

Załącznik 2a

Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

1. Imię i nazwisko: Marek Daszkiewicz

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

- 28.09.2005 doktor nauk chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław, rozprawa doktorska: „Właściwości koordynacyjne jonów Cr(VI) w homo- i heterordzeniowych związkach kompleksowych niklu(II) i kobaltu(II)”, promotor: Prof. dr hab. Maria Cieślak-Golonka
- 22.06.2001 magister inżynier chemii, specjalność Informatyka Chemiczna, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 1.07.2006 – obecnie adiunkt w Zakładzie Krystalografii, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Wrocław
- 1.11.2005 – 1.07.2006 chemik, pracownik techniczny w Zakładzie Krystalografii, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Wrocław

4. Wykaz prac naukowych będących osiągnięciem naukowym

- [H1] **Marek Daszkiewicz**, Weak hydrogen bonds in bis(3-nitroanilinium) hexachloridostannate monohydrate. X-ray, vibrational and theoretical studies, Spectrochim. Acta A, 131 (2014) 335-341.
IF(2013) = 2.129, liczba cytowań: 0
- [H2] **Marek Daszkiewicz**, Vibrational spectra of the ortho-nitroanilinium cation in torsional space. Theoretical studies vs. experimental data of ortho-nitroanilinium chloride, Spectrochim. Acta A, 132 (2014) 776-785.
IF(2013) = 2.129, liczba cytowań: 0
- [H3] **Marek Daszkiewicz**, Importance of O...N interaction between nitro groups in crystals, CrystEngComm, 15 (2013) 10427-10430.
IF(2013) = 3.858, liczba cytowań: 3
- [H4] **Marek Daszkiewicz**, Elementary graph-set descriptors in crystal structure comparison of 2-methyl-4-nitroanilinium hexachloridostannate(IV), bromide and two non-centrosymmetric chlorides. X-ray, vibrational and theoretical studies, Cryst. Growth

Des., 13 (2013) 2277-2285.

IF(2013) = 4.558, liczba cytowań: 4

- [H5] **Marek Daszkiewicz**, Crystal structure, vibrational and theoretical studies of bis(1,4-H₂-1,2,4-triazolium) hexachloridostannate(IV) monohydrate, J. Mol. Struct., 1032 (2013) 56-61.

IF(2013) = 1.599, liczba cytowań: 4

- [H6] **Marek Daszkiewicz***, Mariusz K. Marchewka, 3-amino-1,2,4-triazolium ion in [24(3at)]Cl and [24(3at)]₂SnCl₆·H₂O. Comparative X-ray, vibrational and theoretical studies, Spectrochim. Acta A, 95 (2012) 204-212.

IF(2012) = 1.977, liczba cytowań: 5

- [H7] **Marek Daszkiewicz***, Mariusz K. Marchewka, Crystal structure, vibrational and theoretical studies of bis(4-amino-1,2,4-triazolium) hexachloridostannate(IV), J. Mol. Struct. 1017 (2012) 90-97.

IF(2012) = 1.404, liczba cytowań: 5

- [H8] **Marek Daszkiewicz**, Complex hydrogen bonding patterns in bis(2-aminopyrimidinium) selenate monohydrate. Interrelation among graph-set descriptors, Struct. Chem., 23 (2012) 307-313.

IF(2012) = 1.772, liczba cytowań: 10

- [H9] **Marek Daszkiewicz***, Mariusz K. Marchewka, Crystallographic, vibrational and theoretical studies of 2,3-diaminopyridinium selenate, Vib. Spectrosc., 57 (2011) 326-333.

IF(2011) = 1.650. liczba cytowań: 4

* - autor do korespondencji w przypadku prac dwuautorskich

Wartości IF czasopism z 2014 roku podałem według ostatniej dostępnej wartości, tj. IF(2013).
Sumaryczny IF publikacji [H1-H9] = 21,076, liczba cytowań: 35 (15.09.2014).

Oświadczenia współautora publikacji i habilitanta określające indywidualny wkład w powstanie powyższych publikacji stanowią załącznik nr 5.

5. Omówienie prac stanowiących osiągnięcie naukowe

„Analiza słabych oddziaływań obecnych w kryształach wybranych soli aromatycznych kationów organicznych metodą grafów oraz spektroskopii oscylacyjnej”

Wprowadzenie

Przez wiele lat słabe oddziaływania były zaniedbywane w analizie strukturalnej kryształów. Wciąż rozwijająca się inżynieria kryształu oraz badania na pograniczu biologii i chemii sprawiły, że coraz większą uwagę zwraca się na niekowalencyjne oddziaływania o słabym charakterze. Na przykład multipolarne oddziaływania z grupą karbonylową mają istotny wpływ na proces zwijania się i dalszej stabilizacji struktury białka [1,2]. Niemniej jednak, spośród wielu typów oddziaływań, wiązanie wodorowe jest przedmiotem najczęstszych badań.

Tematykę moich badań realizowałem w dwóch głównych podejściach: krystalograficznym oraz spektroskopowym. Jakkolwiek różne, te dwa spojrzenia w istotny sposób uzupełniają się wzajemnie. Dane krystalograficzne dostarczają między innymi informację o położeniach atomów w strukturze krystalicznej, z których to pośrednio wnioskuje się o istnieniu przyciągającego oddziaływania, w tym wiązania wodorowego, pomiędzy grupami funkcyjnymi. Analiza sieci tych oddziaływań z punktu widzenia upakowania cząsteczek w kryształach pomaga w zrozumieniu procesu samoorganizacji cząsteczek, a w konsekwencji fizycznego wzrostu kryształu.

W obrazie spektroskopowym zawarta jest informacja o energii wewnątrz- lub międzycząsteczkowego oddziaływania. Istotnym jest fakt, że obraz ten w postaci widma w podczerwieni jest inny w różnych stanach skupienia materii z powodu różnic energii oddziaływań. Na przykład, dla izolowanej cząsteczki wody istnieją trzy drgania normalne i wszystkie są aktywne w widmie w podczerwieni. Gdy porówna się widma w sekwencji dla pary, cieczy i lodu to okaże się, że pasma drgań rozciągających ulegają przesunięciu w kierunku niższych częstości, a częstość drgania zginającego wzrasta. Efekt ten spowodowany jest wzrostem energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami i utworzeniem wiązania wodorowego $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Dodatkowo, pasmo drgania rozciągającego ma dużą szerokość połówkową [3]. W przypadku bardziej skomplikowanych geometrycznie cząsteczek niż woda, obraz spektroskopowy staje się złożony poprzez obecność pasm $3N-6$ (dla cząsteczki nieliniowej) drgań normalnych i sprzężeń tych drgań. Niejednokrotnie poprawna interpretacja widm jest możliwa po wykonaniu dodatkowych pomiarów, na przykład widm w świetle

spolaryzowanym, symulacji widm teoretycznych lub analizie drgań ze względu na symetrię grupy punktowej cząsteczki i grupy przestrzennej struktury krystalicznej.

W literaturze można zaobserwować, że zarówno w badaniach ciała stałego, jak i cieczy, interpretację widm oscylacyjnych prowadzi się poprzez porównanie danych eksperymentalnych z teoretycznymi dla izolowanych molekuł w fazie gazowej. Często wybiera się układ izolowany zaniebując oddziaływaniom międzycząsteczkowym [4-9]. Niestety konsekwencją takiego podejścia jest otrzymanie niepewnych rezultatów. Niektórzy autorzy próbują uwzględniać oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w kryształach i generują widma teoretyczne dla grupy cząsteczek wzajemnie oddziałujących [10,11]. Niemniej jednak, zoptymalizowana geometria takiego kompleksu jest diametralnie inna niż ta w kryształach. Interpretacja eksperymentalnych widm oscylacyjnych w oparciu o tak wygenerowane widma teoretyczne wydaje się być dalece niestosowna. O wiele lepszym podejściem jest narzucenie więzów symetrii kryształu i optymalizacja pozycji wszystkich atomów zawartych w komórce elementarnej [12]. Należy jednak zauważyć, że procedura ta jest czasochłonna obliczeniowo. Zatem racjonalnym wydaje się generowanie widma teoretycznego dla izolowanej cząsteczki wraz z jej otoczeniem – przynajmniej tymi sąsiednimi molekułami, które oddziałują najsilniej, gdyż wpływ tych oddziaływań na częstości drgań normalnych molekuły jest największy. Dodatkowo obliczenia wymagają narzucenia takich więzów parametrów geometrycznych (odległości międzyatomowych, kątów płaskich i kątów dwuściennych), aby wzajemne ułożenie sąsiadujących cząsteczek odpowiadało temu w strukturze krystalicznej. To kompromisowe podejście zastosowałem w swoich badaniach.

Głównymi celami podjętych badań było określenie struktury krystalicznej i molekularnej otrzymanych związków, roli słabych wiązań wodorowych w strukturze krystalicznej oraz wpływu słabych oddziaływań na częstości drgań normalnych molekuł w badanych kryształach. Dodatkowo, z uwagi na różne możliwości akceptorowe protonu i konformacyjne cząsteczek organicznych, celowe było również określenie szlaku protonowania i wskazanie uprzywilejowanej energetycznie struktury formy kationowej.

Do zrealizowania postawionych celów wykorzystałem zarówno metody eksperymentalne jak i teoretyczne. W większości prac eksperymenty przeprowadziłem osobiście na każdym z etapów prowadzących od pomysłu do publikacji naukowej. Pomiary strukturalne, spektroskopowe oraz obliczenia rozkładu energii potencjalnej (PED) przeprowadziłem w macierzystym Instytucie. Obliczenia teoretyczne wykonałem we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym w ramach grantu obliczeniowego.

Układ badawczy

Związkami, dla których przeprowadziłem badania, były seleniany, chlorki i heksachlorocyniany(IV) kationów wybranych związków organicznych: 1,2,4-triazolu, 3- i 4-amino-1,2,4-triazolu, 2,3-diaminopirydyna, 2-aminopirymidyna, 2-, 3-, 4-nitroanilina. Fragmenty strukturalne wybranych związków organicznych występują w wielu związkach chemicznych, które znalazły swoje zastosowanie praktyczne: farmaceutyki, fungicydy, materiały wybuchowe, generatory drugiej harmonicznej światła [13-23].

Układy badawcze wybrałem w taki sposób, aby w kryształach tworzyły się wiązania wodorowe $N-H\cdots O$ oraz słabsze $N-H\cdots Cl$. Zwiększenie prawdopodobieństwa utworzenia bogatych sieci wiązań wodorowych, a jednocześnie o słabym charakterze, uzyskałem wprowadzając anion $SnCl_6^{2-}$. Anion ten był produktem utleniania tlenem z powietrza chlorku cyny(II) rozpuszczonego w wodzie.

Opis sieci wiązań wodorowych

W latach 90. ubiegłego wieku prof. Margaret C. Etter i współpracownicy [24] podali sposób opisu wiązań wodorowych za pomocą deskryptora grafu $G_d^a(n)$, gdzie:

- G – symbol wzoru sieci wiązań wodorowych, jeden z
 - D – dimer (ang. *dimer* lub *discrete*),
 - S – wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (ang. *self*),
 - C – łańcuch (ang. *chain*),
 - R – pierścień (ang. *ring*),
- a – łączna liczba akceptorów,
- d – łączna liczba (oryg. donorów) atomów wodoru,
- n – łączna liczba wszystkich atomów w danym wzorze.

Opis ten stworzono do opisu już istniejących sieci wiązań wodorowych i w celu porównawczym różnych sieci.

Wspólną cechą wszystkich deskryptorów jest to, że każdy opisuje ścieżkę przebiegającą przez atomy tych cząsteczek, które tworzą wiązania wodorowe. Można zatem postawić pytania:

- 1) Czy istnieją matematyczne relacje pomiędzy deskryptorami?
- 2) Czy można otrzymać deskryptor $G_d^a(n)$ wzoru wiązań wodorowych w sposób matematyczny jako analogię do budowania tej sieci z cząsteczek (elementów)?

Warto zauważyć, że oba pytania odnoszą się do istniejącej sieci i struktury krystalicznej, lecz tylko drugie wiąże się z próbą przewidywania sieci. Odpowiedzi na oba

pytania udzieliłem w pracy [H8] i potwierdziłem je w kolejnych pracach [H1,H2,H4-H7]. Konieczne stało się wprowadzenie dodatkowego symbolu wzoru wiązań wodorowych $F_d^a(n)$ (ang. *finite* – skończony). Pokazałem, że każda skończona sieć może być przedstawiona jako suma mniejszych sieci skończonych pomniejszona o część wspólną (równanie 1).

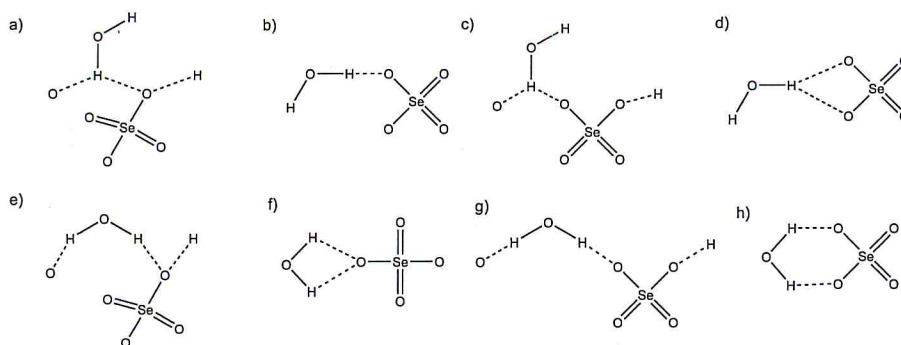
$$G_d^a(n) = \sum_{i=1}^m F_{d_i}^{a_i}(n_i) - (m-1)F_1^1(2), \text{ gdzie } G = \{F\} \quad (1)$$

W przypadku sieci nieskończonych – pierścieni i łańcuchów – równanie przyjmuje postać:

$$G_d^a(n) = \sum_{i=1}^m F_{d_i}^{a_i}(n_i) - mF_1^1(2), \text{ gdzie } G = \{C, R\} \quad (2)$$

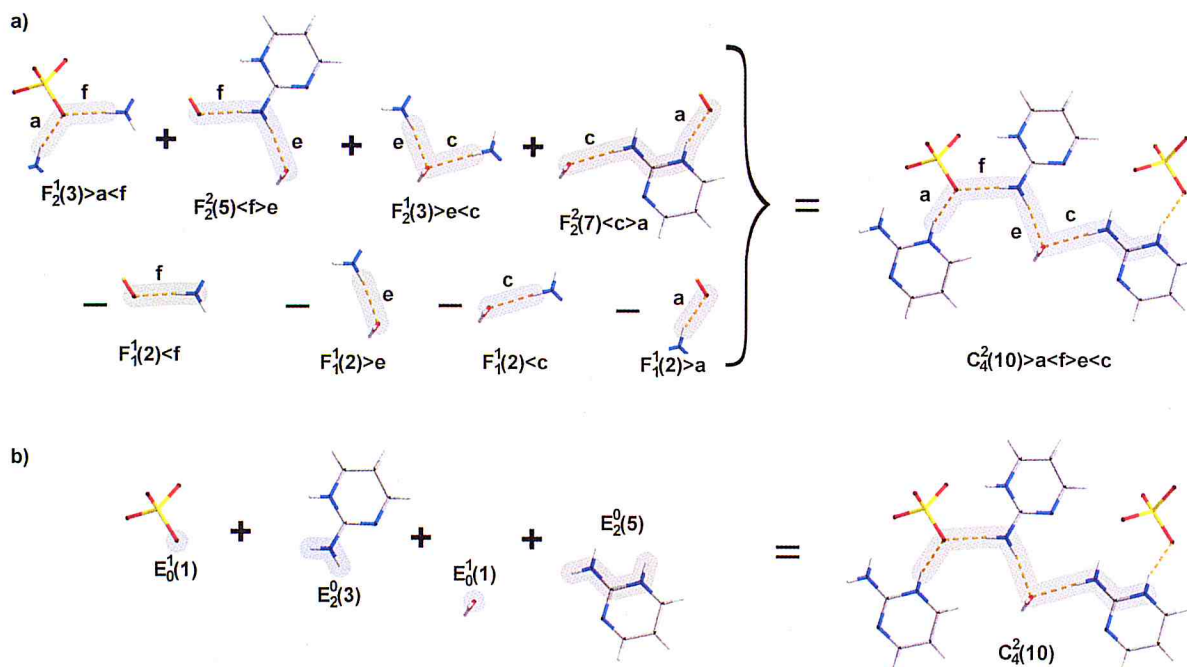
Odpowiedź na drugie pytanie wymagała wprowadzenia symbolu $E_d^a(n)$ (ang. *elementary* – elementarny). Poprzez analogię do symboliki wiązań wodorowych, deskryptor elementarny opisuje ścieżkę atomową, wybraną w taki sposób, że rozpoczyna się i kończy na atomach zaangażowanych w wiązania wodorowe. W związku z taką definicją liczby (a, d) mogą przyjmować tylko wartości $\{0,1,2\}$. W ten sposób, można opisać na przykład cząsteczkę wody jako zbiór ścieżek $G_{H_2O} = \{2E_1^0(1)_H, E_1^1(1)_O, 2E_1^1(2)_{OH}, E_2^0(3)_{HOH}\}$, a anion SeO_4^{2-} jako $G_{SeO_4} = \{4E_1^1(1)_O, 6E_2^0(3)_{OSeO}\}$. Cząsteczka wody i anion selenianowy teoretycznie mogą tworzyć następujące wzory wiązań wodorowych:

1. $E_1^0(1) + E_1^1(1) = \{C^{0+1}_{1+0}(1+1) = C_1^1(2), D_1^1(2)\}$ (Rys. 1a i b),
2. $E_1^0(1) + E_2^0(3) = \{C_1^2(4), R_1^2(4)\}$ (Rys. 1c i d),
3. $E_2^0(3) + E_1^1(1) = \{C_2^1(4), R_2^1(4)\}$ (Rys. 1e i f),
4. $E_2^0(3) + E_2^0(3) = \{C_2^2(6), R_2^2(6)\}$ (Rys. 1g i h).



Rysunek 1. Możliwe sieci wiązań wodorowych tworzone przez cząsteczkę wody i anion selenianowy a) $C_1^1(2)$, b) $D_1^1(2)$, c) $C_1^2(4)$, d) $R_1^2(4)$, e) $C_2^1(4)$, f) $R_2^1(4)$, g) $C_2^2(6)$, h) $R_2^2(6)$.

W kryształe uwodnionego selenianu bis(2-aminopirymidyniowego) cząsteczka wody i anion selenianowi tworzy łańcuch $C_2^2(6)$, który jest rezultatem sumowania $E_2^0(3) + E_0^2(3)$. W tym samym kryształe występuje łańcuch, w który zaangażowane są wszystkie molekuly. Rysunek 2 pokazuje zależności matematyczne pomiędzy deskryptorem wzoru wiązań wodorowych a deskryptorami grafów skończonych F oraz elementarnych E.



Rysunek 2. Złożony łańcuch $C_4^2(10)$ jako suma grafów skończonych F i elementarnych E.

W swoich badaniach pokazałem, że ogólnie dla każdego pierścienia lub łańcucha deskryptor wzoru wiązań wodorowych wynika z sumy deskryptorów elementarnych:

$$G_d^a(n) = \sum_{i=1}^m E_{d_i}^{a_i}(n_i), \text{ gdzie } G = \{R, C\} \quad (3).$$

Dodatkowo zauważyłem, że z samej konstrukcji wzoru wiązań wodorowych wynika, że dla i cząsteczek tworzących dany wzór wiązań wodorowych liczba akceptorów (donorów) nigdy nie będzie większa niż dwa razy od liczby donorów (akceptorów), co można przedstawić wzorem:

$$|a - d| \leq \begin{cases} \frac{i}{2}, & \text{dla } i \text{ parzystych} \\ \frac{i-1}{2}, & \text{dla } i \text{ nieparzystych} \end{cases}$$

Deskrytory grafów elementarnych wykorzystałem do opisu sieci wiązań wodorowych w solach triazolowych i nitroaniliniowych [H1,H2,H4-H7]. Położenia atomów w tych kryształach wskazują na istnienie słabych wiązań wodorowych. Kationy triazolowe pełnią zarówno rolę donorową, jak i akceptorową wiązań wodorowych. Z tego powodu jest możliwe utworzenie wzoru pierścienia z dwóch kationów 3-amino-1,2,4-triazolowych [H6] lub dwóch kationów 4-amino-1,2,4-triazolowych [H7]. Pierścienie, odpowiednio $R^2_2(6)$ i $R^2_2(8)$, wynikają z komplementarnego ułożenia jonów, co można zapisać odpowiednimi działaniami sumowania: $E^1_1(3) + E^1_1(3) = R^2_2(6)$ [H6] i $E^1_1(4) + E^1_1(4) = R^2_2(8)$ [H7]. Interesujące jest to, że zarówno w chlorku i bromku 1,2,4-triazolowym [25,26], jak i chlorku 3-amino-1,2,4-triazolowym [H6], nie występują tego typu pierścienie. Zatem wpływ położenia podstawnika $-NH_2$ na sposób samoorganizacji sieci wiązań wodorowych w kryształach soli triazolowych jest zauważalny.

W kryształach soli heksachlorocynianowych 3- i 4-amino-1,2,4-triazolu grupa $-NH_2$ jest zaangażowana w tworzenie łańcuchów wraz jonem $SnCl_6^{2-}$. Odpowiednio są to łańcuchy $C^1_2(7)$ i $C^4_4(12)$. W heksachlorocynianie 1,2,4-triazolu [H5], z powodu braku grupy aminowej przy pierścieniu triazolowym, łańcuch $C^2_1(4)$ jest utworzony przez jeden atom wodoru kationu 1,2,4-triazolowego, który zaangażowany jest w rozwidłone wiązanie wodorowe. Wspólną cechą sieci w solach triazolowych jest to, że łańcuchy zawierają naprzemiennie występujące kationy organiczne i aniony $SnCl_6^{2-}$. Można zatem stwierdzić, że podobieństwo strukturalne soli triazolowych jest relatywnie małe z powodu obecności bardzo różniących się sieci wiązań wodorowych.

W pracy [H4] otrzymałem cztery sole zawierające kation 2-metylo-4-nitroaniliniowy: dwie odmiany polimorficzne chlorku (**1α** i **1β**), heksachlorocynian (**2**) oraz bromek (**3**) znany już wcześniej w literaturze [27]. Chlorki krystalizują w typie grup przestrzennych bez środka symetrii, **1α** – $P\bar{4}2_1c$ i **1β** – $P2_12_12_1$. Sole te posiadają strukturę warstwową z naprzemiennie ułożonymi podwójnymi warstwami kationowymi i podwójnymi anionowymi. W strukturze chlorku **1β** i bromku **3** występuje taka sama, jednowymiarowa sieć wiązań wodorowych: łańcuchy $C^1_2(4)$ z pierścieniami $R^2_4(8)$. W strukturze chlorku **1α** oraz heksachlorocynianu **2** grupy $-NH_3^+$ i jony $Cl^-/SnCl_6^{2-}$ tworzą sieć dwuwymiarową. Analizę porównawczą sieci wiązań wodorowych przeprowadziłem rozpoczynając od topologicznych rozważań nad oddziaływaniami pomiędzy grupą $-NH_3^+$ i jonem Cl^- , co można przedstawić w postaci sumy odpowiednich deskryptorów $G_{NH_3} + G_{Cl} = G_{HB}$. Okazało się, że istnieją tylko cztery podstawowe wzory $G_{HB} = \{D(2); C(2); R^1_2(4); C^1_2(4)\}$. W strukturze chlorku **1α** są obecne

wzory wiązań wodorowych: $C(2)$, $C^1_2(4)$, $R^2_4(8)$ i $R^2_3(6)$. Wykazałem, że oba typy pierścieni są niejako złożeniem wzorów podstawowych: $R^2_3(6) = R^1_2(4) + D(2)$, $R^2_4(8) = 2 \cdot R^1_2(4)$. Zatem okazało się, że w strukturze chlorku **1α** obecne są wszystkie podstawowe wzory wiązań wodorowych, a w chlorku **1β** i bromku tylko $C^1_2(4)$ i $R^1_2(4)$.

W przypadku soli heksachlorocynianowej **2**, wiązania wodorowe tworzą między innymi łańcuch $C^2_2(6)$ oraz pierścienie $R^2_1(4)$ i $R^6_8(20)$. Żaden z tych deskryptorów nie należy do wymienionego powyżej zbioru podstawowego G_{HB} . W celu znalezienia podobieństwa sieci wiązań wodorowych w chlorkach i heksachlorocynianie rozpocząłem od wskazania różnicy w topologicznym opisie anionów. Deskryptory opisujące ścieżki atomowe dla anionów Cl^- i $SnCl_6^{2-}$ to odpowiednio $E^1_0(1)_{Cl}$ i $E^2_0(3)_{ClSnCl}$, a różnica $E^2_0(3)_{ClSnCl} - E^1_0(1)_{Cl} = E^1_0(2)$ jest związana ze ścieżką Sn–Cl. Dzięki temu podejściu wykazałem, że wzory $C^2_2(6)$, $R^2_1(4)$ i $R^6_8(20)$ są rozszerzeniami wzorów podstawowych:

$$C^1_2(4) + E^1_0(2)_{SnCl} = C^2_2(6)$$

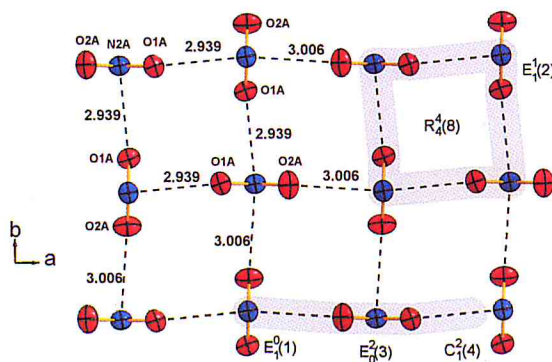
$$D^1_1(2) + E^1_0(2)_{SnCl} = R^2_1(4)$$

$$4 \cdot R^1_2(4) + 2 \cdot E^1_0(2) = R^6_8(20).$$

Ponadto, stosując działania na deskryptorach, wykazałem bliższe podobieństwo sieci wiązań wodorowych w kryształach heksachlorocynianu **2** do chlorku **1α** niż chlorku **1β**.

Oddziaływanie $N \cdots O$ pomiędzy grupami nitrowymi

Kryształy odmiany α chlorku 2-metylo-4-nitroaniliniowego (α -H2m4naCl) zbudowane są z podwójnych warstw kationowych i podwójnych anionowych. Wiązania wodorowe występują pomiędzy grupami $-NH_3^+$ a jonami Cl^- . Zaobserwowałem, że sąsiadujące ze sobą warstwy kationowe nie tworzą wiązań wodorowych. Zamiast nich występują grupy nitrowe, które są zorientowane względem siebie w taki sposób, jakby istniało pomiędzy nimi przyciągające oddziaływanie $N \cdots O$ (Rysunek 3) [H4].



Rysunek 3. Dwuwymiarowa struktura oddziaływań grup nitrowych w odmianie α chlorku 2-metylo-4-nitroaniliniowego. Dla przejrzystości rysunku przedstawiono jedynie grupy nitrowe.

Zastosowałem metodę grafów do opisu tej nietypowej sieci. Atom tlenu grupy nitrowej zdefiniowałem jako „akceptor”, a atom azotu jako „donor” w symbolu $G^a_d(n)$. Podejście to było analogią do wiązania wodorowego, gdzie zwykle na atomach akceptora i wodoru zlokalizowane są odpowiednio cząstkowy ładunek δ^- i δ^+ . Wykazałem, że wzory tych oddziaływań wynikają z następujących relacji: dla pierścienia $4 \cdot E^1_1(2)_{NO} = R^4_4(8)$ oraz dla łańcucha $E^0_1(1)_N + E^2_0(3)_{ONO} = C^2_1(4)$ [H4].

Zagadnienie przyciągającego charakteru oddziaływania $N \cdots O$ dwóch grup nitrowych zorientowanych prostopadle względem siebie było teoretycznie analizowane przez prof. Woźniaka dla dimerów $(HNO_2)_2$ i $(FNO_2)_2$ [28]. Pokazano, że optymalna odległość pomiędzy atomami tlenu i azotu w dimerze wynosi ok. 2.85 Å, a energia oddziaływania obliczona na poziomie MP2/6-31++G(d,p) wynosi 10-13 kJ·mol⁻¹ (2.4-3.1 kcal·mol⁻¹). Przeprowadziłem przeszukiwanie bazy krystalograficznej *Cambridge Structural Database* [29], pod kątem obecności prostopadłego ułożenia grup nitrowych w strukturach krystalicznych. W rezultacie znalazłem 104 fragmenty strukturalne obecne w 57 strukturach krystalicznych. W swojej pracy [H3] wykazałem, że dla rzeczywistego układu atomów, obecnego w kryształ α -H₂m₄NaCl [H4], energia oddziaływania jest na poziomie 5 kcal·mol⁻¹ (MP2/6-311++G(d,p)). Obliczenia przeprowadziłem również dla 11 innych układów zdeponowanych w bazie krystalograficznej *Cambridge Structural Database* [29]. Uwzględniłem poprawkę wynikającą z błędu superpozycji bazy [30,31]. We wszystkich przebadanych układach wykazałem, że oddziaływanie wzajemnie prostopadle zorientowanych grup nitrowych ma charakter przyciągający. Zaskakującym było znalezienie struktury z relatywnie małą odległością $d(N \cdots O) = 2.804$ Å w heptanitrokubanie (materiał wybuchowy). Wartość ta jest znacząco mniejsza od sumy promieni van der Waalsa, 3.05 Å. Obliczona wartość energii oddziaływania dla dimeru heptanitrokubanu wynosi aż 8.04 kcal·mol⁻¹ [H3].

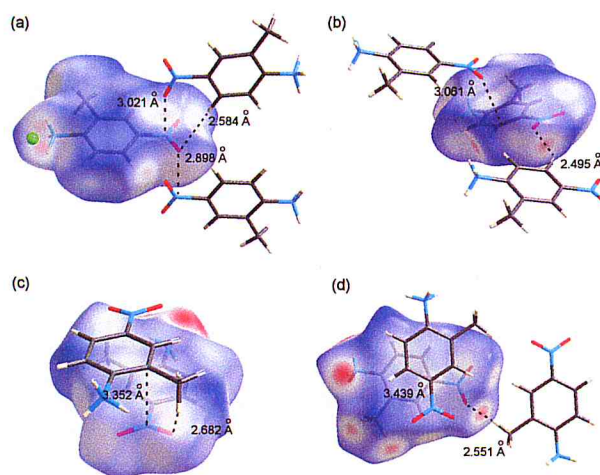
W kryształ $(H_3NA)_2SnCl_6 \cdot H_2O$ (**6**) grupy nitrowe sąsiadujących molekuł są rozmieszczone równolegle względem siebie. Odległości międzyatomowe $N2A \cdots O1B$ i $N2B \cdots O1A$ wynoszą odpowiednio 2.953 i 2.993 Å. Ponieważ wartości te są mniejsze niż suma promieni van der Waalsa, sugeruje to również przyciągający charakter równolegle ustawionych grup nitrowych.

Oddziaływania grup $-NH_3^+$ i $-NO_2$

W kryształach soli chlorkowych (**1 α** , **1 β**), heksachlorocynianowej (**2**) i bromkowej (**3**) 2-metylo-4-nitroaniliny grupa $-NH_3^+$ tworzy różne wzory wiązań wodorowych. W widmach w podczerwieni położenie pasma drgania rozciągającego ν_{N-H} zmienia się w sekwencji 2811

(1 α), 2819 (1 β), 2865 (3), 3072 cm⁻¹ (2). Oznacza to, że sieć wiązań wodorowych w oparciu o grupę ammoniową staje się słabsza zgodnie z tą sekwencją.

Znormalizowane powierzchnie Hirshfelda dla kationu 2-metylo-4-nitroaniliniowego w związkach 1 α , 1 β , 2 i 3 pokazały, że grupa nitrowa jest zaangażowana w różnego typu oddziaływania (Rysunek 4): w związku 1 α – N_{NO2}...O_{NO2}, 1 β – O... π _{ring} i C–H_{ring}...O, 2 – C–H_{CH3}...O i π _{NO2}... π _{ring}, 3 – C–H_{CH3}...O i π _{ring}... π _{ring}. Obliczona częstość drgania zginającego grupy nitrowej dla izolowanego kationu 2-metylo-4-nitroaniliniowego wynosi 800 cm⁻¹. W widmie eksperymentalnym pasmo δ _{NO2} przesuwają się w kierunku wyższych częstości w sekwencji związków 2 (810 cm⁻¹), 3 (812 cm⁻¹), 1 β (813 cm⁻¹), 1 α (822 cm⁻¹), co sugeruje usztywnienie grupy nitrowej spowodowane wzrostem energii oddziaływania z sąsiednimi molekułami. Można zatem powiedzieć, że oddziaływanie prostopadle zorientowanych grup nitrowych w związku 1 α jest najsilniejsze spośród tych, które tworzy grupa nitrowa w przebadanych kryształach. Energia oddziaływań wzrasta w szeregu: 2 (C–H_{CH3}...O i π _{NO2}... π _{ring}) < 3 (C–H_{CH3}...O i π _{ring}... π _{ring}) < 1 β (O... π _{ring} i C–H_{ring}...O) < 1 α (N_{NO2}...O_{NO2}).



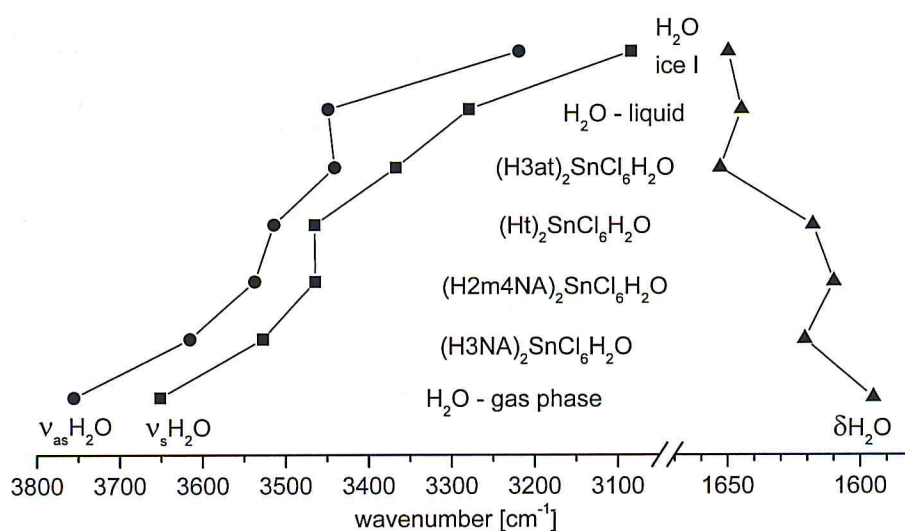
Rysunek 4. Znormalizowane powierzchnie Hirshfelda wokół kationu 2-metylo-4-nitroaniliniowego w strukturze krystalicznej związków (a) 1 α , (b) 1 β , (c) 2 i (d) 3.

Oddziaływania z cząsteczką wody

W części asymetrycznej komórki elementarnej sieci krystalicznej czterech otrzymanych związków występuje jedna słabo związana cząsteczka wody. Związki te to sole heksachlorocynianowe: 3-amino-1,2,4-triazolu (H3at)₂SnCl₆·H₂O (4), 1,2,4-triazolu (Ht)₂SnCl₆·H₂O (5), 2-metylo-4-nitroaniliny (H2m4NA)₂SnCl₆·H₂O (2) i 3-nitroaniliny (H3NA)₂SnCl₆·H₂O (6). W związkach 4, 5 i 2 cząsteczka wody znajduje się w zamkniętej

wnęce, a w **6** umiejscowiona w kanale, którego kierunek propagacji pokrywa się z jednym z głównych kierunków krystalograficznych [100]. Cząsteczka wody tworzy wiązania wodorowe z atomami chloru jonu SnCl_6^{2-} .

W widmach w podczerwieni występują dwa relatywnie wąskie pasma w zakresie 3350-3650 cm^{-1} . Są one związane z antysymetrycznym i symetrycznym drganiem rozciągającym grup O–H wody. Częstość tych drgań silnie zależy od siły wiązania wodorowego, które tworzy cząsteczka wody: im silniejsze wiązanie wodorowe, tym mniejsza częstość drgania rozciągającego. Przeciwna zależność dotyczy drgania deformacyjnego (nożycowego) $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ [3,32,33]. Na Rysunku 5 zebrane zostały częstości drgań $\nu_{\text{asH}_2\text{O}}$, $\nu_{\text{sH}_2\text{O}}$ i $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ dla otrzymanych związków. Częstości tych drgań wskazują na istnienie wiązań wodorowych z udziałem cząsteczki wody, gdyż dla wszystkich hydratów pasma drgań $\nu_{\text{asH}_2\text{O}}$, $\nu_{\text{sH}_2\text{O}}$ są przesunięte w kierunku niższych liczb falowych, a $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ przeciwnie, w porównaniu z fazą gazową wody. Warto zauważyć, że częstości drgań leżą w zakresie pomiędzy częstościami dla wody ciekłej i gazowej. Zatem wiązania wodorowe z udziałem cząsteczki wody w otrzymanych kryształach są słabsze niż w ciekłej wodzie. Najbardziej zbliżone częstości drgań cząsteczki wody krystalizacyjnej do fazy gazowej wody zaobserwowałem dla związku heksachlorocynianu 3-nitroaniliniowego. Tu wiązania wodorowe są najslabsze.



Rysunek 5. Częstości drgań rozciągających ν_{as} , ν_{s} i drgania zginającego δ dla cząsteczki wody w kryształach otrzymanych hydratów $(\text{H3at})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $(\text{Ht})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $(\text{H2m4NA})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $(\text{H3NA})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) oraz dla lodu I, wody ciekłej i gazowej.

Z uwagi na słaby charakter oddziaływań, cząsteczka wody może zostać wyeliminowana ze sieci krystalicznej w stosunkowo łatwy sposób i zastąpiona inną cząsteczką. W związku z tym, otrzymane hydraty mają potencjalne zastosowanie w pochłanianiu małowcząsteczkowych gazów lub cieczy. Najlepszym do tego celu wydaje się być hydrat heksachlorocynianu 3-nitroaniliniowego, w którym cząsteczka wody ulokowana jest w kanale, a przez to jej eliminacja jest znacznie ułatwiona niż w pozostałych związkach.

Szlaki protonowania molekuł organicznych

Substratami w przeprowadzonych przeze mnie syntezach były między innymi związki organiczne, których cząsteczki zawierają więcej niż jedno centrum akceptorowe protonu. Z uwagi na to, że hodowane kryształy zawierały w swoim składzie również znacznie cięższe atomy (Sn, Cl) od wodoru, zlokalizowanie przyłączonego protonu dostępnymi metodami rentgenograficznymi wymagało potwierdzenia poprzez zastosowanie dodatkowych metod. W tym celu przeprowadziłem obliczenia metodami chemii kwantowej stabilności różnych tautomerów kationów organicznych i wyznaczyłem szlaki protonowania molekuł organicznych. Były to: 1,2,4-triazol [H5], 3-amino-1,2,4-triazol [H6], 4-amino-1,2,4-triazol [H7] i 2,3-diaminopirydyna [H9]. Wartości entalpii protonowania tych cząsteczek pokazały, że najbardziej stabilnymi formami są kationy dwudodatnie. Jednakże tylko w kryształach selenianu 2,3-diaminopirymidyniowego jest obecny taki kation. W kryształach heksachlorocynianów triazoli, cząsteczka organiczna występuje w formie kationu jednododatniego. Warto jednak zauważyć, że ΔH reakcji protonowania ma najmniejszą wartość dla tych form kationowych, które są obecne w strukturach krystalicznych otrzymanych związków. Zatem metody obliczeniowe potwierdziły lokalizację przyłączenia protonu uzyskanego metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla monokryształu.

Konformacja kationów nitroaniliniowych

W strukturach krystalicznych soli 2-, 3- i 4-nitroaniliniowych, $(H_2NA)Cl$ (**7**), $(H_3NA)_2SnCl_6 \cdot H_2O$ (**6**) i $(H_4NA)_2SnCl_6$ (**8**), występuje grupa amoniowa, która powstała w reakcji protonowania grupy aminowej w kwaśnym środowisku [H1,H2,73]. W fazie gazowej lub ciekłej obie grupy $-NH_3^+$ i $-NO_2$ mogą rotować wokół wiązań C-N, a położenie obu grup względem pierścienia aromatycznego ma różny wpływ na wartość energii potencjalnej kationu.

Na poziomie teorii B3LYP/6-31G(d,p), w swoich pracach wyznaczyłem zrelaksowane płaszczyzny energii potencjalnej dla kationów w zależności od kątów dwuściennych związanych z rotacją obu grup. Zaobserwowałem, że struktura minimum energetycznego

kationów H_2NA^+ , H_3NA^+ i H_4NA^+ jest osiągana wtedy, gdy przyjmują symetrię grupy punktowej C_s , a w szczególności gdy:

- 1) atomy grupy $-\text{NO}_2$ leżą w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego, $\text{dih}(\text{ONCC}) = 0^\circ$,
- 2) jeden atom wodoru grupy $-\text{NH}_3^+$ leży
 - a) po tej samej stronie, co grupa nitrowa (dla jonów H_2NA^+ i H_3NA^+) – $\text{dih}(\text{HNCC}) = 0^\circ$,
 - b) pod, a dwa pozostałe nad płaszczyznę pierścienia aromatycznego (dla jonu H_4NA^+) – $\text{dih}(\text{HNCC}) = 30^\circ$.

Najwyższa bariera rotacji jest związana z obrotem grupy nitrowej i występuje wtedy, gdy grupa $-\text{NO}_2$ jest prostopadła do płaszczyzny pierścienia aromatycznego. Wartość bariery rotacji maleje w sekwencji jonów H_2NA^+ , H_3NA^+ i H_4NA^+ i wynosi odpowiednio 13.90, 7.33 i 6.22 kcal/mol. Bariera rotacji związana ze zmianą położenia grupy $-\text{NH}_3^+$ jest znacznie mniejsza i maleje w tej samej sekwencji jonów: $\text{H}_2\text{NA}^+ - 2.87$ kcal/mol, $\text{H}_3\text{NA}^+ - 0.06$ kcal/mol, $\text{H}_4\text{NA}^+ - 0.01$ kcal/mol. Większa wartość bariery dla kationu H_2NA^+ wynika z istnienia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, które słabnie podczas obrotu grupy amoniowej.

Ogólnie warto zauważyć, że wartości barier rotacji dla grupy amoniowej są na tyle małe, że w sieci krystalicznej można spodziewać się dowolnej orientacji grupy amoniowej. Energia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych jest zazwyczaj większa niż bariery rotacji grupy amoniowej. Z tego powodu wiązania wodorowe mogą w znaczący sposób wpływać na orientację tej grupy. Ponadto, tworzenie wiązań wodorowych sprawia, że energia stabilizacji sieci krystalicznej jest na tyle duża, że proces samoorganizacji struktury krystalicznej może być zrealizowany z relatywnie niewielką stratą energii związaną z obrotem grupy amoniowej.

Teoretyczne vs. eksperymentalne widma oscylacyjne

Dane krystalograficzne wskazały, że w kryształach otrzymanych związków występują słabego typu oddziaływania międzycząsteczkowe. W związku z tym spodziewałem się niewielkiego ich wpływu na położenie pasm w widmach w podczerwieni i Ramana drgań normalnych kationów organicznych w porównaniu z widmami dla izolowanych kationów. Widma teoretyczne uzyskane dla izolowanych kationów powinny były dobrze odzwierciedlać widma eksperymentalne, a wyniki obliczeń rozkładu energii potencjalnej (PED) poszczególnych drgań ułatwić poprawną interpretację widm.

Powyższe zagadnienie zweryfikowałem w pracach [H4-H7, H9]. Okazało się, że częstości tych drgań, których atomy nie są bezpośrednio zaangażowane w wiązania wodorowe, bardzo dobrze odtwarzają wyniki eksperymentalne. Największym błędem obarczone były teoretyczne częstości drgań grup N–H, –NH₂ i –NH₃. Pasma eksperymentalne odpowiadające drganiom tych grup przypisałem w oparciu również o widma deuterowanych analogów związków [H4,H9].

Z uwagi na rozbieżności częstości teoretycznych i eksperymentalnych dla drgań grup N–H w moich poprzednich pracach, w pracy [H2] wyznaczyłem zależności częstości wszystkich 45 drgań normalnych dla izolowanego kationu 2-nitroaniliniowego (H₂NA⁺) od dwóch kątów dwuściennych dih(HNCC) i dih(ONCC) opisujących orientację odpowiednio grupy –NH₃⁺ i –NO₂, w tym dla tej samej konformacji kationu H₂NA⁺, która jest w kryształach zbadanego chlorku 2-nitroaniliniowego – H₂NA_{cr}⁺. Łącznie przeanalizowałem 89 teoretycznych widm oscylacyjnych kationu H₂NA⁺ [H2]. Dzięki tym obliczeniom pokazałem następujące zmiany wywołane obrotem grupy amoniowej:

- 1) Długość wiązania C–N_{NH₃} rośnie dla małych wartości kąta dih(ONCC). Maleje, gdy grupa nitrowa jest ustawiona prostopadle do płaszczyzny pierścienia aromatycznego.
- 2) Długość wiązania C–N_{NO₂} maleje dla małych wartości kątów dih(ONCC). Wzrasta, gdy dih(ONCC) < –40 st.
- 3) Trzy oscylatory N–H a grupy amoniowej wykazują sprzężenia, dając trzy drgania rozciągające ν_1 , ν_2 i ν_7 . Częstości drgań pozostają w relacji $\nu_1 > \nu_2 > \nu_7$ w całej przestrzeni torsyjnej grup aminowej i nitrowej izolowanego jonu H₂NA⁺.
- 4) Następuje znaczny wzrost częstości drgania ν_7 (o 641 cm⁻¹).
- 5) Częstość drgań grupy amoniowej: symetrycznego $\delta_{s,15}(\text{NH}_3)$ wzrasta o 74 cm⁻¹, ω'' oraz ω' maleje o 25 cm⁻¹, $\tau(\text{NH}_3)$ maleje z 309 cm⁻¹ do –174 cm⁻¹. Ujemne wartości częstości są związane z osiągnięciem konformacji punktu siodłowego na zrelaksowanej płaszczyźnie energii potencjalnej.
- 6) W znaczący sposób zmieniają się mody drgań rozciągających $\nu_{1,2}$ i ν_7 , zginających δ''_{as} (nr 10) i δ'_{as} (nr 12), wachlarzowych ω'' (nr 22) i ω' (nr 23).

Wszystkie te fakty związane są z osłabieniem wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania N–H...O.

Dodatkowo, obliczenia przeprowadziłem dla anionu (H₂NA)Cl₃²⁻, którego geometria odpowiadała tej w kryształach i uwzględniała trzy aniony chlorkowe tworzące wiązania

wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$. Po uwzględnieniu tych oddziaływań okazało się, że dla anionu $(\text{H}_2\text{NA})\text{Cl}_3^{2-}$:

- 1) Zamiast wzajemnej relacji częstości drgań $\nu_1 > \nu_2 > \nu_7$, istnieje inna $\nu_7 > \nu_1 > \nu_2$. Relacja ta pozostaje w zgodności z danymi dotyczącymi parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w kryształach $(\text{H}_2\text{NA})\text{Cl}$. Im silniejsze oddziaływanie, tym mniejsza częstość drgania rozciągającego N-H .
- 2) Analiza PED wykazała brak sprzężeń pomiędzy drganiami rozciągającymi N-H .
- 3) Częstości normalnych kationu 2-nitroaniliniowego są w znacznie lepszej zgodności z danymi eksperymentalnymi w porównaniu z obliczeniami dla jonu $\text{H}_2\text{NA}_{\text{cr}}^+$.
- 4) Typy drgań grupy NH_3^+ są inne dla anionu $(\text{H}_2\text{NA})\text{Cl}_3^{2-}$, inne dla geometrii izolowanego jonu H_2NA^+ w minimum globalnym, a także izolowanego jonu o konformacji tej samej, która jest w kryształach – $\text{H}_2\text{NA}_{\text{cr}}^+$.

Powyższe badania wykazały, że decyzja o wyborze właściwego układu atomów do obliczeń częstości drgań normalnych odgrywa kluczową rolę w analizie widm oscylacyjnych ciała stałego. Posiłkowanie się widmami teoretycznymi dla izolowanych molekuł ma sens wtedy, gdy w obliczeniach uwzględni się oddziaływania międzycząsteczkowe z najbliższymi sąsiadami rozpatrywanych molekuł. Warto zauważyć, że przed symulacją widma przeprowadza się optymalizację geometrii cząsteczki jako wstęp do dalszych obliczeń, a rezultatem jest geometria w minimum energetycznym. W swoich pracach wykazałem, że wymóg generowania widma teoretycznego dla globalnego minimum energetycznego cząsteczki nie powinien być bezwzględnie wymagany. Ważne jest to, aby konformacja cząsteczki była jak najbliższa tej w kryształach. Taki sposób obliczeń może być zrealizowany poprzez narzucenie więzów na parametry opisujące geometrię cząsteczki. W pierwszej kolejności powinno się zastosować te więzy, które najmniej krępują ruchy cząsteczki podczas optymalizacji, a jednocześnie pozwalają na dobre odwzorowanie geometrii cząsteczki w kryształach. W swoich badaniach starałem się zastosować jak najmniejszą liczbę więzów narzuconych na kąty dwuściennie związane z pozycją grupy amoniowej i nitrowej oraz pozycji jonów chlorkowych i cząsteczki wody względem kationu organicznego. Podejście, które zastosowałem w pracy [H2] o chlorku 2-nitroaniliniowym, przetestowałem również w pracach [H1, 73] dla heksachlorocynianów 3- i 4-nitroaniliny, $(\text{H}_3\text{NA})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}_4\text{NA})_2\text{SnCl}_6$.

W strukturze kryształu $(\text{H}_3\text{NA})_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ występują dwa symetrycznie nierównoważne kationy H_3NA^+ , A i B, a najbliższe otoczenie grupy amoniowej w obu kationach jest różne. Z tego względu wygenerowałem widma teoretyczne dla anionów [(A-

$\text{H3NA})\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}]^{4-}$ i $[(\text{B-H3NA})\text{Cl}_5]^{4-}$. W eksperymentalnym widmie w podczerwieni występują pasma w zakresie $2900\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, których częstości nie można w zadowalający sposób wyliczyć rozpatrując jedynie izolowany kation H3NA^+ . Uwzględnienie międzycząsteczkowych oddziaływań $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ pozwoliło na przypisanie tych pasm drganiom rozciągającym $\nu\text{N-H}$. Ponadto, analiza PED wykazała brak sprzężeń oscylatorów N-H w grupach NH_3^+ obu jonów A i B. Drgania rozciągające wszystkich sześciu oscylatorów mają inną częstość, które można uszeregować w następującym porządku: $\nu\text{N-H1A1} > \nu\text{N-H1B1} > \nu\text{N-H1B2} > \nu\text{N-H1A2} > \nu\text{N-H1B3} > \nu\text{N-H1A3}$. Dodatkowo eksperymentalnie wyznaczone częstości drgań ν_{as} i ν_{s} cząsteczki wody w $(\text{H3NA})_2\text{SnCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ zostały bardzo dobrze odwzorowane w obliczeniach dla jonu $[(\text{A-H3NA})\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}]^{4-}$: $\text{IR}_{\text{eksp}} \nu_{\text{as}} = 3616\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} = 3528\text{ cm}^{-1}$ oraz $\text{IR}_{\text{teor.}} \nu_{\text{as}} = 3667\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} = 3599\text{ cm}^{-1}$.

W części asymetrycznej komórki elementarnej kryształu $(\text{H4NA})_2\text{SnCl}_6$ występuje jeden kation H4NA^+ . Przeprowadziłem obliczenia teoretycznych widm w podczerwieni i Ramana dla kationu 4-nitroaniliniowego wraz z najbliższym otoczeniem grupy amoniowej, tj. dla anionu $[(\text{H4NA})\text{Cl}_4\text{O}]^{5-}$. Również w tym przypadku analiza PED dla anionu $[(\text{H4NA})\text{Cl}_4\text{O}]^{5-}$ wykazała, że oscylatory N-H nie są ze sobą sprzężone. Częstości drgań pozostają w relacji $\nu\text{N-H1B} > \nu\text{N-H1C} > \nu\text{N-H1A}$.

Warto zauważyć, że przedstawione sekwencje częstości drgań oscylatorów N-H dla związków $(\text{H2NA})\text{Cl}$, $(\text{H3NA})_2\text{SnCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H4NA})_2\text{SnCl}_6$ są w bardzo dobrej zgodności z danymi krystalograficznymi dla parametrów geometrii wiązań wodorowych, które tworzą grupy NH_3^+ . Uzyskanie tych wyników, zaprezentowanych w pracach [H1,H2,73], było możliwe z powodu uwzględnienia oddziaływań międzycząsteczkowych w obliczeniach teoretycznych. Zaprezentowane podejście powinno być stosowane nawet wtedy, gdy oddziaływania mają słaby charakter.

Podsumowanie

Najważniejszymi rezultatami w przedstawionych pracach [H1-H9] stanowiących osiągnięcie naukowe zaliczam:

- 1) Poszerzenie metody grafów w topologicznym opisie wzorów wiązań wodorowych poprzez wprowadzenie symboli grafów skończonych $F^a_d(n)$ i elementarnych $E^a_d(n)$.
- 2) Wykazałem relację matematyczną pomiędzy deskryptorami grafów skończonych i elementarnych a deskryptorami wzorów wiązań wodorowych. Innymi słowy, stworzyłem metodę, która pozwoliłaby w prosty sposób przewidywać możliwe wzory wiązań wodorowych tworzone przez (różne) cząsteczki.

- 3) Po raz pierwszy zastosowałem działania matematyczne na deskryptorach grafów w celu porównania wzorów wiązań wodorowych obecnych w różnych strukturach krystalicznych.
- 4) Zastosowałem rozszerzoną metodę grafów w opisie oddziaływań innych niż wiązania wodorowe.
- 5) Wykazałem przyciągający charakter oddziaływania $N\cdots O$ pomiędzy grupami nitrowymi w kryształach.
- 6) Uzyskanie dwóch odmian polimorficznych chlorku 2-metylo-4-nitroaniliniowego, krystalizujących w typie niecentrosymetrycznych grup przestrzennych, $1\alpha - P\bar{4}2_1c$ i $1\beta - P2_12_12_1$ – potencjalne zastosowanie w optyce nieliniowej.
- 7) Na podstawie widm w podczerwieni określiłem sekwencję siły wiązań wodorowych i innych oddziaływań w kryształach chlorku, bromku i heksachlorocynianu 2-metylo-4-nitroaniliniowego.
- 8) Dane spektroskopowe dla hydratów wskazują, że cząsteczka wody jest bardzo słabo związana. Częstości drgań rozciągających $\nu_{as}O-H$ i ν_sO-H w $(H_3NA)_2SnCl_6 \cdot H_2O$ (**6**) są najbardziej zbliżone do tych dla wody w stanie gazowym.
- 9) Wyzaczyłem szlaki protonowania dla 1,2,4-triazolu, 3-amino-1,2,4-triazolu, 4-amino-1,2,4-triazolu i 2,3-diaminopirydyny. Na tej podstawie wyjaśniłem obecność odpowiedniej formy kationowej cząsteczek organicznych w kryształach otrzymanych soli.
- 10) Wyzaczyłem zrelaksowane płaszczyzny energii potencjalnej oraz energie barier rotacji grupy NH_3^+ i NO_2 dla kationów 2-, 3- i 4-nitroaniliniowego. Wykazałem wpływ wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego $N-H\cdots O$ na barierę rotacji grup funkcyjnych w kationie 2-nitroaniliniowym.
- 11) Określiłem zależności wszystkich 45 częstości drgań normalnych w przestrzeni torsyjnej kationu 2-nitroaniliniowego, w tym drgania grupy NH_3^+ .
- 12) Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, nawet słabe, mają bardzo duży wpływ na obliczone wartości częstości drgań grup funkcyjnych i z tego względu powinny być uwzględnione w obliczeniach widm teoretycznych. W przeciwnym wypadku opieranie się na wynikach obliczeń może prowadzić do błędnych interpretacji widm eksperymentalnych [H2].

- 13) W porównawczych badaniach spektroskopowych, teoretycznych vs. eksperymentalnych, wzajemna konformacja cząsteczek w obliczeniach powinna odpowiadać tej w kryształach, a nie koniecznie strukturze minimum energetycznemu.

Literatura cytowana:

- [1] F. Hof, D. M. Scofield, W. B. Schweitzer, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 5056.
- [2] R. Paulini, K. Müller, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 1788.
- [3] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York. 1945.
- [4] D. Michalska, R. Wysocki, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 211.
- [5] V. Mukherjee, N. P. Singh, R. A. Yadav, *R. A. Spectrochim. Acta, Part A* 73 (2009) 249.
- [6] M. Malik, D. Michalska, *Spectrochim. Acta, Part A*, 125 (2014) 431.
- [7] Y. Serta, S. Sreenivasa, H. Doğan, N.R. Mohan, P.A. Suchetan, F. Ucun, *Spectrochim. Acta, Part A*, 130 (2014) 96.
- [8] E. Gobinath, R. J. Xavier, *Spectrochim. Acta, Part A*, 129 (2014) 14.
- [9] M. Jastrzebska, S. Boryczka, M. Kadela, R. Wrzalik, J. Kusz, M. Nowak, *J. Mol. Struct.* 1067 (2014) 160.
- [10] M. K. Marchewka, M. Drozd, *Spectrochim. Acta, Part A* 99 (2012) 223.
- [11] V. Sangeetha, M. Govindarajan, N. Kanagathara, S. Gunasekaran, P.R. Rajakumar, G. Anbalagan, *J. Mol. Struct.* 1067 (2014) 14.
- [12] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 571.
- [13] A. Howell, *Lancet*, 366 (2005) 431.
- [14] R. Mandrioli, L. Mercolini, M.A. Raggi, *Curr. Drug Metab.* 9 (2008) 827.
- [15] J. D. Graci, C. E. Cameron, *Virology*, 298 (2002) 175.
- [16] I. Łakomska, M. Fandzlocha, B. Popławska, J. Sitkowski, *Spectrochim. Acta A*, 91 (2012) 126.
- [17] A. Cansiz, C. Orek, M. Koparir, P. Koparir, A. Cetin, *Spectrochim. Acta A*, 91 (2012) 136.
- [18] U. Gisi, H. Sierotzki, A. Cook, A. McCaffery, *Pest. Manag. Sci.*, 58 (2002) 859.
- [19] D. E. Chavez, D. A. Parrish, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 37 (2012) 536.
- [20] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 2523.
- [21] A. E. Whitten, P. Turner, W. T. Klooster, R. O. Piltz, M. A. Spackman, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 8763.
- [22] M. M. Szostak, H. Chojnacki, K. Piela, U. Okwieka-Lupa, E. Bidzińska, K. Dyrek, *J. Phys. Chem A* 115 (2011) 7448.
- [23] G. Wojcik, J. Holband, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 57 (2001) 346.
- [24] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr B* 46 (1990) 256.
- [25] M. Bujak, J. Zaleski, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 57 (2002) 157.
- [26] L. Sieron, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 63 (2007) o904.
- [27] A. Lemmerer, D. G. Billing, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C62 (2006) o271.
- [28] J. A. Platts, S. T. Howard, K. Woźniak, *Chem. Phys. Lett.*, 232 (1995) 479.
- [29] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, B58 (2002) 380.
- [30] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19 (1970) 553.

- [31] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, J. Chem. Phys., 105 (1996) 11024.
- [32] D. Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford University Press, 1969.
- [33] A. Novak, in Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules, ed. T. M. Theophanides, Reidel, Dordrecht, 1979, pp. 279.

6. Omówienie wybranej tematyki prac spoza publikacji [H1-H9]

Podczas pracy w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych rozpocząłem swoją współpracę z Dr. Lubomirem D. Gulay'em, który między innymi dostarczył materiał krystaliczny do badań strukturalnych. Dla tych monokryształów wykonałem swoje pierwsze pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wraz z opracowaniem wyników. Współpraca zaowocowała 34 publikacjami naukowymi, w tym jednym opracowaniem monograficznym.

Kryształy były otrzymane z następujących układów badawczych:

- 1) $R-Z-X$, gdzie R = pierwiastek ziemi rzadkiej; $Z = Si, Ge, Sn, Pb, In$; $X = S, Se, Te$,
- 2) $R_2X_3-M_2X-ZX_2$, gdzie R = pierwiastek ziemi rzadkiej; $M = Cu, Ag$; $Z = Si, Ge, Sn$; $X = S, Se, Te$,
- 3) $R_2X_3-M_2X-PbX$, gdzie R = pierwiastek ziemi rzadkiej; $M = Cu, Ag$; $X = S, Se, Te$,
- 4) $R_2X_3-M_2X-In_2X_3$, gdzie R = pierwiastek ziemi rzadkiej; $M = Cu, Ag$; $X = S, Se, Te$.

Bardzo ciekawą grupą związków były chalkogenidki o wzorze ogólnym $R_3M_xZX_7$ ($x \leq 1$) otrzymane z układu drugiego, które krystalizują w typie niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej $P6_3$ [1,13,28,33,34,38,57,59]. Określiłem wpływ jonu ziemi rzadkiej, M^+ , Z^{4+} i X^{2-} na parametry komórki elementarnej [28,33,34,38,57,59]. W strukturze krystalicznej jony Cu^+ lub Ag^+ obsadzają pozycje w kanale siarkowym biegnącym wzdłuż osi c . W serii związków $R_3Ag_xZX_7$ zauważyłem, że jony Ag^+ są nieuporządkowane i obsadzają różne pozycje o współrzędnych $(0,0,z)$. Fakt ten implikuje potencjalne zastosowanie chalkogenidków srebra jako przewodników jonowych zwłaszcza, że wyznaczone bariery energetyczne pomiędzy poszczególnymi pozycjami mają relatywnie niskie wartości. Na przykład dla $Ce_3Ag_{0.81}SnS_7$ wartość bariery wynosi tylko 180 meV [57]. Teoretyczny model ruchu jonów srebra przedstawiłem w pracy [33]. Rentgenowskie badania wysokociśnieniowe, które przeprowadziłem przy użyciu komórki diamentowej dla kryształu $La_3Ag_{0.82}SnS_7$, pokazały, że jony srebra sukcesywnie zmieniają swoją pozycję przy wzrastającym ciśnieniu, a zmiana liczby koordynacyjnej jonu Ag^+ z $CN=3$ do $CN=6$ następuje przy ok. 3 GPa [13].

7. Analiza bibliometryczna – summary IF, indeks H, liczba cytowań

Oprócz prac [H1-H9] jestem autorem lub współautorem publikacji [1-74], w tym jednej monografii, wykazanych w załączniku nr 3. Ponadto dwie prace zostały wysłane do recenzji.

- Prace opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR)

Czasopismo	rok wydania	Liczba publikacji	IF w roku wydania
Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials	2009	1	1,801
	2008	1	2,341
Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry	2011	2	0,518
	2010	2	0,745
	2007	1	0,719
Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online	2010	1	0,413
	2008	1	0,367
	2007	7	0,508
Chemical Physics	2005	1	1,934
Coordination Chemistry Reviews	2005	1	9,779
CrystEngComm	2013	1	3,858
Crystal Growth & Design	2013	1	4,558
Inorganic Chemistry	2011	1	4,601
Inorganic Chemistry Communications	2013	1	2,062
	2010	1	1,974
	2009	1	2,029
Journal of Alloys and Compounds	2014	3	2,726
	2012	3	2,390
	2010	2	2,134
	2009	1	2,135
	2008	4	1,510
	2007	4	1,455

Journal of Inorganic Biochemistry	2011	1	3,354
Journal of Magnetism and Magnetic Materials	2008	1	1,283
Journal of Molecular Structure	2013	1	1,599
	2012	1	1,404
	2008	1	1,594
	2005	1	1,440
Journal of Solid State Chemistry	2012	1	2,040
	2008	1	1,910
	2007	1	2,149
Materials Research Bulletin	2012	1	1,913
Physical Review B	2012	1	3,767
Polish Journal of Chemistry	2008	1	0,518
	2007	1	0,483
	2000	1	0,575
Polyhedron	2014	1	2,047
	2012	1	1,813
	2011	2	2,057
	2009	1	2,207
	2002	1	1,414
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy	2014	2	2,129
	2012	1	1,977
Structural Chemistry	2012	1	1,772
	2010	3	1,727
	2006	1	1,510
Vibrational Spectroscopy	2011	1	1,650
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	2011	1	1,249
	2008	2	1,102
	Suma	73	131,554

- Prace opublikowane w czasopismach spoza listy Journal Citation Reports (JCR)

Czasopismo	Rok wydania	Liczba publikacji
Annals of Polish Chemical Society	2003	1
Asian Journal of Physics	2014	1
Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej	2004	1
Ukrainian Chemistry Journal	2011	1
	2008	1
Visnyk Lviv. Univ. Ser. Khim	2008	1
Visnyk NTSh	2007	1

Całkowita liczba prac: **81 (80 + 1 monografia)**, w tym:

a) po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych: **75**

- z listy JCR: **69**

- spoza listy JCR: **5**

- monografia **1**

Jestem autorem do korespondencji w **37** pracach, w tym **1** pracy monograficznej.

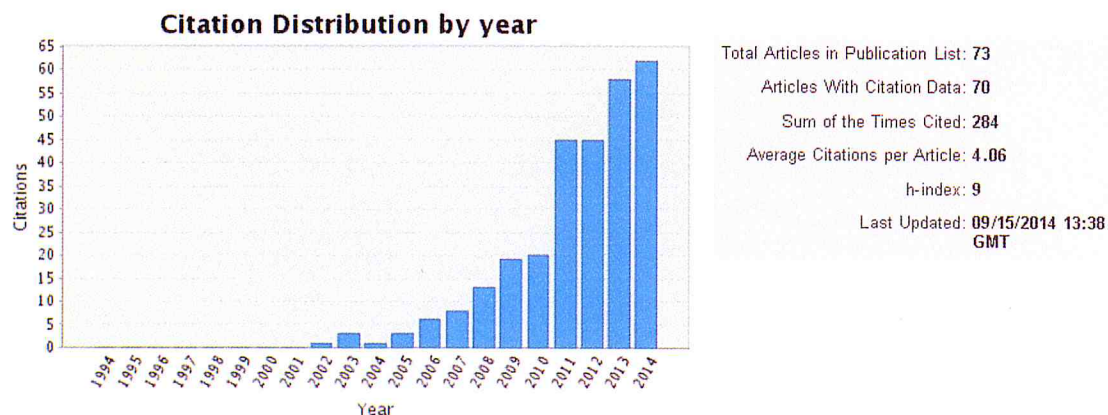
b) przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych: **7**

- z listy JCR: **5**

- spoza listy JCR: **2**

Sumaryczny IF dla wszystkich prac wynosi **131.554**.

Całkowita liczba cytowań: **288 (284+4_{monografia})**; Indeks H: **9** (15.09.2014).



8. Wnioski patentowe

Przyznano patent, nr P398179, Maria Cieślak-Golonka, Katarzyna Kucharska-Ziembicka, Marek Daszkiewicz, Mariola Puszyńska-Tuszkán, Gabriela Maciejewska, Anna Adach „Kompleks magnezu z kwasem *trans*-cynamonowym i sposób jego otrzymywania”.

9. Udział w pracach badawczych

- a) Kierownik i główny wykonawca grantu obliczeniowego Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego „Teoretyczne widma w podczerwieni i Ramana oraz analiza stabilności wybranych kationów heterocyklicznych”. 21.09.2010–obecnie.
- b) Wykonawca grantu „Korelacja pomiędzy strukturą krystaliczną a własnościami magnetoelektrycznymi monokryształów i nanoceramik multiferroików z indukowaną fazą ferroelektryczną”. 8.11.2010–2013-11-07.
- c) Wykonawca grantu „Magneto-elastic coupling in MnWO_4 wolframite” nr 20122578, Kierownik dr Anna Gągor, DESY Hamburg.
- d) Wykonawca w międzynarodowym projekcie Polsko-Ukraińskim „Synteza i charakterystyka nowych związków międzymetalicznych i tlenków metali ziem rzadkich”, umowa pomiędzy INTiBS a Uniwersytetem Lwowskim im. Ivana Franko. Projekt realizowany w latach 2009–2011.
- e) Wykonawca grantu promotorskiego „Właściwości koordynacyjne jonów Cr(VI) w homo- i heterordzeniowych związkach kompleksowych niklu(II) i kobaltu(II)”, 4 T09A 043 24, 22.04.2003–21.01.2006.

10. Nagrody i wyróżnienia

- Nagroda Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – roczne stypendium krajowe dla młodych uczonych, program START 2008
- 2008-2014 – Nagroda Dyrektora Instytutu Niskich temperatur i Badań Strukturalnych PAN za wyniki naukowe

11. Wykaz komunikatów konferencyjnych (podkreśliłem osobę prezentującą) oraz uczestnictwo w warsztatach naukowych

- [1] Hanna Fałtynowicz, Marek Daszkiewicz, Maria Cieślak-Golonka, Otrzymywanie i badania strukturalne kompleksu Ni(II) z sarkozyną, 56. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-27.06.2014, B-56, Abstract book, p. 224. Poster.

- [2] Marek Daszkiewicz, Yuliya Pashynska, Oleg Marchuk, Lubomir Gulay, Crystal structure of $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$, 56. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-27.06.2014, B-54, Abstract book, p. 222. Poster.
- [3] Katarzyna Pawlus, Marek Daszkiewicz, Struktura krystaliczna i badania spektroskopowe bis-(diwodoroarsenianu(V)) L-argininy, kryształu o potencjalnych nieliniowych właściwościach optycznych, 56. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-27.06.2014, A-30, Abstract book, p. 81. Poster.
- [4] M. Daszkiewicz, Elementary graph-set descriptors in crystal structure comparison of 2-methyl-4-nitroanilinium salts, 55. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 27-28.06.2013, A-46, Abstract book, p. 99. Poster.
- [5] M. Daszkiewicz, Yuliya Pashynska, Oleg Marchuk and Lubomir Gulay, Crystal structure of $\text{R}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = rare earth), 55. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 27-28.06.2013, A-47, Abstract book, p. 101. Poster.
- [6] Marek Daszkiewicz, Comparative studies of 2-methyl-4-nitroanilinium hexachloridostannate(IV), bromide and two non-centrosymmetric chlorides, 6th Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction, Poznań, 14-16 April 2013, Abstract book, p. 14, oral presentation.
- [7] Marek Daszkiewicz, Interrelation among graph-set descriptors, 54. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 5-7 July 2012, R-9 20. oral presentation
- [8] M. Daszkiewicz, Complex hydrogen bonding patterns. Interrelation among graph-set descriptors, 54. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 5-7 July 2012, B-43 227.
- [9] M. Daszkiewicz, O.V. Marchuk, L.D. Gulay, Crystal structure of $\text{R}_3\text{Mn}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er), 54. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 5-7 July 2012, B-44 228.
- [10] Marek Daszkiewicz, Lubomir D. Gulay, Anna Gagor, Adam Pietraszko, Vasylyna Ya. Shemet, Crystal structure of $\sim\text{RCu}_3\text{S}_3$ and $\sim\text{RCuTe}_2$ (R = Gd–Lu) compounds, 27th European Crystallographic Meeting, 6-11 August 2012, MS15-P6 201.
- [11] Lubomir D. Gulay, Marek Daszkiewicz, Crystal structure of RCuTe_2 (R = Tb, Dy), 53. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30 June-2 July 2011, A-70 152.
- [12] Lubomir D. Gulay, Marek Daszkiewicz, Crystal structure of $\text{Gd}_4\text{Si}_2\text{O}_9\text{Te}$, 53. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30 June-2 July 2011, A-69 151.
- [13] Mariola Puszyńska-Tuszkán, Urszula Połata, Marek Daszkiewicz, Maria Cieślak-Golonka, Badania strukturalne produktów reakcji 5-metylo-5-fenylhydantoiny z jonem

- niklu(II), 53. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30 June-2 July 2011, A-18 87.
- [14] A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Trusz-Zdybek, A. Ożarowski, Crystal structure, spectroscopic and microbiological studies of metal ions complexes with L-tyrosine, XXIII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, 5 – 10 June, 2011.
- [15] A. Wojciechowska, A. Kochel, M. Daszkiewicz, A. Ożarowski, A. Bienko, Structural, spectroscopic and magnetic properties of L-tyrosinato metal ions complexes, XVII-th International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz 6-10 December 2010, p. 136.
- [16] A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Bieńko, Structural, spectroscopic and magnetic studies of nikel(II) ion complex with L-tyrosine and imidazole $[\text{Ni}(\text{L-tyr})_2(\text{Im})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 52. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26 June 2010, B-50 253.
- [17] M. Puszyńska-Tuszkano, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, Badania strukturalne 5-metylo-5-fenylohydantoiny i jej kompleksu z Ni(II), 52. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26 June 2010, B-22 212.
- [18] M. Daszkiewicz, O. V. Marchuk, L. D. Gulay, Crystal structure of $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$, 52. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26 June 2010, A-79 163.
- [19] L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, O. M. Strok, A. Pietraszko, Crystal structure of Cu_2Se , 52. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26 June 2010, A-78 162.
- [20] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, V.Ya. Shemet, Investigation of the crystal structures of the TbCu_3S_3 , $\text{Dy}_{1.06}\text{Cu}_{2.82}\text{S}_3$, ErCu_3S_3 , $\text{Yb}_{0.80}\text{Cu}_{1.60}\text{S}_2$ and $\text{Lu}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ compounds, 51. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 25-27 June 2009, B-13 196.
- [21] M. Daszkiewicz, A. Wojciechowska, Structural and spectroscopic studies of $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{SO}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (2), 51. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 25-27 June 2009, B-13 196.
- [22] M. Puszyńska-Tuszkano, M. Dembowa, K. Maliszewska, M. Daszkiewicz, G. Maciejewska, M. Cieślak-Golonka, Synteza i struktura krystaliczna kompleksu niklu(II) z 5,5-difenylohydantoiną, 51. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 25-27 June 2009, A-02 61.
- [23] M. Puszyńska-Tuszkano, K. Wołyńska, D. Starosta, M. Dembowa, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, Struktura krystaliczna i właściwości koordynacyjne 1-metylohydantoiny w kompleksach z jonami Ni(II) i Ag(I), 51. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 25-27 June 2009, A-02 60.

- [24] M. Puszyńska-Tuszkano, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, Struktura i badania spektroskopowe produktu stałego otrzymanego z układu [Cu(II)-alantoina-DMSO], 50. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 June 2008, B-28 206.
- [25] G. Próchniak, V. Videnova-Adrabińska, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Struktura krystaliczna kompleksów kwasu 3-sulfobenzoesowego z wybranymi jonami metali, 50. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 June 2008, B-27 205.
- [26] G. Próchniak, V. Videnova-Adrabińska, J. Zoń, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Struktura krystaliczna i sieci wiązań wodorowych fosfonopochodnych kwasu benzoowego, 50. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 June 2008, B-26 204.
- [27] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, V.Ya. Shemet, Crystal structure of the R_2PbS_4 ($R = Y, Dy, Ho, Er$ and Tm) compounds and a comparison with the crystal structures of other rare-earth lead chalcogenides, 50. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 June 2008, A-61 136.
- [28] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko, Crystal structure of the $Ln_3Ag_{1-\delta}GeS_7$ ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ and $Er; \delta=0.11-0.50$) compounds, 50. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 June 2008, A-61 135.
- [29] M. Daszkiewicz, A. Wojciechowska, Structural and spectroscopic studies of $\{[Zn(L\text{-tyrosine})_2(H_2O)](H_2O)\}_n$ and $[Cu(L\text{-tyrosine})_2]_n$ complexes, 50. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 June 2008, A-61 134.
- [30] L.D. Gulay, V.Ya. Shemet, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Crystal chemistry of ternary chalcogenides in the $R_2X_3\text{-Cu(Ag)}_2X$ systems, 4th International Workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties" PNAOPM'2008, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine, 1-5 June 2008. 67.
- [31] L. Sojka, M. Daszkiewicz, M. Manyako, M. Ivanyk, B. Belan, Ya. Kalychak, New compounds with $CaIn_2$ structure type in the $R\text{-Pd-In}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$) systems, Collected Abstracts of the Xth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 17-20 September 2007, P. 119.
- [32] M.R. Huch, I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Investigation of the $R_2S_3\text{-Cu}_2S\text{-In}_2S_3$ ($R = La, Pr$) systems. Scientific Conference. L'viv Chemical Readings-2007. Collected Abstracts. L'viv, 30 May - 1 June 2007. N. 12.

- [33] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko, Crystal structures of the $R_6Si_4S_{17}$ ($R = Pr, Nd, Sm$) compounds. Scientific Conference. L'viv Chemical Readings-2007. Collected Abstracts. L'viv, 30 May - 1 June 2007. N. 11.
- [34] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, V.Ya. Shemet, A. Pietraszko, Crystal structures of the R_2PbS_4 ($R = Yb$ and Lu) compounds. Scientific Conference. L'viv Chemical Readings-2007. Collected Abstracts. L'viv, 30 May - 1 June 2007. N. 10.
- [35] G. Próchniak, J. Zoń, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, V. Videnova-Adrabińska, Coordination and supermolecular network entanglements in 3-sulphobenzoates, IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław – Łądek Zdrój, 12-16 September 2007, P-70 132.
- [36] G. Próchniak, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, V. Videnova-Adrabińska, Molecular organization and hydrogen bonded network in biphenyl-4,4'-diphosphonic acid, IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław – Łądek Zdrój, 12-16 September 2007, P-69 131.
- [37] A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, A. Kochel, $[CoX_2 - 2,2'$ -bipyridine – $K_2CrO_4]$ ($X = Cl^-, NO_3^-$) system, 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-30 June 2007, B-55 237.
- [38] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, V.Ya. Shemet, A. Pietraszko, Crystal structures of the $La_2CuInSe_5$ and $La_4Ag_2In_4S_{13}$ compounds, 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-30 June 2007, B-54 236.
- [39] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, V.Ya. Shemet, A. Pietraszko, Crystal structure of the $R_3Ag_{1-\delta}SnS_7$ ($R=La, Ce; \delta=0.18-0.19$) and $R_3Ag_{1-\delta}SiS_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, \delta=0.10-0.23$) compounds, 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-30 June 2007, B-53 235.
- [40] G. Próchniak, V. Videnova-Adrabińska, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Crystal Structure and coordination network in silver(I) benzene-1-carboxy-3-sulfonate, 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-30 June 2007, A-15 79-80.
- [41] G. Próchniak, J. Zoń, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, V. Videnova-Adrabińska, Crystal Structure and hydrogen bonded network in biphenyl-4,4'-diphosphonic acid, 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-30 June 2007, A-14 77-78.
- [42] L. Gulay, J. Stępień-Damm, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Crystal Structure of the $TbTe_{1.8}$ compound, 48. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 29-30 June 2006

- [43] L. Sojka, M. Daszkiewicz, B. Bielan, M. Manyako, V. Davydov, L. Akselrud, Ya. Kalychak, Crystal structure of $R_5Pd_2In_4$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) compounds. Lviv chemical readings-2007, May 30-June 1, P.H51.
- [44] O.S. Lychmanyuk, L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, J. Stępień-Damm, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, M. Wołczyr, Crystal structures of the compounds in the $R_2X_3-Cu_2X-GeX_2$ (R – rare earth element, $X = S, Se$) systems, Collected Abstracts of Third International Workshop “Relaxed, Nonlinear and acoustic optical processes; Materials – growth and optical properties”, Lutsk, Ukraine, September 6-10, 2006, P.118-121.
- [45] B. Bielan, M. Daszkiewicz, M. Manyako, R. Gladyshevskii, Crystal Structure types of $SmCo_{1-x}Ge_2$. 15th International Conference on Solid Compounds of transition Elements. Book of abstracts, Kraków, Poland, 15-20 July 2006
- [46] L. Gulay, J. Stępień-Damm, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, Crystal Structure of the $TbTe_{1.8}$ compound, 48. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 29-30 June 2006
- [47] M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, A. Pietraszko, W. Bronowska, The 2005 Younger European Chemists’ Conference, Brno, Czech Rep., sierpień/wrzesień 2005
- [48] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Cieślak-Golonka, 47. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2005 (poster)
- [49] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, 47. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2005 (wykład)
- [50] M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, A. Pietraszko, W. Bronowska, Molecular Crystal Engineering, Helsinki, Finlandia, czerwiec 2005
- [51] J. Dajczak, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, XLVII Zjazd PTChem, Wrocław, wrzesień 2004
- [52] J. Baran, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, XLVII Zjazd PTChem, Wrocław, wrzesień 2004
- [53] M. Daszkiewicz, J. Baran, BIOMETALS 2004, Garmisch-Partenkirchen, Niemcy, wrzesień 2004
- [54] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, EUROBIC 7, Garmisch-Partenkirchen, Niemcy, sierpień/wrzesień 2004
- [55] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, 46. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2004
- [56] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, XLVI Zjazd PTChem, Lublin, wrzesień 2003

- [57] M. Daszkiewicz, A. Wojciechowska, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, 45. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2003
- [58] M. Daszkiewicz, J. Baran, M. Cieślak-Golonka, Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Wisła, kwiecień 2003
- [59] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, Z. Staszak, A. Pietraszko, M. Cieślak-Golonka, XLV Zjazd PTChem, Kraków, wrzesień 2002
- [60] W. Bronowska, Z. Staszak, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, 44. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2002
- [61] M. Daszkiewicz, Z. Staszak, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Cieślak-Golonka, A. Wojciechowska, Ogólnopolskie Sympozjum „Chemia w służbie ludzkości”, Wrocław, Politechnika Wrocławska, listopad 2001

Nagroda za poster.

- [62] W. Bronowska, M. Cieślak-Golonka, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, A. Wojciechowska, The 50-th Annual Denver X-ray Conference, Steamboat Springs Colorado, USA, lipiec/sierpień 2001
- [63] W. Bronowska, Z. Staszak, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, A. Wojciechowska, 43. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2001
- [64] J. Stawińska, Z. Staszak, J. Jezierska, M. Cieślak-Golonka, M. Daszkiewicz, 8th International Symposium on platinum and other metal coordination compounds in cancer chemotherapy, Oxford, 1999
- [65] M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, XLII Zjazd PTChem, Rzeszów, wrzesień 1999
- [66] M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, XLI Zjazd PTChem, wrzesień 1998
- [67] J. Kossowska, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, XLI Zjazd PTChem, wrzesień 1998
- [68] J. Kossowska, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, EEC-ESF Advanced Course on Chemistry of Metals in Biological System, Louvain la Neuve, Belgia, maj 1998

Udział w warsztatach naukowych:

- [1] Methods of High-Pressure Single Crystal Diffraction, Bergen (Norway), August 4-5 2012.
- [2] 6th High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 14-16 kwietnia 2013
- [3] 5th High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 15-17 kwietnia 2012
- [4] 4th High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 17-19 kwietnia 2011
- [5] 3rd High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 25-27 kwietnia 2010

- [6] 2nd High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 19-22 kwietnia 2009
- [7] 1st High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop, Poznań, 13-16 kwietnia 2008
- [8] Zastosowanie Absorpcji Rentgenowskiej do Określania Lokalnej Struktury Atomowej i Elektronowej Materiałów, Warszawa, 13-15 listopad 2006
- [9] BioInformatyka w Toruniu – BIT04, Toruń, 2-3 lipiec 2004
- [10] Introduction to Molecular Modelling, Wrocław, 15-31 maj 2002

12. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

a) Opieka nad studentami

- opieka nad studentami w ramach odbywania przez nich jednomiesięcznych praktyk w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu (łącznie 6 osób w okresie 4 lat)
- przeprowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych w Zakładzie Krystalografii INTiBS w trakcie warsztatów letnich „Niskie Łąki” 1-5 lipca 2013 i 25-29 czerwca 2012
- kilkakrotnie w ciągu roku pokazy dla studentów technik pomiarowych w pracowni rentgenowskiej

b) Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych

Corocznie od 2006 r. jestem członkiem komitetu organizacyjnego Konwersatorium Krystalograficznego, które odbywa się w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

13. Współpraca naukowa

Prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław – 6 wspólnych prac

Prof. dr hab. Maria Cieślak-Golonka, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław – 7 wspólnych prac

Dr Lubomir D. Gulay, Wydział Ekologii i Ochrony Środowiska, Narodowy Uniwersytet Wschodnioeuropejski, Łuck, Ukraina – 34 wspólne prace

Dr Anna Adach, Instytut Chemii Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach – 5 wspólnych prac

Dr inż. Agnieszka Wojciechowska, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław – 6 wspólnych prac

Dr Bohdana Bielan, Narodowy Uniwersytet Lwowski im. Iwana Franki, Ukraina – 4 wspólne prace

14. Członkostwo w międzynarodowych i krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych

Członek Zarządu Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego od 28.06.2013

15. Recenzowanie publikacji w czasopismach z listy JCR

Recenzowałem prace nadesłane do następujących czasopism:

- Intermetallics
- Journal of Alloys and Compounds
- Journal of Molecular Modeling
- Journal of Molecular Structure
- Journal of Spectroscopy
- Journal of Solid State Chemistry
- New Journal of Chemistry
- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy
- Structural Chemistry
- Vibrational Spectroscopy.

Wrocław, 25.09.2014.

Marcel Dąbiewicz