

Katarzyna Natalia Jarzemska

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*



photocrystallography.eu

Na Styku Spektroskopii i Krystalografii – Badania Fizykochemiczne Wybranych Fotoaktywnych Kompleksów Koordynacyjnych



Załącznik nr 2a

Autoreferat w języku polskim

Warszawa, marzec 2019

SPIS TREŚCI

1. DANE OSOBOWE I KONTAKTOWE	3
2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE	3
3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU.....	3
4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego.....	4
4.3. Omówienie celu naukowego wymienionych wyżej prac i osiągniętych wyników	8
4.3.1. Wstęp i motywacja.....	8
4.3.2. Nowe luminescencyjne kompleksy boru – synteza, struktura i spektroskopia	9
4.3.3. Kompleksy metali przejściowych – struktura, spektroskopia, fotoelektrochemia [...]	26
4.3.4. Podsumowanie.....	42
4.3.5. Plany naukowe na najbliższe lata.....	43
4.3.6. Odnośniki literaturowe.....	44
5. WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH POZA OSIĄGNIĘCIEM HABILITACYJNYM	50

1. Dane osobowe i kontaktowe

Imiona i nazwisko: **Katarzyna Natalia Jarzemska**

Rok i miejsce urodzenia: **1984, Warszawa, Polska**

Adres e-mail: katarzyna.jarzemska@gmail.com, katarzyna.jarzemska@uw.edu.pl

Strona internetowa: www.photocrystallography.eu

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- **2012: Doktor nauk chemicznych** – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Extension of the aspherical pseudoatom databank towards nucleic acids and its application in structural, charge density and energy studies*”ⁱ (obrona dnia 12 października 2012 r., *summa cum laude*, promotor: prof. K. Woźniak, promotor pomocniczy: dr P. M. Dominiak).

- **2009: Dyplom studiów podyplomowych** – Szkoła Główna Handlowa, Warszawa, Polska

Podyplomowe Studia Europejskich Stosunków Finansowo-Ekonomiczno-Prawnych (roczny kurs). Tytuł pracy dyplomowej: „*Ryzyko operacyjne w instytucjach kredytowych*” (wynik bardzo dobry, promotor: dr W. Bołkunow).

- **2007: Magister chemii** – Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych (MISMaP), Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska

Tytuł pracy magisterskiej: „*Structural and spectroscopic properties of a series of ruthenium metathesis catalysts*”ⁱⁱ (obrona dnia 30 maja 2007 r., *summa cum laude*, promotor: prof. K. Woźniak).

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

- **2015 – obecnie: Adiunkt** – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska

Styczeń–maj 2017 r. i czerwiec–grudzień 2018 r. – urlopy macierzyńskie.

- **2013 – 2014: Postdoctoral research associate** – Department of Chemistry, University at Buffalo, The State University of New York, Buffalo, Nowy Jork, Stany Zjednoczone

Staż podoktorski w grupie prof. P. Coppensa odbył się w ramach programu „Mobilność Plus” finansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

- **2013 – 2015: Asystent naukowy** – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska

- **2012: Pracownik naukowo-techniczny** (½ etatu) – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska

ⁱ Rozprawa doktorska została napisana w całości w języku angielskim. Polskie tłumaczenie tytułu brzmi: „*Rozszerzenie banku asferycznych pseudoatomów w kierunku kwasów nukleinowych i jego zastosowanie w badaniach struktury, energii i rozkładu gęstości elektronowej cząsteczek*”.

ⁱⁱ Praca magisterska została napisana w całości w języku angielskim. Polskie tłumaczenie tytułu brzmi: „*Strukturalne i spektroskopowe właściwości rutenowych katalizatorów metatezy*”.

4. Wskazanie osiągnięcia naukowegoⁱⁱⁱ**4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego****Na styku spektroskopii i krystalografii – badania fizykochemiczne wybranych fotoaktywnych kompleksów koordynacyjnych****4.2. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego**

Gwiazdka (*) oznacza autora korespondencyjnego pracy; współczynnik IF (impact factor) podano z 2017 r. (najnowszy dostępny w bazie Web of Science); liczba cytowań (l.cyt.) została zaczerpnięta z bazy Web of Science (dane z dnia 6 marca 2019 r.); dla każdej publikacji podano kolejno inicjały imion i nazwiska autorów, tytuł pracy w brzmieniu oryginalnym, pełną nazwę czasopisma, rok opublikowania, tom, zakres stron i identyfikator elektroniczny (digital object identifier, DOI); publikacje pogrupowano chronologicznie i tematycznie (patrz punkt 4.3).

- H1.** K. Durka,* **K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, „**Nano-tubular hydrogen-bonded organic framework architecture of 1,2-phenylenediboronic acid hosting ice clusters**”, *Crystal Growth & Design*, **2013**, *13*, 4181–4185 (DOI: 10.1021/cg401087j).

(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 22)

Mój wkład polegał na zastosowaniu udokładnienia TAAM do wyznaczonych wcześniej przez współautora K. Durkę struktur krystalicznych kwasu orto-fenylenodiboronowego oraz zaplanowaniu i opracowaniu części obliczeniowej. Przeprowadziłam szereg obliczeń periodycznych dla badanych form krystalicznych kwasu orto-fenylenodiboronowego. Modelowałam rozmieszczenie cząsteczek wody wewnątrz nanorurek zbudowanych z molekuł kwasu poprzez sieć wiązań wodorowych. Znalazłam analogię między polimerami wody, jakie mogłyby znajdować się wewnątrz tub, a strukturami lodu heksagonalnego i trygonalnego. Badałam wpływ rozpuszczalnika na trwałość sieci krystalicznej. Aktywnie uczestniczyłam w interpretacji wyników i pisaniu manuskryptu. Napisałam około połowy tekstu manuskryptu i dokonałam korekty językowej całości tekstu. Jestem (wraz z K. Durką) autorką korespondencyjną artykułu, aktywnie uczestniczyłam w formułowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Swój udział procentowy szacuję na ok. 30%.

- H2.** **K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, K. Durka, M. Kubsik, K. Nawara, E. Witkowska, M. Wiloch, S. Luliński, J. Waluk, I. Głowacki, K. Woźniak, „**New class of easily-synthesizable and modifiable organic materials for applications in luminescent devices**”, *Dyes and Pigments* **2017**, *138*, 267–277 (DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.11.039).

(IF₂₀₁₇ = 3,767; l.cyt. = 4)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu tematyki, pierwszej syntezie modelowego kompleksu luminescencyjnego oraz zaplanowaniu i koordynowaniu całości badań dotyczących właściwości serii zaprojektowanych i otrzymanych układów (kompleksów fluoropochodnych kwasu orto-fenylenodiboronowego z 8-hydroksychinoliną). Opracowałam część strukturalną, wykonałam wszystkie obliczenia teoretyczne, interpretowałam i współanalizowałam pozostałe wyniki. Przygotowałam manuskrypt pracy, posiłkując się miejscami fragmentami otrzymanymi od współautorów. Jestem jedyną autorką korespondencyjną artykułu, składałam artykuł do czasopisma i korespondowałam z edytorem na etapie recenzji. Swój udział procentowy szacuję na ok. 50%.

ⁱⁱⁱ Osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm.).

- H3. K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, K. Durka, M. Kubsik, „Engineering of solvatomorphs of the luminescent complex of *ortho*-phenylenediboronic acid and 8-hydroxyquinoline”, *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17, 6836–6851 (DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01420).

(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 2)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu tematyki, zaplanowaniu i koordynowaniu badań. Uczestniczyłam w syntezie i krystalizacji badanych kompleksów. Wykonywałam i nadzorowałam pomiary strukturalne analizowanych solwatomorfów. Wykonałam wszystkie obliczenia teoretyczne przedstawione w artykule oraz pomiary fluorescencji badanych kryształów. Opracowałam i zanalizowałam zebrane wyniki oraz napisałam manuskrypt. Jestem jedyną autorką korespondencyjną artykułu, składałam artykuł do czasopisma i korespondowałam z edytorem na etapie recenzji. Swój udział procentowy szacuję na ok. 70%.

- H4. K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, K. Durka, K. Woźniak, „Ground-state charge-density distribution in a crystal of the luminescent *ortho*-phenylenediboronic acid complex with 8-hydroxyquinoline”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2018**, 122, 4508–4520 (DOI: 10.1021/acs.jpca.8b00832).

(IF₂₀₁₇ = 2,836; l.cyt. = 0)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu tematyki, zaplanowaniu, koordynowaniu i opisanu badań. Uczestniczyłam w wykonaniu wysokorozdzielczego pomiaru rentgenowskiego badanego kryształu, wspólnie ze współautorem dokonałam redukcji zebranych danych dyfrakcyjnych, przeprowadziłam udokładnienie multipolowe i analizę rozkładu gęstości elektronowej w kryształach. Wykonałam wszystkie obliczenia teoretyczne na potrzeby artykułu. Opracowałam, zanalizowałam i opisałam zgromadzone wyniki w postaci manuskryptu. Jestem jedyną autorką korespondencyjną artykułu, składałam artykuł do czasopisma i korespondowałam z edytorem na etapie recenzji. Swój udział procentowy szacuję na ok. 70%.

- H5. S. E. Kutniewska, K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, A. J. Stasyuk, D. T. Gryko, M. K. Cyrański, „Structural, energetic and spectroscopic studies of new luminescent complexes based on 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo[1,2-a]pyridines and 1,2-phenylenediboronic acid”, *Acta Crystallographica Section B*, **2018**, 74, 725–737 (DOI: 10.1107/S2052520618015469).

(IF₂₀₁₇ = 6,467; l.cyt. = 0)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu tematyki, zaplanowaniu i koordynowaniu badań. Pod moim kierunkiem doktorantka S. E. Kutniewska przeprowadziła syntezy i krystalizacje zaprojektowanych układów luminescencyjnych, a następnie zebrała dla nich widma absorpcji UV-Vis oraz luminescencji w roztworze. Wraz ze współautorami opracowałam dane strukturalne. Przeprowadziłam wszystkie obliczenia teoretyczne na potrzeby artykułu. Zebrane dane zanalizowałam i przygotowałam manuskrypt. Jestem jedyną autorką korespondencyjną artykułu, składałam artykuł do czasopisma i korespondowałam z edytorem na etapie recenzji. Swój udział procentowy szacuję na ok. 45%.

- H6. K. N. Jarzemska,** Y. Chen, J. Nasca, E. Trzop, D. F. Watson, P. Coppens,* „Relating structure and photoelectrochemical properties: electron injection by structurally and theoretically characterized transition metal-doped phenanthroline-polioxotitanate nanoparticles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16, 15792–15795 (DOI: 10.1039/C4CP02509A).

(IF₂₀₁₇ = 3,906; l.cyt. = 11)

Mój wkład polegał na przeprowadzeniu pomiaru rentgenowskiego kryształu badanego związku i opracowaniu jego struktury, przeprowadzeniu wszystkich obliczeń teoretycznych na potrzeby pracy oraz na zaprojektowaniu i wykonaniu ogniwa fotowoltaicznego oraz uczestniczeniu w pomiarach fotoelektrochemicznych (w ramach nawiązanej współpracy), w celu pomiaru fotoprądu generowanego poprzez naświetlanie cząsteczek badanego klastra oksotytanowego. Zebrane dane przeanalizowałam i opracowałam, przygotowałam pierwszą wersję manuskryptu pracy (napisałam większość tekstu i przygotowałam wszystkie rysunki), jak również uczestniczyłam w dyskusjach nad jego finalną wersją. Aktywnie uczestniczyłam w formułowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Swój udział procentowy szacuję na ok. 60%.

- H7. K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, B. Fournier, E. Trzop, J. D. Sokolow, R. Henning, Y. Chen, P. Coppens,* „Shedding light on the photochemistry of coinage-metal phosphorescent materials: a time-resolved Laue diffraction study of an Ag^I-Cu^I tetranuclear complex”, *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53, 10594–10601 (DOI: 10.1021/ic501696y).

(IF₂₀₁₇ = 4,700; l.cyt. = 13)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu planu pracy i dyskusjach zmierzających do wybrania odpowiedniego związku do badań (na podstawie raportu z przeszukania literatury przygotowanego przez doktoranta). Uczestniczyłam w pomiarach czasowo-rozdzielczych na źródle synchrotronowym, redukcji danych dyfrakcyjnych i za pomocą programu LASER przeprowadziłam ostateczne udokładnienie struktury stanu wzbudzonego badanego kompleksu i przeanalizowałam otrzymany rezultat. Wykonałam całość obliczeń zaprezentowanych w artykule, w szczególności modelowanie typu QM/MM, w celu teoretycznego wyznaczenia struktury stanu wzbudzonego. Podsumowałam i przeanalizowałam całość otrzymanych danych, jak również napisałam pierwszą wersję manuskryptu, którą następnie dyskutowałam i dopracowywałam wraz z P. Coppensem. Jestem (wraz z P. Coppensem) autorką korespondencyjną artykułu, aktywnie uczestniczyłam w formułowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. Swój udział procentowy szacuję na ok. 50%.

- H8. K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, K. F. Dziubek, M. Citroni, D. Paliwoda, K. Durka, S. Fanetti, R. Bini, „Impact of high pressure on metallophilic interactions and its consequences for spectroscopic properties of a model tetranuclear silver(I)-copper(I) complex in the solid state”, *Inorganic Chemistry*, **2018**, 57, 8509–8520 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01196).

(IF₂₀₁₇ = 4,700; l.cyt. = 0)

Mój wkład polegał na zaproponowaniu tematyki, zaplanowaniu, zorganizowaniu i koordynowaniu badań. Praca ta stanowi kontynuację mojego pierwszego artykułu poświęconego kompleksowi srebrowo-miedziowemu. Moim pomysłem było tu zbadanie relacji struktura-właściwości spektroskopowe w zależności od przyłożonego ciśnienia. W tym celu wnioskowałam z sukcesem o możliwość prowadzenia badań w ramach konsorcjum Laserlab-Europe (ośrodek LENS, Włochy) oraz na synchrotronie ESRF (Francja). Uczestniczyłam we wszystkich eksperymentach opisanych w artykule i koordynowałam je. Brałam udział w analizie zarówno danych spektroskopowych, jak i strukturalnych wysokociśnieniowych. Przeprowadziłam wszystkie obliczenia teoretyczne na potrzeby artykułu, jak i dodatkowe analizy strukturalne. Napisałam manuskrypt, wspomagając się miejscami fragmentami przygotowanymi przez współautorów. Jestem jedyną autorką korespondencyjną artykułu, składałam artykuł do czasopisma i korespondowałam z edytorem na etapie recenzji. Swój udział procentowy szacuję na ok. 60%.

- H9. K. N. Jarzemska,*** M. Hapka, R. Kamiński, W. Bury, S. E. Kutniewska, D. Szarejko, M. M. Szcześniak, „On the nature of luminescence thermochromism of multinuclear copper(I) benzoate complexes in the crystalline state”, *Crystals*, **2019**, 9, 36 (DOI: 10.3390/cryst9010036).

(IF₂₀₁₇ = 2,144; l.cyt. = 0)

Special issue entitled „Photocrystallography and Solid-State Structural Dynamics”

Mój wkład polegał na zaproponowaniu tematyki, zaplanowaniu badań i ich koordynowaniu. Wykonałam część temperaturowych pomiarów strukturalnych badanych układów i je opracowałam. Przeprowadziłam całość pomiarów luminescencji obu związków w ciele stałym w różnych temperaturach. Kierowałam pomiarami czasowo-rozdzielczymi prowadzonymi na synchrotronie (w ramach mojego projektu badawczego) i uczestniczyłam w opracowaniu zebranych danych. Zinterpretowałam i opisałam otrzymane wyniki w postaci manuskryptu, posiłkując się częścią obliczeniową wykonaną i zredagowaną przez M. Hapkę. Jestem jedyną autorką korespondencyjną artykułu, składałam artykuł do czasopisma i korespondowałam z edytorem na etapie recenzji. Swój udział procentowy szacuję na ok. 50%.

Dane scjentometryczne powyższych prac: ^{iv}

Liczba publikacji: **9**

Łączna liczba cytowań (bez autocytowań): **52 (41)**

Łączny współczynnik *impact factor* (IF): **36,464 (4,795** średnio na publikację)

^{iv} Zgodnie z informacjami z bazy ISI Web of Science z dnia 6 marca 2019 r.

4.3. Omówienie celu naukowego wymienionych wyżej prac i osiągniętych wyników

4.3.1. Wstęp i motywacja

Jedną z najważniejszych gałęzi chemii jest obecnie badanie i opracowywanie materiałów, w określony sposób reagujących na bodziec zewnętrzny i wysyłających sygnał, który daje nam konkretną informację i który możemy dalej wykorzystać. W tym kontekście zbadanie i zrozumienie natury procesów przeniesienia ładunku, w obrębie cząsteczki czy też między molekułami, i towarzyszących im zjawisk, jest jednym z najważniejszych problemów, jakie współczesna nauka próbuje rozwikłać. Taka wiedza pozwoli w dalszej perspektywie na kontrolę pożądanych właściwości od pojedynczej cząsteczki do materiałów makroskopowych, a w konsekwencji przyczyni się do świadomego projektowania nowych materiałów funkcjonalnych czy też opracowania innowacyjnych rozwiązań technologicznych.

Ciekawą grupę stanowią tu materiały fotoaktywne. Procesy takie, jak indukowane światłem przeniesienie ładunku z jednej części cząsteczki na drugą, mogą przełożyć się bowiem na przemianę energii w pracę wykorzystywaną m.in. w ogniwach fotoelektrochemicznych (np. typu DSSC – ang. dye-sensitized solar cell [1] – lub DSPEC – ang. dye-sensitized photoelectrosynthesis cell [2]), czy na emisję światła w diodach [3]. Szczególnie ważne jest badanie tego typu zjawisk zachodzących w materiałach w stanie stałym ze względu na ich coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach życia. Kierunek rozwoju technologii jasno pokazuje, że chemia i fizyka ciała stałego stają się nauką przyszłości. Spośród stałych faz materii faza krystaliczna zdecydowanie się wyróżnia. Jest ona bardzo dobrze zdefiniowana, a jej strukturę daje się wyznaczyć, korzystając z metod opartych na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Właśnie możliwość krystalograficznego śledzenia zmian strukturalnych, a co za tym idzie, wyznaczenia trójwymiarowej struktury wszystkich indywiduów (np. elektronowych stanów wzbudzonych) wewnątrz kryształu, nabiera ogromnego znaczenia w drodze do pełnego zrozumienia procesów zachodzących podczas wzbudzenia cząsteczek. Kryształy stanowią zatem idealne układy modelowe do badania procesów, które zachodzą, gdy próbka poddana jest działaniu bodźca zewnętrznego (np. impulsu światła).

Właśnie opisane wyżej wyzwania i, nie bez znaczenia fakt, że z wykształcenia jestem krystalografem, stały się inspiracją dla podjętych przeze mnie badań po uzyskaniu stopnia doktora. Zdobyty warsztat krystalograficzny postanowiłam połączyć z metodami spektroskopii i chemii obliczeniowej w celu rozwiązywania ciekawych i istotnych problemów nauki, wykraczając możliwie daleko poza rutynowe pomiary strukturalne. Owocem moich dotychczasowych wysiłków, służących badaniu i projektowaniu funkcjonalnych materiałów fotoaktywnych, jest m.in. cykl dziewięciu wybranych przeze mnie prac [H1-H9], stanowiących podstawę przedstawionego wniosku habilitacyjnego. Wyniki zawarte w moim osiągnięciu habilitacyjnym, które tu zaprezentuję w sposób syntetyczny, można podzielić na dwie grupy o jasno zdefiniowanym wspólnym mianowniku – obiektami badań są kryształy fotoaktywnych związków kompleksowych, natomiast stosowane metody badawcze oscylują głównie między krystalografią i spektroskopią, sięgając fotokrystalografii.¹ Pierwsza grupa prac dotyczy nowej klasy luminescencyjnych związków boroorganicznych [H1-H5], drugą grupę stanowią zaś artykuły poświęcone procesom indukowanego światłem przeniesienia ładunku w kryształach wybranych kompleksów metali przejściowych badanych w różnych warunkach [H6-H9]. Obie

¹ Warto dodać, że przeprowadzenie większości prezentowanych badań – w szczególności badania spektroskopowe i fotokrystalograficzne – było możliwe, dzięki stypendium wyjazdowemu „Mobilność Plus” (Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego) oraz grantowi badawczemu SONATA (Narodowe Centrum Nauki).

grupy artykułów postanowiłam zestawić ze sobą również po to, aby szerzej pokazać obecne możliwości badawcze, ze szczególnym uwzględnieniem zaawansowanych metod fotokrystalograficznych, które lepiej się sprawdzają w przypadku materiałów zawierających atomy cięższych pierwiastków. Ponadto uznałam, że wszystkie te prace w niezwykle klarowny sposób pokazują rozwój mojego warsztatu jako naukowca, od momentu ukończenia doktoratu, poprzez niezwykle owocny okres stażu podoktorskiego, do samodzielnej pracy naukowej, jaką obecnie prowadzę w Uniwersytecie Warszawskim.

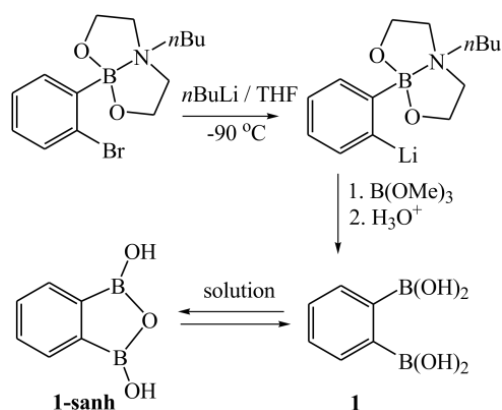
4.3.2. Nowe luminescencyjne kompleksy boru – synteza, struktura i spektroskopia

Jak już wyżej wspomniałam, pierwsza grupa prac, które przedstawię, dotyczy fotoaktywnych układów boroorganicznych, tj. takich, w których atom boru związany jest bezpośrednio z atomem węgla. Do ważniejszych klas tych związków należą układy zawierające trójkoordynacyjny atom boru, jak na przykład kwasy organoboronowe ($R-B(OH)_2$, R = podstawnik organiczny), kwasy diorganoborinowe (R_2B-OH) czy triorganoborany (R_3B) i ich pochodne. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj pierwsza, najszersza, grupa związków, czyli kwasy boronowe, które są nietoksyczne i łatwo ulegają degradacji w środowisku naturalnym [4]. Mają one ponadto cały szereg ważnych zastosowań, m.in. w syntezie organicznej (np. słynna reakcja Suzuki-Miyaura) [5-6], analityce (oznaczanie stężenia cukrów, konstrukcja sensorów czułych na obecność niektórych anionów itp.) [7-12] czy nawet w medycynie (terapia antynowotworowa BNCT, ang. boron-neutron capture therapy; niektóre związki wykazują aktywność przeciwbakteryjną, przeciwgrzybiczą lub przeciwrakową) [13-20]. Szczególne miejsce w tej grupie zajmują pochodne aryloboronowe jako bardziej stabilne i nieulegające hydrolizie [4]. Co więcej, kwasy takie cieszą się również dużym zainteresowaniem w dziedzinie inżynierii krystalicznej ze względu na swoje podobieństwo do aromatycznych kwasów karboksylowych, ale i z racji tego, że mają większy potencjał funkcjonalizacyjny od tych ostatnich (możliwość tworzenia większej liczby wiązań wodorowych przez grupę boronową – $B(OH)_2$ – w porównaniu do karboksylowej – CO_2H). Z uwagi na wspomnianą stabilność i nietoksyczność kwasy boronowe, podobnie jak ich karboksylowe analogi, mogą stanowić substancje pomocnicze w farmaceutyce jako komponenty kokryształów z tzw. aktywnymi składnikami leków (APIs, ang. active pharmaceutical ingredients) [21-22]. Najważniejszym zastosowaniem takich substancji jest modyfikacja rozpuszczalności leku, co wpływa na jego farmakokinetykę w organizmie i na przykład przyspiesza działanie substancji czynnej czy też umożliwia zastosowanie innych dawek leku [23].

W kontekście wyników własnych przedstawianych w dalszej części autoreferatu, chciałabym w tym miejscu również zwrócić uwagę na ciekawe właściwości luminescencyjne, które wykazują niektóre klasy związków boru. Jedne z pierwszych fotoaktywnych kompleksów koordynacyjnych boru zostały zaprojektowane na podobieństwo znanych wcześniej luminescencyjnych kompleksów glinu (np. AlQ_3 , Q = ligand 8-oksychinolinowy) [24]. Przewagą związków boru nad analogami glinowymi jest zdecydowanie większa stabilność tych pierwszych, co ułatwia ich praktyczne wykorzystanie. Z tego powodu zainteresowanie luminescencyjnymi kompleksami boru bardzo wzrosło i na przestrzeni ostatnich lat zsyntezowano bardzo wiele fotoaktywnych układów boroorganicznych. Wśród tej grupy związków na wyróżnienie zasługują w szczególności kompleksy borinowe [25-28], które zostały z powodzeniem wykorzystane np. do konstrukcji półprzewodników typu *n* [29-30] lub polimerów świecących [31-34]. Ponadto wykazują one często dość wysokie wartości wydajności kwantowej emisji – przykładowo ok. 39% dla układu difenyloborinowego z ligandem 8-oksychinolinowym [28], ok. 38% dla układów opartych na rdzeniu 2,2'-bifenylowym [35], lub nawet ok. 63% dla układów, których boroorganiczną podstawę stanowi 9,10-diboraantracen [27].

W ramach współpracy z moim kolegą Krzysztofem Durką z Politechniki Warszawskiej zajmowałam się początkowo badaniem związków boru pod kątem tworzonych przez nie struktur krystalicznych, stabilności sieci i motywów strukturalnych [P11,P25,P31]. Nasza pierwsza wspólna publikacja [P31] dotyczyła kwasu *para*-fenylenodiboronowego ((HO)₂B-C₆H₄-B(OH)₂) i jego fluorowych pochodnych. W tym miejscu zwrócę uwagę na analizowany na potrzeby tej pracy macierzysty kwas *para*-fenylenodiboronowy. Otóż tworzy on dwie znane formy krystaliczne o symetrii $P\bar{1}$ – bezwodną i uwodnioną, zawierającą 4 cząsteczki wody przypadające na cząsteczkę kwasu. W obydwu strukturach głównym motywem jest dimer kwasu oddziałujący poprzez grupy boronowe. W obu kryształach występują też istotne oddziaływania w stosach między aromatycznymi fragmentami kwasów i grupami boronowymi, natomiast boczne oddziaływania grup boronowych w formie bezwodnej są zastąpione oddziaływaniami kwas...woda w hydracie. Cząsteczki wody w tej ostatniej formie krystalicznej tworzą warstwy molekularne równoległe do płaszczyzn sieciowych (010) i stabilizowane są wiązaniami wodorowymi, za pomocą których oddziałują również z sąsiadującymi cząsteczkami kwasu, tworząc trójwymiarową sieć połączeń. Izomeryczny kwas *meta*-fenylenodiboronowy krystalizuje zaś w grupie przestrzennej $C2/c$ jako forma bezwodna z połową cząsteczki w jednostce asymetrycznej komórki elementarnej (ASU, ang. asymmetric unit) [36] i do tej pory jest to jedyna znana jego postać krystaliczna. Główne motywy strukturalne są tu w swojej naturze bardzo podobne do tych występujących w bezwodnej formie kwasu *para*. W wyniku przeprowadzonych przez nas badań okazało się także, że kwas *para*-fenylenodiboronowy chętnie krystalizuje z innymi związkami, czego przykładem jest nasza praca na temat m.in. jego kokryształów z aromatycznymi *N*-tlenkami [P7]. Obydwa kwasy kokryształizowaliśmy również z prostymi farmaceutykami i tu kwas *para* łatwiej tworzył takie układy niż jego wspomniany izomer *meta*. Wyniki te są obecnie na etapie przygotowania do publikacji.

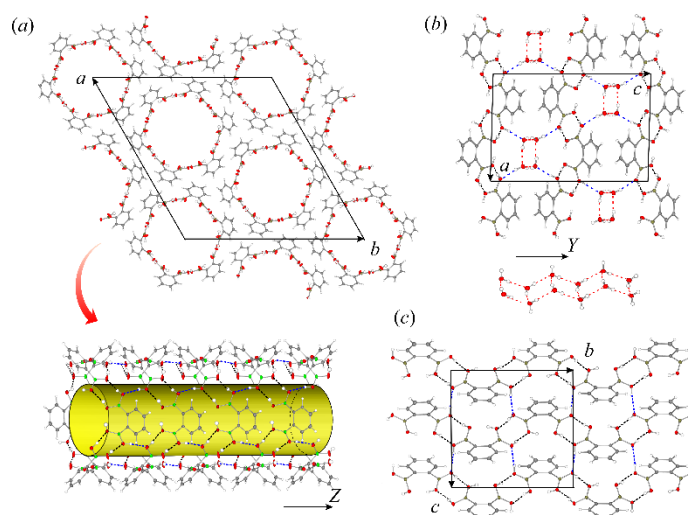
[H1] **Cryst. Growth Des.**, 2013, 13, 4181. Naturalną kontynuacją tych badań, a jednocześnie, jak się później okazało, wstępem do ciekawej naukowej przygody, było otrzymanie kwasu *orto*-fenylenodiboronowego (**odba**) i poddanie go podobnej analizie. Syntezy związku dokonał K. Durka, stosując pomysłową metodę opracowaną wcześniej przez promotora jego doktoratu, Sergiusza Lulińskiego (Schemat 1). Już samo otrzymanie kwasu w taki sposób było



Schemat 1. Synteza kwasu 1,2-fenylenodiboronowego (**1**) i równowaga ustalająca się pomiędzy nim a jego półbezwodnikiem (**1-sanh**) w roztworze. [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. Durka i in., *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 4181.]

bardzo ważnym wynikiem, natomiast jego krystalizacja dostarczyła kolejnych, interesujących aspektów badawczych. Okazało się bowiem, że związek ten krystalizuje aż w trzech formach krystalicznych, różniących się od siebie upakowaniem cząsteczek kwasu i zawartością rozpuszczalnika. Liczba i różnorodność struktur krystalicznych związku pozwoliła na wyciągnięcie ogólnych wniosków na temat stabilności struktury krystalicznej w zależności od obecności i ilości rozpuszczalnika. Szczególnie interesująca forma trygonalna, w której cząsteczki kwasu tworzą „nanorurki”, wyróżnia ten kwas na tle jego uprzednio przywołanych izomerów. Jest to bardzo elegancki przykład architektury kryształu typu

HOF (ang. hydrogen-bonded organic framework) zbudowanej z małych cząsteczek organicznych. Rysunek 1 przedstawia rzuty komórek elementarnych opisujących trzy struktury kwasu *orto*-fenyleno-diboronowego w notacji, jaką zastosowaliśmy w oryginalnej publikacji. Są to kolejno – forma trygonalna **1a** (grupa przestrzenna $R\bar{3}$) i dwie formy jednoskośne – hydrat **1b** oraz forma bezwodna **1c** (w obu przypadkach grupa przestrzenna to $P2_1/n$). W celu uzyskania jak najwyższej jakości modeli otrzymanych struktur krystalicznych, przeprowadziłam udokładnienie z użyciem asferycznych czynników rozpraszania. Wykorzystując swoje doświadczenie wyniesione z doktoratu i wymodelowane wówczas pseudoatomy² boru, tlenu i węgla dla grupy boronowej (tj. $\mathbf{C-B(OH)_2}$; wspomniane atomy pogrubiono i podkreślono) umieszczone w bazie UBDB³ (ang. University at Buffalo Data Bank), wykonałam udokładnienia typu TAAM⁴ (ang. transferable aspherical atom model) na podstawie zebranych wcześniej danych dyfrakcyjnych i wyznaczonych struktur krystalicznych. Dzięki zastosowaniu lepszego modelu rozkładu gęstości elektronowej udało nam się wyeliminować sygnały na mapach resztkowej gęstości elektronowej pochodzące od wiązań kowalencyjnych nieopisanych modelem IAM. Finalne modele struktur uzyskane w ten sposób zazwyczaj są bardzo zbliżone do tych wyznaczonych na podstawie dyfrakcji neutronów (aspekt ten badałam wcześniej podczas doktoratu dla pochodnych uracylu [P32]; patrz też: [42]). O ile bezwodna struktura **1c** stanowiła wręcz modelowy układ do zastosowania formalizmu TAAM, to w pozostałych dwóch przypadkach sytuacja była bardziej skomplikowana. Strukturę **1b**, w której na jedną cząsteczkę kwasu przypadały dwie cząsteczki wody, należało udokładnić, biorąc pod uwagę nieporządek atomów wodoru. Podobnie było w przypadku struktury **1a**, która jednak,



Rysunek 1. Diagramy upakowania pokazujące kanały o symetrii osi trójrotnej w strukturze **1a** kwasu *orto*-fenylenodiboronowego (a), kanały uporządkowanych cząsteczek wody w formie **1b** (b) i płaszczyzny cząsteczek w formie **1c** (c). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. Durka i in., *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4181.]

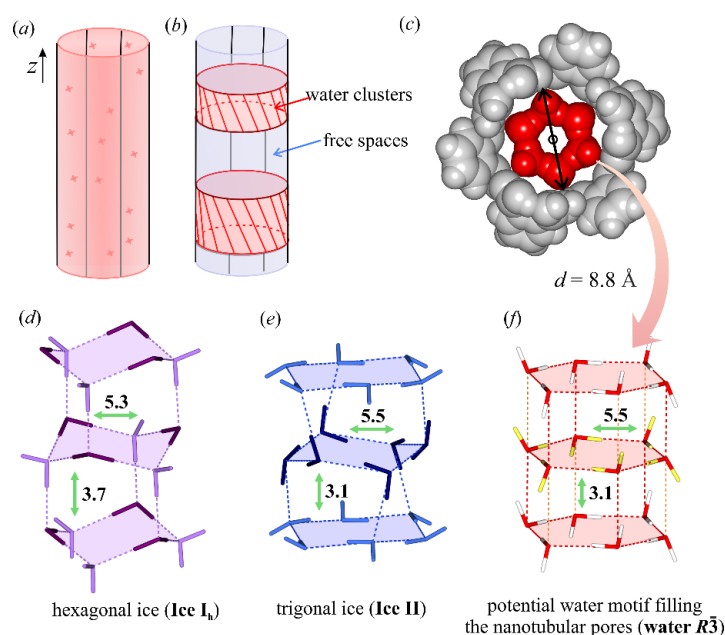
W pewnym uproszczeniu gęstość elektronowa w ASU może być przedstawiona jako suma skończonych rozwinięć multipolowych zlokalizowanych na centrach atomowych. Każde takie rozwinięcie nazywamy pseudoatomem [37]. W eksperymentalnych badaniach rozkładu gęstości elektronowej pseudoatomy zbudowane są z części sferycznych rdzenia atomowego i powłok walencyjnych atomu oraz z części deformacyjnej złożonej z harmonik sferycznych (np. w formalizmie Hansena-Coppensa [38]). W procedurze znajdowania gęstości elektronowej z danych rentgenowskich, oprócz udokładniania parametrów pozycyjnych i drgań termicznych atomów, udokładnia się dodatkowo parametry populacji powłok walencyjnych i części deformacyjnej. Więcej na ten temat można znaleźć w książce P. Coppensa [39].
³ Wykorzystując eksperymentalnie wyznaczone lub teoretycznie obliczone czynniki struktury, można udokładnić parametry pseudoatomów dla praktycznie dowolnej cząsteczki. Tak otrzymane pseudoatomy można pogrupować względem ich otoczenia chemicznego, otrzymując bazy parametrów. Spośród trzech takich baz – ELMAM [40], Invarioms [41] i UBDB – podczas doktoratu byłam zaangażowana w rozwój i zastosowanie tej ostatniej [P27,P29,P32-P34,P36,P38].
⁴ TAAM polega na udokładnianiu tych samych parametrów, co przy korzystaniu z modelu IAM (ang. independent atom model), tj. pozycji atomów i parametrów ich drgań termicznych, ale stosuje się w tym celu asferyczne czynniki rozpraszania przeniesione z bazy pseudoatomów.

² W pewnym uproszczeniu gęstość elektronowa w ASU może być przedstawiona jako suma skończonych rozwinięć multipolowych zlokalizowanych na centrach atomowych. Każde takie rozwinięcie nazywamy pseudoatomem [37]. W eksperymentalnych badaniach rozkładu gęstości elektronowej pseudoatomy zbudowane są z części sferycznych rdzenia atomowego i powłok walencyjnych atomu oraz z części deformacyjnej złożonej z harmonik sferycznych (np. w formalizmie Hansena-Coppensa [38]). W procedurze znajdowania gęstości elektronowej z danych rentgenowskich, oprócz udokładniania parametrów pozycyjnych i drgań termicznych atomów, udokładnia się dodatkowo parametry populacji powłok walencyjnych i części deformacyjnej. Więcej na ten temat można znaleźć w książce P. Coppensa [39].
³ Wykorzystując eksperymentalnie wyznaczone lub teoretycznie obliczone czynniki struktury, można udokładnić parametry pseudoatomów dla praktycznie dowolnej cząsteczki. Tak otrzymane pseudoatomy można pogrupować względem ich otoczenia chemicznego, otrzymując bazy parametrów. Spośród trzech takich baz – ELMAM [40], Invarioms [41] i UBDB – podczas doktoratu byłam zaangażowana w rozwój i zastosowanie tej ostatniej [P27,P29,P32-P34,P36,P38].
⁴ TAAM polega na udokładnianiu tych samych parametrów, co przy korzystaniu z modelu IAM (ang. independent atom model), tj. pozycji atomów i parametrów ich drgań termicznych, ale stosuje się w tym celu asferyczne czynniki rozpraszania przeniesione z bazy pseudoatomów.

⁴ TAAM polega na udokładnianiu tych samych parametrów, co przy korzystaniu z modelu IAM (ang. independent atom model), tj. pozycji atomów i parametrów ich drgań termicznych, ale stosuje się w tym celu asferyczne czynniki rozpraszania przeniesione z bazy pseudoatomów.

mimo wykonanych zabiegów, dalej nie odzwierciedlała w pełni eksperymentalnych danych dyfrakcyjnych. Cząsteczki kwasu w strukturze **1a** układają się w kryształ, tworząc kanały o symetrii osi trójrotnej (występuje tam oś inwersyjna $\bar{3}$) i to właśnie wewnątrz tych kanałów obserwowano się nieuwzględnione modelem sygnały na mapach resztkowej gęstości elektronicznej. Średnicę tych kanałów oszacowaliśmy na ok. 8,8 Å, a dodatkowo ustaliliśmy, że zawierają one nieuporządkowane cząsteczki wody uwięzione tam w procesie krystalizacji. Udokładnienie szkieletu struktury opartego na cząsteczkach **odba** wykonaliśmy, stosując metodę SQUEEZE [43], jednak, aby przeprowa-

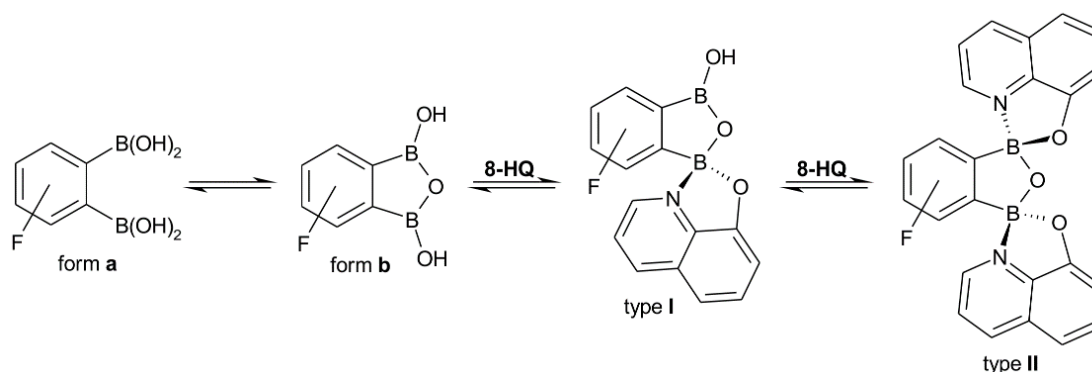
dzić obliczenia periodyczne w programie CRYSTAL [44-45], należało jeszcze zaproponować wyjściowy model rozmieszczenia cząsteczek wody wewnątrz „nanorurek”. W tym celu przygotowałam możliwe położenia cząsteczek wody w ilościach jednej (co sugerowały eksperymenty termogravimetryczne – TGA, ang. thermogravimetric analysis) lub dwóch (maksymalną sensowną liczbę cząsteczek wody mieszczącej się w lukach strukturalnych przy zachowaniu symetrii sieci $R\bar{3}$) na cząsteczkę **odba** i przeprowadziłam optymalizację tak zbudowanych struktur (poziom obliczeń teoretycznych: DFT(B3LYP)/6-31G**). Najkorzystniejsze wyniki energetyczne uzyskałam w drugim przypadku, tj. dwóch cząsteczek wody na cząsteczkę kwasu. Zoptymalizowana struktura polimeru składającego się z cząsteczek wody wypełniających tunele przypomina swoim wyglądem motywy strukturalne występujące w kryształach lodu heksagonalnego (lód I_h, grupa $P6_3/mmc$) czy też lodu trygonalnego (lód II, grupa $R\bar{3}$), w szczególności tę ostatnią (Rysunek 2). Z uwagi na wspomniane wyniki eksperymentów TGA zaproponowaliśmy ostatecznie model domenowy struktury **1a**. Obliczenia energetyczne przeprowadziłam także dla pozostałych struktur, zarówno bezpośrednio po udokładnieniu TAAM, jak i po optymalizacji, z rozpuszczalnikiem i bez. W pracy [H1] znajduje się dokładne porównanie wszystkich struktur i ich energetycznych aspektów. Jednym z ciekawszych wyników jest to, że sam szkielet struktury, zbudowany wyłącznie z cząsteczek kwasu **odba**, jest energetycznie najstabilniejszy dla układu **1a** (trendy energetyczne są takie same w przypadku TAAM i struktur zoptymalizowanych). Rzeczywiście, strukturę tunelową łatwiej otrzymać niż formę bezwodną **1c**, choć należy tu pamiętać również o wpływie innych niż energetyczne czynników na proces krystalizacji, takich jak efekty entropowe czy kinetyczne. Natomiast w strukturze **1b** cząsteczki wody zdecydowanie mocniej oddziałują z **odba**, stąd mają one duży udział w energii kohezji. Forma ta powstaje jako jedyna i tylko wtedy, jeśli w procesie krystalizacji



Rysunek 2. Schematyczna reprezentacja dwóch modeli organizacji cząsteczek wody w kanałach: (a) rozmieszczenie przypadkowe i (b) struktura domenowa. (c) Diagram upakowania cząsteczek wody widziany wzdłuż osi Z. Motywy strukturalne o symetrii osi trójrotnej: (d) lód I_h (grupa $P6_3/mmc$), (e) lód II ($R\bar{3}$) i (f) potencjalny motyw wody pasujący do kanałów strukturalnych formy **1a** (symetria $R\bar{3}$). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. Durka i in., *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4181.]

zapewni się co najmniej dwukrotny nadmiar wody w stosunku do użytego kwasu. Co ciekawe, łatwiej usunąć wodę z tej struktury niż z **1a**, ale wiąże się to z jednoczesną utratą przez nią krystaliczności.

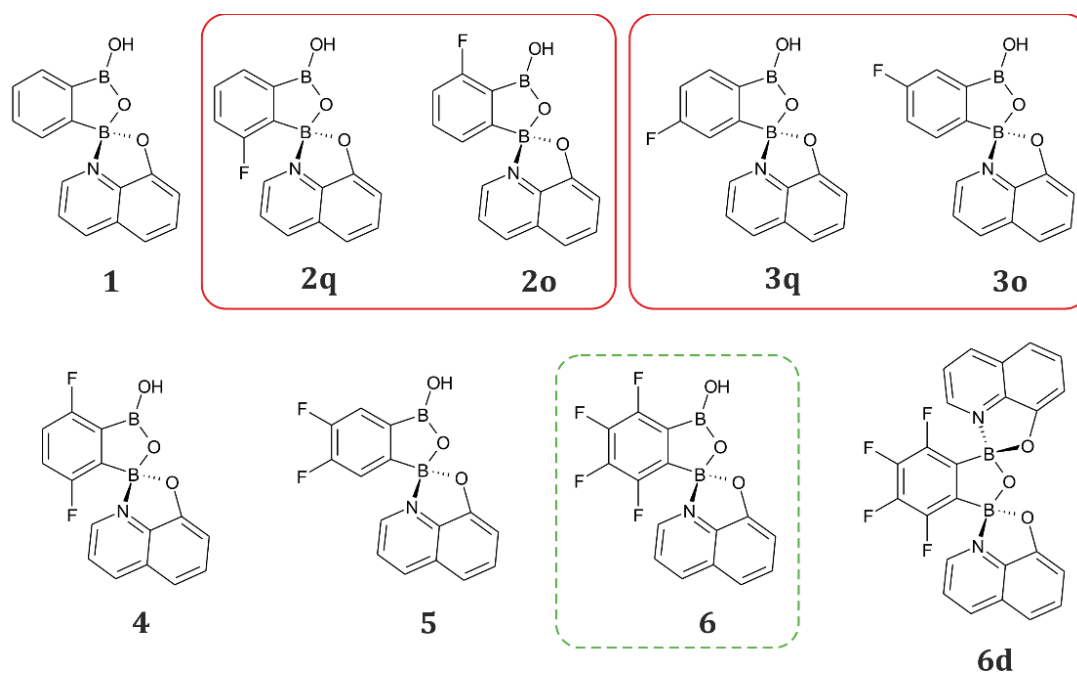
[H2] **Dyes Pigm., 2017, 138, 267.** Okazało się, że kwas *orto*-difenylenoboronowy, wyróżnia się na tle izomerów *para* i *meta* nie tylko w kontekście form tworzonych przez czysty związek, ale i połączeń z innymi indywiduami chemicznymi. Zainspirowana mnogością form krystalicznych, jakie tworzy sam kwas **odba**, zainteresowałam się bowiem możliwością wykorzystania go również jako komponentu kokryształów. W związku z tym dokonałam próby otrzymania kokryształu kwasu **odba** z 8-hydroksychinoliną (**8-HQ**) – modelowym związkiem, który mógłby wprowadzić fragment fotoaktywny do struktury kryształu. Podczas mieszania bezbarwnych roztworów obu tych związków przygotowanych przy użyciu popularnych rozpuszczalników organicznych (aceton, acetonitryl, dichlorometan, tetrahydrofuran czy 1,4-dioksan) zaobserwowałam jednak zmianę barwy na żółto-zieloną, co sugerowało, że substancje te przereagowały ze sobą. Powolne odparowanie rozpuszczalnika skutkowało powstaniem wysokiej jakości kryształów, które następnie poddałam badaniom dyfrakcyjnym. Okazało się, że kwas *orto*-fenylenodiboronowy faktycznie przereagował z użytą 8-hydroksychinoliną. Wynik ten jest sam w sobie interesujący, jako że nie odnotowano dotąd reaktywności kwasów boronowych względem związków kompleksujących typu **8-HQ**. Tym samym otrzymałam pierwszy luminescencyjny kompleks boronowy. W omawianym przypadku kluczowym okazało się bliskie wzajemne rozmieszczenie grup boronowych, które to zostały równocześnie zaangażowane w reakcję. Jak wiadomo, **odba** występuje w roztworze w równowadze ze swoim półbezwodnikiem [**H1**] (Schematy 1 & 2). Półbezwodnik ten, mając dwa nienasycone centra kwasowe w sensie teorii Lewisa, chętnie reaguje z (*N,O*)-donorowym związkiem, jakim jest właśnie **8-HQ** (Schemat 2). Łatwa i szybka synteza jest niewątpliwie atutem nowych fotoaktywnych kompleksów w kontekście ich potencjału aplikacyjnego (nadmienię tutaj, że wyjściowy kwas **odba** można również stosunkowo łatwo otrzymać). Ponadto fakt, że kwas *orto*-fenylenodiboronowy może występować w postaci półbezwodnika zasugerował K. Durce, że możliwe jest otrzymanie jego kompleksu 8-oksychinolinowego również w sposób mechanochemiczny. Istotnie, ten tok rozumowania okazał się słuszny – ucieranie **odba** i 8-hydroksychinoliny w moździerzu faktycznie prowadzi do utworzenia się kompleksu z praktycznie ilościową wydajnością.



Schemat 2. Równowagi ustalające się w roztworach nowych kompleksów **odba** z **8-HQ**.

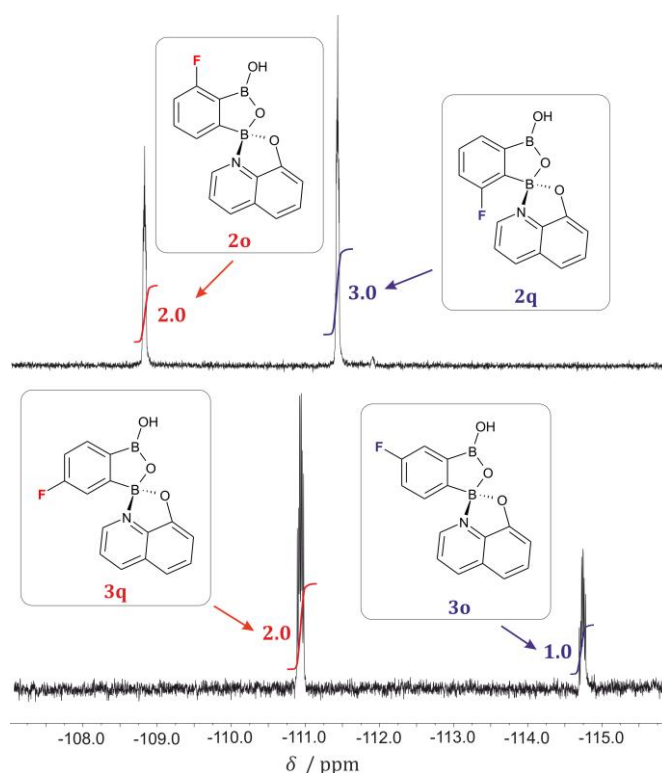
Równoległe do tych badań K. Durka i S. Luliński pracowali nad syntezą fluoropochodnych **odba** [46]. W opublikowanym artykule zawarli oni pewne przemyślenia dotyczące skali kwasowości Lewisa atomów boru w otrzymanych związkach. W tej sytuacji uznałam, że ciekawym będzie określenie wpływu kwasowości Lewisa centrum borowego na przebieg reakcji

kompleksowania pochodnych **odba** przez **8-HQ**. K. Durka i S. Luliński podjęli się syntezy większych ilości kwasów na potrzeby moich badań w tym kierunku, a nawet otrzymali dwa dodatkowe jednopodstawione kwasy. W konsekwencji powyższych działań wraz z moim zespołem zsyntezowałam i wykryzalizowałam całą serię nowych kompleksów, które przedstawione są na Schemacie 3. Dla każdego z tych układów udało się wyznaczyć strukturę krystaliczną techniką dyfrakcji rentgenowskiej. Okazało się, że w przypadku kwasu *tetra*-fluorofenylenodiboronowego (**tetra-F-odba**) otrzymany związek **6d** posiadał dwa fragmenty 8-oksychinolinowe połączone z każdym z dwóch atomów boru. Związane jest to niewątpliwie z bardzo dużą kwasowością Lewisa centrów borowych tej pochodnej **odba**, wynikającej z efektu indukcyjnego czterech atomów fluoru w pierścieniu aromatycznym [46]. Wykonane miareczkowania 8-hydroksychinoliny kwasem i jednoczesne pomiary widm absorpcji UV-Vis (UV – światło nadfioletowe, ang. ultraviolet; Vis – obszar widzialny, ang. visible) pokazują równowagowy charakter przemian kwasu w kompleks z jednym ligandem 8-oksychinolinowym i później w dwupodstawiony kompleks. W przypadku modelowego kompleksu **1** widać preferencję tworzenia się formy o stechiometrii 1:1, natomiast dla kwasu **tetra-F-odba** – odpowiedniego kompleksu z dwoma ligandami 8-oksychinolinowymi w cząsteczce.



Schemat 3. Schematyczna reprezentacja badanych kompleksów. Oznaczenia dla kompleksów **2** i **3** wskazują pozycję atomu fluoru (**q** – fluor jest bliżej ligandu oksychinolinowego (**Q**), **o** – fluor jest bliżej grupy OH); oznaczenie dla kompleksu **6d** wskazuje na podwójne kompleksowanie.

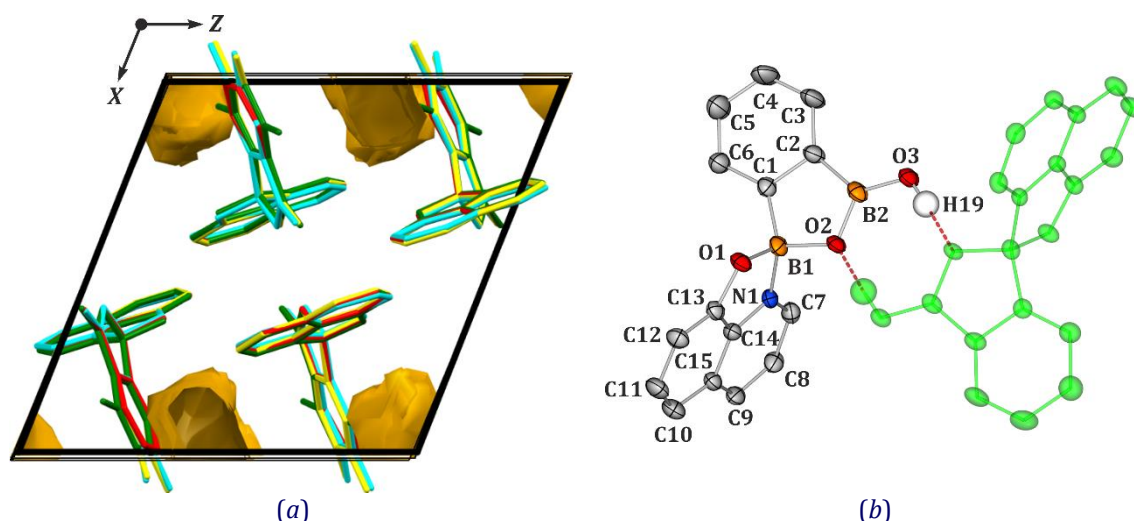
Patrząc na Schemat 3, warto zwrócić uwagę na układy **2** i **3** tworzone przez niesymetryczne kwasy 3-fluoro- i 4-fluoro-1,2-fenylenodiboronowe. Reakcja takich kwasów z równomolową ilością **8-HQ** może prowadzić do powstania dwóch izomerów, form **q** i **o**, w których atom fluoru znajduje się odpowiednio bliżej lub dalej względem fragmentu 8-oksychinolinowego. W roztworze izomery te występują w równowadze, co jest związane z możliwością odwracalnej dysocjacji ligandu. Proces ten monitorowaliśmy, stosując spektroskopię ^{19}F NMR (Rysunek 3). W obu przypadkach zaobserwowaliśmy znacząco większą ilość formy **q**, jednakże dla układu **2** zawiera ona bardziej ekranowany atom fluoru, natomiast dla **3** – bardziej odsłonięty w stosunku do atomu fluoru w odpowiedniej formie **o**. Względne przesunięcia chemiczne w widmie eksperymentalnym okazały się zgodne z obliczonymi przeze mnie metodą DFT(B3LYP,GIAO)



Rysunek 3. Widma ^{19}F NMR zebrane dla mieszanin **2q+2o** (górne widmo) i **3q+3o** (dolne widmo). Względna zawartość form **o** i **q** jest dodatkowo zaznaczona.

nieporządku atomów fluoru, ale w obu przypadkach formy **q** i **o** występują niemal w równych ilościach (choć zawsze z niewielką przewagą formy **q**).

Kolejnym ciekawym aspektem badanych związków są tworzone przez nie struktury w ciele stałym. Aż cztery kompleksy z analizowanej serii, tj. **1**, **2**, **3** i **5**, krystalizują w formie izomorficznych struktur krystalicznych różniących się jedynie rodzajem wbudowanego rozpuszczalnika (Rysunek 4a). Głównym motywem strukturalnym jest tu dimer stabilizowany

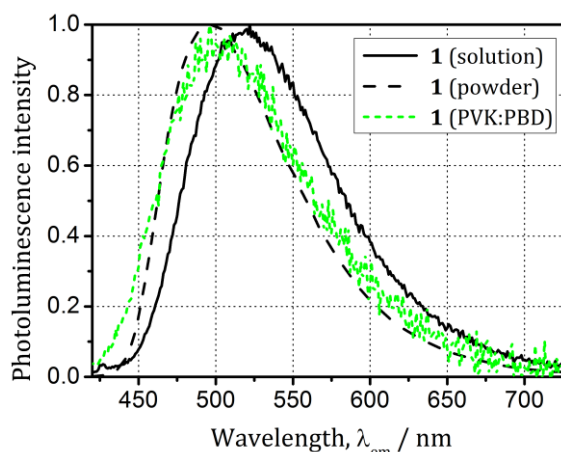


Rysunek 4. (a) Nałożenie komórek elementarnych czterech izomorficznych struktur krystalicznych: **1** (kolor czerwony), **2** (zielony), **3** (żółty) i **5** (cyjan) (powierzchnie, wewnątrz których znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika, zaznaczone są kolorem ciemnożółtym). (b) Struktura molekularna związku **1** i główny motyw strukturalny obecny w większości struktur krystalicznych (elipsoidy drgań termicznych narysowano na poziomie 50%).

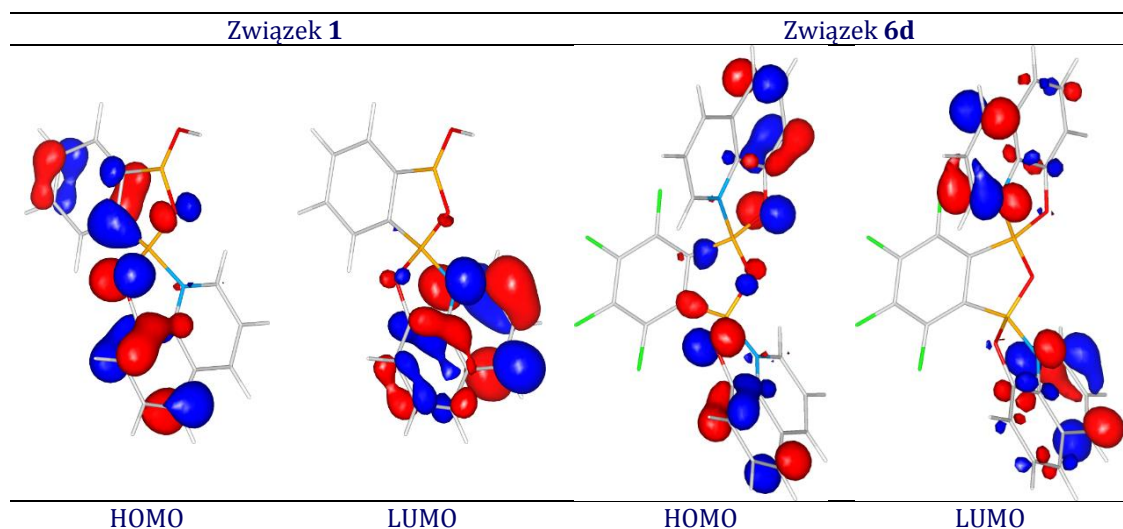
/6-31++G(d,p) z uwzględnieniem polaryzowalnego medium jako modelu imitującego rozpuszczalnik (tu chloroform). Natomiast zarówno takie, a nie inne wzajemne przesunięcia chemiczne atomów fluoru zarejestrowane na widmie ^{19}F NMR, jak i to, że forma **q** jest w obu przypadkach preferowana, można również z powodzeniem wytłumaczyć analizą efektów podstawnikowych (tj. efektów mezomerycznych i indukcyjnych związanych z wpływem elektroujemnego atomu fluoru w pierścieniu aromatycznym na atom boru; większa kwasowość Lewisa atomu boru sprzyja tworzeniu kompleksu z jego udziałem). Ponadto forma **q** okazała się także zawsze nieco bardziej stabilna energetycznie (o ok. 2,0–3,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), co również potwierdza poczynione obserwacje doświadczalne. Co ciekawe, w ciele stałym obecność obu form związków **2** i **3** prowadzi do

przez wiązania wodorowe między ugrupowaniami B(O)OH (Rysunek 4b). Dimer ten występuje również w strukturze związku **4**, jednakże w ostatnim przypadku, ze względu na obecność i rozmieszczenie dwóch atomów fluoru w cząsteczce, oddziaływania typu C–H...F zastąpiły kontakty F/H... π , co m.in. miało wpływ na inne upakowanie cząsteczek w tym kryształ. Równie interesujące są struktury tworzone przez związki **6** i **6d**. Jak już wspomniałam, i co pokazuje Schemat 2, badane kompleksy w roztworze tworzą układ równowagowy. W przypadku kwasu *tetra-F-odba* równowaga ta przesunięta jest ku formie II. Niemniej jednak krystalizacja prowadzona na powietrzu prowadzi do mieszaniny kryształów. Wśród nich są kryształy czystej 8-hydroksychinoliny, kryształy związku **6d** zawierające **8-HQ** w swojej strukturze, a nawet kokryształy form I i II, czyli **6** i **6d**. W takim kokryształe nie tworzą się dimery cząsteczek **6** wiązanych przez ugrupowania B(O)OH, ale mieszane dimery **6** i **6d** połączone jednym wiązaniem wodorowym między wolną grupą hydroksylową formy **6** i atomem tlenu spajającym centra borowe w molekułe **6d**.

Istotnym elementem opisywanych badań były szczególnie interesujące dla mnie właściwości spektroskopowe nowej klasy związków. Otóż wszystkie analizowane układy charakteryzują się intensywną fluorescencją podczas wzbudzenia światłem UV, zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. Rozpuszczone związki wykazują emisję z maksimum położonym około 525 nm, natomiast w przypadku ciała stałego obserwujemy jego przesunięcie ku krótszym długościom fali o mniej więcej 25 nm (Rysunek 5). Taki wynik można wytłumaczyć podobnie, jak zostało to zrobione w pracy Liu i in. [47], czyli poprzez analizę sposobu, w jaki cząsteczki badanej substancji agregują. Przykładowo, fragmenty aromatyczne układów świejących w ciele stałym są zazwyczaj zaangażowane głównie w oddziaływania w stosach (tj. typu $\pi\cdots\pi$), które uznawane są za



Rysunek 5. Znormalizowane widma fotoluminescencji dla związku **1** w acetonie (czarna linia ciągła), w formie proszku (czarna linia przerywana) i w matrycy PVK:PBD (zielona linia przerywana).

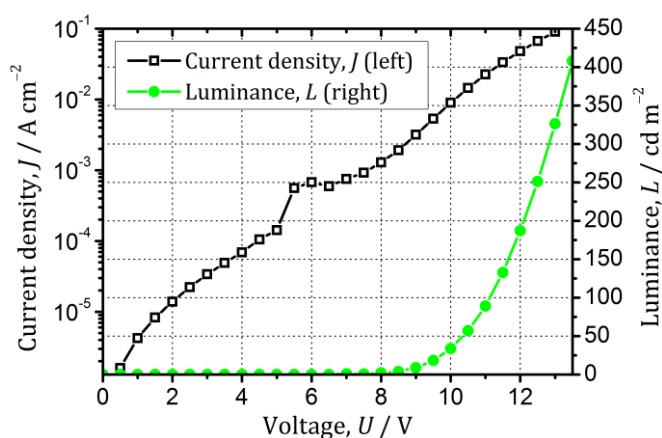


Rysunek 6. Wybrane orbitale molekularne dla związków **1** i **6d** obliczone na poziomie DFT(PBE0)/6-31G** (izopowierzchnie: $\pm 0,05$ a.u., kolor niebieski – wartości dodatnie, czerwony – ujemne).

przyczynę przesunięcia widma emisji ku czerwieni w porównaniu do tego zmierzonego dla rozcieńczonych roztworów. W wypadku uzyskanych przez nas związków sytuacja jest odwrotna, najprawdopodobniej ze względu na polarność cząsteczek kompleksu. Jeżeli bowiem krystalizacja jest w głównej mierze determinowana oddziaływaniami polarnymi (w sieci krystalicznej występują np. wiązania wodorowe), co może powodować, że cząsteczki są położone względnie dalej od siebie, to może mieć to wpływ na wzmocnienie obserwowanej luminescencji oraz na przesunięcie widma ku światłu niebieskiemu w stosunku do widma rozcieńczonego roztworu. Tak sformułowaną hipotezę poparłam obliczeniami TDDFT (zależna od czasu teoria funkcjonału gęstości, ang. time-dependent density functional theory) dla wybranych motywów dimerycznych tworzonych przez modelowy układ **1** i faktycznie uzyskane widma absorpcji przesunęły się ku wyższym energiom w stosunku do widma UV-Vis policzonego dla izolowanej molekuly.

Jednocześnie w toku badań dało się zaobserwować, że widma emisji dla wszystkich związków są podobne, zarówno pod względem zakresu energii, jak i kształtu linii spektralnej. Co więcej, czasy zaniku luminescencji (ok. 9 ns), jak i wydajności kwantowe (ok. 15%) są bardzo zbliżone do siebie dla badanych kompleksów, nawet porównując ze sobą kompleksy skrajne – **1** oraz **6d**. Wy tłumaczeniem takiego stanu rzeczy może być fakt, że źródłem luminescencji są wzbudzenia singlet-singlet typu $\pi \rightarrow \pi^*$, a obliczona przerwa energetyczna między kluczowymi orbitalami HOMO (ang. highest occupied molecular orbital) i LUMO (ang. lowest unoccupied molecular orbital) jest bardzo podobna dla wszystkich układów (ok. 3 eV), co jest zgodne z wynikami z woltamperometrii cyklicznej dla pochodnych **1** i **5**. Orbital HOMO jest zawsze zlokalizowany w obrębie fragmentu oksadiborolowego, natomiast LUMO w większości na ligandzie 8-oksychinolinowym (Rysunek 6). Wobec tego podstawniki pierścienia aromatycznego w części organoboronowej mają niewielki wpływ na charakter widma emisji. Z drugiej strony można wnioskować, że, podobnie jak to ma miejsce dla układów borinowych [28], modyfikując fragment (*N,O*)-donorowy, będziemy mogli do pewnego stopnia sterować barwą emisji.

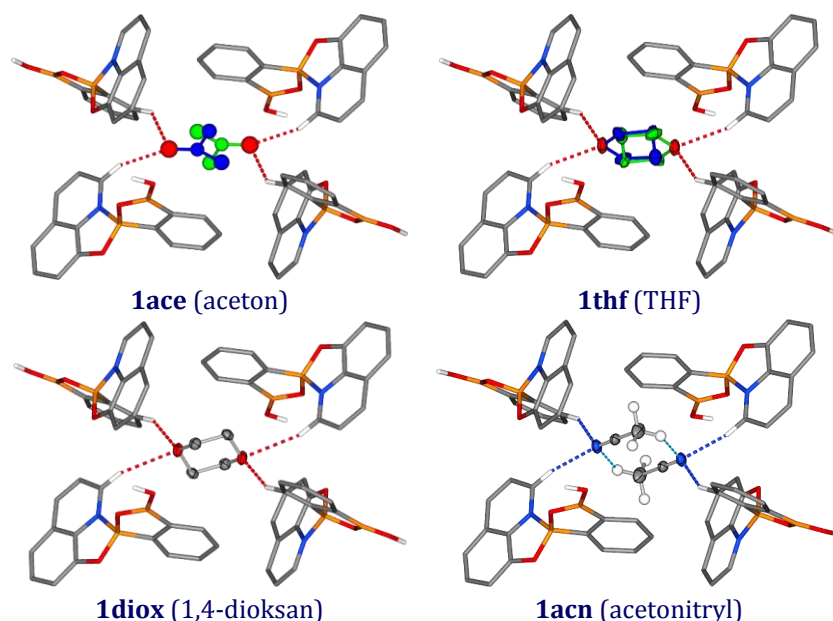
Ostatnim ważnym elementem tej części badań była konstrukcja i ewaluacja sprawności diody elektroluminescencyjnej OLED (ang. organic light-emitting diode) zbudowanej na bazie nowo otrzymanych kompleksów. Z racji tego, że budowa takiej diody i ocena jej parametrów wymagają specjalistycznej aparatury i dużego doświadczenia, badania te zostały przeprowadzone przez ekspertów z Politechniki Łódzkiej – Ireneusza Głowackiego i jego doktorantkę Ewelinę Witkowską – w ramach naszej współpracy. W tym celu skonstruowaliśmy diody świecące dla dwóch związków, **1** i **6d**, jako przykładów modelowych. Związki te zostały umieszczone w matrycy polimerowej zrobionej z poli(*N*-winylokarbazolu) (PVK) i 2-(4-difenylo)-5-(4-tetrabutylfenylo)-1,3,4-oksadiazolu (PBD). Okazało się, że w obydwu przypadkach wytworzone warstwy materiału wykazują elektroluminescencję, a charakterystyka prądowo-napięciowa takiej diody ma dość typowy kształt (Rysunek 7) [48]. Porównując elektro- i fotoluminescencję, można stwierdzić, że elektroluminescencja jest przesunięta ku czerwieni o ok. 20–30 nm dla obu badanych związków. Napięcie graniczne (ang. turn-on voltage), przy



Rysunek 7. Zależność gęstości prądu (czarne kwadraty) i luminancji (zielone okręgi) od przyłożonego napięcia dla diody OLED zbudowanej na bazie związku **1**.

którym dioda wykazuje luminancję $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, wynosi ok. 7–9 V. Większa luminancja na poziomie $400 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ przy 14 V i lepsza wydajność prądowa diody jest obserwowana dla związku **1**. Wynik ten można uznać za dobry w kontekście parametrów innych świecących kompleksów boru [27] (trzeba tu podkreślić, że zbudowana dioda nie była mozolnie optymalizowana pod kątem wydajności, jak to ma miejsce w przypadku wielu przykładów opisanych w literaturze fachowej). Okazuje się także, że oba związki wykazują stabilną emisję w zakresie światła zielonego, co jest cechą pożądaną. Wynik ten jest zgodny z ich dość dużą stabilnością temperaturową określoną na podstawie pomiarów skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC, ang. differential scanning calorimetry).

[H3] *Cryst. Growth Des.*, 2017, 17, 6836. Zainspirowana mnogością izomorficznych struktur tworzonych przez związki opisane w poprzedniej pracy [H2], w kolejnym artykule swoją uwagę poświęciłam właśnie aspektom inżynierii krystalicznej nowych układów. W tym celu podjęłam próbę otrzymania serii kryształów tego samego związku, zawierających cząsteczki różnych rozpuszczalników w strukturze. Zdolność krystalizacji danej substancji chemicznej w postaci różnych solwatomorfów może bowiem mieć duże znaczenie w kontekście kontrolowania właściwości makroskopowych kryształów. Modelowy związek **1** był naturalnym kandydatem do takich badań (łatwa i wydajna synteza). Na początek dokładniej przyjrzałam się uprzednio wyznaczonej strukturze **1ace** (związek **1** wykryty z acetonu). Na jedną cząsteczkę kompleksu przypada w niej $\frac{1}{2}$ cząsteczki acetonu, co w połączeniu z obserwowaną symetrią kryształu (grupa przestrzenna $P2_1/c$) wymusza pewien nieporządek rozpuszczalnika (aceton znajduje się na środku symetrii). Postanowiłam więc sprawdzić, czy możemy tak dobrać rozpuszczalnik, aby nieporządek ten wyeliminować, a także to, w jaki sposób charakter rozpuszczalnika (wielkość cząsteczki, stopień jej polarności, itp.) wpływa na architekturę kryształów. Jako że związek **1** łatwo się rozpuszcza w typowych rozpuszczalnikach organicznych, otrzymaliśmy następnie całą serię kryształów, stosując poza acetonem jeszcze acetonitryl, dichlorometan (DCM), tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioksan oraz metanol (Rysunek 8). Dzięki



Rysunek 8. Cząsteczki rozpuszczalnika wraz z najbliższym otoczeniem w izomorficznych strukturach krystalicznych kompleksu **1**. Nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalnika w strukturach **1ace** i **1thf** pokolorowano. [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 6836.]

pomiarom rentgenowskim określiliśmy struktury wszystkich rodzajów wyhodowanych kryształów (w każdym przypadku stosując udokładnienie TAAM) i faktycznie badania te potwierdziły, że za każdym razem rozpuszczalnik w jakiś sposób wbudowuje się w ich strukturę. Okazało się też, że zastosowanie tetrahydrofuranu (struktura **1thf**), relatywnie zbliżonego budową do acetonu, indukuje podobną sytuację do tej obserwowanej właśnie

w formie **1ace**. Mamy w tym przypadku do czynienia z analogicznym nieporządkiem i wzorem wiązań wodorowych pomiędzy rozpuszczalnikiem a cząsteczkami kompleksu. Warto jednak zaznaczyć, że w obu tych sytuacjach orientacja wolnych par elektronowych atomu tlenu w cząsteczkach acetonu i THFu jest odmienna, co potwierdziłam, wizualizując mapy obliczonej gęstości deformacyjnej. Analizując lukę strukturalną oraz zachowanie się cząsteczek acetonu i THFu, śmiało mogę zaproponować rozpuszczalnik o odpowiedniej wielkości i symetrii, aby optymalnie wbudował się w szkielet tworzony przez molekuły kompleksu **1**. Wydaje się, że oba warunki dość dobrze spełnia cząsteczka 1,4-dioksanu, mogąca występować w konformacji krzesłowej posiadającej środek symetrii. Rzeczywiście, zastosowanie tego rozpuszczalnika zaowocowało powstaniem kryształów wysokiej jakości, o strukturze izomorficznej do **1ace** i **1thf**, natomiast zawierających uporządkowane cząsteczki 1,4-dioksanu spajające 4 cząsteczki kompleksu każda. Ostatnią z otrzymanych struktur z tej serii była **1acn** wyhodowana z acetonitrylu. W tym przypadku każdą lukę zajmują aż dwie cząsteczki rozpuszczalnika, które wykazują nieporządek rotacyjny w obrębie grupy metylowej. W analizowanych izomorficznych strukturach cząsteczka kompleksu **1** otoczona jest przez 10 innych cząsteczek związku, które tworzą 6 niezależnych dimerów. Analiza energii oddziaływań międzycząsteczkowych potwierdziła, że najkorzystniejszym motywem strukturalnym jest centrosymetryczny dimer stabilizowany wiązaniami wodorowymi między ugrupowaniami B(O)OH. Pokazała ona także, że pozostałe kontakty międzycząsteczkowe, obejmujące oddziaływania takie, jak C–H...O, C–H... π , czy też π ... π , są znacząco słabsze, ale rozpatrywane łącznie są bardzo ważne w kontekście stabilności sieci krystalicznej jako całości. Zbadaliśmy również wielkości luk we wszystkich kryształach i sposób upakowania cząsteczek rozpuszczalnika. Dodatkowo analiza za pomocą programu *XPAC* [49-50] zilustrowała skalę podobieństwa badanych struktur krystalicznych, włączając w to uprzednio zmierzone struktury izomorficznych kryształów pochodnych fluorowych. Najbardziej wzajemnie podobnymi strukturami okazały się **1ace** oraz **1thf**.

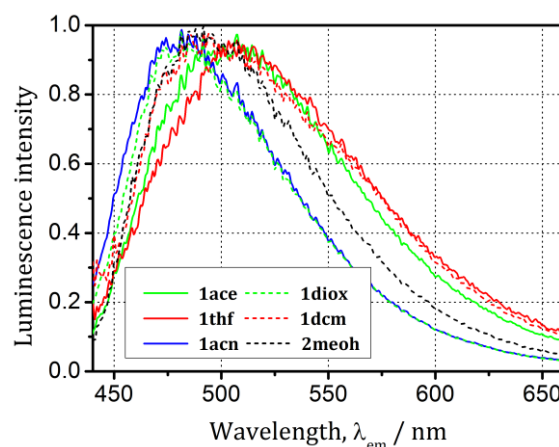
Zastosowanie istotnie odmiennego pod względem gabarytów, ale także i fizykochemicznym, dichlorometanu doprowadziło do powstania solwatomorfu **1dcm** różnego od wyżej opisanych struktur. Mimo takiej samej symetrii kryształu na część niezależną komórki elementarnej składają się tu dwie cząsteczki kompleksu i dwie rozpuszczalnika, w tym jedna nieuporządkowana. Cząsteczki związku **1** w strukturze **1dcm** tworzą jednak wiele analogicznych motywów strukturalnych do tych obserwowanych w badanych strukturach izomorficznych. Dogłębnie zbadaliśmy skalę tego podobieństwa, zarówno pod względem geometrii połączeń, jak i energetycznym. Co więcej, strukturę **1dcm** porównaliśmy do wcześniej opracowanych struktur zawierających DCM [**H2**]. Kompleks **8-HQ** z kwasem 4-fluoro-1,2-fenilenodiboronowym krystalizowany z DCM tworzy układ izomorficzny do serii **1ace**–**1diox**. Dzieje się tak najprawdopodobniej ze względu na położenie atomu fluoru w pierścieniu aromatycznym fragmentu kwasowego, które to umożliwia korzystne kontakty typu C–F...Cl zastępujące częściowo C–H...Cl. W przeciwnym wypadku mamy do czynienia z nieco inną architekturą kryształu, jak to ma miejsce dla **1dcm** oraz dla kompleksu kwasu 3,6-difluoro-1,2-fenilenodiboronowego.

Ciekawy, a zarazem najbardziej rozbieżny, wynik uzyskaliśmy, krystalizując związek **1** z metanolu. Okazuje się, że związek **1** wchodzi w reakcję z rozpuszczalnikiem, tworząc ester **2**. Taki rezultat pokazuje, że cząsteczkę **1** można funkcjonalizować, korzystając z wolnej grupy hydroksylowej przy trójwiązalnym atomie boru, co stanowi jego potencjalną przewagę aplikacyjną w stosunku do pochodnych borinowych. W warunkach krystalizacji przez odparowanie rozpuszczalnika związek **2** nie jest jednak stabilny (proces estryfikacji jest odwracalny) i wobec tego w kryształach **2meoh** występują zarówno cząsteczki **1**, jak i **2**. Udział

związku **2** w strukturze wynosi ok. 75%, a cząsteczki te pokrywają się w komórce elementarnej z cząsteczkami związku **1** (obserwuje się nieporządek przy atomie tlenu z grupy OH/OMe). Jest to także jedyna struktura, w której nie występuje klasyczny dimer oparty na wiązaniach wodorowych. Obliczenia energetyczne, które wykonałam dla trzech hipotetycznych struktur, tj. struktury zawierającej jedynie formę **1**, dla analogicznej struktury złożonej ze związku **2**, oraz mieszanej (udział obu form wynosi 50%), potwierdziły, że nieco korzystniejsze są oddziaływania typu **2**⋯**2**, co ma odzwierciedlenie w najniższej energii kohezji obliczonej dla takiego kryształu.

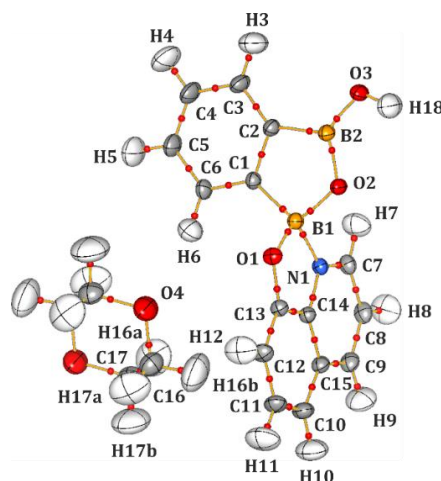
W celu ustalenia względnej stabilności badanych układów krystalicznych, wykonałam obliczenia periodyczne energii kohezji także dla wszystkich pozostałych struktur, jak również zleciłam pomiary DSC. Oczywiście, nie można wprost porównywać tych wyników, jednak dają one szersze spojrzenie na termodynamikę analizowanych układów. Policzone energie kohezji dla badanej serii kryształów są w ogólnym zarysie zgodne z oczekiwaniami. W grupie struktur izomorficznych, najkorzystniejsze rezultaty otrzymałam dla struktur **1diox** i **1acn**, natomiast najślabszy dla **1ace**, który zawierał rozpuszczalnik najgorzej dopasowany do luk. Energia kohezji dla **1dcm** była zaś porównywalna do tej otrzymanej dla **1thf**. Co ciekawe, energia kohezji policzona dla struktur szkieletowych, tj. po usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika, jest we wszystkich przypadkach bardzo zbliżona, włączając w to **2meoh** oraz pochodne fluorowane. Jedynym wyjątkiem od tej reguły jest **1dcm**, w którym udział DCMu w stabilizacji sieci okazał się najbardziej znaczący (najsilniejsze oddziaływania kompleks-rozpuszczalnik). Co ważne, wszystkie układy można uznać za stosunkowo stabilne termicznie o temperaturze topnienia ok. 200°C. Potwierdzeniem opisanych obserwacji były niezwykle ciekawe wyniki wyłaniające się z podjętych prób krystalizacji związku **1** z mieszanin różnych rozpuszczalników w stosunkach odpowiadających ich względnym prężnościom par. Faktycznie zawsze krystalizowała wyłącznie forma bardziej stabilna energetycznie.

Na zakończenie tej serii badań, w celu lepszego zrozumienia własności spektroskopowych badanego związku **1**, wykonałam pomiary luminescencji, zarówno dla jego roztworów, jak i tworzonych form krystalicznych. Ogólny wniosek dotyczący emisji pokrywa się z tym z poprzedniej pracy [H2], gdyż, jak się okazuje, rozpuszczalnik ma tu bardzo niewielki wpływ na własności emisyjne. W konsekwencji w roztworze przesunięcie maksimum emisji nie jest obserwowane i w każdym przypadku znajduje się ono w okolicy 525 nm. W ciele stałym różnice stają nieco większe i dochodzą do 30 nm (Rysunek 9), ale położenie i kształt widma emisji są niemal niezależne od temperatury (badany zakres temperatur: 90–300 K). Czasy zaniku emisji oscylują natomiast wokół 15 ns, poza krótszym czasem wyznaczonym dla struktur **1ace** i **1thf**. Różnice te zacierają się jednak w niższej temperaturze.



Rysunek 9. Widma emisji zmierzone dla kryształów wszystkich solwatomorfów związku **1** (wliczając w to strukturę **2meoh**) w temperaturze pokojowej. [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6836.]

[H4] *J. Phys. Chem. A*, **2018**, *122*, 4508. Na podstawie wyników opisanych w pracy [H3], uznałam, że stabilne oraz wysokiej jakości kryształy modelowego układu **1** z wbudowanym 1,4-dioksanem nadawałyby się na wysokorozdzielczy pomiar rentgenowski. To z kolei pozwoliłoby na wyznaczenie modelu rozkładu gęstości elektronowej w kryształach związku **1** w stanie podstawowym, co powinno dać się do pewnego stopnia powiązać z obserwowanymi właściwościami spektroskopowymi. W konsekwencji, wspólnie z K. Durką, wykonaliśmy taki eksperyment ($(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$) w temperaturze 90 K dla wyhodowanego przez niego kryształu. Zebrane dane pomiarowe następnie opracowałam, przy czym rozkład gęstości ładunku wymodelowałam, stosując formalizm Hansena-Coppensa [38], natomiast analizę tegoż rozkładu wykonałam metodą QTAIM⁵ (ang. quantum theory of atoms in molecules) [51]. Uzyskany graf molekularny wraz z oszacowanymi drganiami termicznymi atomów przedstawione są na Rysunku 10. W kontekście własności atomowych najciekawsze w analizowanej cząsteczce są atomy boru, czterokoordynacyjny B1 i trójkoordynacyjny B2. Okazuje się, że oba atomy mają bardzo zbliżony ładunek (+2,50 e dla B1, +2,44 e dla B2), uwzględniając wcześniej oszacowane błędy metody [P26]. Taki wynik jest o tyle zastanawiający, że atomy boru o różnej koordynacji wykazują istotnie różne własności zarówno chemiczne, jak i spektroskopowe [4,56-57]. Z drugiej strony czterokoordynacyjny atom B1 jest nieco bardziej dodatni, co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami poczynionymi na podstawie danych eksperymentalnych [56]. Oba atomy natomiast zdecydowanie się różnią pod względem objętości atomowych. Widać, że trójkoordynacyjny atom B2 ma o ponad 50% większą objętość niż B1. Należy również dodać, że zgodnie z oczekiwaniami kwasowe atomy boru obdarzone są najbardziej dodatnim ładunkiem w cząsteczce kompleksu, zaś sąsiadujące z nimi atomy węgla charakteryzują się najniższymi wartościami ładunku w porównaniu do pozostałych atomów tego pierwiastka. Wszystkie atomy tlenu i atom azotu w cząsteczce tworzą wiązania z atomami boru i stanowią jednocześnie najbardziej ujemne centra kompleksu. Otrzymane eksperymentalnie wartości porównałam także z wynikami obliczeń periodycznych (programy *CRYSTAL* i *TOPOND* [58-59], poziom DFT(B3LYP)/pVTZ). Otrzymałam tu dużą zgodność. Największe rozbieżności zanotowałam dla atomów boru, jednakże mogą one wynikać z niedostatków obu metod.

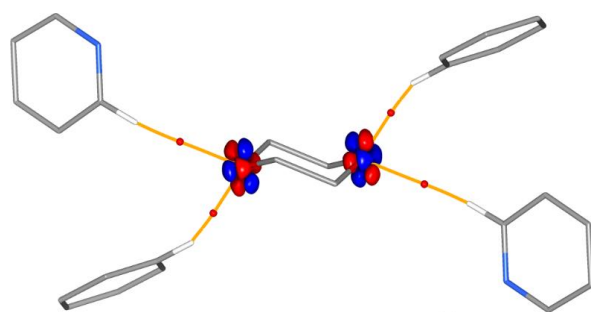


Rysunek 10. Graf molekularny pokazujący ścieżki i punkty krytyczne wiązań w kryształach związku **1diox**. Numeracja atomów i estymacja drgań termicznych, jako elipsoid (70%) jest dodatkowo zaznaczona. [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4508.]

⁵ W najprostszym ujęciu metoda QTAIM polega na analizie rozkładu gęstości elektronowej, $\rho(\mathbf{r})$, technikami znanymi z analizy matematycznej. Między niektórymi parami atomów można wyznaczyć tzw. ścieżki wiązań (ang. bond paths), które odpowiadają liniom minimalnego gradientu $\rho(\mathbf{r})$. Miejsca, gdzie $\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$, nazywamy punktami krytycznymi i, w zależności od cech hesjanu obliczonego w tych punktach, można je podzielić na punkty krytyczne wiązań, pierścieni, itp. Możliwa i pomocna jest też analiza laplasjanu rozkładu gęstości elektronowej, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Analiza gradientu $\rho(\mathbf{r})$ pozwala podzielić przestrzeń na obszary związane z danymi atomami poprzez wyznaczenie powierzchni, dla których $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$. Wewnątrz tak zdefiniowanych tzw. basenów atomowych można np. całkować gęstość elektronową, otrzymując ładunek danego atomu. Dokładna analiza tych wszystkich parametrów pozwala w prosty sposób stwierdzić, z jakimi typami wiązań mamy do czynienia w danej cząsteczce lub kryształach, jaka jest ich energetyka, a nawet wnioskować o reaktywności cząsteczek. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w dostępnej literaturze [51-55].

W ramach tej pracy przeprowadziłam również dokładną analizę natury wiązań, w szczególności połączenia B–N. Jest ono interesujące w kontekście wcześniejszych badań nad labilnością tego oddziaływania, również przeprowadzonych metodą wysokorozdzielczej krystalografii rentgenowskiej [56]. W przypadku kompleksu **1** wyznaczona wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania (BCP, ang. bond critical point) wynosi $0,8 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, natomiast jej laplasjan $+10,3 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$ (wartości te są w granicach błędu zgodne z wynikami obliczeń teoretycznych). Świadczy to o częściowo jonowym charakterze analizowanego wiązania. Co jednak ciekawe, analogiczne oddziaływanie B–N w uprzednio badanym azaestrze wykazuje laplasjan o przeciwnym znaku ($-4,36 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-5}$), co sugeruje, że takie wiązanie może mieć także dominujący charakter kowalencyjny. Niemniej jednak w większości doniesień literaturowych znak laplasjanu jest dodatni [60-62]. Takie wyniki świadczą o labilności tego oddziaływania (jak pokazano w literaturze w pewnym obszarze laplasjan dla B–N zmienia swój znak [56]), co ma znaczenie dla zrozumienia stabilności tych kompleksów w roztworze, a wiedza ta może być dalej wykorzystana na przykład do budowy dynamicznych 3-wymiarowych sieci opartych na tych oddziaływaniach [63-65].

W kolejnym kroku przyjrzałam się kontaktom międzycząsteczkowym. Wykonana analiza QTAIM potwierdza i uzupełnia wcześniejsze wnioski wysunięte na podstawie parametrów geometrycznych i obliczonych energii słabych oddziaływań. W toku analizy zauważyłam też, że wartości parametrów opisujących drgania termiczne atomów węgla i tlenu 1,4-dioksanu są większe niż te oszacowane dla atomów wchodzących w skład cząsteczek związku **1** (dla atomu O4 są one nawet najbardziej znaczące w całej strukturze). Sugeruje to, że strukturę szkieletu kryształu stanowią relatywnie silnie związane cząsteczki kompleksu, natomiast rozpuszczalnik jest słabiej utrzymywany w powstałych lukach. Ma to swoje odzwierciedlenie w obliczonych lub oszacowanych energiach oddziaływań, co widać, porównując motywy typu **1**...dioksan i kluczowe dimery kompleksu (tj. **1**...**1**). Ponadto silniejsze drgania atomów rozpuszczalnika powodują, że standardowy formalizm, w którym drgania atomowe opisane są za pomocą przybliżenia harmonicznego, przestaje być adekwatny. Na mapach resztkowej gęstości elektronowej obserwuje się wtedy charakterystyczne naprzemienne wartości dodatnie i ujemne [66-



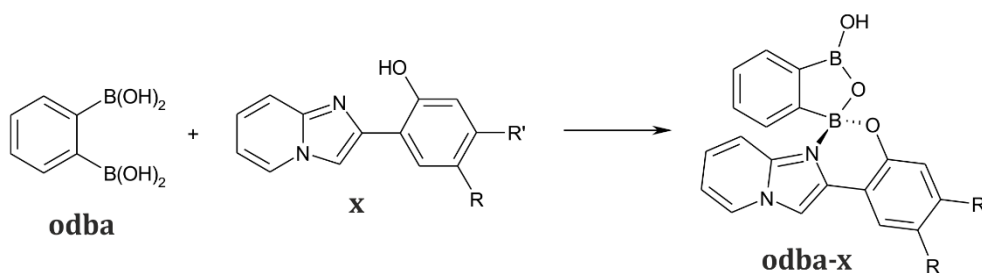
Rysunek 11. Różnica obliczonych dynamicznych rozkładów gęstości elektronowych dla modeli anharmonicznego i harmonicznego w pobliżu cząsteczki dioksanu (obie gęstości obliczono dla tej samej geometrii za pomocą odwrotnej transformaty Fouriera; izopowierzchnie: $\pm 0,25 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, kolor niebieski – dodatnie wartości, czerwony – ujemne). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4508.]

68],[P3,P18]. Aby te efekty uwzględnić, użyłam modelu drgań atomowych rozszerzonego o parametry anharmoniczne Grama-Charliera 3-ego rzędu [69-71], który jest dostępny w programie *MOPRO* [72-73]. Taki zabieg faktycznie pozwolił wyeliminować wspomniane rezydwa. Ponieważ jednak interpretacja fizyczna samych parametrów Grama-Charliera nie jest w pełni jasna, można zilustrować wymodelowane efekty anharmoniczne generując trójwymiarową mapę różnicową pomiędzy dynamicznymi rozkładami gęstości ładunku – anharmonicznym i harmonicznym (Rysunek 11). Wydaje się, że nikt do tej pory nie analizował tego typu map różnicowych, gdyż dopiero od

niedawna dostępna jest względnie prosta i szybka metoda obliczania dynamicznej gęstości elektronowej na podstawie danych dyfrakcyjnych [74]). Mapa taka jasno pokazuje sposób, w jaki

zmodyfikowany jest potencjał harmoniczny drgań atomów tlenu. Co ciekawe, są to jedyne atomy wykazujące zauważalną anharmoniczność w obrębie cząsteczki rozpuszczalnika (może to być związane z naturą oddziaływań międzycząsteczkowych, ale ten aspekt nie jest jeszcze dostatecznie zbadany).

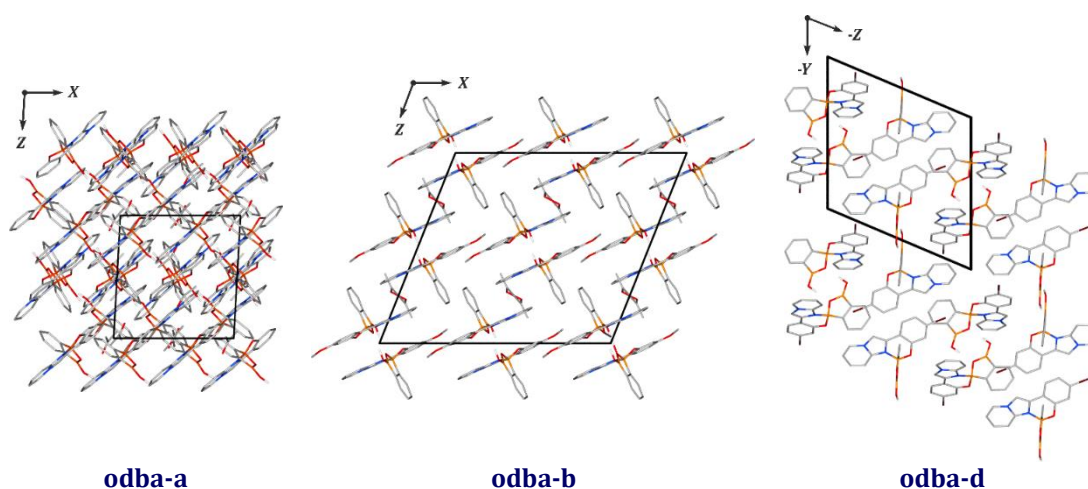
Ostatnim ważnym elementem mojej pracy była próba powiązania eksperymentalnie wyznaczonego rozkładu gęstości w stanie podstawowym z właściwościami spektroskopowymi cząsteczki kompleksu. Nie było to jednak rzeczą łatwą. Najistotniejsze udziały podczas wzbudzenia badanego układu ze stanu podstawowego do pierwszego singletowego stanu wzbudzonego ($S_0 \rightarrow S_1$) wyznaczone na podstawie obliczeń metodą DFT(CAM-B3LYP)/6-31* pochodzą od przejść HOMO \rightarrow LUMO i HOMO-1 \rightarrow LUMO. Kształt wymienionych orbitali cząsteczkowych sugeruje, że zlokalizowane są one w dużej mierze na wiązaniach, a zatem należy przyrzeć się zarówno poszczególnym atomom o największym wkładzie do orbitali (w ramach stosowanego rozwinięcia LCAO-MO – ang. linear combination of atomic orbitals–molecular orbitals), jak i parametrom odpowiednich wiązań. W przypadku orbitalu HOMO są to głównie wiązania C1–C2 i C1–B1 z części organoboronowej, oraz C10–C11, C12–C13 i C13–C14 ligandu 8-oksychinolinowego. Pierwsze z nich wykazują dość niskie wartości gęstości elektronowej w BCP, natomiast ostatnie wykazują wartości największe (warto tu zauważyć, że gęstość elektronowa w BCP jest najczęściej skorelowana z długością wiązania [75-76]). Największe wkłady atomowe do tego orbitalu pochodzą od O2, C1 i C4 z części kwasowej i O1, C10, C12, C13 i C14 z części 8-oksychinolinowej. Atomy tlenu i węgla C1 są silnie ujemne (co wiemy z analizy QTAIM), atomy C13 i C14 są dodatnie, a reszta atomów ma ładunek zbliżony do zera. Orbital HOMO-1 jest zaś w znacznym stopniu zlokalizowany na fragmencie kwasowym, w szczególności na wiązaniach C1–C2 i C4–C5 wykazujących dość niskie wartości gęstości elektronowej w BCP. Jednakże wszystkie atomy, mające największy wkład do tego orbitalu (O2, C1, C2, C4 i C5), są naładowane ujemnie. Z drugiej strony orbital LUMO zlokalizowany jest na wiązaniach C7–C8, C11–C12, C13–C14, C14–C15, z których większość posiada względnie niskie wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym. W tym przypadku wszystkie atomy o największym wkładzie do orbitalu mają ładunek dodatni, poza atomem N1. Wnioski, jakie płyną z tych obserwacji, to fakt, że przejście HOMO-1 \rightarrow LUMO ma charakter przeniesienia ładunku z części organoboronowej na część 8-oksychinolinową, natomiast HOMO \rightarrow LUMO ma charakter mieszany z przewagą udziału typu $\pi \rightarrow \pi^*$ na ligandzie. Oczywiście, drugie z przejść, jako to mające znacząco większy udział we wzbudzeniu elektronowym, decyduje o charakterze stanu wzbudzonego. Fakt, że udało się nam powiązać w pewnym stopniu rozkład gęstości wyznaczony eksperymentalnie z pewnymi cechami wzbudzeń elektronowych, uważam za dość istotny. Ponadto praca ta upewniła mnie w tym, że dalsze modyfikacje tej klasy związków należy przeprowadzać w obrębie ligandu (N,O)-



Schemat 4. Schematyczna reprezentacja reakcji **odba** z pochodnymi imidazo[1,2-*a*]pirdyny (**x** = **a**: R = H, R' = H; **b**: R = H, R' = OMe; **c**: R = Br, R' = H; **d**: R = H, R' = Br). [Reprodukcja za zgodą Międzynarodowej Unii Krystalograficznej.]

donorowego, jako że to właśnie ten fragment powinien być w największej mierze odpowiedzialny za właściwości spektroskopowe kompleksu.

[H5] *Acta Cryst. Sect. B*, 2018, 74, 725. W ostatnim artykule części cyklu poświęconej związkom boru postanowiłam sprawdzić potencjał kwasu **odba** w tworzeniu kompleksów z innym rodzajem układów (*N,O*)-donorowych i zbadać właściwości spektroskopowe powstałych w ten sposób układów. Do tego celu wybrałam grupę luminescencyjnych 2-(2'-hydroksyfenylo)imidazo[1,2-*a*]pirydyn zsyntezowanych w ramach doktoratu przez A. J. Stasyuka [77]. Zarówno on, jak i jego promotorzy, D. T. Gryko i M. K. Cyrański, zgodzili się użyczyć mi serii kilku takich związków na potrzeby zaproponowanych badań. Jak się okazało, wszystkie cztery pochodne (Schemat 4) udało się przeprowadzić w fotoaktywne kompleksy z kwasem **odba**, a dodatkowo trzy z nich z sukcesem wykrystalizować i wyznaczyć ich struktury. W toku prowadzonych badań opracowaliśmy także struktury krystaliczne dla pochodnych **b** i **c**, jako że nie były one dotąd opublikowane. Struktury te są dokładnie opisane w artykule, włączając w to analizę motywów strukturalnych oraz charakterystykę energetyczną oddziaływań międzycząsteczkowych. Pochodna **c** tworzy strukturę izomorficzną z wcześniej opisaną w literaturze strukturą pochodnej o podstawniku metylowym w położeniu R, która jest również bardzo podobna do struktury kryształu pochodnej fluorowej (R = F). Dzieje się tak ze względu na duże podobieństwo steryczne podstawników metylowego i bromowego. W przypadku pochodnej zawierającej mniejszy i silnie elektroujemny atom fluoru, cząsteczki ustawiają się nieco inaczej względem siebie, co umożliwia im oddziaływania typu F...F. Związek **b**, posiadający grupę metoksyłową w położeniu R', krystalizuje zaś w grupie przestrzennej o wyższej symetrii (*Pbca* vs. *P2₁/c*). Dzięki obecności dodatkowego atomu tlenu w cząsteczce związku, w kryształach występuje więcej oddziaływań wodorowych. Niemniej jednak we wszystkich strukturach obserwujemy istotne oddziaływania w stosach, a energie kohezji kryształów związków **b** i **c** różnią się jedynie o ok. 1 kJ·mol⁻¹ na korzyść **b**. Warto też zaznaczyć, że we wszystkich czterech wymienionych strukturach pochodnych 2-(2'-hydroksyfenylo)imidazo[1,2-*a*]pirydyn związki te tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między grupą hydroksylową a atomem azotu z fragmentu imidazolowego. Możliwość tworzenia się tego wiązania w roztworze, bądź jego blokowanie przez rozpuszczalnik, są kluczowe dla właściwości luminescencyjnych wykazywanych przez badane układy. Związki te stanowią bowiem układy, w przypadku których obserwuje się zjawisko ESIPT (ang. excited-state intramolecular proton transfer). Oznacza to, że proces przeniesienia protonu w cząsteczce, którym można sterować np. za pomocą odpowiednio

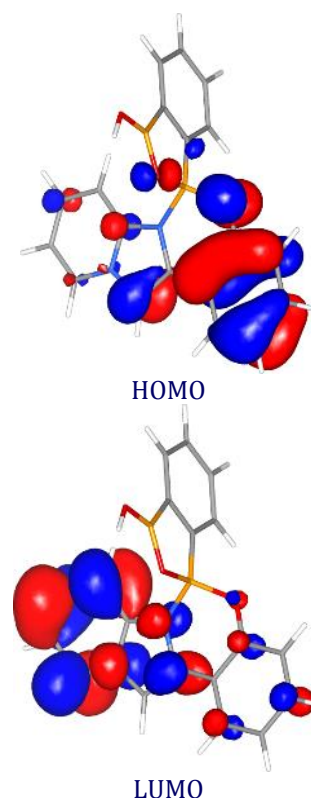


Rysunek 12. Upakowanie cząsteczek w kompleksach **odba** z 2-(2'-hydroksyfenylo)imidazo[1,2-*a*]pirydynami. [Reprodukcja za zgodą Międzynarodowej Unii Krystalograficznej.]

dobranego i zlokalizowanego podstawnika w pierścieniu fenylowym, może znacząco zwiększać przesunięcie stokesowskie widma emisji, co wpływa m.in. na barwę obserwowanej luminescencji.

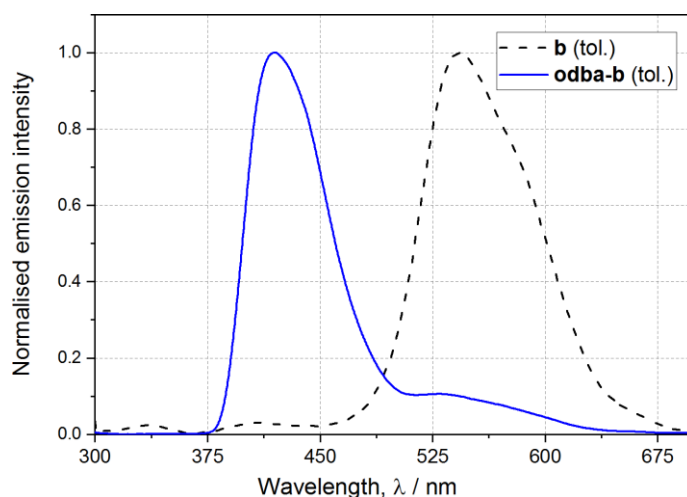
Wracając do meritum pracy, czyli kompleksów 2-(2'-hydroksyfenylo)imidazo[1,2-*a*]pirydyn z **odba**, pierwszą reakcję przeprowadziłam samodzielnie dla pochodnej bazowej **a**, otrzymując modelowy związek **odba-a**. W tym przypadku udało mi się również wyhodować kryształ związku nadający się do pomiarów rentgenowskich i wyznaczyć jego strukturę. Pozostałe pomiary rentgenowskie oraz wszystkie eksperymenty spektroskopowe wykonała pod moim kierunkiem S. E. Kutniewska (z d. Kutyla), moja dawna magistrantka, a obecnie doktorantka. Zmierzone struktury zostały udokładnione metodą TAAM. Okazało się, że, w przeciwieństwie do kompleksów chinolinowych, związki **odba-a**, **odba-b** i **odba-d** krystalizują dużo trudniej (do tego stopnia, że w przypadku formy **odba-c** nie udało nam się otrzymać odpowiedniej jakości kryształów), a proces ten prowadzi do różnych struktur krystalicznych. Każdy kompleks krystalizuje bowiem w innej grupie przestrzennej, a struktury różnią się także zawartością ASU. Upakowanie cząsteczek w trzech badanych kryształach pokazane jest na Rysunku 12. **Odba-a** krystalizuje w grupie $P2_1$ z czterema cząsteczkami kompleksu i czterema acetonu w ASU. **Odba-b** również tworzy solwat z układu jednoskośnego, ale o wyższej symetrii ($C2/c$), a ASU zawiera tu jedną cząsteczkę kompleksu i pół cząsteczki acetonu występującej w nieporządku. Struktura **odba-d** natomiast, jako jedyna, nie zawiera rozpuszczalnika w strukturze. ASU składa się w tym przypadku z dwóch molekuł związku, a kryształ należy do grupy przestrzennej $P\bar{1}$. We wszystkich trzech strukturach występuje jednak ten sam wiodący motyw strukturalny, tj. dimer cząsteczek kompleksu połączonych przez wiązania wodorowe między ugrupowaniami B(O)OH, analogiczny, jak to miało miejsce w kryształach pochodnych **odba-HQ** (związku **1**) [H2]. W omawianych układach jest on nawet nieco korzystniejszy energetycznie. We wszystkich trzech strukturach możemy znaleźć także istotne oddziaływania w stosach czy typu C-H... π . Mimo różnic kryształy **odba-a** i **odba-b** pod względem budowy wewnętrznej przypominają strukturę **1ace**. Biorąc pod uwagę obliczone przeze mnie energie kohezji, struktura **odba-a** i jej sztuczna struktura pozbawiona rozpuszczalnika są najbardziej podobne do poprzednio opisanych kompleksów **odba** z **8-HQ**. Ponadto, w tym przypadku, wkład rozpuszczalnika do energii kohezji jest najistotniejszy, co jest w zgodzie z jego największą zawartością w strukturze **odba-a**. W kryształe **odba-b** udział energetyczny rozpuszczalnika jest dużo mniejszy ze względu na występujący tu nieporządek. Układ ten charakteryzuje się natomiast korzystniejszą energią kohezji policzoną dla szkieletu struktury złożonego z cząsteczek kompleksu (po usunięciu acetonu) w porównaniu do **odba-a**. Najwydajniejsze jest zaś wzajemne ułożenie cząsteczek **odba-d** w kryształach, które pozwala na wysycenie oddziaływań międzycząsteczkowych bez udziału rozpuszczalnika.

Ostatnim etapem mojego projektu było zbadanie i opisanie właściwości spektroskopowych nowo otrzymanych kompleksów w roztworze oraz za pomocą metod



Rysunek 13. Orbitale HOMO i LUMO dla związku **odba-a** obliczone na poziomie DFT(B3LYP)/6-311++G** (izopowierzchnie: $\pm 0,035$ a.u.). [Reprodukcja za zgodą Międzynarodowej Unii Krystalograficznej.]

obliczeniowych. Aby zgłębić naturę wzbudzeń elektronowych, wykonałam obliczenia TDDFT. Te ostatnie wskazują, że orbitale HOMO i LUMO mają znów największy wkład do niskoenergetycznych przejść elektronowych, ale tym razem zlokalizowane są prawie wyłącznie na ligandzie (*N,O*)-donorowym (Rysunek 13). W rezultacie istotnie zredukowany jest tu element przejścia elektronowego związany z przeniesieniem ładunku między różnymi fragmentami cząsteczki, w stosunku do tego, co obserwowaliśmy dla



Rysunek 14. Przykładowe widmo emisji dla związku **odba-b** zmierzone w toluenie (linią przerywaną pokazano widmo związku **b** przed reakcją z **odba**). [Reprodukcja za zgodą Międzynarodowej Unii Krystalograficznej.]

układów typu **odba-HQ**. Właściwości spektroskopowe kompleksów są zatem bardzo zbliżone do tych wykazywanych przez czyste 2-(2'-hydroksyfenylo)imidazo[1,2-*a*]pirydyny, w których zablokowalibyśmy proces ESIPT, co pokazują widma emisji zebrane w acetonie i toluenie. Kompleksowanie związków **a-d** skutkuje w każdym wypadku redukcją przesunięcia stokesowskiego. Ponieważ reakcja tworzenia się kompleksów jest procesem równowagowym, zmierzone widma emisji zawierają też sygnał pochodzący od nieprzereagowanych związków luminescencyjnych **a-d**. Zaobserwowane położenia pasm potwierdzają wyniki opublikowane przez Stasyuka i in. [77]. Rzeczywiście, w rozpuszczalnikach aprotycznych i niepolarnych, jak użyty toluen, pasmo ESIPT jest wyraźne (Rysunek 14). Jednakże w rozpuszczalniku polarnym i aprotycznym (aceton) ESIPT nie występuje. Co interesujące, po dodaniu **odba** do roztworu ligandu w acetonie pasmo ESIPT uwidocznilo się. Podstawniki w pierścieniu aromatycznym związków **a-d** oraz ich lokalizacja wpływają niewątpliwie na proces krystalizacji, upakowanie cząsteczek w kryształach, jak również na właściwości spektroskopowe, głównie poprzez różnice w kontaktach kompleks-rozpuszczalnik. Niemniej jednak potrzebne byłyby dalsze badania w celu dokładnego wyjaśnienia istniejących zależności.

4.3.3. Kompleksy metali przejściowych – struktura, spektroskopia, fotoelektrochemia i rozdzielcza w czasie fotokrystalografia Lauego

W trakcie prowadzenia badań nad fotoaktywnymi kompleksami boronowymi przygotowałam projekt naukowy i złożyłam wniosek o finansowanie wyjazdu w ramach programu „Mobilność Plus”. Na miejsce stażu podoktorskiego wybrałam University at Buffalo w Stanach Zjednoczonych, w którym od wielu lat swoje badania prowadził Philip Coppens, pionier krystalografii chemicznej i wybitny specjalista w dziedzinie modelowania rozkładu gęstości elektronowej w kryształach na podstawie danych rentgenowskich i nowoczesnej fotokrystalografii. Właśnie ten ostatni aspekt bardzo mnie zainteresował, a przede wszystkim związane z nim możliwości śledzenia zmian strukturalnych towarzyszących procesom wzbudzenia cząsteczek światłem laserowym.

Fotokrystalografia zdefiniowana jest jako zbiór technik krystalograficznych służących do badania procesów zachodzących w kryształach pod wpływem światła [78]. Metody te są unikatowe, gdyż praktycznie jako jedyne pozwalają wyznaczyć bezpośrednio trójwymiarową

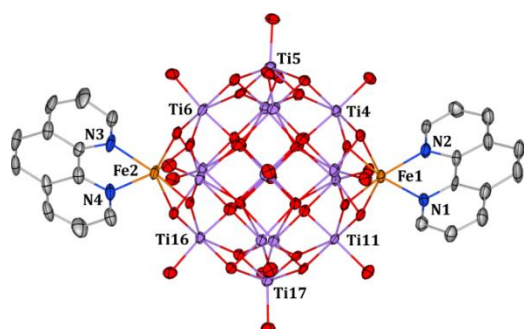
strukturę nie tylko stanu podstawowego cząsteczek, ale również wszelakiego typu stanów metastabilnych. Szeroki wachlarz metod fotokrystalograficznych obejmuje badania reakcji chemicznych w kryształach (np. dimeryzacje [79], izomeryzacje *cis-trans* [80] lub reakcje rodnikowe [81]), badania długo żyjących stanów wzbudzonych w kompleksach metali przejściowych (np. Fe, Ni lub Ru) z ligandami typu NO, NO₂ lub SO₂, wykazującymi (wzbudzaną światłem) izomerię konfiguracyjną [82-86], czy nawet ostatnio badania niestabilnych form przejściowych tworzących się w trakcie cykli katalitycznych (np. eliminacja cząsteczki chloru w dwurdzeniowych kompleksach rodu [87]). Badanie zmian strukturalnych pod wpływem impulsów światła wkroczyło na nową drogę rozwoju wraz z postępem w dziedzinie rozdzielczych w czasie (ang. time-resolved) metod synchrotronowych [83,88-89].⁶ Obecnie możliwe jest badanie w ten sposób procesów zachodzących nawet w ułamkach nanosekund (ok. 100 ps). Oczywiście takie pomiary są nadal bardzo wymagające, zarówno eksperymentalnie, ale też w kontekście obróbki danych, których specyfika zależy również od natury badanych układów. W grupie P. Coppensa zajmowano się rozwojem i zastosowaniem czasowo-rozdzielczej metody Lauego⁷ do badania krótko żyjących stanów wzbudzonych w kryształach małych cząsteczek [102-105]. Eksperymenty tego typu dają najlepsze rezultaty dla układów zawierających cięższe atomy (większa gęstość elektronowa przekłada się na silniejszy sygnał dyfrakcyjny) oraz ulegających istotnym odkształceniom strukturalnym pod wpływem impulsu świetlnego. Z tego względu wyżej opisane kompleksy boronowe, niestety, nie stanowiły tu najłatwiejszego obiektu badań (niewielkie zmiany strukturalne – co wymodelowałam za pomocą obliczeń teoretycznych – i obecność jedynie stosunkowo lekkich atomów). W konsekwencji, aby dobrze poznać metodę, a jednocześnie otrzymać interesujące i przydatne wyniki, swoją uwagę zwróciłam ku fotoaktywnym kompleksom metali przejściowych. Takie związki wykazują bowiem często ciekawe właściwości spektroskopowe, które mogą w efektywny sposób prowadzić do zamiany energii światła padającego w różne formy pracy w układach molekularnych, co naturalnie wiąże się z ich szerokim potencjałem aplikacyjnym [1-2,106]. Szczególne miejsce zajmują tutaj wielocentrowe kompleksy metali grupy XI (Cu, Ag lub Au), których właściwościami da się sterować np. poprzez dobór odpowiednich ligandów organicznych lub liczbę i rodzaj centrów metalicznych [107]. Warto tu ponadto zaznaczyć, że kompleksy miedzi mogą stanowić stosunkowo tanią alternatywę dla obecnie stosowanych drogich układów zawierających Rh, Ru,

⁶ Synchrotronowe badania rozdzielcze w czasie przypominają pomiary w spektroskopii optycznej typu pompa-sonda (ang. pump-probe). W tym konkretnym przypadku pompą jest impuls lasera a sondą jest impuls rentgenowski (eksperymenty typu „laser-pump / X-ray probe”). Na synchrotronie da się wyprodukować impulsy rentgenowskie o długości ok. 20–150 ps, w zależności od tego, w jaki sposób operowany jest dany synchrotron, jaka jest jego maksymalna energia i inne parametry. Na synchrotronach w USA i Francji, gdzie możliwe są takie eksperymenty, najkrótsze impulsy wynoszą ok. 80–100 ps. Są one w szczególności izolowane z wiązki rentgenowskiej za pomocą szeregu przesłon i elektronicznie synchronizowane ze źródłem laserowym [90-91].

⁷ W metodzie Lauego używa się promieniowania polichromatycznego. Zastosowanie takiego promieniowania pozwala na efektywniejsze wykorzystanie fotonów w impulsie rentgenowskim [88-89], co jednak prowadzi też do pewnych niedogodności przy rejestrowaniu i obróbce danych. W grupie P. Coppensa opracowano szereg metod, które były w tym pomocne i są one opisane dokładnie w dostępnej literaturze [92-100],[P6]. W szczególności warto tutaj wspomnieć o metodzie RATIO [101], która polega na tym, że oblicza się stosunki zmierzonych intensywności dla wszystkich refleksów zarejestrowanych w obecności lasera („ON”) i bez niego („OFF”) ($R = I^{ON}/I^{OFF} = |F^{ON}|^2/|F^{OFF}|^2$). Pozwala to na eliminację zależności od długości fali. Stosunki te potem wykorzystuje się do estymacji czynników struktury dla struktury wzbudzonej (tj. struktury kryształu, w której znajdują się zarówno cząsteczki w stanie podstawowym jak i wzbudzone) na podstawie danych monochromatycznych dla struktury w stanie podstawowym (tj. złożonej jedynie z cząsteczek w stanie podstawowym) ($|F_{est}^{ON}| = \sqrt{R} \cdot |F_{obs}^{mono,OFF}|$).

Pt czy Ir. Eksperymentalne badania właściwości spektroskopowych i zmian strukturalnych w takich kompleksach metali pozwolą natomiast znaleźć odpowiedzi na pytania dotyczące dynamiki molekuł w kryształach pod wpływem wzbudzenia światłem oraz roli ligandów i centrów metalicznych (z uwzględnieniem oddziaływań metal...metal) w aspekcie własności makroskopowych materiałów. W dalszej perspektywie badania te mogą przyczynić się do wysoce świadomego projektowania materiałów funkcjonalnych, a nawet do proponowania ich nowych i obecnie niespodziewanych zastosowań w optoelektronice i innych dziedzinach.

[H6] Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 15792. Do grupy P. Coppensa dołączyłam w latach 2013–2014. Profesor wraz ze swoimi współpracownikami od pewnego czasu bardzo intensywnie badał klastry oksotytanowe [108-114], które stanowią modelowe układy w kontekście analizy procesów przeniesienia ładunku w ogniach słonecznych. Imitują one bowiem z dużym przybliżeniem powierzchnię tlenku tytanu (TiO_2) stosowanego w takich urządzeniach, w której obrębie następuje przeniesienie elektronu, a jednocześnie charakteryzują się dobrze zdefiniowaną strukturą (zazwyczaj stosunkowo łatwo je wykryć i rentgenograficznie określić ich strukturę). Można je też modyfikować, domieszkując różnymi metalami przejściowymi i sterować ich właściwościami spektroskopowymi. Naturalnym było więc, że po przyjeździe do Buffalo w pierwszej kolejności zajęłam się właśnie klastrami tytanu, dla których mieliśmy przeprowadzić później badania fotokrytalograficzne.

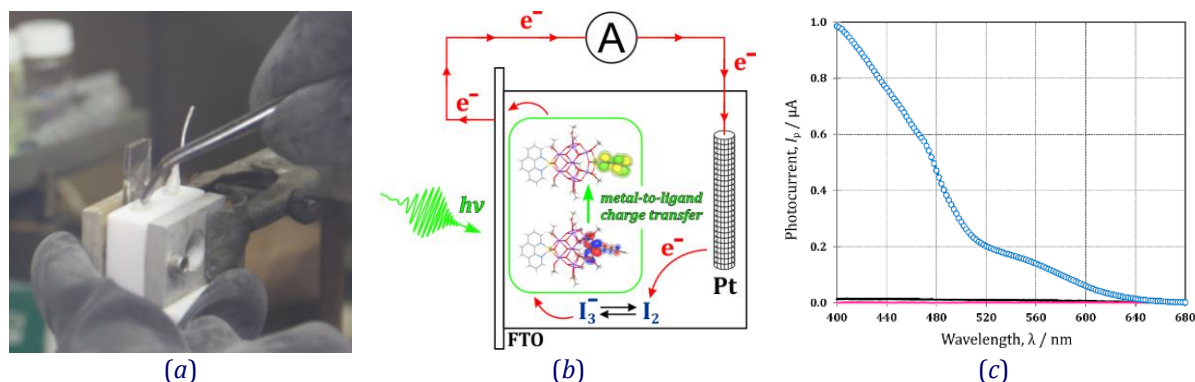


Rysunek 15. Struktura molekularna związku $\text{Ti}_{17}\text{O}_{28}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}\text{Fe}_2(\text{phen})_2$ w kryształach (ligandy alkoksylowe pominięto; elipsoidy drgań termicznych na poziomie 50%).

W tym celu jednak przeprowadzony eksperyment nie był wystarczająco dobrze udokumentowany. Dodatkowo skład badanej warstwy był wątpliwy, ponieważ próbki wrażliwe na wilgoć przygotowywano w atmosferze powietrza, a jako elektrolitu używano wodnego roztworu siarczanu(VI) sodu (zmierzone widmo Ramana różniło się też znacząco od tego otrzymanego dla czystego związku). Autorzy nie zbadali również zależności między natężeniem fotoprądu a długością fali światła padającego na warstwę próbki.

W celu dokładnego zbadania procesu przeniesienia elektronu pod wpływem światła z udziałem tego typu klastrow, otrzymaliśmy kilka analogów powyższych układów, z których najciekawszy okazał się kompleks żelaza(II) – $\text{Ti}_{17}\text{O}_{28}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}\text{Fe}_2(\text{phen})_2$. Udało mi się wyznaczyć strukturę krystaliczną tego związku, pokazaną na Rysunku 15 (pominięłam ligandy alkoksylowe związane z rdzeniem cząsteczki). Analizując geometrię cząsteczki, można zauważyć, że jest to modyfikacja znanego wcześniej układu zawierającego 17 atomów tytanu ($\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$) [108,116], a ponadto można stwierdzić, że żelazo występuje tu w formie wysokospinowej.

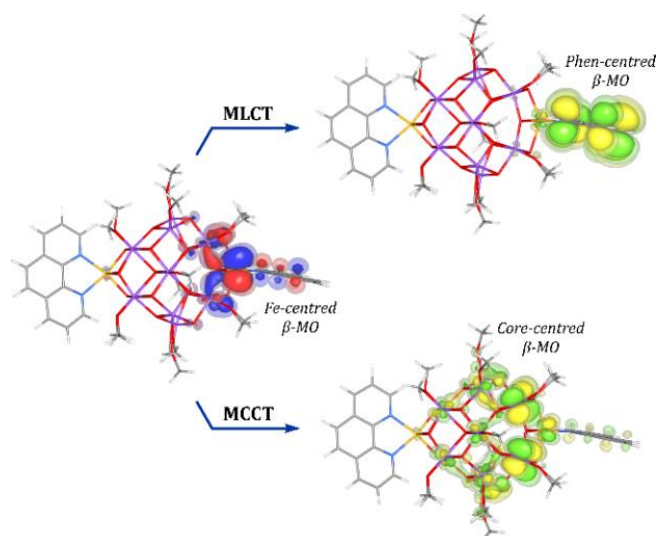
Analiza dostępnej literatury zaowocowała znalezieniem ciekawej pracy poświęconej m.in. badaniom fotoelektrochemicznym dwóch układów zawierających metale przejściowe – kobalt i kadm na +II stopniu utlenienia – wbudowane w rdzeń klastra oksotytanowego o wzorze ogólnym $\text{Ti}_{17}\text{O}_{28}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}\text{M}_2(\text{phen})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cd}$; phen = 1,10-fenantrolina; ^iPr = izopropyl) [115]. Autorzy artykułu naświetlali cienkie warstwy tych kompleksów za pomocą lampy ksenonowej i dla próbki zawierającej kobalt udało im się zaobserwować prąd, który określili jako katodowy. Niemniej



Rysunek 16. (a) Przygotowanie komory do eksperymentów fotoelektrochemicznych w warunkach beztlenowych. (b) Schemat działania ogniwa fotoelektrochemicznego. (c) Obserwowany fotoprąd dla cienkiej warstwy (ok. 10 μm) $\text{Ti}_{17}\text{O}_{28}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}\text{Fe}_2(\text{phen})_2$ nałożonego na powierzchnię płytki kwarcowej pokrytą warstwą FTO (czarne i różowe linie oznaczają pomiary referencyjne – odpowiednio dla płytki kwarcowej pokrytej FTO i warstwą związku $\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$ i samej płytki kwarcowej pokrytej FTO).

W ramach tych badań podjęłam się również zaprojektowania ogniwa fotowoltaicznego bazującego na otrzymanym klastrze, z wykorzystaniem którego mogłabym spróbować wygenerować i zmierzyć ewentualny fotoprąd. W tym celu do dostępnej komory teflonowej wprowadziłam kolejno roztwór jodu i jodku potasu (para redoks) w acetonitrylu, następnie elektrodę platynową, a wszystko to umieściłam między dwiema płytkami kwarcowymi, z których jedna została pokryta od środka powłoką tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO, ang. fluorine-doped tin oxide) z naniesioną poprzez odparowanie rozpuszczalnika cienką warstwą drobnokrystalicznej próbki. Zarówno potrzebne roztwory, jak i całe ogniwo, przygotowywałam każdorazowo w komorze rękawicowej (Rysunek 16a). Tak skonstruowane ogniwo umieszczaliśmy następnie w zestawie do pomiaru fotoprądu generowanego podczas naświetlania elektrody pokrytej warstwą próbki za pomocą lampy ksenonowej. Schemat eksperymentu ilustruje Rysunek 16b. Przykładowy zmierzony fotoprąd jest zaś przedstawiony na Rysunku 16c. Jak widać, w obszarze ok. 400–640 nm obserwujemy prąd anodowy. Zarejestrowany fotoprąd jest oczywiście znacząco mniejszy niż ten osiągnąć w wielu opisanych w literaturze ogniwach słonecznych optymalizowanych pod kątem wydajności [117]. Niemniej jednak otrzymane wyniki są w pełni powtarzalne, a wielkość fotoprądu koreluje z grubością warstwy próbki (większa grubość utrudnia przepływ ładunku). Niewielką wydajność procesu przypisujemy m.in. temu, że cząsteczki związku posiadają na powierzchni grupy alkoksylowe, które ograniczają kontakt samego rdzenia oksotanowego z warstwą FTO i utrudniają przepływ ładunku. Co jednak ważne, brak metalu domieszkującego w cząsteczce, jak np. w przebadanym przeze mnie w ten sam sposób klastrze $\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$, uniemożliwia działanie ogniwa w zakresie światła widzialnego, a w konsekwencji nie obserwuje się tu fotoprądu.

W celu zracjonalizowania wyników pomiarów fotoelektrochemicznych i połączenia ich z wyznaczoną wcześniej strukturą związku, wykonałam obliczenia teoretyczne. Analiza gęstości stanów (ang. density of states) wyznaczonej na poziomie DFT(PBE0)/LANL2DZ wskazuje, że dwa obsadzone orbitale β żelaza znajdują się wewnątrz „przerwy energetycznej”, czego nie obserwuje się dla układu $\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$ niezawierającego domieszki. Taka dystrybucja orbitali molekularnych sugeruje zmniejszenie się energii potrzebnej do efektywnego wzbudzenia elektronu, a więc przesunięcie się progu absorpcji dla badanego związku ku czerwieni w stosunku do klastra niezmodyfikowanego. Obliczenia TDDFT wykonane dla izolowanej cząsteczki kompleksu potwierdzają te przypuszczenia. Co więcej, teoretyczne widmo UV-Vis absorpcji dość



Rysunek 17. Wizualizacja przejść elektronowych typu MLCT (górny panel) i MCCT (dolny panel) za pomocą orbitali molekularnych (pełne izopowierzchnie: $\pm 0,02$ a.u., półprzezroczyste izopowierzchnie: $\pm 0,01$ a.u.).

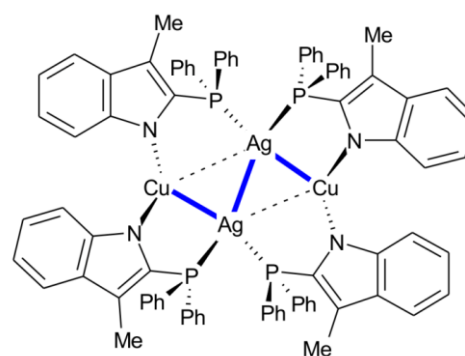
przejście MLCT jest kluczowe dla działania analizowanego ogniwa fotowoltaicznego (obserwujemy prąd anodowy, czyli przeniesienie elektronu z klastra do FTO).

Należy tutaj podkreślić, że przedstawiona praca jest jedną z pierwszych, o ile nie pierwszą, w której połączono analizę krystalograficzną z badaniami fotoelektrochemicznymi dla w pełni zdefiniowanych strukturalnie fotoaktywnych klastrów tytanu. Mimo że, niestety, nie udało nam się zaobserwować fotokrystalograficznie zmian strukturalnych indukowanych światłem w kryształach tego związku, uzyskane wyniki okazały się ciekawe i przydatne. Moje doświadczenie dotyczące eksperymentów fotoelektrochemicznych oraz obliczeń przejść elektronowych wykorzystałam w kilku kolejnych projektach [P10,P13,P17]. Warto przy tej okazji nadmienić, że w przypadku ważnej pracy z zakresu tej tematyki [P17] rezultaty przeprowadzonych przeze mnie doświadczeń (kierunek przepływu prądu w ogniwie) potwierdziły przypuszczenia co do natury procesu przeniesienia ładunku wysnute na podstawie wysublimowanych analiz teoretycznych.

[H7] Inorg. Chem., 2014, 53, 10594.

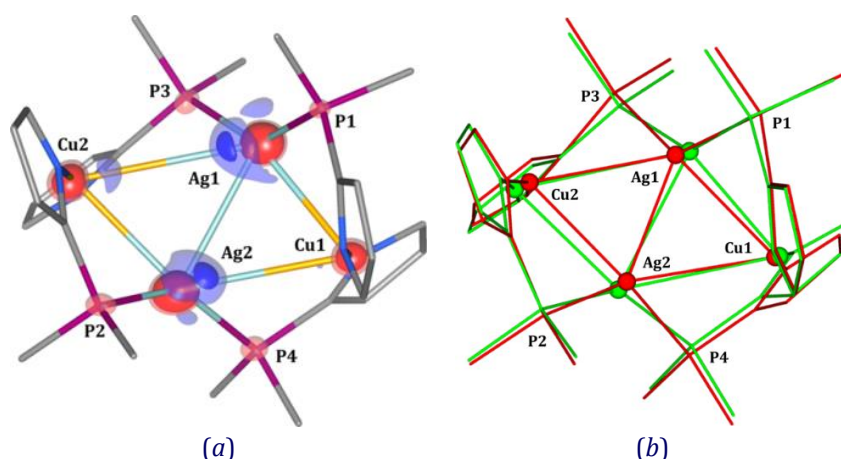
Ze względu na trudności związane z zaobserwowaniem zmian strukturalnych towarzyszących przeniesieniu ładunku w klastrach oksotytanowych, zaczęłam studiować literaturę w poszukiwaniu innych ciekawych i ważnych kompleksów fotoaktywnych. Inspirując się wcześniejszymi pracami P. Coppensa, dotyczącymi oddziaływań metal...metal [105,118-120], uznałam, że na początek powinniśmy znaleźć układ zawierający w cząsteczce co najmniej dwa atomy metalu przejściowego z III lub wyższego okresu i który, wzbudzany światłem UV, będzie wykazywał jak największe przesunięcie

dobrze zgadza się z eksperymentalnym i z zakresem spektralnym występowania zmierzonego fotoprądu. Możemy wyróżnić tutaj dwa rodzaje wzbudzeń niskoenergetycznych angażujących elektrony d z orbitali β żelaza (Rysunek 17). Przeniesienie ładunku następuje na orbitale liganda fenantrolinowego (przejście typu MLCT, ang. metal-to-ligand charge transfer) bądź do rdzenia oksotytanowego (przejście typu MCCT, ang. metal-to-core charge transfer). Eksponowane położenie fragmentu fenantrolinowego na zewnątrz molekuly względem rdzenia pokrytego ligandami alkoksylowymi sugeruje, że właśnie



Schemat 5. Schematyczna reprezentacja badanego związku $Ag_2Cu_2L_4$ ($L = 2$ -difenylofosfino-3-metyloindol; wiązanie Ag-Ag i dwa krótsze oddziaływania Ag-Cu zaznaczono pogrubionymi liniami). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10594.]

stokesowskie emisji. Prześledzenie dostępnej literatury, którego dokonał doktorant J. D. Sokolow, naprowadziło nas na obiecujący kompleks, w którym po dwa atomy srebra(I) i miedzi(I), $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$ ($\text{L} = 2$ -difenylfosfino-3-metyloindol) (Schemat 5) stanowiły rdzeń cząsteczki otoczony dalej ligandami [121]. Syntezę i krystalizację tego układu przeprowadzili J. D. Sokolow i Y. Chen, a następnie razem z E. Trzop wyznaczyłyśmy strukturę krystaliczną badanego związku. Dzięki modyfikacji procedury syntezy i zastąpieniu chloroformu chlorkiem metylenu udało się nam otrzymać strukturę krystaliczną, która nie zawierała rozpuszczalnika (obecność rozpuszczalnika nie jest pożądana, gdyż może ona potencjalnie powodować szybszy rozpad kryształu pod wpływem naświetlania laserem). Dla tak otrzymanych monokryształów przeprowadziłam pomiary widm absorpcji i emisji oraz zmierzyłam czas zaniku luminescencji. Kryształy wykazywały emisję w zakresie światła pomarańczowo-czerwonego (ok. 650 nm). Czas życia stanu wzbudzonego wynosił ok. 1 μs , co sugerowało, że mamy do czynienia z fosforescencją, czyli emisją ze stanu trypletowego. Ze względu na znaczne przesunięcie Stokesa można się było spodziewać odpowiednio dużych zmian strukturalnych podczas naświetlania promieniowaniem UV. Podsumowując, związek ten okazał się doskonałym kandydatem do dalszych badań za pomocą czasowo-rozdzielczej metody Lauego, które następnie przeprowadziliśmy na linii 14-ID-B BioCARS [90] na synchrotronie Advanced Photon Source (APS) znajdującym się w Argonne National Laboratory w pobliżu Chicago w Stanach Zjednoczonych. Razem ze współautorami



Rysunek 18. (a) Trójwymiarowa mapa fotoróżnicowa pokazująca przesunięcia atomów pod wpływem wzbudzenia światłem (pełne izopowierzchnie: $\pm 0,55 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, półprzezroczyste izopowierzchnie: $\pm 0,35 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, kolor niebieski – dodatnie wartości, czerwony – ujemne). (b) Udokładniona geometria stanu wzbudzonego w porównaniu do geometrii stanu podstawowego (kolor zielony – stan podstawowy, czerwony – stan wzbudzony). Fragmenty ligandów zostały pominięte na rysunkach. [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10594.]

przygotowywałam i prowadziłam takie eksperymenty, a następnie opracowałam dane pomiarowe (zastosowaliśmy tutaj metodę RATIO zaproponowaną wcześniej przez P. Coppensa i in. [101]), z których cztery najlepiej jakości zbiory wybraлиśmy do dalszej analizy. Rysunek 18a przedstawia otrzymaną trójwymiarową mapę fotoróżnicową,⁸ na której niebieskie obszary (do-

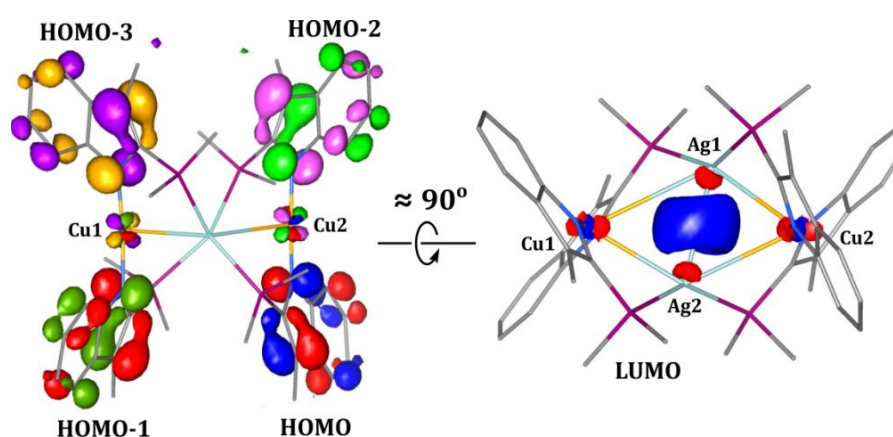
⁸ Mapa fotoróżnicowa (Fouriera) pokazuje zmiany rozkładu gęstości (np. przesunięcia atomów i zmiany ich czynników temperaturowych) pod wpływem wzbudzenia światłem. Do jej konstrukcji używa się czynników struktury wyznaczonych dla referencyjnej struktury w stanie podstawowym ($F_{\text{obs}}^{\text{OFF}}$) i dla struktury wzbudzonej ($F_{\text{obs}}^{\text{ON}}$). Przykładowo:

$$\Delta \rho_{\text{diff}} = V^{-1} \sum_{\mathbf{h}} (|F_{\text{obs}}^{\text{ON}}(\mathbf{h})| - |F_{\text{obs}}^{\text{OFF}}(\mathbf{h})|) e^{i\varphi_{\text{calc}}^{\text{OFF}}(\mathbf{h})} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}$$

Dla danych pochodzących z metody Lauego jako czynniki struktury dla struktury wzbudzonej stosuje się estymowane wartości na podstawie stosunków intensywności (metoda RATIO) i monochromatycznych danych referencyjnych dla struktury podstawowej (tj. $|F_{\text{obs}}^{\text{ON}}| \approx |F_{\text{est}}^{\text{ON}}| = \sqrt{R} \cdot |F_{\text{obs}}^{\text{mono,OFF}}|$).

datnia różnicowa gęstość elektronowa) wskazują przybliżone kierunki przesunięcia odpowiednich atomów po ok. 100 ps od uderzenia w kryształ impulsem lasera. Na podstawie takiego jakościowego obrazu można wnioskować, że największe sygnały obserwowane są w pobliżu atomów srebra, a nieco mniejsze i asymetryczne w pobliżu atomów miedzi. Z użyciem programu o nazwie *LASER* [122], który umożliwia m.in. analizę ilościową zmian geometrii cząsteczki pod wpływem wzbudzenia i oszacowanie populacji stanu wzbudzonego, byliśmy w stanie udokładnić strukturę stanu wzbudzonego, wykorzystując zmierzone dane synchrotronowe oraz strukturę referencyjną badanego układu. Po ustaleniu najlepszej strategii, przeprowadziłam finalne udokładnienie, którego rezultat pokazany jest na Rysunku 18b. W badanym przypadku populacja stanu wzbudzonego wyniosła ok. 1%. Taki wynik jest zgodny z oczekiwaniami – złożyły się na niego m.in. odpowiednio mała moc lasera pompującego, dobrana tak, aby wzbudzić cząsteczki związku, ale jednocześnie zminimalizować destrukcję kryształów, oraz umiarkowana wydajność kwantowa emisji [121]. Wyznaczona struktura stanu wzbudzonego realizuje zaś przesłanki płynące z mapy fotoróżnicowej. Obserwujemy bowiem największe zmiany geometrii w przypadku kontaktów $\text{Ag1}\cdots\text{Cu2}$ i $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}$ (skracają się one o odpowiednio $0,59(3)$ Å i $0,38(3)$ Å), co jest związane ze znacznymi przesunięciami atomów srebra i Cu2. Szczególnie ciekawym rezultatem jest skrócenie się dystansu Ag–Ag do wartości $2,66(3)$ Å, która jest porównywalna do długości najkrótszych i zarazem najsilniejszych wiązań między atomami srebra dotychczas opisanych w literaturze [123-124].

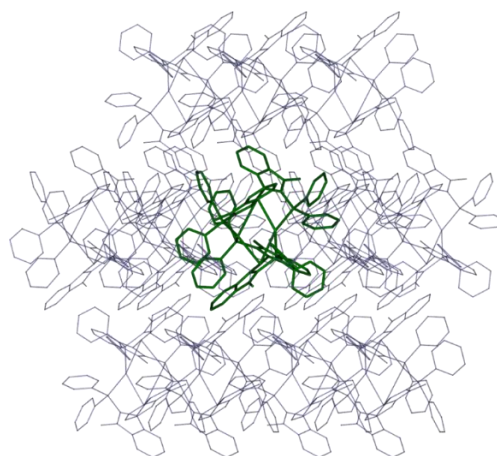
W celu zgłębienia natury przejść elektronowych w badanym kompleksie przeprowadziłam obliczenia TDDFT (poziom obliczeń: DFT(PBE0)/LANL2DZ) dla izolowanej cząsteczki. Okazuje się, że wzbudzenia o najniższej energii związane są z przejściami elektronowymi z orbitali HOMO, HOMO–1, HOMO–2 i HOMO–3 zlokalizowanych na ligandach skatolowych na LUMO położony w dużej części pomiędzy atomami srebra (Rysunek 19). Można zatem wnioskować, że mamy do czynienia z przejściem typu LMCT (ang. ligand-to-metal charge transfer), które wzmacnia oddziaływanie Ag–Ag. Ładunki atomowe obliczone zarówno dla stanu podstawowego, jak i wzbudzonego, jednoznacznie pokazują, że ładunek na atomach miedzi zmienia się jedynie nieznacznie podczas wzbudzenia, a gęstość elektronowa przesuwa się głównie z fragmentów skatolowych na atomy srebra i w niewielkim stopniu także na przyłączone do nich ligandy fosfinowe. Centra srebrne w wyniku tego procesu stają się prawie neutralne. Oznacza to, że



Rysunek 19. Wybrane orbitale molekularne mające największy wkład do wzbudzenia typu LMCT (poziom obliczeń: DFT(PBE0)/LANL2DZ). Izopowierzchnie: $\pm 0,06$ a.u. Lewy panel – widok wzdłuż wiązania Ag–Ag; panel prawy – widok od góry. Fragmenty ligandów zostały pominięte na rysunkach. [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10594.]

redystrybucja ładunku w cząsteczce formalnie prowadzi od srebra(I) w stanie podstawowym do srebra(0) w stanie wzbudzonym („ $\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^{\text{0}}$ ”), co wyjaśnia również tendencję do skrócenia się wiązania pomiędzy tymi atomami.

Ważnym i ciekawym aspektem przeprowadzonych przeze mnie badań była także istotna asymetria zachowania się odpowiadających sobie fragmentów cząsteczki podczas wzbudzenia, szczególnie widoczna na przykładzie centrów metalicznych. Zoptymalizowana izolowana molekula związku charakteryzuje się zygzakowatym motywem tworzonym przez oddziaływania metalofilowe w rdzeniu metalicznym (Schemat 5), a atomy miedzi i srebra leżą w narożach równoległoboku. W kryształach mamy do czynienia z deformacją cząsteczek kompleksu ze względu na ich upakowanie i oddziaływania międzycząsteczkowe. Aby określić wpływ otoczenia w kryształach na geometrię cząsteczki, zarówno tej w singletowym stanie podstawowym (GS, ang. ground state), jak i w pierwszym wzbudzonym stanie trypletowym (ES, ang. excited state), przeprowadziłam dwa rodzaje obliczeń. W programie *GAUSSIAN* [125] zoptymalizowałam geometrię izolowanej cząsteczki w stanach elektronowych GS i ES, ale także, korzystając z metody QM/MM (ang. quantum mechanics / molecular mechanics), przeprowadziłam optymalizację tejże cząsteczki (w obu stanach elektronowych) obudowanej klastrem molekuł (przygotowanym z użyciem programu *CLUSTERGEN* [P28]) symulujących otoczenie krystaliczne (Rysunek 20). Podejście takie, mimo swoich ograniczeń, do tej pory bardzo dobrze sprawdzało się w kontekście szacowania zmian strukturalnych zachodzących w kompleksach metali pod wpływem wzbudzenia światłem [98,103,105,126]. Okazało się, że i w naszym przypadku zgodność danych eksperymentalnych z tymi otrzymanymi za pomocą metody QM/MM była bardzo dobra. Takie modelowanie świetnie oddało sposób, w jaki cząsteczki deformują się w kryształach, jak i odzwierciedliło trendy zmian geometrycznych zachodzących pod wpływem wzbudzenia. Przykładowo, dla wiązań Ag–Ag z obliczeń uzyskuje się skrócenie o 0,345 Å, podczas gdy wartość ta z eksperymentu wynosi 0,38(3) Å. Podobnie kontakt Ag1...Cu2 w teorii powinien skrócić się o 0,622 Å, natomiast wartość zmierzona to 0,59(3) Å. Co więcej, nawet drobne zmiany, na przykład będące na poziomie 0,06(3) Å, jak to jest w przypadku wydłużenia się wiązania Ag1–Cu1, są dobrze odtwarzane w takich obliczeniach (wydłużenie o 0,086 Å). Patrząc całościowo, natura wzbudzenia elektronowego w tej cząsteczce indukuje kontrakcję rdzenia i jego deformację od „zygzakowatego” (dwa dłuższe kontakty Ag...Cu, dwa krótsze) w stanie podstawowym, do kształtu bardziej przypominającego romb (dłuższe odległości Ag...Cu skracają się najbardziej). Największe różnice uwidaczniają się między przesunięciami atomów miedzi (odpowiednio 0,09(2) Å i 0,33(3) Å dla atomów Cu1 i Cu2; wartości obliczone: 0,10 Å i 0,26 Å), a to ze względu na to, że w kryształach połączone środkiem cząsteczki oddziałują z jednej strony poprzez ligandy przyłączone do atomu Cu1 w każdej z nich, z drugiej obie przez fragmenty związane z Cu2, co potęguje różnice między oboma centrami miedziowymi. Warto tu nadmienić, że optymalizacja izolowanej cząsteczki w stanach GS i ES w wyniku zaniedbania oddziaływań w kryształach prowadzi nie tylko do zawyżonej symetrii molekuli w obu przypadkach, ale także do zdecydowanie przeszacowanych zmian strukturalnych. Te wszystkie spostrzeżenia pokazują, jak ważne jest uwzględnienie otoczenia molekuli, w którym zachodzi badany proces. Zgodność metody QM/MM i wyników z metody Lauego wskazuje też, że metody te są bardzo dobrze uzasadnione.



Rysunek 20. Fragment kryształu użyty do obliczeń typu QM/MM (kolor zielony – molekula centralna, niebieskoszary – 13 cząsteczek w odległości 10 Å od środka molekuli centralnej). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10594.]

Podsumowując zaprezentowane powyżej badania i wyniki, mogę stwierdzić, że sukcesem mojej pracy było niewątpliwie eksperymentalne wyznaczenie struktury dla jednego z najkrócej żyjących stanów wzbudzonych do tej pory badanych metodami fotokrystalograficznymi oraz osiągnięcie wspomnianej bardzo dużej zgodności z teorią. Pracę tę uważam za jedną z najważniejszych w swoim dorobku naukowym. Łączy ona bowiem moje doświadczenie w zakresie obliczeń (dla cząsteczek izolowanych i w ciele stałym), analizy rozkładu gęstości elektronowej (np. metodą QTAIM) z nowoczesnymi metodami fotokrystalograficznymi, które stanowią obecnie trzon mojej działalności naukowej. Dzięki tym badaniom i zdobytym umiejętnościom kontynuowałam współpracę z P. Coppensem jeszcze przez jakiś czas po zakończeniu stażu [P6,P10,P12,P13].

[H8] Inorg. Chem., 2018, 57, 8509. Wyniki opisane w powyższej pracy [H7], dotyczące deformacji rdzenia metalicznego podczas wzbudzenia elektronowego w modelowym luminescencyjnym kompleksie miedzi(I) i srebra(I), zainspirowały mnie do sprawdzenia, czy podobne efekty strukturalne można zaobserwować w stanie podstawowym cząsteczki poprzez przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego do kryształu badanego związku. Nasunęło mi się przy tym od razu szereg pytań, m.in. o to, w jaki sposób geometria molekuly będzie wpływała na własności spektroskopowe układu i na ile znacząco, czy i na ile możemy zmiany strukturalne kontrolować ciśnieniem, czy przełoży się to na własności emisji, jaka będzie tym razem rola oddziaływań międzycząsteczkowych, itd.

Aby znaleźć odpowiedzi na te pytania, na początek przeprowadziłam obliczenia TDDFT na poziomie DFT(PBE0)/LANL2DZ dla cząsteczki kompleksu o geometrii stanu podstawowego w kryształach i wyznaczonego fotokrystalograficznie stanu wzbudzonego. Otrzymane widma absorpcji UV-Vis sugerowały, że odpowiedni kierunek zmian geometrii rdzenia cząsteczki ma szansę znacząco wpłynąć na jej właściwości spektroskopowe. Zachęcona tym poglądowym wynikiem przygotowałam projekty badawcze i starałam się o możliwość przeprowadzenia pomiarów rentgenowskich pod wysokim ciśnieniem, jak również eksperymentów spektroskopowych w analogicznym zakresie wysokich ciśnień. Obydwa z moich wniosków zostały rozpatrzone pozytywnie. Pierwsze z pomiarów wykonałam wraz zespołem na synchrotronie European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) w Grenoble we Francji, korzystając z linii wysokociśnieniowej ID27. Badania spektroskopowe w wysokim ciśnieniu zrealizowałam natomiast w ośrodku LENS we Florencji we Włoszech podczas 1,5-miesięcznego pobytu w ramach konsorcjum Laserlab-Europe.⁹

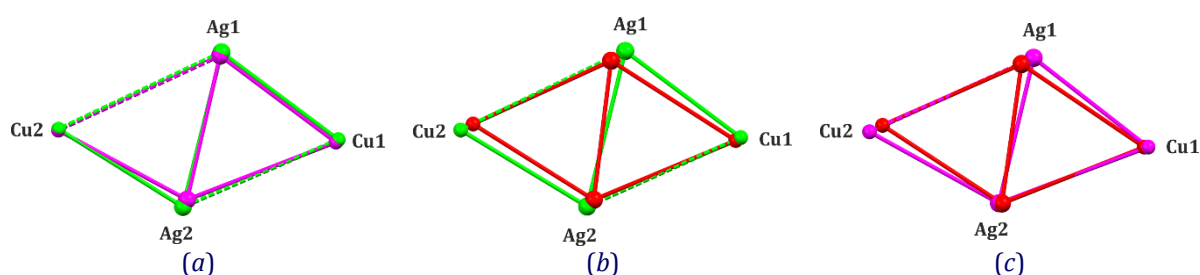
Eksperymenty synchrotronowe przeprowadziliśmy do ciśnienia ok. 3,5 GPa z uwagi na postępującą degradację próbki pod wpływem intensywnego promieniowania rentgenowskiego (ostatni pomiar pod ciśnieniem 3,5 GPa jest gorszej jakości i dyskutuję go w artykule tylko w celach poglądowych). Wyznaczenie poprawnych modeli struktur pod ciśnieniem było w związku z tym pewnym wyzwaniem, ale udało się dzięki bardzo starannej obróbce danych i późniejszym mozolnym udokładnieniom. Zastosowaliśmy tutaj model, w którym geometria ligandów była sztywne, a atomy metali tworzące najbardziej nas interesujący rdzeń cząsteczki można było swobodnie udokładniać. W ten sposób opracowaliśmy strukturę kryształu w pięciu

⁹ Pomiary synchrotronowe na linii ID27 [127] wymagały użycia ciśnieniowych komór membranowych, w których bardzo precyzyjnie można kontrolować ciśnienie. Ciśnienie wewnątrz komory monitorowane jest za pomocą kryształu rubinu. W przypadku pomiarów w ośrodku LENS również użyto komór membranowych, ale pomiary luminescencji prowadzono w komorach niezawierających rubinu (rubin wykazuje niepożądaną luminescencję w warunkach eksperymentu). W tym przypadku ciśnienie monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni – przesunięcie pasm absorpcji badanej próbki pod wpływem ciśnienia wcześniej skalibrowano wcześniej w niezależnych pomiarach, w których komora zawierała kryształ rubinu. Metodologia pomiarów spektroskopowych jest dokładnie opisana w literaturze [128].

punktach ciśnieniowych, tj. 0,5; 1,0; 1,6; 2,2 oraz 3,5 GPa, choć w ostatnim przypadku model jest obciążony zdecydowanie największym błędem.

W pierwszej kolejności przyjrzelśmy się parametrom komórki elementarnej w tym zakresie ciśnień. Okazuje się, że stałe sieciowe a , b i c zmniejszają się wraz ze wzrostem ciśnienia, natomiast kąty α i β najpierw rosną, osiągają maksimum pomiędzy 1,6 i 2,2 GPa, a następnie maleją. Kąt γ zmniejsza się wraz z rosnącym ciśnieniem (poza ostatnim punktem). Co prawda, opisane zmiany kątów są dość niewielkie (ok. 1°), ale statystycznie istotne. Niemonotoniczne zachowanie się wartości kątów sugeruje, że w okolicach 2 GPa mogą zachodzić ciekawe zmiany parametrów spektroskopowych i geometrii cząsteczek. Mimo tych wahań komórka elementarna ulega stopniowej kontrakcji wraz ze wzrostem ciśnienia do objętości ok. 85% pod ciśnieniem 3,5 GPa, w stosunku do jej objętości pod ciśnieniem atmosferycznym. W zakresie zastosowanych ciśnień dane eksperymentalne opisaliśmy równaniem Bircha-Murnaghana 3-ego rzędu [129-130]. Wynik dopasowania pokazuje, że ścisłość badanego układu jest podobna do ścisłości kryształów węglowodorów aromatycznych, np. benzenu [131], co jest zgodne z oczekiwaniami, biorąc pod uwagę charakter większości oddziaływań międzycząsteczkowych w badanym układzie.

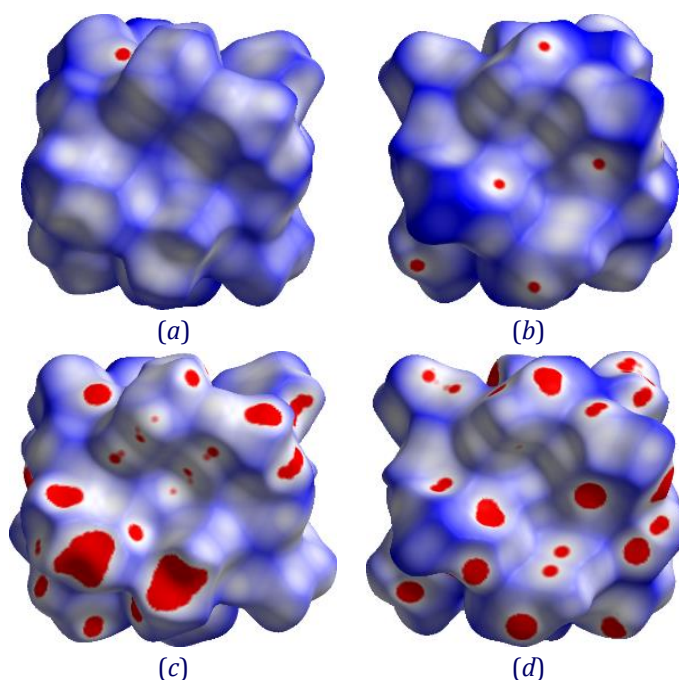
W następnym kroku porównałam spowodowane ciśnieniem zmiany geometrii rdzenia cząsteczki w kryształach z tymi, jakich doznaje ona podczas wzbudzenia światłem lasera. Okazuje się, że oddziaływania metal...metal w obu przypadkach zachowują się inaczej. Mimo że odległość między centrami srebrowymi skraca się z wartości 3,042(1) Å pod ciśnieniem atmosferycznym do 2,821(4) Å pod ciśnieniem 2,7 GPa, co niewątpliwie sugeruje wzmocnienie wiązania Ag–Ag, jest ona nadal znacznie większa niż ta wyznaczona dla stanu wzbudzonego (2,66(3) Å). Z kolei kontakty Ag...Cu ulegają bardziej skomplikowanej sekwencji zmian. W szczególności wiązania Ag1–Cu1 i Ag2–Cu2 w obszarze mniejszych ciśnień ulegają skróceniu, natomiast powyżej 2 GPa wydłużeniu. Zachowanie to jest skorelowane ze zmianami kątów komórki elementarnej. Zmiany strukturalne w obrębie rdzenia są zilustrowane na Rysunku 21. Porównane jest tu kilka geometrii rdzenia cząsteczki, tj. wyznaczone pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 2,7 GPa w temperaturze pokojowej, oraz dla stanu podstawowego i trypletowego stanu wzbudzonego w temperaturze 90 K. Jak widać, „zygzakowaty” kształt rdzenia cząsteczki pod ciśnieniem zostaje zachowany, podczas gdy wzbudzenie światłem prowadzi do odkształcenia zbliżającego go do rombu. Różnice te można częściowo wytłumaczyć, analizując oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach. Jak już wspominałam przy okazji artykułu [H7], w strukturze badanego kompleksu strony cząsteczki, tj. fragmenty w otoczeniu atomów Cu1 i Cu2, wykazują w tym względzie różnice związane m.in. z tym, że część molekuly przy atomie Cu1 oddziałuje z sąsiednią cząsteczką



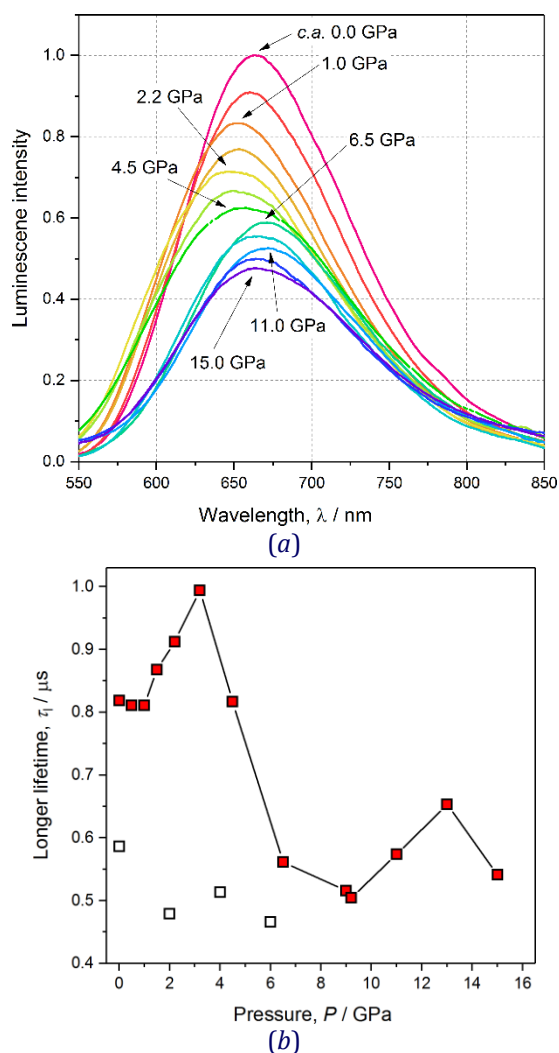
Rysunek 21. Nałożenie rdzeni cząsteczek $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$: (a) ciśnienie atmosferyczne & temperatura pokojowa (kolor zielony) vs. 2,7 GPa (magenta), (b) stan podstawowy w 90 K (zielony) vs. stan wzbudzony w 90 K (czerwony), (c) 2,7 GPa (magenta) vs. stan wzbudzony (czerwony). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8509.]

kompleksu również od strony atomu Cu1 i podobnie rzecz się ma dla fragmentu od strony atomu Cu2. W przypadku wzbudzenia światłem zmiany geometryczne są bardziej znaczące ze strony atomu Cu2, która tworzy krótsze kontakty z sąsiednią cząsteczką w ciele stałym. Przeniesienie ładunku z ligandów skatolowych na atomy srebra istotnie ułatwia skrócenie się wiązania Ag–Ag oraz ogólnie kontrakcję rdzenia, ze względu na finalne ładunki na centrach srebrowych bliskie zeru. Podczas ściskania hydrostatycznego strona cząsteczki z atomem Cu1 jest natomiast w większym stopniu deformowana. Wynika to z faktu, że po tej stronie cząsteczki jest nieco więcej „wolnej” przestrzeni w stanie podstawowym (dłuższe oddziaływania międzycząsteczkowe), która w pierwszej kolejności ulegnie redukcji podczas zwiększania ciśnienia. Różnice w deformacji cząsteczki kompleksu wynikają dodatkowo z faktu, że w przypadku ściskania rozkład gęstości elektronowej w moleku nie zmienia się tak znacząco, jak to ma miejsce w przypadku wzbudzenia (natura obu procesów jest zupełnie inna). Wpływ wzrostu ciśnienia hydrostatycznego na obie strony kompleksu zaprezentowałam, generując powierzchnie Hirshfelda [132-134] (Rysunek 22). Warto tu nadmienić, że wykonałam również obliczenia teoretyczne i przeprowadziłam analizę QTAIM teoretycznych rozkładów gęstości elektronowej w kontekście zmian strukturalnych obserwowanych podczas ściskania badanych cząsteczek. W ten sposób oceniłam zmianę charakteru oddziaływań metalofilowych podczas ściskania kryształu.

Drugim najważniejszym elementem tej pracy były badania właściwości spektroskopowych kryształów kompleksu pod zwiększonym ciśnieniem. Zmierzyliśmy widma absorpcji UV-Vis oraz emisji badanego układu w zależności od ciśnienia, jak również wyznaczyliśmy czasy zaniku emisji dla każdego pomiaru. Okazało się, że w przypadku progu absorpcji jest on dobrze zaznaczony i ulega przesunięciu ku wyższym energiom w miarę wzrostu ciśnienia do ok. 2,6 GPa, a następnie kierunek ten zmienia się na przeciwny, a widmo się bardzo poszerza. Jeśli zaś chodzi o emisję próbki krystalicznej, to obserwujemy podobne zachowanie, tj. do ok. 3,0 GPa maksimum emisji przesuwają się ku krótszym długościom fali, a powyżej tego ciśnienia, do ok. 6,5 GPa, ku czerwieni (Rysunek 23a). Te zmiany nie są w pełni odwracalne, co może być związane z defektami powstającymi w próbce na skutek braku medium hydrostatycznego. Zanik emisji możemy zaś uznać za bieksponencjalny (tj. postaci $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$), poza ciśnieniem atmosferycznym, w którym jedna funkcja eksponencjalna wystarczyła do jego wymodelowania. Dłuższy z wyznaczonych czasów zaniku zależy od ciśnienia i wzrasta on od około 0,8 μ s do 1,0 μ s w ciśnieniu do 4,0 GPa, a następnie gwałtownie maleje do ok. 0,5 μ s i utrzymuje się na tym



Rysunek 22. Powierzchnie Hirshfelda pokolorowane własnością d_{norm} dla struktur związku $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$ dla ciśnienia atmosferycznego (górne panele) i dla ciśnienia 2,7 GPa (dolne panele). Panele lewe – widok od strony atomu Cu1, prawe – Cu2 (we wszystkich przypadkach widok wzdłuż kierunku Cu–Cu). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 8509.]



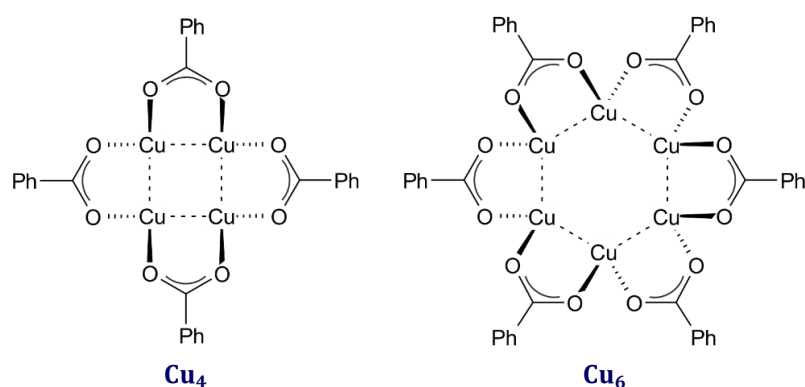
Rysunek 23. (a) Widma emisji związku $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$ zmierzone dla różnych wartości ciśnienia (dla lepszej widoczności widma pokazano z różną wysokością). (b) Zależność dłuższego czasu życia od ciśnienia (pełne kwadraty – kompresja, puste – dekompresja). [Reprodukcja za zgodą Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego z publikacji K. N. Jarzemska i in., *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8509.]

deformację cząsteczki, zarówno podczas wzbudzenia, jak i ściskania, ma jej otoczenie w kryształ. Niemniej jednak otrzymaliśmy dużą zgodność wyników doświadczalnych. Należy również zauważyć, że, mimo iż zmian strukturalnych, a co za tym idzie, i spektroskopowych, nie możemy w pełni kontrolować, to jednak dokładna analiza struktury kryształu pozwala do pewnego stopnia przewidzieć ich charakter. W momencie publikacji praca ta była pierwszym doniesieniem literaturowym, w którym badania krystalograficzne i spektroskopowe w wysokim ciśnieniu wykonano dla związku metali grupy XI, w którym oddziaływania metalofilowe są istotne z punktu widzenia własności optycznych materiału.

poziomie niezależnie od dalszych zmian ciśnienia (Rysunek 23b). Krótszy czas zaniku, którego nie obserwujemy w warunkach ciśnienia atmosferycznego, a który następnie utrzymuje się na stałym poziomie ok. $0,2(1) \mu\text{s}$ aż do 15,0 GPa, odpowiada najprawdopodobniej wytworzeniu się frakcji, której relaksacja jest determinowana przez defekty. Wynika stąd, że dłuższy z czasów zaniku luminescencji jest skorelowany ze zmianami strukturalnymi, jak również to, że w badanej próbce formują się populacje cząsteczek, w których relaksacja ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego jest wymuszona defektami w kryształ, tworzącymi się podczas ściskania dla ciśnień większych niż 3 GPa. Wyniki spektroskopowe porównałam też z rezultatami wykonanych przeze mnie obliczeń TDDFT dla izolowanej cząsteczki o geometriach zaczerpniętych ze struktur kryształu pod zastosowanymi wartościami ciśnienia. Okazało się, że nawet takie zgrubne przybliżenie relatywnie dobrze oddaje obserwacje doświadczalne. Otóż do 2,2 GPa próg absorpcji teoretycznego widma UV-Vis dla cząsteczki kompleksu przesuwają się ku krótszym długościom fali, a powyżej tego ciśnienia ku czerwieni.

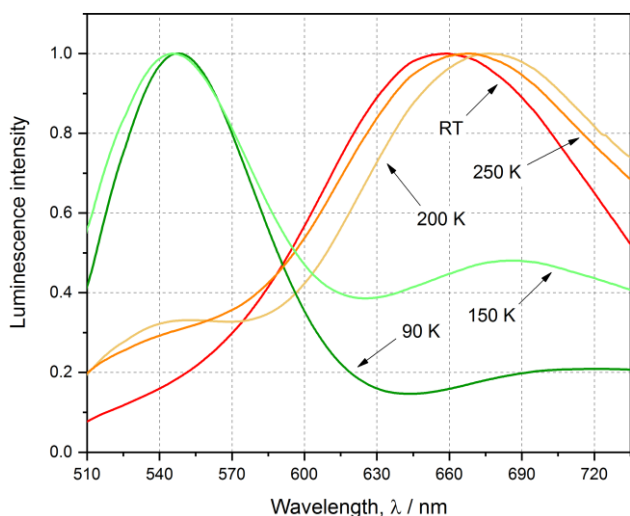
Praca ta pokazała, jak duża jest złożoność badanych zjawisk. Samo skracanie się, tak istotnego z punktu widzenia stanu wzbudzonego, wiązania Ag–Ag nie warunkuje przesunięcia widma emisji ku czerwieni. Jak się okazało, udział atomów miedzi jest tu kluczowy, a dodatkowo ogromny wpływ na

[H9] *Crystals*, 2019, 9, 36. Ostatni artykuł przedłożonego cyklu stanowi swoistą kontynuację badań przedstawionych w publikacjach [H7,H8], jak również moich wcześniejszych prac poświęconych kompleksom miedzi(I) [102]. Postanowiłam zbadać tutaj dwa ciekawe układy miedzi(I) koordynowanej przez ligandy karboksylanowe, a mianowicie czterordzeniowy $(\text{PhCO}_2)_4\text{Cu}_4$ (**Cu₄**) i jego sześciordzeniowy analog $(\text{PhCO}_2)_6\text{Cu}_6$ (**Cu₆**). Wybór tych związków był podyktowany przeprowadzonym przeze mnie studium dostępnej literatury. W publikacji Filatova i in. [135] autorzy stwierdzili, że oba te związki są luminescencyjne i ponadto w układzie **Cu₆** zachodzi przejście fazowe. Co więcej, jeden związek możemy przeprowadzić w drugi za pomocą



Schemat 6. Schematyczna reprezentacja związków **Cu₄** i **Cu₆** (Ph = fenyl).

rozpoczęłam od potwierdzenia ich struktury i przeprowadzenia pomiarów spektroskopowych dla monokryształów, zarówno formy **Cu₄**, jak i **Cu₆**. Okazało się, że kryształ **Cu₄** wykazuje termochromizm luminescencji, czego nie zaobserwowali autorzy wspomnianego wcześniej artykułu. Podczas gdy w temperaturze pokojowej obserwuje się czerwoną emisję (ok. 680 nm), wraz ze zmniejszaniem temperatury pasmo to zanika, a pojawia się drugie, przy krótszych długościach fali (ok. 546 nm), odpowiedzialne za emisję w kolorze zielonym (Rysunek 24). W temperaturze 200 K niskoenergetyczne pasmo nadal jest intensywniejsze, jednak w 150 K i poniżej zdecydowanie przeważa zielona emisja. Okazuje się, że zanik luminescencji w obu przypadkach dobrze opisuje funkcja bieksponencjalna. Maksimum pasma wysokoenergetycznego nie ulega przesunięciu. W przypadku emisji czerwonej obserwujemy zaś znaczne przesunięcie maksimum ku wyższym energiom wraz ze wzrostem temperatury. Wszystkie wyznaczone czasy



Rysunek 24. Widma luminescencji kryształów związku **Cu₄** zmierzone w różnych temperaturach.

sublimacji i ponownej krystalizacji. Syntezę macierzystego układu **Cu₄** i jego krystalizację przeprowadził kolega Wojciech Bury z Uniwersytetu Wrocławskiego. Wzory strukturalne obu kompleksów przedstawione są na Schemacie 6.

Analizę układów

zaniku znacząco skracają się podczas ogrzewania próbki od temperatury 90 K (Tabela 1). Ze względu na wartości czasów zaniku rzędu mikrosekund w obu przypadkach mamy do czynienia z fosforescencją. W przypadku kryształu **Cu₆** natomiast, mimo przejścia fazowego w układzie i dość znaczącej zmiany struktury kryształu jemu towarzyszącej, nie obserwuje się praktycznie w ogóle zmian widma emisji. Przesunięcie maksimum emisji wynosi tylko ok. 9 nm przy zmianie temperatury z 90 K do 300 K. Czas zaniku fosforescencji również dobrze opisuje funkcja bieksponencjalna

i ulega on dużo mniejszemu skróceniu ze wzrostem temperatury niż miało to miejsca w przypadku kryształów Cu_4 .

Postanowiłam zatem w sposób ilościowy zbadać, w jaki sposób temperatura wpływa na strukturę obu związków i wykonałam w tym celu kilka tempe-

raturowych pomiarów rentgenowskich dla kryształów badanych kompleksów. Przede wszystkim potwierdziłam, że dla związku Cu_6 zachodzi temperaturowe przejście fazowe w zakresie 253–263 K. W przypadku kryształu związku Cu_4 nie obserwujemy tego typu zachowania w badanym przedziale temperatur. Struktura Cu_4 zawiera dwie cząsteczki kompleksu w części asymetrycznej komórki elementarnej (A i B). Te dwie cząsteczki istotnie różnią się od siebie parametrami geometrycznymi. Struktura czterocentrowego rdzenia molekuly ma w przybliżeniu kształt równoległoboku. Atomy miedzi, wyznaczające jego krótszą przekątną, w cząsteczce A są położone znacznie bliżej siebie niż w B. W pierwszym przypadku w temperaturze 90 K odległość ta wynosi 2,8726(8) Å, co, według standardowych kryteriów, może być uznane za wiązanie metal–metal. W cząsteczce B natomiast ta sama przekątna jest dłuższa niż suma promieni van der Waalsa atomów miedzi (3,0797(9) Å). W obu molekułach krawędzie równoległoboku wyznaczone są przez oddziaływania kuprofilowe, przy czym w molekule B są one średnio krótsze. Ważnym wnioskiem wynikającym z analizy geometrii badanych kompleksów jest spostrzeżenie, że dwie symetrycznie niezależne cząsteczki Cu_4 są bardziej od siebie różne niezależnie od temperatury pomiaru niż cząsteczki Cu_6 przed lub po przemianie fazowej. W przypadku cząsteczek Cu_6 nie występuje wiązanie metal–metal wzdłuż jakiegokolwiek przekątnej rdzenia.

Luminescencyjny termochromizm był obserwowany dla wielocentrowych związków miedzi, ale głównie o strukturze kubanu, zawierających atomy halogenowców i ligandy organiczne w swojej strukturze. Dobrym przykładem jest tu $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{py})_4$ (py = pirydyna). Podobnie do Cu_4 kompleks ten wykazuje dwa pasma emisji, z których niskoenergetyczne przypisuje się trypletowemu stanowi wzbudzonemu zlokalizowanemu na rdzeniu klastra (${}^3\text{CC}$, ang. cluster-centred), natomiast wysokoenergetyczne pasmo wiąże się z procesem przeniesienia ładunku z podstawnika halogenowego na ligand (${}^3\text{XLCT}$, ang. halide-to-ligand charge transfer) [136]. Zapewne i w przypadku Cu_4 mamy do czynienia z dwoma emisyjnymi stanami wzbudzonymi, jednak o innej naturze. Co więcej, z nieznanых powodów emisja kryształu pokrewnego kompleksu Cu_6 nie wykazuje takiej natury. Mając wiedzę na temat struktury krystalicznej obu związków w różnych temperaturach oraz wyniki badań spektroskopowych, chcąc dopełnić obrazu i być może odpowiedzieć na nasuwające się pytania, zdecydowałam się przeprowadzić modelowanie teoretyczne i eksperymenty fotokrytalograficzne. Obliczenia teoretyczne mogą bowiem pomóc zrozumieć naturę procesów, wyznaczyć możliwe przejścia elektronowe i ich energię, oszacować zmiany strukturalne im towarzyszące, itd. Zastosowanie czasowo-rozdzielczej metody Lauego natomiast mogłoby pomóc rozstrzygnąć, czy w danej temperaturze mamy do czynienia z przejściem elektronowym w obrębie rdzenia cząsteczki, czy też nie, na przykład poprzez zaobserwowanie jego kontrakcji pod wpływem impulsu światła.

Tabela 1. Czasy życia (τ) i maksima pików emisji (λ_{em}) dla kryształów związku Cu_4 wyznaczone w różnych temperaturach (T). Litery „l” i „s” oznaczają odpowiednio dłuższy (ang. longer) and krótszy (ang. shorter) czas życia; litery „g” i „r” oznaczają odpowiednio zieloną (ang. green) i czerwoną (ang. red) emisję; RT – temperatura pokojowa (ang. room temperature).

T / K	$\tau_s^r / \mu\text{s}$	$\tau_l^r / \mu\text{s}$	$\lambda_{\text{em}}^r / \text{nm}$	$\tau_s^g / \mu\text{s}$	$\tau_l^g / \mu\text{s}$	$\lambda_{\text{em}}^g / \text{nm}$
90	11,6(3)	66,4(5)	718	15,3(4)	111,0(6)	547
150	5,2(1)	61,3(3)	682	10,4(2)	61,0(4)	546
200	2,5(3)	35,5(2)	673	5,4(1)	27,6(6)	546
250	2,13(4)	10,16(4)	668	-	-	-
RT	0,47(2)	1,65(2)	660	-	-	-

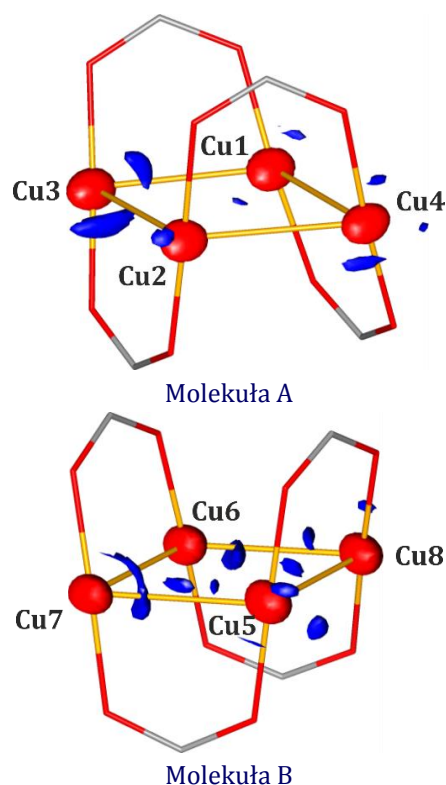
W związku z tym do współpracy zaprosiłam kolegę Michała Hapkę, który zajmuje się m.in. analizami obliczeniowymi dla układów miedziowców. M. Hapka wykonał szereg obliczeń, zarówno dla izolowanej molekuly kompleksu, jak również stosując podejście QM/MM, które dokładnie opisane są w artykule. W obliczeniach stosował metodę DFT z wykorzystaniem funkcjonałów o rozdzielonym zasięgu (ang. range separated): CAM-B3LYP [137] oraz wB97XD [138]. Zoptymalizowana izolowana cząsteczka Cu_4 ma symetrię D_2 (lub 222 w międzynarodowej notacji krystalograficznej). Symetria ta jest obniżona w kryształach za sprawą oddziaływań międzycząsteczkowych, których wpływ jest dobrze uwzględniony w metodzie QM/MM. Okazało się, że oba funkcjonały dają bardzo zbliżone wyniki. Dodatkowo, zarówno dla izolowanej cząsteczki, jak i dla cząsteczki w otoczeniu symulującym kryształ, otrzymuje się bardzo podobne energie kolejnych stanów wzbudzonych (Tabela 2). Pierwszy wzbudzony stan trypletowy (1^3A dla cząsteczki o symetrii D_2) angażuje przejścia z orbitali HOMO, HOMO-1 oraz HOMO-2 na LUMO i kilka wyższych orbitali. HOMO ma tu charakter antywiązący, a LUMO wiążący, zaś oba zlokalizowane są głównie w obrębie atomów miedzi. Sugeruje to charakter typu 3CC tego stanu elektronowego. Bezpośrednio nad tym stanem wzbudzonym jest grupa blisko leżących stanów trypletowych, z których trzy wykazują symetrię 3B , a jeden 3A . Odpowiadające im przejścia elektronowe mają charakter typu ligand \rightarrow ligand i rdzeń \rightarrow ligand. Analiza jednocząstkowej macierzy gęstości przejścia (1-TDM, ang. one-particle transition-density matrix) [139-141] pokazała, że wśród 10 najniższych energetycznie przejść elektronowych w cząsteczce kompleksu Cu_4 mamy do czynienia z grupą wzbudzeń scentrowanych na rdzeniu kompleksu z wyraźnym udziałem przeniesienia ładunku typu MLCT (stany nr 1 oraz 6-9 w Tabeli 2) i drugim rodzajem wzbudzeń

Tabela 2. Energie najniższych stanów trypletowych dla cząsteczki Cu_4 obliczone dla cząsteczki izolowanej (trzecia kolumna) i za pomocą metody QM/MM (czwarta i piąta kolumna).

L.p.	Stan	Metoda & Energie wzbudzeń / eV		
		CAM-B3LYP	QM/MM (mol. A)	QM/MM (mol. B)
1	1^3A	3,12	3,21	3,16
2	1^3B_1	3,27	3,32	3,35
3	1^3B_2	3,27	3,35	3,36
4	2^3A	3,28	3,36	3,37
5	1^3B_3	3,28	3,37	3,37
6	2^3B_1	3,32	3,39	3,46
7	2^3B_2	3,55	3,65	3,57
8	3^3A	4,12	4,12	4,14
9	2^3B_3	4,15	4,22	4,16
10	3^3B_1	4,23	4,26	4,23

o przeważającej naturze $\pi \rightarrow \pi^*$ (stany nr 2-5 w Tabeli 2). Aby wymodelować możliwe zmiany strukturalne towarzyszące wzbudzeniu cząsteczki do jednego z dwóch stanów emisyjnych, zoptymalizowane zostały dwa najniższe energetycznie stany trypletowe. Udało się zoptymalizować pierwszy wzbudzony stan trypletowy T_1 oraz kolejny T_2 (odpowiadające 1. i 6. stanowi wzbudzonemu w Tabeli 6). Oba stany T_1 i T_2 wykazują istotny charakter 3CC i w obu przypadkach obserwujemy znaczącą kontrakcję rdzenia kompleksu. Zmiany w obrębie połączeń $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ są większe w przypadku T_1 , natomiast w dla T_2 obserwujemy również duże zmiany długości wiązań $\text{Cu}-\text{O}$. Nie udało się natomiast otrzymać zbieżności dla przejść typu $\pi \rightarrow \pi^*$, które jednak powinny powodować w głównej mierze zmiany geometrii ligandów organicznych. Analiza energetyczna przejść z obu stanów trypletowych do stanu podstawowego pokazała, że stan T_1 jest najprawdopodobniej stanem odpowiadającym za niskoenergetyczne pasmo emisji. T_2 może natomiast być związany z emisją zieloną. Trzeba jednak pamiętać, że wyniki dla izolowanych molekuł będą się nieco różnić od sytuacji w kryształach, tak samo jak charakter przejść. Z naszych analiz wynika, że deformacja geometrii cząsteczek prowadzi do większego udziału przejść MLCT i LMCT kosztem 3CC .

Kolejnym krokiem były fotokrystalograficzne pomiary czasowo-rozdzielcze dla badanego układu Cu_4 metodą Lauego. W tym celu wykonaliśmy eksperymenty typu „laser-pump / X-ray probe” na synchrotronie APS dla próbek w dwóch różnych temperaturach: 90 K i 225 K. Wybór tych temperatur pomiaru podyktowany był badaniami spektroskopowymi. W temperaturze 90 K przeważa bowiem emisja zielona, natomiast w 225 K obserwujemy już niemalże wyłącznie pasmo niskoenergetyczne. Uzyskane zmiany geometrii rdzenia miedziowego mogłyby pomóc zweryfikować nasze przewidywania teoretyczne. Dane pomiarowe opracowaliśmy, korzystając z dostępnego oprogramowania [97,99], ale także z zastosowaniem naszej nowej metody, którą specjalnie w tym celu zaprogramowaliśmy.¹⁰ Niestety, w tym konkretnym przypadku pełne udoładnienie struktury stanu wzbudzonego za pomocą programu *LASER* nie było możliwe (z uwagi na dość niską kompletność danych), tym niemniej udało mi się wyciągnąć jakościowe wnioski. Obecność ujemnych pików na mapach fotoróżnicowych (Rysunek 25) w miejscach atomów miedzi sugeruje, że atomy te mogły się przemieścić w stanie wzbudzonej ze swoich pierwotnych pozycji. W przypadku pomiarów w obu temperaturach mapy dla odpowiednich molekuł A i B wyglądają prawie identycznie, mimo że w pomiarach użyto niezależnie otrzymanych próbek, dwóch różnych laserów, a do konstrukcji map fotoróżnicowych wykorzystano niezależnie zmierzone referencyjne dane dyfrakcyjne. Sugeruje to dużą powtarzalność pomiarów, jak również



Rysunek 25. Mapy fotoróżnicowe dla związku Cu_4 wyznaczone dla danych z temperatury 90 K dla dwóch niezależnych cząsteczek w ASU (izopowierzchnie: $-2,0/+0,9 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, kolor niebieski – dodatnie wartości, czerwony – ujemne).

fakt, że najprawdopodobniej te same stany wzbudzone uchwyciliśmy w obu eksperymentach. Zestawiając nanosekundowe opóźnienie sondy (impuls rentgenowski) względem pompy (impuls laserowy) z czasami zaniku emisji rzędu mikrosekund, takie wyjaśnienie jest jak najbardziej racjonalne. Czas pomiędzy impulsem sondującym a pompującym mógł być bowiem krótszy niż czas konwersji do stanu, z którego faktycznie następuje emisja. W związku z tym w obu eksperymentach albo próbkowaliśmy wzbudzony stan singletowy, albo wyżej energetyczny stan trypletowy, który jest związany z emisją w kolorze zielonym. Dokładniejsza analiza map fotoróżnicowych wskazuje na to, że rdzeń cząsteczki B ulega większym deformacjom podczas naświetlania kryształu (co sugeruje duży pik przy atomie Cu7) niż to ma miejsce w przypadku molekuły A. Jest to najprawdopodobniej związane z faktem, że w molekułe B krótsza przekątna rdzenia cząsteczki jest dłuższa niż w molekułe A i ulega on większej kontrakcji podczas wzbudzenia. Taka obserwacja jest również poparta obliczeniami QM/MM dla stanu T_1 .

¹⁰ Pod moim kierunkiem student D. Szarejko zaprogramował w języku C++ nową metodę wyszukiwania sygnału w danych rentgenowskich. Polega ona na połączeniu metod opracowanych w grupie P. Coppensa – analizy jednowymiarowych zbiorów zmierzonych na detektorze powierzchniowym [97] i minimalizacji skośności rozkładu intensywności tła [142]. Wyniki są obecnie w trakcie publikacji i będą rozszerzone o implementację algorytmu na kartach graficznych z zastosowaniem platformy CUDA. Nowy algorytm został wykorzystany w pracy [H9].

Porównując natomiast wyniki obliczeń dla cząsteczki kompleksu Cu_6 z tymi otrzymanymi dla Cu_4 , trudno dopatrzeć się znaczących różnic świadczących o termochromizmie emisji bądź jego braku. Różnice we właściwościach luminescencyjnych tych układów mogą być spowodowane np. niższą barierą energetyczną między dwoma analizowanymi stanami emisyjnymi dla kompleksu Cu_6 czy też upakowaniem w kryształach. Ten drugi wątek zbadaliśmy, wykonując obliczenia dla dimerów złożonych z najbliższej siebie położonych cząsteczek kompleksów w obu strukturach i okazało się, że faktycznie pojawiają się tu pierwsze istotne rozbieżności. W przypadku Cu_4 wzbudzenia zlokalizowane są na monomerach, natomiast dla Cu_6 stan wzbudzony rozmyty jest po całym dimerze, w wyniku czego tworzy się ekscytonowy stan rezonansowy (bez przepływu ładunku między monomerami). Może to stanowić przyczynek do różnych właściwości emisyjnych obu kompleksów. Taka delokalizacja może przykładowo przekładać się na obniżenie bariery energetycznej między nisko położonymi stanami wzbudzonymi, prowadząc do jednego ujawniającego się pasma emisji. Niemniej jednak, aby poznać dokładny mechanizm tych zjawisk, należałoby przeprowadzić obliczenia dynamiki stanów wzbudzonych czy też zbadać właściwości spektroskopowe izolowanych klastrów, co jest bardzo trudne, o ile w ogóle możliwe.

4.3.4. Podsumowanie

Przedstawiony cykl publikacji, jako całość, obejmuje głównie badania strukturalne, spektroskopowe oraz fotokrystalograficzne wsparte modelowaniem teoretycznym, prowadzące do zgłębienia natury procesów przeniesienia ładunku zachodzących pod wpływem światła w nowych fotoaktywnych kompleksach boru i wybranych układach metali przejściowych. Za moje najważniejsze osiągnięcia w przedstawionym cyklu publikacji [H1-H9] uważam kolejno:

- Wyjaśnienie sposobu, w jaki cząsteczki wody mogą organizować się za pomocą wiązań wodorowych wewnątrz kanałów strukturalnych porowatej formy krystalicznej kwasu *orto*-fenylenodiboronowego i dokonanie kwantyfikacji tych oddziaływań [H1].
- Otrzymanie pierwszych luminescencyjnych kompleksów boronowych, tj. produktów reakcji kwasu *orto*-fenylenodiboronowego i jego fluorowych pochodnych z 8-hydroksychinoliną i ich dogłębne zbadanie pod kątem tworzonych struktur krystalicznych, równowag obecnych w roztworze, wpływu kwasowości centrów borowych na właściwości kompleksów, właściwości spektroskopowych, i potencjalnego zastosowania nowych związków do budowy organicznych diod luminescencyjnych [H2].
- Określenie, w jaki sposób dobór rozpuszczalnika może wpływać na tworzone w procesie krystalizacji struktury supramolekularne fotoaktywnych kompleksów kwasu *orto*-fenylenodiboronowego z 8-hydroksychinoliną oraz na ich właściwości spektroskopowe [H3].
- Eksperymentalne wyznaczenie rozkładu gęstości elektronowej w kryształach kompleksu kwasu *orto*-fenylenodiboronowego z 8-hydroksychinoliną zawierającego 1,4-dioksan, jako rozpuszczalnik, i skorelowanie parametrów tegoż rozkładu z charakterem obliczonych przejść elektronowych kluczowych w kontekście właściwości spektroskopowych układu [H4].
- Wykazanie, że kompleksy kwasu *orto*-fenylenodiboronowego mogą być stosunkowo łatwo tworzone z różnymi (*N,O*)-donorowymi ligandami oraz ich analiza strukturalna i spektroskopowa [H5]. Potwierdzenie istotnego wpływu ligandu (*N,O*)-donorowego na właściwości spektroskopowe kompleksu.
- Wykazanie, że możliwe jest skorelowanie wyników obliczeń TDDFT i struktury krystalicznej nowego modelowego fotoaktywnego kompleksu $\text{Ti}_{17}\text{O}_{28}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}\text{Fe}_2(\text{phen})_2$ (phen = 1,10-fenantrolina; ^iPr = izopropyl) z jego właściwościami fotoelektrochemicznymi [H6].

- Eksperymentalne wyznaczenie struktury krótko żyjącego stanu wzbudzonego w modelowym kompleksie $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$ ($\text{L} = 2$ -difenylfosfino-3-metyloindol) i objaśnienie natury badanego wzbudzenia elektronowego [H7].
- Korelacja właściwości strukturalnych (geometria cząsteczek) i spektroskopowych (emisja światła) kryształu modelowego kompleksu $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$ poddanego działaniu wysokiego ciśnienia [H8]. Ocenienie roli oddziaływań w kryształach jako ważnego czynnika wpływającego na zmiany strukturalne obserwowane pod wpływem wzbudzenia światłem i przyłożonego wysokiego ciśnienia.
- Zaobserwowanie zjawiska termochromizmu w kryształach kompleksu $(\text{PhCO}_2)_4\text{Cu}_4$ i zaproponowanie jego wyjaśnienia popartego wynikami analiz eksperymentalnych (krystalografia rentgenowska, spektroskopia w ciele stałym, czasowo-rozdzielcza dyfrakcja Lauego) i obliczeniowych [H9]. Przedstawienie hipotezy dotyczącej termochromizmu układu $(\text{PhCO}_2)_4\text{Cu}_4$ i jego braku w przypadku analogu $(\text{PhCO}_2)_6\text{Cu}_6$.
- Zaproponowanie nowego algorytmu znajdowania sygnału dyfrakcyjnego w danych rentgenowskich opartego na analizie statystycznej. **10**

4.3.5. Plany naukowe na najbliższe lata

Moje plany naukowe na najbliższe lata obejmują szeroko zakrojone prace nad funkcjonalnymi materiałami fotoaktywnymi. Zamierzam skupić swoją uwagę na badaniu istniejących związków o ciekawych właściwościach spektralnych – głównie metodami (foto)krystalograficznymi i spektroskopowymi wspartymi obliczeniami teoretycznymi – w celu dogłębnego poznania i zrozumienia ich struktury oraz dynamiki procesów zachodzących w roztworze i ciele stałym podczas naświetlania analizowanych układów. Na podstawie otrzymanych wyników będę chciała w przyszłości projektować nowe materiały funkcjonalne o potencjalnych zastosowaniach m.in. w optoelektronice. Moje plany zakładają zarówno kontynuację prac zaprezentowanych w niniejszym cyklu, ale też szereg nowych i rozpoczętych już projektów. W szczególności są to wymienione poniżej perspektywy badawcze:

- Badanie zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem światła metodami czasowo-rozdzielczej fotokrystalografii w kryształach kompleksów koordynacyjnych metali przejściowych, które ulegają różnej natury wzbudzeniom, m.in. typu LMCT, MLCT czy MMCT (ang. metal-to-metal charge transfer). Zamierzeniem projektu jest skorelowanie indukowanych światłem zmian struktury elektronowej cząsteczek ze zmianami ich geometrii i wyciągnięcie wniosków na temat relacji struktura-właściwości spektroskopowe. Często są to procesy bardzo szybkie, wobec czego zamierzam korzystać z metod femtosekundowych w spektroskopii i fotokrystalografii. Te ostatnie badania są/będą niebawem możliwe z zastosowaniem rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach (XFEL, ang. X-ray free-electron laser).
- Rozwinięcie metodologii pomiaru i obróbki danych w fotokrystalografii czasowo-rozdzielczej w celu zwiększenia jej precyzji i dokładności. Zamierzam w szczególności rozwinąć napisany przez nas kod komputerowy i stworzyć do niego interfejs graficzny. Prace te obejmują też ewaluację metod obliczeniowych i algorytmów na symulowanych i rzeczywistych danych referencyjnych zmierzonych na synchrotronie i z użyciem XFELa.
- Badania charakteru wewnątrz- i międzycząsteczkowych oddziaływań metalofilowych w kryształach kompleksów koordynacyjnych metali takich, jak: Cu, Ag, Au, Rh czy Pt, oraz ich wpływu na właściwości tychże układów (np. spektroskopowe, magnetyczne, mechaniczne, itp.). W ramach projektu zamierzam również zweryfikować możliwości sterowania takimi właściwościami poprzez przyłożenie ciśnienia lub zmianę temperatury.

- Kontynuacja projektu dotyczącego badania i projektowaniu fotoaktywnych materiałów przełączalnych, który realizuję w szerokiej współpracy międzynarodowej. Razem z moją doktorantką badamy obecnie serię nowych układów przełączalnych światłem zawierających ugrupowanie NO₂.

W mojej pracy naukowej staram się jak najszerzej patrzeć na podejmowany temat badawczy i łączyć zaawansowane techniki eksperymentalne z metodami teoretycznymi. W tym kontekście współpraca naukowa często staje się kluczowa, aby realizować badania interdyscyplinarne na najwyższym poziomie i osiągnąć zamierzone cele. W tym duchu będę prowadzić swoje badania w kolejnych latach.

4.3.6. Odnośniki literaturowe

1. Grätzel, M., Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
2. Alibabaei, L., i in., Applications of metal oxide materials in dye sensitized photoelectrosynthesis cells for making solar fuels: let the molecules do the work *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4133-4145.
3. Yersin, H., i in., The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622-2652.
4. Hall, D. G., *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*. Wiley-VCH: 2011.
5. Miyaura, N.; Suzuki, A., Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
6. Miyaura, N.; Suzuki, A., Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
7. Durka, M., i in., Dopamine/2-phenylethylamine sensitivity of ion-selective electrodes based on bifunctional-symmetrical boron receptors. *Sensors* **2019**, *19*, 283.
8. James, T. D., i in., *Boronic Acids in Saccharide Recognition*. The Royal Society of Chemistry: 2006.
9. Adamczyk-Wozniak, A., i in., ortho-(Aminomethyl)phenylboronic acids - synthesis, structure and sugar receptor activity *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 427.
10. Nishiyabu, R., i in., Boronic acid building blocks: tools for sensing and separation. *Chem. Commun.* **2010**, 1106-1123.
11. Wang, W., i in., Boronic acid-based sensors. *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 1285-1317.
12. Wade, C. R., i in., Fluoride ion complexation and sensing using organoboron compounds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958-3984.
13. Yang, W., i in., Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. *Med. Res. Rev.* **2003**, *23*, 346-368.
14. Adamczyk-Woźniak, A., i in., Diverse reactivity of 2-formylphenylboronic acid with secondary amines: synthesis of 3-amino-substituted benzoxaboroles. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6181-6183.
15. Jiong, Z., i in., The synthesis of benzoxaboroles and their applications in medicinal chemistry. *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 1372-1378.
16. Kettner, C.; Shenvi, A., Inhibition of the serine proteases leukocyte elastase, pancreatic elastase, cathepsin G, and chymotrypsin by peptide boronic acids. *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 15106-15114.
17. Surolia, N., i in., Paradigm shifts in malaria parasite biochemistry and anti-malarial chemotherapy. *BioEssays* **2002**, *24*, 192-196.
18. Jabbour, A., i in., Synthesis and evaluation of oxazaborolidines for antibacterial activity against *Streptococcus mutans*. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2409-2410.
19. Adams, J., i in., Potent and selective inhibitors of the proteasome: dipeptidyl boronic acids. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 333-338.
20. Barth, R. F., i in., Boron neutron capture therapy for cancer. *Sci. Am.* **1990**, *263*, 100-107.
21. Varughese, S., i in., Phenylboronic acids in crystal engineering: Utility of the energetically unfavorable syn,syn-conformation in co-crystal design. *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1909-1919.
22. Varughese, S., i in., Molecular complexes of alprazolam with carboxylic acids, boric acid, boronic acids, and phenols. evaluation of supramolecular heterosynthons mediated by a triazole ring. *J. Pharm. Sci.* **2010**, *99*, 3743-3753.
23. Najjar, A. A.; Azim, Y., Pharmaceutical co-crystals: a new paradigm of crystal engineering. *J. Indian Inst. Sci.* **2014**, *94*, 45-67.

24. Anderson, S., i in., Materials for organic electroluminescence: aluminium vs. boron. *Synt. Met.* **2000**, 111-112, 459-463.
25. Wesela-Bauman, G., i in., Heteroleptic (2-fluoro-3-pyridyl)arylboronic 8-oxyquinolates for the potential application in organic light-emitting devices. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10846-10859.
26. Wesela-Bauman, G., i in., Charge transfer properties of two polymorphs of luminescent (2-fluoro-3-pyridyl)(2,2'-biphenyl)boronic 8-oxyquinolate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (41), 22762-22774.
27. Durka, K., i in., Efficient 8-oxyquinolinato emitters based on a 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene scaffold for applications in optoelectronic devices. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1354-1364.
28. Qin, Y., i in., Luminescence tuning of organoboron quinolates through substituent variation at the 5-position of the quinolato moiety. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5227-5230.
29. Chai, J., i in., Synthesis and electrochemical properties of a new class of boron-containing n-type conjugated polymers. *Synth. Met.* **2009**, 159, 1443-1449.
30. Januszewski, E., i in., Unsymmetrically substituted 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracenes as versatile building blocks for boron-doped π -conjugated systems. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12696-12705.
31. Lorbach, A., i in., 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracene: supramolecular structure and use as a building block for luminescent conjugated polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4584-4588.
32. Lorbach, A., i in., Lewis-base adducts of 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene: ditopic hydroboration reagents and a B-N analogue of triptycene. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3592-3594.
33. Jäkle, F., Advances in the synthesis of organoborane polymers for optical, electronic, and sensory applications. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3985-4022.
34. Chen, J., i in., Syntheses and structures of 6,13-dihydro-6,13-diborapentacenes: π -stacking in heterocyclic analogues of pentacene. *Organometallics* **2008**, 27, 3639-3641.
35. Urban, M., i in., The effect of conformational isomerism on the optical properties of bis(8-oxyquinolato) diboron complexes with a 2,2'-biphenyl backbone. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 15670-15684.
36. Adamczyk-Woźniak, A., i in., Structure and properties of 1,3-phenylenediboronic acid: combined experimental and theoretical investigations. *Crystals* **2019**, 9, 109.
37. Stewart, R. F., Electron population analysis with rigid pseudoatoms. *Acta Cryst. Sect. A* **1975**, 32, 565-574.
38. Hansen, N. K.; Coppens, P., Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. *Acta Cryst. Sect. A* **1978**, 34, 909-921.
39. Coppens, P., *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*. International Union of Crystallography: 1997.
40. Domagała, S., i in., An improved experimental databank of transferable multipolar atom models - ELMAM2. Construction details and applications. *Acta Cryst.* **2012**, A68, 337-351.
41. Dittrich, B., i in., The generalized invariom database (GID). *Acta Cryst.* **2013**, B69, 91-104.
42. Sanjuan-Szklarz, W. F., i in., Yes, one can obtain better quality structures from routine X-ray data collection. *IUCrj* **2016**, 3, 61-70.
43. Spek, A. L., PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Cryst. Sect. C* **2015**, 71, 9-18.
44. Dovesi, R., i in., CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 571-573.
45. Dovesi, R., i in. *CRYSTAL09*, University of Torino, Torino, Italy, 2009.
46. Durka, K., i in., Influence of fluorination and boronic group synergy on the acidity and structural behavior of *o*-phenylenediboronic acids. *Organometallics* **2014**, 33, 1608-1616.
47. Liu, Y., i in., Deep-blue luminescent compound that emits efficiently both in solution and solid state with considerable blue-shift upon aggregation. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1068-1075.
48. Su, S., i in., Organic small-molecule materials for organic light-emitting diodes. In *Organic light-emitting materials and devices*, Li, Z. R., Ed. CRC Press / Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2015; pp 309-487.
49. Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B., A versatile procedure for the identification, description and quantification of structural similarity in molecular crystals. *CrystEngComm* **2005**, 7, 324-336.
50. Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B., Systematic investigation of the relationships between 25 crystal structures containing the carbamazepine molecule or a close analogue: a case study of the XPac method. *CrystEngComm* **2006**, 8, 448-460.
51. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press: 1994.
52. Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press: 2001.
53. Tsirelson, V. G.; Ozerov, R. P., *Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry*. CRC Press: 1996.
54. Matta, C. F., *Quantum Biochemistry*. Wiley-VCH: 2010.

55. Matta, C. F.; Boyd, R. J., *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley-VCH: 2007.
56. Durka, K., i in., On the nature of the B...N interaction and the conformational flexibility of arylboronic azaesters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13126-13136.
57. Nöth, H.; Wrackmeyer, B., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1978.
58. Bertini, L., i in., Chemical insight into electron density and wave functions: software developments and applications to crystals, molecular complexes and materials science. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 847-884.
59. Gatti, C., i in., Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: the case of urea. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10686-10696.
60. Mebs, S., i in., Charge transfer via the dative N-B bond and dihydrogen contacts. Experimental and theoretical electron density studies of small Lewis acid-base adducts. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10185-10196.
61. Mebs, S., i in., Charge transfer via the dative N-B bond and dihydrogen contacts. Experimental and theoretical electron density studies of four deltahedral boranes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1385-1395.
62. Chęcińska, L., i in., Tuning the electronic properties of the dative N-B bond with associated O-B interaction: electron localizability indicator from X-ray wavefunction refinement. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1-13.
63. Torres-Huerta, A., i in., Structural induction via solvent variation in assemblies of triphenylboroxine and piperazine - potential application as self-assembly molecular sponge. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2438-2452.
64. Salazar-Mendoza, D., i in., Macrocycles and coordination polymers derived from self-complementary tectons based on N-containing boronic acids. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2441-2454.
65. Sheepwash, E., i in., Supramolecular polymers based on dative boron-nitrogen bonds. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7808-7810.
66. Mallinson, P. R., i in., The Gram-Charlier and multipole expansions in accurate X-ray diffraction studies: can they be distinguished? *Acta Cryst. Sect. A* **1988**, *44*, 336-342.
67. Scheins, S., i in., Charge-density analysis of the ground state of a photochromic 1,10-phenanthroline zinc(II) bis(thiolate) complex. *Acta Cryst. Sect. B* **2010**, *66*, 366-372.
68. Meindl, K., i in., On the effect of neglecting anharmonic nuclear motion in charge density studies. *Acta Cryst. Sect. A* **2010**, *66*, 362-371.
69. Johnson, C. K., Addition of higher cumulants to the crystallographic structure-factor equation: a generalized treatment for thermal-motion effects. *Acta Cryst. Sect. A* **1969**, *25*, 187-194.
70. Kuhs, W. F., Statistical description of multimodal atomic probability densities. *Acta Cryst. Sect. A* **1983**, *39*, 148-158.
71. Scheringer, C., A deficiency of the cumulant expansion of the anharmonic temperature factor. *Acta Cryst. Sect. A* **1985**, *41*, 79-81.
72. Guillot, B., i in., Refinement of proteins at subatomic resolution with MoPro. *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 214-223.
73. Jelsch, C., i in., Advances in protein and small-molecule charge density refinement methods using MoPro. *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 38-54.
74. Mondal, S., i in., Experimental dynamic electron densities of multipole models at different temperatures. *Acta Cryst. Sect. A* **2012**, *68*, 568-581.
75. Dominiak, P. M., i in., Continua of interactions between pairs of atoms in molecular crystals. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1941-1949.
76. Mallinson, P. R., i in., From weak interactions to covalent bonds: a continuum in the complexes of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4259-4270.
77. Stasyuk, A. J., i in., Imidazo[1,2-a]pyridines susceptible to excited state intramolecular proton transfer: one-pot synthesis via an Ortoleva-King reaction. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5552-5558.
78. Coppens, P., i in., Crystallography of molecular excited states. Transition-metal nitrosyl complexes and the study of transient species. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 865-872.
79. Trzop, E.; Turowska-Tyrk, I., Monitoring structural transformations in crystals. 12. Course of an intramolecular [4 + 4] photocycloaddition in a crystal. *Acta Cryst. Sect. B* **2008**, *64*, 375-382.
80. Zheng, S.-L., i in., Single-crystal-to-single-crystal E to Z isomerization of tiglic acid in a supramolecular framework. *Acta Cryst. Sect. B* **2007**, *63*, 644-649.
81. Konieczny, K., i in., Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part 3. The pressure-induced structural changes versus the rate of the Norrish-Yang reaction in crystals. *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, *325*, 111-115.

82. Hatcher, L. E.; Raithby, P. R., Solid-state photochemistry of molecular photo-switchable species: the role of photocrystallographic techniques. *Acta Cryst. Sect. C* **2013**, *69*, 1448-1456.
83. Hatcher, L. E.; Raithby, P. R., Dynamic single-crystal diffraction studies using synchrotron radiation. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *277-278*, 69-79.
84. Sylvester, S. O., i in., SO₂ phototriggered crystalline nanomechanical transduction of aromatic rotors in tosylates: rationalization via photocrystallography of [Ru(NH₃)₄SO₂X]tosylate₂ (X = pyridine, 3-Cl-pyridine, 4-Cl-pyridine). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16003-16010.
85. Casaretto, N., i in., Photocrystallography and IR spectroscopy of light-induced linkage NO isomers in [RuBr(NO)₂(PCyp₃)₂]BF₄. *Acta Cryst. Sect. B* **2015**, *71*, 788-797.
86. Warren, M. R., i in., Solid-state interconversions: unique 100% reversible transformations between the ground and metastable states in single-crystals of a series of nickel(II) nitro complexes. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5468-5477.
87. Powers, D. C., i in., Photocrystallographic observation of halide-bridged intermediates in halogen photoeliminations. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15346-15355.
88. Coppens, P., Molecular excited-state structure by time-resolved pump-probe X-ray diffraction. What is new and what are the prospects for further progress? *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 616-621.
89. Coppens, P., i in., Time-resolved synchrotron diffraction and theoretical studies of very short-lived photo-induced molecular species. *Acta Cryst. Sect. A* **2010**, *66*, 179-188.
90. Graber, T., i in., BioCARS: a synchrotron resource for time-resolved X-ray science. *J. Synchrotron Rad.* **2011**, *18*, 658-670.
91. Wulff, M., i in., Realisation of sub-nanosecond pump and probe experiments at the ESRF. *Farad. Discuss.* **2002**, *122*, 13-26.
92. Fournier, B., i in., Analysis of multicrystal pump-probe data sets. II. Scaling of ratio data sets. *Acta Cryst. Sect. A* **2016**, *72*, 250-260.
93. Coppens, P.; Fournier, B., On the scaling of multicrystal data sets collected at high-intensity X-ray and electron sources. *Struct. Dyn.* **2015**, *2*, 064101.
94. Coppens, P.; Fournier, B., New methods in time-resolved Laue pump-probe crystallography at synchrotron sources. *J. Synchrotron Rad.* **2015**, *22*, 280-287.
95. Fournier, B.; Coppens, P., Analysis of multicrystal pump-probe data sets. I. Expressions for the RATIO model. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, *70*, 514-517.
96. Fournier, B.; Coppens, P., On the assessment of time-resolved diffraction results. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, *70*, 291-299.
97. Kalinowski, J. A., i in., The LaueUtil toolkit for Laue photocrystallography. II. Spot finding and integration. *J. Synchrotron Rad.* **2012**, *19*, 637-646.
98. Makal, A., i in., The development of Laue techniques for single-pulse diffraction of chemical complexes: time-resolved Laue diffraction on a binuclear rhodium metal-organic complex. *Acta Cryst. Sect. A* **2011**, *67*, 319-326.
99. Kalinowski, J. A., i in., The LaueUtil toolkit for Laue photocrystallography: I. Rapid orientation matrix determination for intermediate size unit-cell Laue data. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1182-1189.
100. Kamiński, R., i in., Optimizing the accuracy and precision of the single-pulse Laue technique for synchrotron photo-crystallography. *J. Synchrotron Rad.* **2010**, *17*, 479-485.
101. Coppens, P., i in., The RATIO method for time-resolved Laue crystallography. *J. Synchrotron Rad.* **2009**, *16*, 226-230.
102. Trzop, E., i in., Selective time-dependent changes of Cu(DPPE)(DMP)·PF₆ on photoexcitation. *Acta Cryst. Sect. A* **2014**, *70*, C776.
103. Makal, A., i in., Restricted photochemistry in the molecular solid state: structural changes on photoexcitation of Cu(I) phenanthroline metal-to-ligand charge transfer (MLCT) complexes by time-resolved diffraction. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3359-3365.
104. Collet, E., i in., Ultrafast spin-state photoswitching in a crystal and slower consecutive processes investigated by femtosecond optical spectroscopy and picosecond X-ray diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6192-6199.
105. Benedict, J. B., i in., Time-resolved Laue diffraction of excited species at atomic resolution: 100 ps single-pulse diffraction of the excited state of the organometallic complex Rh₂(μ-PNP)₂(PNP)₂·BPh₄. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1704-1706.
106. Kamtekar, K. T., i in., Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs). *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 572-582.
107. Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W., Luminescent polynuclear d¹⁰ metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323-334.

108. Benedict, J. B.; Coppens, P., The crystalline nanocluster phase as a medium for structural and spectroscopic studies of light absorption of photosensitizer dyes on semiconductor surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2938-2944.
109. Benedict, J., i in., Large polyoxotitanate clusters: well-defined models for pure-phase TiO₂ structures and surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13669-13671.
110. Snoeberger III, R. C., i in., Interfacial electron transfer in functionalized polyoxotitanate nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8911-8917.
111. Sokolow, J. D., i in., Binding modes of carboxylate- and acetylacetonate-linked chromophores to homodisperse polyoxotitanate nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11695-11700.
112. Bao, J., i in., Excitons and excess electrons in nanometer size molecular polyoxotitanate clusters: electronic spectra, exciton dynamics, and surface states. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 4422-4430.
113. Chen, Y., i in., Nanosized alkali-metal-doped ethoxotitanate clusters. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4750-4752.
114. Chen, Y., i in., A large manganese-doped polyoxotitanate nanocluster: Ti₁₄MnO₁₄(OH)₂(OEt)₂₈. *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, *60*, 887-890.
115. Wu, Y.-Y., i in., Metal-phenanthroline fused Ti₁₇ clusters, a single molecular source for sensitized photoconductive films. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9862-9868.
116. Steunou, N., i in., A new polyoxo-alkoxo titanium cluster of the Keggin family: synthesis and characterization by X-ray diffraction and NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3653-3655.
117. Gratzel, M., Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
118. Zheng, S.-L., i in., The nature of the Ag^I...Ag^I interaction in different Ag(NH₃)₂ dimers embedded in supramolecular solids. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8583-8590.
119. Zheng, S.-L., i in., Ligand-unsupported Au(I) chains with short Au(I)...Au(I) contacts. *Chem. Commun.* **2006**, 3711-3713.
120. Coppens, P., i in., A very large Rh-Rh bond shortening on excitation of the [Rh₂(1,8-diisocyanop-menthane)₄]²⁺ ion by time-resolved synchrotron X-ray diffraction. *Chem. Commun.* **2004**, 2144-2145.
121. Koshevoy, I. O., i in., Coinage metal complexes of 2-diphenylphosphino-3-methylindole. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7927-7933.
122. Vorontsov, I., i in., LASER - a program for response-ratio refinement of time-resolved diffraction data. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 1129-1130.
123. Schubert, H.; Wesemann, L., Silver dimer, tetramer, polymer, and network structures with the stannylene stanna-closo-dodecaborate. *Organometallics* **2010**, *29*, 4906-4913.
124. Catalano, V. J.; Malwitz, M. A., Short metal-metal separations in a highly luminescent trimetallic Ag(I) complex stabilized by bridging NHC ligands. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5483-5485.
125. Frisch, M. J., i in. *Gaussian 16*, Wallingford, CT, 2016.
126. Kamiński, R., i in., Constrained excited-state structure in molecular crystals by means of the QM/MM approach: toward the prediction of photocrystallographic results. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2349-2353.
127. Mezouar, M., i in., Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 659-664.
128. Citroni, M., i in., Crystalline indole at high pressure: chemical stability, electronic, and vibrational properties. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 13526-13535.
129. Birch, F., Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809-824.
130. Gonzalez-Platas, J., i in., EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. *J. Appl. Cryst.* **2016**, *49*, 1377-1382.
131. Ciabini, L., i in., High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 094108.
132. Spackman, M. A.; Byrom, P. G., A novel definition of a molecule in a crystal. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215-220.
133. Spackman, M. A.; Jayatilaka, D., Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32.
134. Spackman, M. A., Molecules in crystals. *Phys. Scr.* **2013**, *87*, 048103.
135. Filatov, A. S., i in., Reversible Cu₄ ↔ Cu₆ core interconversion and temperature induced single-crystal-to-single-crystal phase transition for copper(I) carboxylate. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1626-1633.
136. Ford, P. C., i in., Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625-3647.
137. Yanai, T., i in., A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.

138. Chai, J. D.; Head-Gordon, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620.
139. Plasser, F.; Lischka, H., Analysis of excitonic and charge transfer interactions from quantum chemical calculations *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2777-2789.
140. Plasser, F.; Dreuw, A., High-level ab initio computations of the absorption spectra of organic iridium complexes. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1023-1036.
141. Tretiak, S.; Mukamel, S., Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3171-3212.
142. Bolotovskiy, R., i in., The 'seed-skewness' method for integration of peaks on imaging plates. *J. Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 86-95.

5. Wykaz publikacji naukowych poza osiągnięciem habilitacyjnym

Gwiazdka (*) oznacza autora korespondencyjnego pracy; współczynnik IF (impact factor) podano z 2017 r. (najnowszy dostępny w bazie Web of Science); liczba cytowani (l.cyt.) została zaczerpnięta z bazy Web of Science (dane z dnia 6 marca 2019 r.); dla każdej publikacji podano kolejno inicjały imion i nazwiska autorów, tytuł pracy w brzmieniu oryginalnym, pełną nazwę czasopisma, rok opublikowania, tom, zakres stron i identyfikator elektroniczny (digital object identifier, DOI); publikacje pogrupowano chronologicznie od najnowszych (najmniejszy numer) do najstarszych (największy numer).

↓ Publikacje **PO** doktoracie ↓

- P1.** L. Mazur,* J. Sączewski, **K. N. Jarzemska**, K. Szwarz-Karabyka, R. Paprocka, B. Modzelewska-Banachiewicz, „Synthesis, structural characterization and reactivity of new trisubstituted *N*¹-acylamidrazones: solid state and solution studies”, *CrystEngComm*, **2018**, 20, 4179-4193 (DOI: 10.1039/C8CE00701B).
(IF₂₀₁₇ = 3,304; l.cyt. = 0)
- P2.** **K. N. Jarzemska**,* A. A. Hoser, S. Varughese, R. Kamiński, M. Malinska, M. Stachowicz, V. R. Pedireddi, K. Woźniak,* „Structural and energetic analysis of molecular assemblies in the series of nicotinamide and pyrazinamide cocrystals with dihydroxybenzoic acids”, *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17, 4918-4931 (DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00868).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 5)
- Virtual special issue honoring Prof. William Jones and His contributions to organic solid-state chemistry**
- P3.** **K. N. Jarzemska**,* K. Ślepokura, R. Kamiński, M. J. Gutmann, P. M. Dominiak, K. Woźniak, „Multi-temperature study of potassium uridine-5'-monophosphate: electron density distribution and anharmonic motion modelling”, *Acta Crystallographica Section B*, **2017**, 73, 550-564 (DOI: 10.1107/S2052520617005534).
(IF₂₀₁₇ = 6,467; l.cyt. = 2)
- Special issue entitled „Charge density and photo-/time-resolved crystallography: a tribute to Professor Philip Coppens”**
- P4.** M. Wilk-Kozubek,* **K. N. Jarzemska**, J. Janczak, V. Videnova-Adrabincka,* „Synthesis, structural characterization and computational studies of catena-poly[chlorido- $[\mu_3$ -(pyridin-1-ium-3-yl)phosphonato- κ^3 O:O':O'']zinc(II)] ”, *Acta Crystallographica Section C*, **2017**, 73, 363-368 (DOI: 10.1107/S2053229617004478).
(IF₂₀₁₇ = 8,678; l.cyt. = 0)
- P5.** L. Mazur,* A. E. Koziol, **K. N. Jarzemska**, R. Paprocka, B. Modzelewska-Banachiewicz, „Polymorphism and isostructurality of the series of 3-(4,5-diaryl-4*H*-1,2,4-triazole-3-yl)propenoic acid derivatives”, *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17, 2104-2115 (DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00080).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 7)
- P6.** P. Coppens,* A. Makal, B. Fournier, **K. N. Jarzemska**, R. Kamiński, K. Basuroy, E. Trzop, „A priori checking of the light-response and data quality before extended data collection in pump-probe photocrystallography experiments”, *Acta Crystallographica Section B*, **2017**, 73, 23-26 (DOI: 10.1107/S2052520616017558).
(IF₂₀₁₇ = 6,467; l.cyt. = 2)

- P7.** S. E. Kutyla, D. K. Stępień,* **K. N. Jarzemska,*** R. Kamiński, Ł. Dobrzycki, A. Ciesielski, R. Boese, J. Młochowski, M. K. Cyrański,* „Structural and stability studies of a series of *para*-phenylenediboronic and *para*-hydroxyphenylboronic acid cocrystals with selected aromatic *N*-oxides”, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 7037-7050 (DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01250).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 5)
- P8.** R. Kamiński,* **K. N. Jarzemska,*** S. E. Kutyla, M. Kamiński, „A portable light-delivery device for *in situ* photocrystallographic experiments at home laboratory. *Journal of Applied Crystallography*, **2016**, *49*, 1383-1387 (DOI: 10.1107/S1600576716008128).
(IF₂₀₁₇ = 3,422; l.cyt. = 3)
- P9.** L. Mazur,* **K. N. Jarzemska**, R. Kamiński, A. A. Hoser, A. Ø. Madsen, E. Pindelska, M. Zielińska-Pisklak, „Crystal structures and thermodynamic properties of polymorphs and hydrates of selected 2-pyridinecarboxaldehyde hydrazones”, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 3101-3112 (DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01673).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 6)
- P10.** Y. Chen, **K. N. Jarzemska**, E. Trzop, P. Coppens,* „Reply to: How does substitutional doping affect visible light absorption in a series of homodisperse Ti₁₁ polyoxotitanate nanoparticles – a comment on the band gap determination of the Fe^{II} cages”, *Chemistry – A European Journal*, **2016**, *22*, 4634-4636 (DOI: 10.1002/chem.201600041).
(IF₂₀₁₇ = 5,160; l.cyt. = 0)
- P11.** R. Kamiński,* **K. N. Jarzemska,*** M. Dąbrowski, K. Durka, M. Kubsik, J. Serwatowski, K. Woźniak, „Finding rules governing layered architectures of trifluoroborate potassium salts in the solid state”, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 1687-1700 (DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01760).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 6)
- P12.** P. Coppens,* L. Zhang, R. Thomas, Y. Chen, **K. Jarzemska**, R. Kaminski, E. Trzop, B. Fournier, „Can we deconvolute electron density changes from the dominant influence of the atomic rearrangement on molecular excitation in time-resolved diffraction studies?”, *Physica Scripta*, **2016**, *91*, 023003 (DOI: 10.1088/0031-8949/91/2/023003).
(IF₂₀₁₇ = 1,902; l.cyt. = 0)
- Invited comment in focus issue on charge, spin and momentum densities: SAGAMORE XVIII**
- P13.** Y. Chen, **K. N. Jarzemska**, E. Trzop, L. Zhang, P. Coppens,* „How does substitutional doping affect visible light-absorption in a series of homodisperse Ti₁₁ polyoxotitanate nanoparticles?”, *Chemistry – A European Journal*, **2015**, *21*, 11538-11544 (DOI: 10.1002/chem.201500961).
(IF₂₀₁₇ = 5,160; l.cyt. = 18)
- P14.** S. Varughese,* A. A. Hoser,* **K. N. Jarzemska**, V. R. Pedireddi, K. Woźniak, „Positional isomerism and conformational flexibility directed structural variations in the molecular complexes of dihydroxybenzoic acids”, *Crystal Growth & Design*, **2015**, *15*, 3832-3841 (DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00471).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 6)

- P15.** K. N. Jarzemska,* R. Kamiński, Ł. Dobrzycki,* M. K. Cyrański, „First experimental charge density study using a Bruker CMOS-type PHOTON 100 detector: the case of ammonium tetraoxalate dihydrate. Addendum”, *Acta Crystallographica Section B*, **2015**, *71*, 241-243 (DOI: 10.1107/S2052520615001146).
(IF₂₀₁₇ = 6,467; l.cyt. = 3)
- P16.** M. Wilk,* K. N. Jarzemska, J. Janczak, M. Duczmal, J. Hoffmann, V. Videnova-Adrabska,* „Synthesis, structural characterization and computational studies of layered metal phosphonates: [M(HO₃P-C₅H₄N-PO₃H)₂(H₂O)₂]_n [M^{II} = Co, Zn, Cd]”, *RSC Advances*, **2014**, *4*, 58858-58866 (DOI: 10.1039/C4RA10257F).
(IF₂₀₁₇ = 2,936; l.cyt. = 5)
- P17.** C. F. A. Negre, K. J. Young, M. Belén Oviedo, L. J. Allen, C. G. Sánchez, K. N. Jarzemska, J. B. Benedict, R. H. Crabtree, P. Coppens,* G. W. Brudvig,* V. S. Batista,* „Photoelectrochemical hole injection revealed in polyoxotitanate nanocrystals functionalized with organic adsorbates”, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, *136*, 16420-16429 (DOI: 10.1021/ja509270f).
(IF₂₀₁₇ = 14,357; l.cyt. = 31)
- P18.** K. N. Jarzemska,* R. Kamiński, Ł. Dobrzycki,* M. K. Cyrański, „First experimental charge density study using a Bruker CMOS-type PHOTON 100 detector: the case of ammonium tetraoxalate dihydrate”, *Acta Crystallographica Section B*, **2014**, *70*, 847-855 (DOI: 10.1107/S2052520614017570).
(IF₂₀₁₇ = 6,467; l.cyt. = 6)
- P19.** M. Wilk,* K. N. Jarzemska, J. Janczak, J. Hoffman, V. Videnova-Adrabska,* „Synthesis, crystal structure and computational studies of 4-nitrobenzylphosphonic acid”, *Journal of Molecular Structure*, **2014**, *1074*, 240-249 (DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.05.052).
(IF₂₀₁₇ = 2,011; l.cyt. = 8)
- P20.** K. N. Jarzemska, A. A. Hoser, R. Kamiński,* A. Ø. Madsen, K. Durka, K. Woźniak, „Combined experimental and computational studies of pyrazinamide and nicotinamide in the context of crystal engineering and thermodynamics”, *Crystal Growth & Design*, **2014**, *14*, 3453-3465 (DOI: 10.1021/cg500376z).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 22)
- P21.** L. Mazur,* K. N. Jarzemska, R. Kamiński, K. Woźniak, E. Pindelska, M. Zielińska-Pisklak, „Substituent and solvent effects on intermolecular interactions in crystals of *N*-acylhydrazones derivatives: single-crystal X-ray, solid-state NMR and computational studies”, *Crystal Growth & Design*, **2014**, *14*, 2263-2281 (DOI: 10.1021/cg401866x).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 17)
- P22.** P. Kumar, S. Bojarowski, K. N. Jarzemska, S. Domagała, K. Vanommeslaeghe, A. MacKerell Jr., P. M. Dominiak,* „A comparative study of transferable aspherical pseudoatom databank and classical force fields for predicting electrostatic interactions in molecular dimers”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2014**, *10*, 1652-1664 (DOI: 10.1021/ct4011129).
(IF₂₀₁₇ = 5,399; l.cyt. = 9)

P23. A. Poulain, E. Wenger, P. Durand, **K. N. Jarzemska**, R. Kamiński, P. Fertey, M. Kubicki,* C. Lecomte,* „Anharmonicity and isomorphic phase transition: a multi-temperature X-ray single crystal and powder diffraction study of 1-(2'-aminophenyl)-2-methyl-4-nitroimidazole”, *IUCr*, **2014**, *1*, 110-118 (DOI: 10.1107/S2052252514002838).

(IF₂₀₁₇ = 6,544; l.cyt. = 10)

P24. M. Malińska,* **K. N. Jarzemska**, A. M. Goral, A. Kutner, K. Woźniak, P. M. Dominiak,* „Sunitinib: from charge-density studies to interaction with proteins”, *Acta Crystallographica Section D*, **2014**, *70*, 1257-1270 (DOI: 10.1107/S1399004714002351).

(IF₂₀₁₇ = 3,099; l.cyt. = 18)

P25. K. Durka,* S. Luliński, **K. N. Jarzemska**, J. Smętek, J. Serwatowski, K. Woźniak,* „Competition between hydrogen and halogen bonding in the structures of 5,10-dihydroxy-5,10-dihydroboranthrenes”, *Acta Crystallographica Section B*, **2014**, *70*, 157-171 (DOI: 10.1107/S2052520613034987).

(IF₂₀₁₇ = 6,467; l.cyt. = 16)

Special issue entitled „Crystal Engineering”

P26. R. Kamiński,* S. Domagała,* **K. N. Jarzemska**, A. A. Hoser, W. F. Sanjuan-Szklarz, M. J. Gutmann, A. Makal, M. Malińska, J. M. Bąk, K. Woźniak, „Statistical analysis of multipole-model-derived structural parameters and charge-density properties from high-resolution X-ray diffraction experiments”, *Acta Crystallographica Section A*, **2014**, *70*, 72-91 (DOI: 10.1107/S2053273313028313).

(IF₂₀₁₇ = 7,930; l.cyt. = 27)

P27. **K. N. Jarzemska**,* R. Kamiński, E. Wenger, C. Lecomte, P. M. Dominiak, „Interplay between charge density distribution, crystal structure energetic features, and crystal morphology of 6-methyl-2-thiouracil”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 7764-7775 (DOI: 10.1021/jp312158m).

(IF₂₀₁₇ = 4,484; l.cyt. = 20)

P28. R. Kamiński,* **K. N. Jarzemska**, S. Domagała, „CLUSTERGEN: a program for molecular cluster generation from crystallographic data”, *Journal of Applied Crystallography*, **2013**, *46*, 540-534 (DOI: 10.1107/S0021889813002173).

(IF₂₀₁₇ = 3,422; l.cyt. = 20)

P29. **K. N. Jarzemska**,* A. M. Goral, R. Gajda, P. M. Dominiak,* „Hoogsteen-Watson-Crick 9-methyladenine:1-methylthymine complex: charge density study in the context of crystal engineering and nucleic acid base pairing”, *Crystal Growth & Design*, **2013**, *13*, 239-254 (DOI: 10.1021/cg301393e).

(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 13)

↑ Publikacje **PO** doktoracie



↓ Publikacje **PRZED** doktoratem



P30. A. A. Hoser, **K. N. Jarzemska**, Ł. Dobrzycki, M. J. Gutmann, K. Woźniak,* „Differences in charge density distribution and stability of two polymorphs of benzidine dihydrochloride”, *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, 3526-3539 (DOI: 10.1021/cg300337a).

(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 22)

- P31.** K. Durka,* **K. N. Jarzemska**, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak,* „Structural and energetic landscape of fluorinated 1,4-phenylenediboronic acids”, *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, 3720-3734 (DOI: 10.1021/cg3005272).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 44)
- Virtual special issue entitled „In honor of Prof. Gautam R. Desiraju”**
- P32.** **K. N. Jarzemska**,* M. Kubsik, R. Kamiński, K. Woźniak, P. M. Dominiak,* „From a single molecule to molecular crystal architectures: structural and energetic studies of selected uracil derivatives”, *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, 2508-2524 (DOI: 10.1021/cg300129z).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 38)
- P33.** **K. N. Jarzemska**, D. Kamiński, A. A. Hoser, M. Malińska, B. Senczyna, K. Woźniak,* M. Gagoś,* „Controlled crystallization, structure, and molecular properties of iodoacetylamphtericin B”, *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, 2336-2345 (DOI: 10.1021/cg2017227).
(IF₂₀₁₇ = 3,972; l.cyt. = 22)
- P34.** **K. N. Jarzemska**,* P. M. Dominiak,* „New version of the theoretical databank of transferable aspherical pseudoatoms, UBDB2011 – towards nucleic acid modelling”, *Acta Crystallographica Section A*, **2012**, *68*, 139-147 (DOI: 10.1107/S0108767311042176).
(IF₂₀₁₇ = 7,930; l.cyt. = 53)
- P35.** A. Szadkowska, X. Gstrein, D. Burtscher, **K. Jarzemska**, K. Woźniak, C. Slugovc,* K. Grell,* „Latent thermo-switchable olefin metathesis initiators bearing a pyridyl-functionalized chelating carbene: influence of the leaving group’s rigidity on the catalyst’s performance”, *Organometallics*, **2010**, *29*, 117-124 (DOI: 10.1021/om900857w).
(IF₂₀₁₇ = 4,051; l.cyt. = 47)
- P36.** Ż. Czyżnikowska,* R. W. Góra, R. Zaleśny, P. Lipkowski, **K. N. Jarzemska**, P. M. Dominiak, J. Leszczynski, „Structural variability and the nature of intermolecular interactions in Watson-Crick B-DNA base pairs”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, *114*, 9629-9644 (DOI: 10.1021/jp101258q).
(IF₂₀₁₇ = 3,146; l.cyt. = 26)
- P37.** **K. Jarzemska**, S. Seal, K. Woźniak,* A. Szadkowska, M. Bieniek, K. Grell,* „X-ray photoelectron spectroscopy and reactivity studies of a series of ruthenium catalysts”, *ChemCatChem*, **2009**, *1*, 144-151 (DOI: 10.1002/cctc.200900052).
(IF₂₀₁₇ = 4,674; l.cyt. = 8)
- P38.** P. M. Dominiak,* A. Volkov, A. P. Dominiak, **K. N. Jarzemska**, P. Coppens,* „Combining crystallographic information and an aspherical-atom data bank in the evaluation of the electrostatic interaction energy in an enzyme-substrate complex: influenza neuraminidase inhibition”, *Acta Crystallographica Section D*, **2009**, *65*, 485-499 (DOI: 10.1107/S0907444909009433).
(IF₂₀₁₇ = 3,099; l.cyt. = 33)

IUCr Highlight

P39. M. Barbasiewicz,* A. Szadkowska, A. Makal, **K. Jarzemska**, K. Woźniak, K. Grela,* „Is the Hoveyda-Grubbs complex a vinylogous Fischer-type carbene? Aromaticity-controlled activity of ruthenium metathesis catalysts”, *Chemistry – A European Journal*, **2008**, *14*, 9330-9337 (DOI: 10.1002/chem.200800704).

(IF₂₀₁₇ = 5,160; l.cyt. = 42)

P40. M. Bieniek, R. Bujok, H. Stębowska, A. Jacobi, R. Hagenkötter, D. Arlt,* **K. Jarzemska**, A. Makal, K. Woźniak, K. Grela,* „New air-stable ruthenium olefin metathesis precatalysts derived from bisphenol S”, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, *691*, 5289-5297 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.07.041).

(IF₂₀₁₇ = 1,946; l.cyt. = 24)

Special issue entitled „Transition Metal Mediated Metathesis”



Publikacje **PRZED** doktoratem



Dane scjentometryczne **całości** dorobku naukowego (tj. razem z publikacjami [H1-H9]): ^{iv}

Liczba publikacji: **49**

Łączna liczba cytowań (bez autocytowań): **696 (539)**

Łączny współczynnik *impact factor* (IF): **228,249 (4,658** średnio na publikację)

Indeks Hirsha (IH): **18**

Katarzyna N. Jarzemska