na zaproszenie.

-
40. B.Sieklucka, R.Podgajny, T.Korzeniak, P.Przychodzeń, „Supramolecular coordination networks based on octacyanometalates: From structure to function”, 20th International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (20th ICCBC), June 5–10, **2005**, Smolenice, Słowacja, [wykład](#).
41. M.Kozieł, R.Podgajny, R.Kania, K.Lewiński, K.Kruczała, B.Sieklucka, C.Mathoniere, “The influence of alkali cation on photomagnetic properties of $M^I[Co^{III}(bpy)_3][Mo^{IV}(CN)_8] \cdot nH_2O$ ”, Xth International Conference on Molecule-based Magnets (Xth ICMM), Victoria, Canada, 13-17 August, **2006**, [poster](#). Program and Abstract Book, p.131. [poster](#)
42. M.Balanda, R.Pelka, T.Wasiutyński, P.M.Zieliński, F.L.Pratt, M.Rams, R.Podgajny, T.Korzeniak, B.Sieklucka, “Metamagnetic behavior and Kosterlitz-Thouless transition in the bilayered (tetren)Cu[W(CN)₈] molecular magnet”, Xth International Conference on Molecule-based Magnets (Xth ICMM), Victoria, Canada, 13-17 August, **2006**, [poster](#). Program and Abstract Book, p.136. [poster](#)
43. M. Balanda, Z. Arnold, T. Korzeniak, R. Pelka, R. Podgajny, F.L. Pratt, M. Rams, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, M. Zentkova, P. M. Zieliński, „Magnetism of the genuine bilayered (tetrenH₅)⁵⁺-Cu²⁺-[W(CN)₈]³⁻ molecular magnet studied by the complementary methods”, European Conference on Molecular Magnetism, ECMM'2006, Tomar (Portugal), October, 10-15, **2006**, Program and Abstract Book, [poster](#) P8, p. 89.
44. D. Pinkowicz, R. Podgajny, M. Rams, W. Nitek, and B. Sieklucka, “3-D hybrid organic-inorganic ferrimagnets with Mn(II) and Nb(IV) centres”, XIX International School on Physics and Chemistry of Condensed Matter, Białowieża, Poland, 7-14 July **2007**, Book of Abstracts P9. [poster](#)
45. D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Makarewicz, M. Czapla, M. Balanda, B. Sieklucka "Exploring the chemistry and magneto-structural correlation of Mn₂Nb hybrid materials" MOLMAT 2008, International Symposium on Molecular Materials, Tuluza (Francja), **2008**. [poster](#)
46. M. Balanda, R. Pelka, T. Wasiutyński, M. Rams, F. L. Pratt, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Podgajny, T. Korzeniak, B. Sieklucka "The genuine 2D easy-plane double-layered molecular magnet based on [W(CN)₈]³⁻ and Cu²⁺" 11th International Conference on Molecule-based Magnets (11th ICMM), Florencia, Włochy, **2008**. [poster](#)
47. M. Czapla, A. Budziak, R. Podgajny, M. Balanda, P. Zieliński, Y. Miyazaki, B. Sieklucka, A. Inaba, T. Wasiutyński "Structural, magnetic and thermal properties of the molecular magnet based on copper and octacyanotungsten building blocks" 11th International Conference on Molecule-based Magnets (11th ICMM), Florencia, Włochy, **2008**. [poster](#)
48. D. Pinkowicz, R. Podgajny, M. Balanda, M. Makarewicz, M. Czapla, W. Nitek, B. Sieklucka "First magnetic member of the octacyanometalate-based cyano-bridged family containing high-spin iron(II)" 11th International Conference on Molecule-based Magnets (11th ICMM), Florencia, Włochy, **2008**. [poster](#)
49. D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka "Chiral 3D $\{[Mn^{II}(urea)_2(H_2O)]_2[Nb^{IV}(CN)_8]\}_n$ Ferrimagnet with T_C 43 K", European Conference on Molecular Magnetism (ECMM), Wrocław, Polska, **2009**. [Komunikat](#)
50. S. Choraży, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, S. Dobkowska, M. Balanda, B. Sieklucka, "Novel magnetic systems based on cyanido-bridged high-spin Mn₉W₆ and Co₉W₆ clusters", Joint European Magnetic Symposia JEMS 2010, Book of Abstracts, p.94 (poster 166). Kraków, **2010**. [poster](#)
51. D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Sieklucka, "Crystal engineering of octacyanidonitrate-based multifunctional magnetic molecular materials", XVIIth Winter School of Coordination Chemistry, Karpacz, Polska, **2010**. [komunikat](#)
52. D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Sieklucka, "Solvent-Induced Molecular Rearrangements in Cyanido-Bridged Magnetic Coordination Frameworks", 3rd European Conference on Molecular Magnetism, Paryż, Francja, **2011**. [poster](#)
53. S. Choraży, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, B. Sieklucka, "High spin Co^{II}W^V clusters decorated by asymmetrical and chiral ligands", 3rd European Conference on Molecular Magnetism, Paryż, Francja, **2011**. [poster](#)
54. R. Pelka, R. Podgajny, C. Desplanches, L. Ducasse, W. Nitek, T. Korzeniak, O. Stefańczyk, M. Rams, B. Sieklucka, M. Verdager, "Structure and magnetism of W-knotted chain $\{[Cu^{II}(dien)]_4[W^{V}(CN)_8]\}^{5+}$ ", 3rd European Conference on Molecular Magnetism, Paryż, Francja, **2011**. [Poster](#).
55. Magdalena Wis, Robert Podgajny, Barbara Sieklucka, Wojciech Nitek, Michał Rams, Anna M. Majcher "[M₉W₆(CN)₄₈(solv)₂₄] Clusters as Building Blocks for Novel Hybrid Networks", 40th International Conference on Coordination Chemistry, ICC40, Valencia, Hiszpania, **2012**. [Poster](#).
-

56. B. Nowicka, T. Korzeniak, O. Stefańczyk, S. Choraży, R. Podgajny, B. Sieklucka "What are the best ligands for the construction of octacyanidometallate-based functional magnetic materials?" Vth International Conference on Molecular Materials, MOLMAT 2012, Barcelona, Hiszpania, **2012**. Poster.

57. T. Korzeniak, O. Stefańczyk, R. Podgajny, M. Rams, M. Kozieł, W. Łasocha, D. A. Zając, B. Sieklucka, "The Hybrid Inorganic-organic Coordination Networks Based on $[M^V(CN)_8]^{3-}$ (M=Mo,W) and Cu^{II} Complex with Pyrazine", ICMM 2012, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets, October 7-11 2012, Orlando, Florida, USA, Poster.

IV. Inne prace naukowe i badawcze

1. Synteza układów donorowo-akceptorowych z udziałem kwadratowych kompleksów platyny(II) i oktacyjanowych kompleksów W i Mo; określenie czynników wpływających na reaktywność w kierunku połączeń z mostkami cyjankowymi.
2. Pionierskie badania nad pierwszymi wielordzeniowymi połączeniami koordynacyjnymi opartymi na oktacyjanometalanach W, Mo i Nb z oddziaływaniami magnetycznymi bliskiego i dalekiego zasięgu.
3. Synteza magnetyków molekularnych do pomiarów magnetycznych i fizykochemicznych.
4. Współudział w artykułach przeglądowych ZNMM.
5. Synteza, modyfikacja, charakterystyka i osadzanie nanocząstek Au o rozmiarach rzędu 10 nm i 20 nm na funkcjonalizowanych podłożach Si-SiO₂.

V. Techniki badawcze i metody obliczeniowe stosowane w pracy naukowej

IR, UV-Vis, Dyfrakcja promieni RTG na monokryształach i na próbkach proszkowych, pomiary magnetyczne metodą SQUID, XANES/EXAFS, analiza brył wielościanów koordynacyjnych metodą (CSM), EPR, Spektroskopia efektu Mössbauera, Woltamperometria cykliczna, TEM/SEM, rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego na nanocząstkach (Zeta sizer).

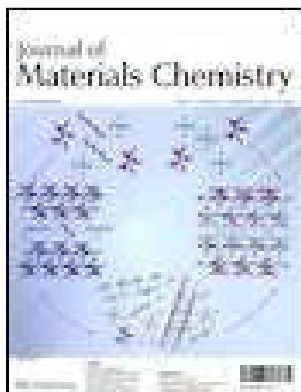
VI. Nagrody i wyróżnienia

2000/2001 – 10 mies. stypendium UJ Fundusz im. Stanisława Estreichera.

2002 – I nagroda za wybitną prezentację i wyniki naukowe, VIIIth International Conference on Molecule-based Magnets (VIIIth ICMM, Walencja, Hiszpania, 2002 r. poster "Magnetic coordination polymers based on $Cu(II)$ and octacyanotungstate(V)", pozycja 5. na liście prezentacji konferencyjnych.

2008, 2012 – zespołowa nagroda Rektora UJ za wybitne osiągnięcia naukowe.

VII. Okładki w czasopismach



J. Mater. Chem.,
2007, Issue 31



Angew. Chem. Int. Ed.,
2011, Issue 17



Eur. J. Inorg. Chem.
2011, Issue 3

VIII. Udział w projektach badawczych:

1. Projekt TEMPUS JEP12236-97: staż zagraniczny Uniwersytet P. i M. Curie, Paryż

2. Projekty KBN:

461/T09/97/132 (Uniwersytet Jagielloński), wykonawca,

P03B 111 24 „Badania magnetyków molekularnych opartych na paramagnetycznych centrach kompleksów metali d-elektronowych” (Instytut Fizyki Jądrowej PAN), wykonawca

3T09A 151 26 “Wielordzeniowe materiały molekularne z mostkami cyjanowymi” (Uniwersytet Jagielloński), wykonawca

3. Grant "Polonium" w ramach polsko-francuskich działań zintegrowanych "Synthesis and Photomagnetic Properties of octacyanometallate (IV) (M=Mo, W) based systems" (2003-2004) wykonawca.

4. Międzynarodowa sieć doskonałości priorytetu 3. "Nanotechnologie i nanonauki, wielofunkcyjne materiały oparte na wiedzy, nowe procesy produkcyjne i urządzenia" Projekt "MAGMANet": „Podejście molekularne do nanomagnesów i materiałów wielofunkcyjnych” NMP3-CT-2005-515767, Uniwersytet Jagielloński, wykonawca.

5. SPUB 3081, środki finansowe na uczestnictwo w programie międzynarodowym MAGMANet, Uniwersytet Jagielloński, wykonawca

6. Granty Polskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

1535/B/H03/2009/36, „Funkcjonalne materiały molekularne z mostkami cyjanowymi” (Uniwersytet Jagielloński) główny wykonawca,

0087-B-H03-2008-34, „Badania uporządkowania magnetycznego w niskowymiarowych magnetykach molekularnych” (Instytut Fizyki Jądrowej PAN) wykonawca.

7. Projekt **DESY, No. I-20090136 EC**, “XAFS study of 3d metal ions-based cyano-bridged coordination networks” 01.01.2009-30.06.2010, kierownik
8. Udział w projekcie **POIG.02.01.00-12-023/08** – zakup przystawki do badań fotofizycznych.
9. Udział w projekcie **UDA-POKL.04.01.02-00-097/09-00**: „Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego” – opracowanie zajęć seminaryjnych i laboratoryjnych oraz przygotowanie materiałów dydaktycznych
10. Udział w projekcie **SCOPES** (Swiss National Foundation) **No. IZ73Z0_128078** : “Experimental and Theoretical Study of Magnetic Anisotropy in Linear Trimeric Single Molecule Magnets and Two-Dimensional Molecular Metamagnets: Prospects for Practical Applications”, rozpoczęty 1.12.2009; od roku 2010 współpraca naukowa z dr Oksana Zaharko (Laboratory for Neutron Scattering Paul Scherrer Institut) i dr Sophia Klokishner (Institute of Applied Physics, Academy of Science of Moldove).
11. Projekt NCN **DEC-2011/01/B/ST5/00716** „Projektowanie i funkcjonalizacja hybrydowych polimerów koordynacyjnych”, główny wykonawca.
12. Projekt PSI (**ID 20111333**): “Searching for Magnetic Structure of the Layered Coordination Ferromagnet WCobpdo” 20.08-26.08, współpraca z dr Oksaną Zaharko (LNS PSI) kierownik,

IX. Recenzje artykułów w czasopismach naukowych (2007-2012)

Ogólna liczba recenzowanych artykułów	28
Chem. Commun.	9
J. Mater. Chem.	1
Inorg. Chem.	1
Cryst. Growth Des.	1
Dalton Trans.	9
CrystEngComm	2
New J. Chem.	2
Struct. Chem.	1
Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly	1
Physical Chemistry, Chemical Physics	1

X. Działalność dydaktyczna:

Chemia - Studia stacjonarne

Rok I Podstawy chemii – laboratorium

Rok II Chemia nieorganiczna – konwersatorium

Rok III

Podstawy chemii nowych materiałów – konwersatorium,

Podstawy chemii nowych materiałów – laboratorium otwarte,

2010/2011 Promotorstwo pracy licencjackiej M. Janiuk: „Chiralność w wielordzeniowych układach ze sprzężeniem magnetycznym”

Rok IV Pracownia specjalizacyjna – przygotowanie i prowadzenie ćwiczenia: „Magnetochemia. Sprzężenie magnetyczne w bimetalicznych układach opartych na kompleksach Cu(II) i Ni(II)”

Rok V

2006/2007 Promotorstwo pracy magisterskiej N. P. Chmel „Trójwymiarowe sieci koordynacyjne Cu^{II}-NC-W^V i polimery hybrydowe z udziałem Co^{II} i [W^V(CN)₈]³⁻”

2011/2012 Współpromotorstwo pracy magisterskiej M. Wis „Organizacja wysokospinowych klastrów zmostkami cyjanowymi w hybrydowe sieci koordynacyjne”

Rok akademicki 2008/2009

Wykłady – „Chemia nieorganiczna I”, rok II, sem. II

„Chemia nieorganiczna II”, rok III, sem II

„Chemia koordynacyjna nieorganicznych materiałów molekularnych” rok IV, sem I

1999-2012 Bezpośrednia opieka naukowa nad studentami wykonującymi prace badawcze w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych pod kierunkiem prof. dr hab. Barbary Siekluckiej.

Chemia - Studia niestacjonarne 2010/2011

Rok III Podstawy chemii nowych materiałów: wykład „Polimery koordynacyjne”

Biologia z geologią, biologia z geografią – studia stacjonarne

Rok I Podstawy chemii – laboratorium, seminarium

XI. Udział w projektach edukacyjnych

Projekt POKL UDA-POKL.04.01.02-00-097/09-00 „Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego” (2010/11) przygotowanie części kursu oraz opracowanie materiałów seminaryjnych „Właściwości funkcjonalnych materiałów molekularnych”, przygotowanie ćwiczeń laboratoryjnych w ramach Laboratorium Otwartego, „Planowanie i konstrukcja funkcjonalnych sieci koordynacyjnych”

Projekt **UDA-POKL 04.01.02-00-168/11-00** project „Zwiększenie liczby absolwentów innowacyjnych kierunków studiów: Zaawansowane materiały i nanotechnologia oraz Studia matematyczno-przyrodnicze na Uniwersytecie Jagiellońskim” – przygotowanie materiałów dydaktycznych z działu „Mechanizmy reakcji chemicznych, kinetyka chemiczna dla internetowego kursu z Podstawy Chemii

XII. Działalność popularno-naukowa:

Festiwal Nauki 2008 – pokazy Zespołu Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

2010 i 2011 – wykłady na zaproszenie, Dni Nauki im. prof. Ryszarda Zapaly, V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie

XIII. Działalność organizacyjna:

Rok akademicki 2008/2009 - koordynacja kursu „Chemia nieorganiczna I” rok II st. stacjonarnych

Rok akademicki 2005/2006 – udział w pracach komisji obrony prac magisterskich p. Elżbiety Przybyło: „Układy hybrydowe z liniowym łącznikiem organicznym” i p. Anny Płowiec: „Połączenia $[\text{Ln}(\text{phen})]^{3+}$ i $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ z mostkami cyjanowymi”

