



mgr Dawid Marcinkowski

Rozprawa doktorska

**„Synteza nowych architektur supramolekularnych metali *d*-  
i *f*-elektronowych o właściwościach magnetycznych”**

„Synthesis of new supramolecular architectures of *d*- and *f*-electron  
metal ions with magnetic properties”

Promotor

Prof. dr hab. Violetta Patroniak

Promotor pomocniczy

dr Adam Paweł Gorczyński

Poznań 2023



*Mojej cudownej Żonie Karolinie*

*za wsparcie i wspólne chwile*



*Dziękuję*

***Pani Prof. dr hab. Violetcie Patroniak***

*za wprowadzenie w świat nauki*

*oraz wyjątkowe możliwości rozwoju*



*Dziękuję*

*Dr Adamowi Pawłowi Gorczyńskiemu*

*za cenne porady i poświęcony czas*



*Dr Marcie A. Fik-Jaskółce,*

*Dr Arielowi Adamskiemu, Dr Dawidowi Pakulskiemu*

*oraz całemu zespołowi Zakładu Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych*

*za niezapomnianą atmosferę pracy*

*Prof. dr hab. Maciejowi Kubickiemu*

*Prof. dr hab. Robertowi Podgajnemu*

*Prof. dr hab. Szymonowi Chorążemu*

*Prof. UW dr hab. Marii Korabik*

*Prof. dr hab. Czesławowi Rudowiczowi*

*Prof. UAM dr hab. Zbigniewowi Hnatejko*

*Dr Tadeuszowi Muziołowi*

*Panu Grzegorzowi Dutkiewiczowi*

*za współpracę, pomoc i możliwość zdobywania doświadczenia*

***Rodzicom***

*za to, że zawsze wierzyli w trafność moich wyborów*

*Dziękuję!*



## SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW .....	2
STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM .....	4
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM.....	7
ANKIETA DOROBKU NAUKOWEGO .....	10
<b>PRZEWODNIK PO PUBLIKACJACH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ</b> .....	<b>18</b>
1. WSTĘP TEORETYCZNY .....	18
2. CEL PRACY .....	31
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ .....	32
3.1. <i>Praca nr 1: „Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects” – Sci. Rep. 2023, zaakceptowana 16.10.2023 r. ....</i>	<i>32</i>
3.2. <i>Praca nr 2: „Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation” – Chem. Eur. J., 2023, 29, e202300695.....</i>	<i>49</i>
3.3. <i>Praca nr 3: “Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes” – Dalton. Trans. 2022, 51, 12041-12055. ....</i>	<i>67</i>
4. WNIOSKI.....	83
5. LITERATURA.....	86
<b>KOPIE PUBLIKACJI NAUKOWYCH WCHODZĄCYCH W ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ .....</b>	<b>93</b>
<i>Sci. Rep., 2023, zaakceptowana 16.10.2023 r.</i>	
<i>Chem. Eur. J., 2023, 29, e202300695</i>	
<i>Dalton Trans., 2022, 51, 12041 – 12055</i>	
<b>OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW .....</b>	<b>259</b>



## WYKAZ SKRÓTÓW

A – parametr rozszczepienia nadsubtelnego

AC (*Alternating Current*) – pole magnetyczne przemienne

CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) – pełne pole samoistnego stanu aktywnego z samoistnym polem

<sup>13</sup>C NMR (*carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego węgla

DC (*Direct Current*) – pole magnetyczne stałe

DMF – *N,N*-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotlenek

EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) – spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

EtOH - etanol

FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera

g – współczynnik rozszczepienia spektralnego

<sup>1</sup>H NMR (*proton Nuclear Magnetic Resonance*) – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego protonów

HOF – (*Hydrogen-bonded Organic Frameworks*) – sieci organiczne oparte na wiązaniu wodorowym

$\lambda_{\text{ex}}$  – długość fali wzbudzenia

MeCN – acetonitryl



MeOH – metanol

NMM – nanomagnetyk molekularny

QTM (*Quantum Tunnelling of Magnetisation*) – tunelowanie kwantowe

SCO (*Spin Crossover*) – przejście spinowe

SIM (*Single Ion Magnet*) – magnes pojedynczych jonów

SMM (*Single Molecule Magnet*) – magnesy cząsteczkowe

SOF – (*Supramolecular Organic Frameworks*) – supramolekularne sieci organiczne

SPM/ZFSP – parametry rozszczepienia pola zerowego obliczone metodą modelu superpozycji

$\tau_0$  – czas relaksacji magnetycznej

TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) – teoria funkcjonału gęstości zależnego od czasu

$U_{\text{eff}}$  (*Spin-reversal Energy Barrier*) – bariera energetyczna dla odwrócenia spinu

$\mu_{\text{eff}}$  (*Effective Magnetic Moment*) – efektywny moment magnetyczny

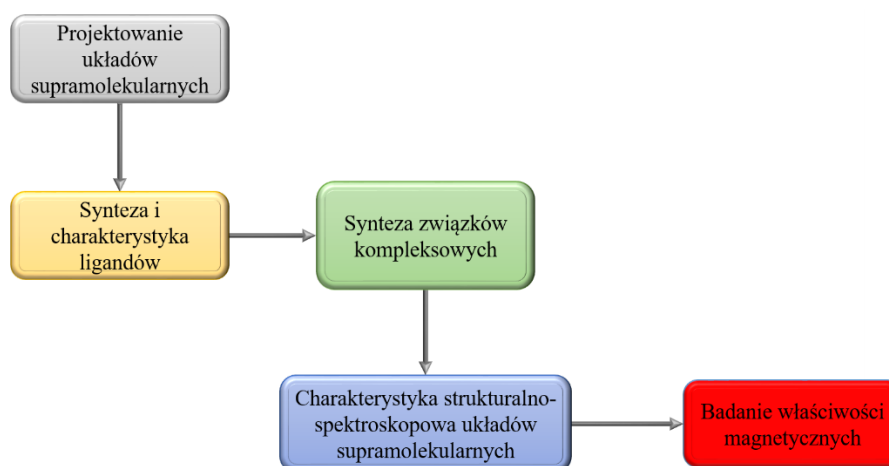
UV-Vis – spektroskopia w świetle ultrafioletowym oraz widzialnym

ZFS (*zero field splitting*) – rozszczepienie pola zerowego

## STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Celem naukowym rozprawy doktorskiej pt. **"Synteza nowych architektur supramolekularnych metali *d*- i *f*-elektronowych o właściwościach magnetycznych"** jest:

- 1) Synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych układów supramolekularnych z wybranymi jonami metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa
- 2) Badanie właściwości magnetycznych otrzymanych związków kompleksowych i poznanie korelacji magneto-strukturalnych ze szczególnym uwzględnieniem wpływu jonu metalu, przeciwjonu oraz szkieletu organicznego liganda



Praca doktorska opisuje syntezę związków kompleksowych jonów metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa, które różnią się budową kieszeni koordynacyjnej, a także zawierają ugrupowania nie biorące udziału w koordynacji, które powodują istotny wpływ na budowę architektur supramolekularnych i tym samym na wykazywane właściwości. Takie podejście pozwala na zaobserwowanie wpływu niewielkich zmian strukturalnych na właściwości i przeprowadzenie korelacji magneto-strukturalnych.

Pierwsza praca z cyklu przedstawia różnorodność strukturalną otrzymaną w wyniku reakcji kompleksowania liganda  $H_3L^1$  z różnymi jonami metali bloku *d*-, z uwzględnieniem takich czynników jak przeciwjon, pH, rozpuszczalnik i warunki prowadzenia reakcji. Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne, a także badania w roztworze wykazały, że

ligand może przyjmować różne formy, które są związane z de/protonacją oraz przeniesieniem protonu. W rezultacie otrzymano architektury mono-, dwu- oraz tetrametaliczne.

Zastosowanie anionów octanowych pozwoliło na otrzymanie kompleksów **26**  $[\text{Cd}_2(\text{HL}^1)_2]$  oraz **27**  $[\text{Mn}_2(\text{HL}^1)_2]$ , które tworzą supramolekularne szkielety organiczne SOF (*Supramolecular Organic Frameworks*) poprzez sieć wiązań wodorowych. Materiały te charakteryzują się wysoką porowatością, możliwością dostosowania wielkości i kształtu porów oraz dużą powierzchnią, co czyni je obiecującymi w takich zastosowaniach jak magazynowanie/separacja gazów, kataliza i dostarczanie leków.

Związki mimo, że nie wykazywały zjawiska powolnej relaksacji pozwoliły zaobserwować pewne aspekty mające wpływ na właściwości magnetyczne. W przypadku związków **25**  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{NO}_3)_2$  a także odpowiednika  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{ClO}_4)_2$ , którego struktura została opisana w pracy<sup>1</sup> kluczową rolę odgrywał rodzaj przeciwjonu oraz wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania supramolekularne, które prowadziły do powstania przeciwstawnych efektów ferro- i antyferromagnetycznych. Kompleks **23**  $[\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2(\text{MeOH})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_4$ , stanowi doskonały przykład, jak niewielkie zmiany mogą drastycznie wpłynąć na właściwości. W tym związku wartości dziesiętne kąta wiązania Ni-O-Ni decydowały o charakterze ferromagnetycznym. Klatkowy kompleks Co(II) **29** o rdzeniu  $\text{Co}_4\text{O}_4$   $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_4$  również wykazał oddziaływania ferromagnetyczne, a dzięki nieoczekiwanej budowie zostanie przebadany elektrochemicznie pod kątem redukcji tlenu, aby dokładnie wyjaśnić mechanizm powstawania jonów  $\text{OH}^-$  i ich obecności w strukturze.

Przeprowadzone badania w roztworze pozwoliły zaobserwować interesujący przypadek dla kompleksu **24**  $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{ClO}_4)_2$ , gdzie natychmiastowe rozpuszczenie kryształów **24** ukazuje widmo  $^1\text{H}$  NMR przypisane wysoce symetrycznej 2:2 w pełni zamkniętej strukturze F-C obserwowanej w stanie stałym, która niemal natychmiast zaczyna przekształcać się w architekturę 2:2 pół-zamkniętą S-C. Zaobserwowane zjawisko zbadano uwzględniając zmiany czasowe oraz wpływ temperatury, które wykazały, że zmiany są odwracalne.

Szczegółowa analiza strukturalna w ciele stałym oraz w roztworze wykazała, że nawet teoretycznie nieistotne grupy jak podjednostka NH z pierścienia benzimidazolowego, która nie bierze bezpośredniego udziału w koordynacji, może mieć ogromny wpływ na procesy

samoasocjacji, co w dalszej perspektywie rzutuje na ich strukturę kompleksów i ich ułożenie w ciele stałym, końcowo wpływając na właściwości.

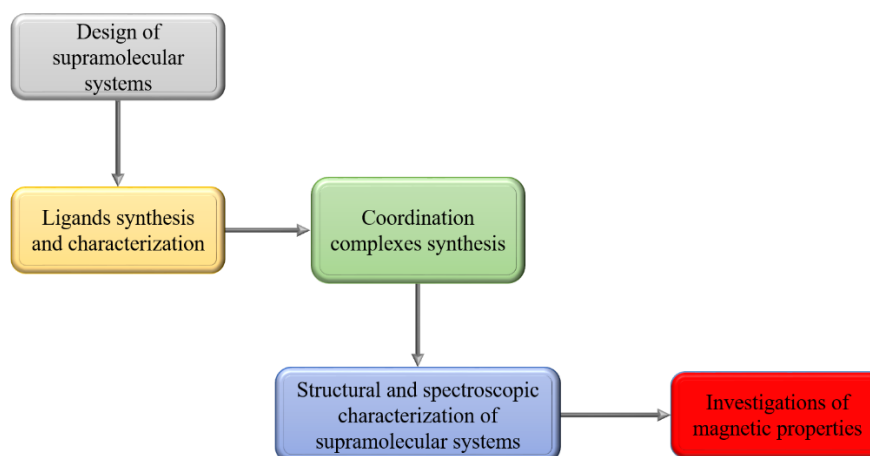
Druga praca wykazała w jakim stopniu grupa trytylowa wpływa na tworzenie się kompleksów lantanowców z ligandami hydrazonowymi, które różnią się liczbą kieszeni koordynacyjnych. W syntezie zastosowano dwa strukturalnie podobne ligandy oraz jony lantanowców o różnym kształcie gęstości elektronowej: spłaszczonej elipsoidy (*oblate*) Dy(III) dla związków **33**, **34** i **37** oraz wydłużonej elipsoidy (*prolate*) Er(III) dla związków **35**, **36** i **38**. Otrzymane związki posiadały wysoki poziom izostrukuralności w odniesieniu do poszczególnych ligandów i zastosowanych przeciwjonów (trifluorometanosulfonian oraz azotan(V)). Nie zaobserwowano wpływu ugrupowań trytylowych na strukturę dwurdzeniowych homometalicznych architektur helikalnych z dwukieszeniowym ligandem  $H_3L^4$ , jednak w przypadku jednokieszeniowego liganda  $H_2L^3$  w połączeniu z występującym wiązaniem wodorowym dochodzi do przekształcenia monordzeniowych związków kompleksowych **33** – **36** w pseudo-dimeryczne układy. Związki Dy(III) **33** i **34** stanowią pierwszy przykład SMM opartych na układzie trytyl-Ln, które są zależne od zastosowanego przeciwjonu.

W ostatniej pracy z cyklu opracowano modułarną platformę organiczną, która umożliwia syntezę magnetycznie izolowanych, monometalicznych kompleksów Cu(II). Takie podejście pozwala na lepsze zrozumienie przebiegu relaksacji magnetycznej w układach  $S=1/2$ . W tym przypadku, możliwości syntezy kompleksów wynikają z: (i) charakteru pięciodonorowych ligandów  $L^{5red-R}$ , powstających w wyniku nieoczekiwanej redukcji liganda typu zasady Schiffa  $L^5$ ; (ii) wybranego rozpuszczalnika; (iii) preferencji koordynacyjnych soli metalu i obecnego przeciwjonu. Otrzymane związki **39**  $[Cu(L^{5red1})(MeOH)](ClO_4)_2$  i **40**  $[Cu(L^{5red2})(H_2O)](OTf)_2$  są rzadkimi przykładami magnetycznie izolowanych układów Cu(II), które wykazują powolną relaksację magnetyczną, przy czym zjawisko to jest bardziej wyraźne w przypadku analogu **39** z chloranem(VII) niż **40** z trifluorometanosulfonianem. Wyniki badań eksperymentalnych wskazały, że obecność powolnej relaksacji magnetycznej jest wynikiem: (i) oktaedrycznych zniekształceń strukturalnych powodowanych przez grupy alkoksylowe dołączone do szkieletu  $L^{5red-1/2}$ ; (ii) uporządkowania przestrzennego par Cu(II)---Cu(II) w komórce elementarnej, które kierowane jest poprzez obecne oddziaływania z anionami i oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  pierścieni aromatycznych.

## STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

The scientific goal of the dissertation, entitled "**Synthesis of new supramolecular architectures of *d*- and *f*-electron metal ions with magnetic properties**" is:

- 1) The synthesis and structural-spectroscopic characterization of new supramolecular systems with selected *d*- and *f*-electron metal ions using Schiff base-type ligands
- 2) The study of the magnetic properties of the obtained complexes and understanding the magneto-structural correlations, with special emphasis on the influence of the metal ion, counterion, and organic scaffold of the ligand



The dissertation describes the synthesis of *d*- and *f*-electron metal ions complexes with Schiff base ligands. These complexes differ in the coordination pocket and also contain non-coordinating moieties that significantly affect the structure of the supramolecular architectures and, consequently, their magnetic properties. This approach allows us to demonstrate how small structural changes can influence magnetic properties and prepare magneto-structural correlations.

The first paper in the series shows the structural diversity resulting from the complexation reaction of ligand  $H_3L^1$  with various *d*-block metal ions. Factors such as counterion, pH, solvent, and reaction conditions were taken into account. Solid state and solution studies revealed that the ligand can adopt different forms through de/protonation and proton transfer processes, leading to the formation of mono-, bi-, and tetrametallic architectures.

The use of acetate anions allowed the preparation of complexes **26**  $[Cd_2(HL^1)_2]$  and **27**  $[Mn_2(HL^1)_2]$ , which form supramolecular organic frameworks (SOFs) through a network of

hydrogen bonds. These materials are characterized by their high porosity, tunable pore size and shape, and large surface area, making them promising candidates for applications such as gas storage/ separation, catalysis, and drug delivery.

While these compounds did not exhibit the slow relaxation phenomenon, they allowed us to observe certain factors influencing their magnetic properties. In the case of compounds **25**  $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{ClO}_4)_2$ , whose structure was described in paper<sup>1</sup>, the key role was played by the type of counterion and intramolecular supramolecular interactions, which led to opposite ferro- and antiferromagnetic effects. The complex **23**  $[\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2(\text{MeOH})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_4$  serves as an excellent example of how small changes can have a significant impact on properties. In this compound, the specific values of the Ni-O-Ni bond angle determined its ferromagnetic character. Furthermore, the caged Co(II) complex **29** with a  $\text{Co}_4\text{O}_4$  core  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_4$  also exhibited ferromagnetic interactions. Due to its unexpected structure, it will undergo electrochemical testing to elucidate the exact mechanism of  $\text{OH}^-$  ion formation and its presence within the structure.

In-solution studies have observed an interesting case for the **24**  $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2](\text{ClO}_4)_2$  complex, where the immediate dissolution of the **24** crystals shows a  $^1\text{H}$  NMR spectrum attributed to the highly symmetric 2:2 fully closed **F-C** structure observed in the solid state, which almost immediately starts to convert to a 2:2 semi-closed **S-C** architecture. The observed phenomenon has been investigated, taking into account the temporal changes and the effect of temperature, which have shown that the changes are reversible.

Detailed structural analysis in the solid state and in solution has shown that even theoretically insignificant groups, such as the NH subunit of the benzimidazole ring, which is not directly involved in coordination, can have a significant impact on self-association processes, ultimately affecting the structure of complexes and their arrangement in the solid state, thus influencing properties.

The second part of the study showed to what extent the trityl group influences the formation of lanthanide complexes with hydrazone ligands that differ in the number of coordination pockets. The synthesis involved two structurally similar ligands and lanthanide ions with different electron density shapes: flattened ellipsoid (*oblate*) Dy(III) for compounds **33**, **34**, and **37**, and elongated ellipsoid (*prolate*) Er(III) for compounds **35**, **36**, and **38**.

The compounds obtained displayed a high degree of isostructurality concerning the respective ligands and counterions employed (trifluoromethanesulfonate and nitrate(V)). Notably, no significant influence of the trityl group was observed on the structure of the dinuclear helicates with the two-pocket ligand  $H_3L^4$ . However, in the case of the one-pocket ligand  $H_2L^3$  combined with the presence of hydrogen bonding, a transformation from mono-core complex compounds **33** - **36** into pseudo-dimeric systems occurred. Dy(III) compounds **33** and **34** represent the first examples of SMMs based on the trityl-Ln system, which are dependent on the counterion used.

The last paper in the presents the development of a modular organic platform that enables the synthesis of magnetically isolated, monometallic Cu(II) complexes. This approach enhances our understanding of magnetic relaxation in  $S=1/2$  systems. In this case, the ability to synthesize these complexes arises from several factors: (i) the nature of the five-donor  $L^{5red-R}$  ligands, resulting from the unexpected reduction of the Schiff base-type  $L^5$  ligand; (ii) the chosen solvent; (iii) the coordination preferences of the metal salt and the counterion present. The resulting compounds **39**  $[Cu(L^{5red1})(MeOH)](ClO_4)_2$  and **40**  $[Cu(L^{5red2})(H_2O)](OTf)_2$  are rare examples of magnetically isolated Cu(II) complexes that exhibit slow magnetic relaxation. This phenomenon is more pronounced for the chlorate(VII) analogue **39** than for the trifluoromethanesulfonate **40**. Experimental results indicate that the presence of slow magnetic relaxation is the result of: (i) octahedral structural distortions caused by alkoxy groups attached to the  $L^{5red-1/2}$  scaffold; (ii) the spatial ordering of Cu(II)---Cu(II) pairs in the elemental cell, directed by the present interactions with anions and  $\pi$ - $\pi$  interactions of aromatic rings.

## ANKIETA DOROBKU NAUKOWEGO

### Mgr Dawid Marcinkowski

Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki.

#### A. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, zaakceptowana 16.10.2023 r. **IF=4,997**.

Wkład doktoranta obejmował: syntezę oraz charakterystykę ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS, FT-IR) nowego liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$ , syntezę związków kompleksowych z ligandami:  $\text{H}_3\text{L}^1$ : **1** -  $[(\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{ClO}_4)_2$ ; **2** -  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{NO}_3)_2$ ; **5** -  $[(\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{taut}})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O}))(\text{OTf})_3$  oraz  $\text{H}_2\text{L}^2$ : **9** -  $[\text{Co}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)$ ; **12** -  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$ ; **13** -  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$  ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (FT-IR, XRD, DTA, analiza elementarna), otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, wykonanie widm absorpcji i emisji dla związków **1**, **5**, **12**, **13** w różnych rozpuszczalnikach (MeOH, MeCN, DMF, DMSO), ciele stałym oraz różnych interwałach czasowych, przygotowanie „Supplementary Information”. Brał także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, badaniach  $^1\text{H}$  NMR, dyskusji korelacji struktura- właściwości magnetyczne.

2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Triyl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695. **IF=5,020**.

Wkład doktoranta obejmował: syntezę oraz charakterystykę ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR) dwóch nowych ligandów **L1** oraz **L2**, syntezę związków kompleksowych z ligandami:

**L1: 1** -  $[\text{Dy}(\text{L}^1\text{-H})_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ; **3** -  $[\text{Er}(\text{L}^1\text{-H})_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  oraz **L2: 5** -  $[\text{Dy}_2(\text{L}^2\text{-H})_3](\text{NO}_3)_3$  ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (ESI-MS, FT-IR, XRD, DTA, analiza elementarna), otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie „Supplementary Information”. Brał także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, dyskusji zależności struktura-właściwości magnetyczne oraz potencjalnych wielofunkcyjnych zastosowań opartych na metodach tektoniki molekularnej.

3. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055; **IF=4,569**.

Wkład doktoranta obejmował: syntezę oraz charakterystykę strukturalno-spektroskopową (ESI-MS, FT-IR, XRD, analiza elementarna) dwóch nowych związków kompleksowych z jonami Cu(II): **1** -  $[\text{Cu}(\text{Lred}^1)(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$ ; **2** -  $[\text{Cu}(\text{Lred}^2)(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ , otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie „Supplementary Information”, przygotowanie wewnętrznej okładki czasopisma (*Inside Front Cover*). Ponadto brał także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, dyskusji korelacji magneto-strukturalnych.

**B.** Sumaryczny impact factor wszystkich publikacji doktoranta według listy Journal Citation Reports (JRC) na rok wydania publikacji wynosi: **42,420**

- publikacji zawartych w przedstawionej dysertacji: **14,586**

**C.** Łączna liczba cytowań:

- publikacji zawartych w prezentowanym cyklu według bazy Web of Science oraz Scopus (16.10.2023): **4**

- wszystkich publikacji Doktoranta: **56**

**D.** Indeks Hirscha według bazy Web of Science oraz Scopus dla:

- publikacji zawartych w prezentowanym cyklu według bazy Web of Science oraz Scopus (16.10.2023): **1**

- wszystkich publikacji Doktoranta: **4**

**E.** Pozostałe publikacje:

1. Marcin Runowski, **Dawid Marcinkowski**, Kevin Soler-Carracedo, Adam Gorczyński, Ernest Ewert, Przemysław Woźny, Inocencio R. Martín, „*Noncentrosymmetric Lanthanide-Based MOF Materials Exhibiting Strong SHG Activity and NIR Luminescence of Er<sup>3+</sup>: Application in Nonlinear Optical Thermometry*“, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2023, 15, 2, 3244–3252.
2. Dawid Pakulski, Adam Gorczyński, **Dawid Marcinkowski**, Włodzimierz Czepa, Tomasz Chudziak, Samanta Witomska, Yuta Nishina, Violetta Patroniak, Artur Ciesielski, Paolo Samori, „*High-sorption terpyridine-graphene oxide hybrid for efficient removal of heavy metal ions from wastewater*“, **Nanoscale**, 2021, 13, 10490 – 10499.
3. Aleksandra Bocian, Adam Gorczyński, **Dawid Marcinkowski**, Grzegorz Dutkiewicz, Violetta Patroniak, Maciej Kubicki, “*Bases, solvates and salts: new benzimidazole- and pyridine-scaffolded ligands*“, **Acta Cryst. C**, 2020, 76, 367-374.
4. Adam Gorczyński, **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Marta Löffler, Maria Korabik, Mirosław Karbowski, Piotr Wiśniewski, Czesław Rudowicz, Violetta Patroniak, “*New field-induced single ion magnets based on prolate Er(III) and Yb(III) ions: tuning the energy barrier  $U_{eff}$  by the choice of counterions within  $N_3$ -tridentate Schiff-base scaffold*“, **Inorg. Chem. Front.**, 2018, 5, 605-618.
5. **Dawid Marcinkowski**, Marta A. Fik, Teresa Łuczak, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, “*New Mn(II) complexes with benzoxazole-based ligands: synthesis, structure and their electrochemical behavior*“ **Polyhedron**, 2018, 141, 125-132.

6. Monika Wałęsa-Chorab, **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Zbigniew Hnatejko, Violetta Patroniak, *"The formation of mononuclear iron(II) and zinc(II) complexes and dinuclear mesocates of copper(II) with pyrazine-bis(bipyridine) ligand"* **Polyhedron**, 2016, 118, 1-5.

#### F. Patent

**Nazwa wynalazku:** Kompleks żelaza(III), sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie jako adsorbent CO<sub>2</sub>.

**Opis wynalazku:** Przedmiotem wynalazku jest nowy związek chemiczny - kompleks żelaza(III), jego synteza oraz zastosowanie jako adsorbent ditlenku węgla. Kompleks podczas syntezy przy użyciu metanolu tworzy strukturę posiadającą pory, będące rezultatem templatującego efektu rozpuszczalnika. Kompleks posiada małą powierzchnię właściwą równą 6 m<sup>2</sup>/g, jednak charakteryzuje się wysoką adsorpcją CO<sub>2</sub> rzędu 0,17 mmol/m<sup>2</sup> pod ciśnieniem 1 bar w temperaturze 0°C oraz 0,10 mmol/m<sup>2</sup> pod ciśnieniem 1 bar w temperaturze 25°C. Dla porównania, adsorpcja CO<sub>2</sub> pod ciśnieniem 1 bar w temperaturze 0°C dla węgla aktywnego – wykorzystywanego w tym samym celu – wynosi 3,4 · 10<sup>-3</sup> mmol/m<sup>2</sup>.

**Numer patentu:** 234354

**Data i miejsce rejestracji:** 2020-03-03; Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej,

**Zasięg rejestracji:** krajowy

**Autorstwo:** Violetta Patroniak, Adam Gorczyński, Dawid Marcinkowski, Beata Michalkiewicz, Jarosław Serafin

#### G. Staże międzynarodowe

1. 01.02.2021 – 01.05.2021.2021 – Staż naukowy w grupie prof. Krzysztofa Matyjaszewskiego Department of Chemistry Carnegie Mellon University Pittsburgh, USA. Realizacja projektu nr PPN/IWA/2019/1/00128 „*Synthesis Of Copper(I/II) Complexes As A New Superactive Catalysts In Atom Transfer Radical Polymerization Process*” w ramach programu im. Iwanowskiej Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej

**H. Udział w konferencjach:**

Doktorant jest autorem oraz współautorem **24** komunikatów na konferencjach krajowych oraz zagranicznych, w szczególności wliczając dwa wystąpienia w języku angielskim na konferencjach międzynarodowych oraz współautorstwo jednego nagrodzonego posteru.

## a) Wystąpienia ustne:

1. **Data i miejsce konferencji:** Francja, Paryż, 23–25.05.2022

**Nazwa konferencji:** French-Polish Symposium on Chemistry 2022

**Zasięg konferencji:** Międzynarodowa

**Tytuł referatu:** Tuning of slow magnetic relaxation in trityl based lanthanide supramolecular assemblies

2. **Data i miejsce konferencji:** Moskwa, Rosja, 22–26.04.2019

**Nazwa konferencji:** The Fifth International Scientific Conference Advances in Synthesis and Complexing

**Zasięg konferencji:** Międzynarodowa

**Tytuł referatu:** Design and synthesis of H-bonded porous iron(III)/chromium(III) materials for selective removal of CO<sub>2</sub> from the environment

## b) Nagrodzone postery:

1. **Data i miejsce konferencji:** Poznań, Polska, 05.11.2016

**Nazwa konferencji:** III Sympozjum Młodych Naukowców

**Zasięg konferencji:** Ogólnopolska

**Tytuł posteru:** Nowe kompleksy żelaza (III) i ich zastosowanie jako adsorbent CO<sub>2</sub> (**autor prezentujący**)

**I. Udział w projektach badawczych:**

1. **Numer projektu:** GRANT PRELUDIUM 2022/45/N/ST4/00344; **Tytuł projektu:** Wielofunkcyjne makrocykle jonów lantanowców jako sondy termoluminescencyjne do wykorzystania w obrazowaniu komórkowym; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Narodowe Centrum Nauki, Preludium 21; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama



- Mickiewicza, Poznań; **Kwota dofinansowania:** 139 993 zł; **Czas trwania projektu:** 01.2023-01.2025; **Charakter udziału w projekcie:** Kierownik projektu
- Numer projektu:** DIAMENTOWY GRANT 0088/DIA/2018/47; **Tytuł projektu:** Poszukiwanie korelacji magneto-strukturalnych w kompleksach z jonami metali d- i f-elektronowych o niskich i wysokich liczbach koordynacyjnych; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Diamentowy Grant ed. VII; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; **Kwota dofinansowania:** 219 450 zł; **Czas trwania projektu:** 09.2018-09.2022; **Charakter udziału w projekcie:** Kierownik projektu
  - Numer projektu:** Grant im. Iwanowskiej PPN/IWA/2019/1/00128; **Tytuł projektu:** Synthesis Of Copper(I/II) Complexes As A New Superactive Catalysts In Atom Transfer Radical Polymerization Process; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej; **Miejsce realizacji:** Carnegie Mellon University, Pittsburgh; **Kwota dofinansowania:** 39 000 zł; **Czas trwania projektu:** 02.2021-05.2021; **Charakter udziału w projekcie:** Kierownik projektu
  - Numer projektu:** „Minigranty Doktoranckie” 017/02/SNŚ/0003; **Tytuł projektu:** Nowe osiowosymetryczne architektury supramolekularne jonów lantanowców jako źródło stabilnych nanomagnetyków molekularnych; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Uniwersytet im Adama Mickiewicza w Poznaniu; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; **Kwota dofinansowania:** 15 000 zł; **Czas trwania projektu:** 10.2021-12.2022; **Charakter udziału w projekcie:** Kierownik projektu
  - Numer projektu:** Grant „Najlepsi z Najlepszych 3.0.”; **Tytuł projektu:** Badanie właściwości biologicznych i katalitycznych związków kompleksowych Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II/III), Fe(II/III) z ligandami zawierającymi ugrupowanie sulfonoamidowe.; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; **Kwota dofinansowania:** 166 320 zł; **Czas trwania projektu:** 09.2018-05.2019; **Charakter udziału w projekcie:** wykonawca i współautor wniosku



6. **Numer projektu:** Grant SONATA 22020/45/N/ST4/01182; **Tytuł projektu:** Wielofunkcyjny charakter makrocyclicznych kompleksów miedzi(II) - wgląd w polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP) oraz nanomagnetyzm molekularny (NMM); **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Narodowe Centrum Nauki; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; **Kwota dofinansowania:** 1 617 171 zł; **Czas trwania projektu:** 06.2021-06.2024; **Charakter udziału w projekcie:** Wykonawca projektu
  7. **Numer projektu:** Grant OPUS 2016/21/B/ST4/02064; **Tytuł projektu:** Racjonalne projektowanie nanomagnetyków molekularnych: synteza, charakterystyka, opis teoretyczny oraz komputerowe modelowanie ich właściwości; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Narodowe Centrum Nauki; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; **Kwota dofinansowania:** 1 200 090 zł; **Czas trwania projektu:** 05.2021-02.2022; **Charakter udziału w projekcie:** Wykonawca projektu
  8. **Numer projektu:** Grant OPUS 2016/21/B/ST5/00175; **Tytuł projektu:** Oddziaływania supramolekularne w układach opartych na heteropolianionach skondensowanych; **Grantodawca wraz z nazwą konkursu:** Narodowe Centrum Nauki; **Miejsce realizacji:** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; **Czas trwania projektu:** 02.2018-06.2019; **Charakter udziału w projekcie:** Wykonawca projektu
- J. Nagrody:**
1. Laureat Programu Narodowego Centrum Nauki: PRELUDIUM, 2022 r.
  2. Stypendium Fundacji UAM dla najlepszych doktorantów 2021/2022 r.
  3. Laureat Programu im. Iwanowskiej Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej, 2021 r.
  4. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego 2018/2019 r.
  5. Stypendium Marszałka Województwa Wielkopolskiego III-go stopnia 2018/2019 r.
  6. Stypendium Rektora I-go stopnia dla najlepszych studentów 2018/2019 r.
  7. Laureat Programu MNiSW: DIAMENTOWY GRANT, 2018 r.
  8. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego 2017/2018 r.
  9. Stypendium Rektora I-go stopnia dla najlepszych studentów 2017/2018 r.
  10. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego 2016/2017 r.
  11. Stypendium Rektora I-go stopnia dla najlepszych studentów 2016/2017 r.



12. Stypendium Rektora II-go stopnia dla najlepszych studentów 2015/2016 r.
13. Finalista konkursu "Złoty Medal Chemii IChF PAN" na najlepszą pracę licencjacką 2017 r.

**K.** Aktywność pozanaukowa:

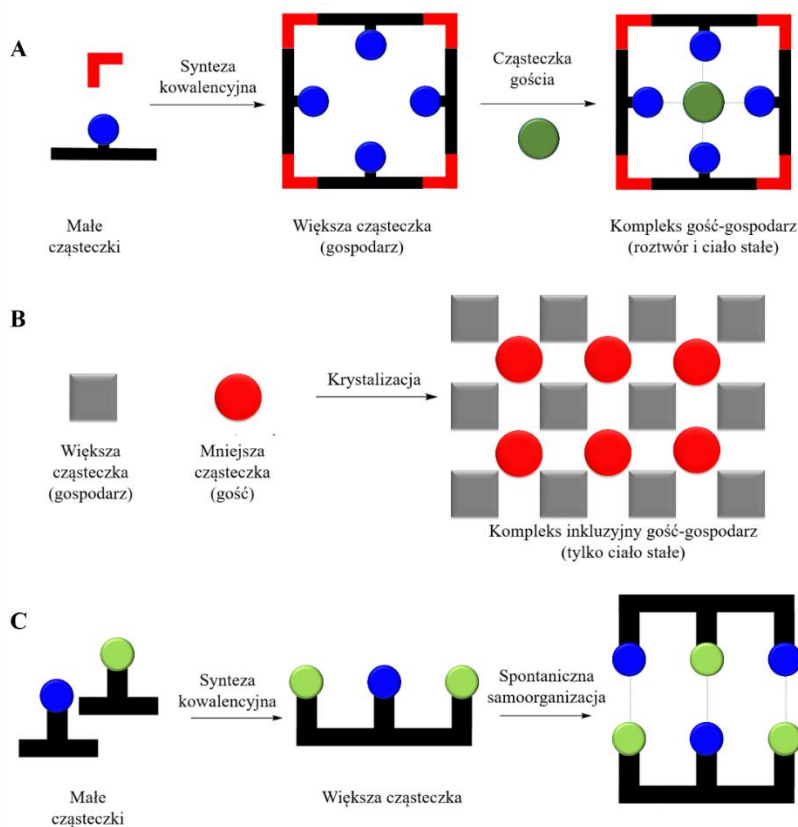
1. Udział w organizacji konferencji 2<sup>nd</sup> French-Polish Chemistry Congress 28-31.08.2023, Francja, Montpellier
2. Udział w organizacji konferencji French-Polish Symposium on Chemistry 23-25.05.2022, Francja, Paryż
3. Udział w organizacji konferencji Ile Assises Franco-Polonaises de Chimie 14-15.03.2018, Francja, Paryż
4. Udział w organizacji konferencji XIX Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików UAM 24-26.03.2017, Polska, Jeziory
5. Czynny udział zarówno podczas organizacji pokazów chemicznych jak i również ich prezentacji w ramach pracy w Naukowym Kole Chemików UAM. Czas realizacji: 10.2015–12.2017
6. Organizacja pokazu chemicznego w ramach Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki 26.04.2017
7. Organizacja pokazu w ramach Nocy Naukowców 29.09.2017
8. Udział w organizacji konferencji 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego 19-23.09.2016, Polska, Poznań
9. Organizacja pokazu chemicznego w ramach Poznańskiego Festiwalu Nauki i Sztuki 20.04.2016
10. Organizacja pokazu w ramach Nocy Naukowców 30.09.2016

## PRZEWODNIK PO PUBLIKACJACH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

### „Synteza nowych architektur supramolekularnych metali *d*- i *f*-elektronowych o właściwościach magnetycznych”

#### 1. Wstęp teoretyczny

Jean-Marie Lehn laureat nagrody Nobla w 1987 r. w dziedzinie chemii supramolekularnej zdefiniował ją jako „chemię poza cząsteczką”. Celem tej dziedziny jest projektowanie i wdrażanie do zastosowań układów posiadających określone funkcje, których budowa oparta jest na komponentach molekularnych związanych niekowalencyjnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.<sup>2</sup> Aby dokładnie poznać ideę chemii supramolekularnej należy rozdzielić ją na poszczególne kategorie: chemia typu gość – gospodarz, samoasocjację (*self-assembly*) oraz samoorganizację (*self-organization*).<sup>2, 3</sup> Głównym czynnikiem decydującym o przyporządkowaniu do odpowiedniej kategorii jest kształt oraz rozmiar molekuly biorącej udział w procesie. Cząsteczka o znacznie większych rozmiarach, która ma możliwość owinąć się wokół innej jest określana mianem „gospodarza”, a cząsteczka mniejsza „gościem”. (**Rysunek 1A**). W tym przypadku układy, które posiadają trwałą kieszeń molekularną zawierającą miejsca wiążące „gościa” będą z dużym prawdopodobieństwem posiadały taką samą strukturę w roztworze oraz ciele stałym. Doskonałym odniesieniem są tutaj kompleksy metal – ligand, które możemy interpretować jako układy „gość – gospodarz”, gdzie ligand organiczny np. makrocykliczny otacza kation metalu tworząc stabilną architekturę supramolekularną.



**Rysunek 1.** Schemat tworzenia się układu supramolekularnego z bloków molekularnych typu: A - „gość – gospodarz”; B – kompleks inkluzyjny; C – samoasocjacja pomiędzy cząsteczkami komplementarnymi.

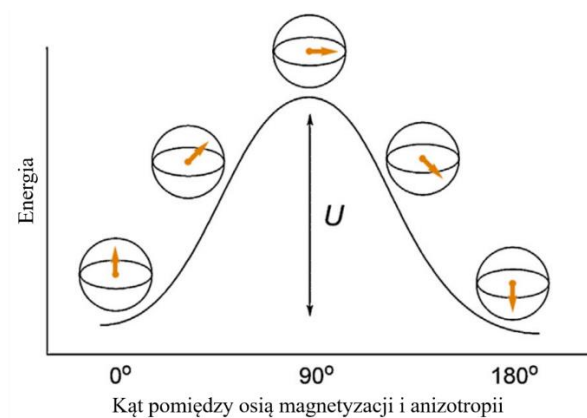
Inne zjawisko towarzyszy związkom nazywanymi klatratami, w których podczas tworzenia regularnej sieci krystalicznej związku „gospodarza” powstają puste luki, które zajmowane są przez cząsteczki innego związku (**Rysunek 1B**). Ze względu na specyficzne warunki jakie muszą spełnić takie układy, możemy obserwować je tylko w ciele stałym.<sup>3</sup>

Samoasocjacja następuje podczas łączenia się mniejszych cząsteczek za pomocą niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych (**Rysunek 1C**). W tym procesie cząsteczki nie wykazują charakterystycznych cech dla „gospodarza” lub „gościa”, ponieważ ich rozmiary są zbliżone, jednak konieczne jest występowanie czynnika w postaci wzorca (templatu), odpowiednich ugrupowań lub innych czynników wewnętrznych, które ukierunkują organizację. Proces ten jest spontaniczny i prowadzi do ustalenia się równowagi pomiędzy składnikami, w rezultacie tworząc zorganizowaną architekturę supramolekularną której kształt i funkcje zależą od specyficznych i lokalnych oddziaływań cząsteczkowych.

Samoorganizacja odnosi się do procesu, w którym system pojedynczych molekuł spontanicznie organizuje się w bardziej złożoną i skoordynowaną strukturę. W przeciwieństwie do samoasocjacji nie jest konieczne występowanie dodatkowego czynnika kierującego procesem. W rezultacie poszczególne składniki układu oddziałują na siebie i organizują się w oparciu o lokalne oddziaływania.

Chemia supramolekularna jest dziedziną multidyscyplinarną, która znajduje się na pograniczu chemii organicznej, chemii fizycznej i chemii koordynacyjnej, co pozwala na jej szybki rozwój oraz otrzymywanie złożonych układów o ściśle określonych funkcjach.<sup>4</sup> Doskonale obrazują to liczne publikacje naukowe przedstawiające przykłady takie jak maszyny molekularne<sup>5</sup>, czujniki molekularne<sup>6</sup>, absorbenty gazów<sup>7</sup>, katalizatory<sup>8</sup>, materiały luminescencyjne<sup>9</sup>, magnetyki molekularne<sup>10</sup> i inne.<sup>11</sup>

Jedną z dziedzin chemii supramolekularnej, która w ostatnich latach wzbudza spore zainteresowanie jest stosunkowo młoda dziedzina jaką jest nanomagnetyzm molekularny. Wykorzystuje się w niej związki koordynacyjne, które wykazują powolną relaksację namagnesowania na poziomie cząsteczkowym. Zjawisko to występuje w momencie działania na związek zewnętrznym polem magnetycznym, a następnie jego wyłączeniu, w efekcie uporządkowane zgodnie z kierunkiem pola magnetycznego spiny powracają do swoich pierwotnych stanów. Proces ten zachodzi powoli ze względu na obecność bariery energetycznej ( $U_{\text{eff}}$ ), którą należy przekroczyć aby doszło do reorientacji spinu (**Rysunek 2**).<sup>12</sup>

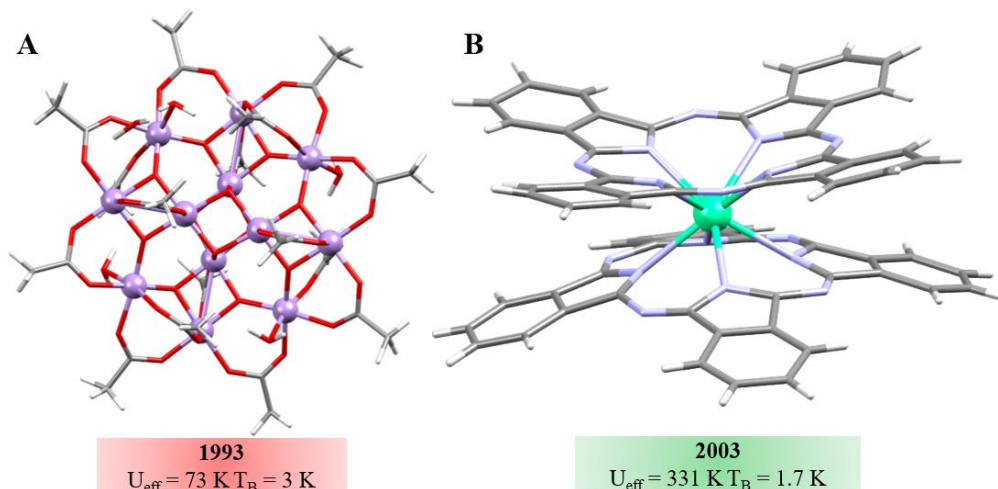


**Rysunek 2.** Proces powolnej relaksacji magnetycznej w SMM, który wynika z energetycznej preferencji dla namagnesowania wzdłuż dominującej osi anizotropii magnetycznej.<sup>12</sup>

Cechą charakterystyczną nanomagnetyków jest możliwość wykazywania właściwości magnetycznych przez pojedyncze cząsteczki, co pozwala na zwiększenie ich wydajności i

jednoczesną miniaturyzację do skali nano. Różni je to od powszechnie stosowanych magnesów, które są zbudowane z materiałów ferromagnetycznych i występują w nich domeny magnetyczne, czyli obszary o miejscowym uporządkowaniu momentów magnetycznych. Taki rodzaj budowy powoduje, że magnesy posiadają makroskopowe rozmiary, a ich miniaturyzacja jest ograniczona ze względu na występowanie wspomnianych domen. Związki posiadające zdolność do powolnej relaksacji nazywane są nanomagnetykami molekularnymi (*Single Molecule Magnets - SMM*).<sup>13, 14</sup>

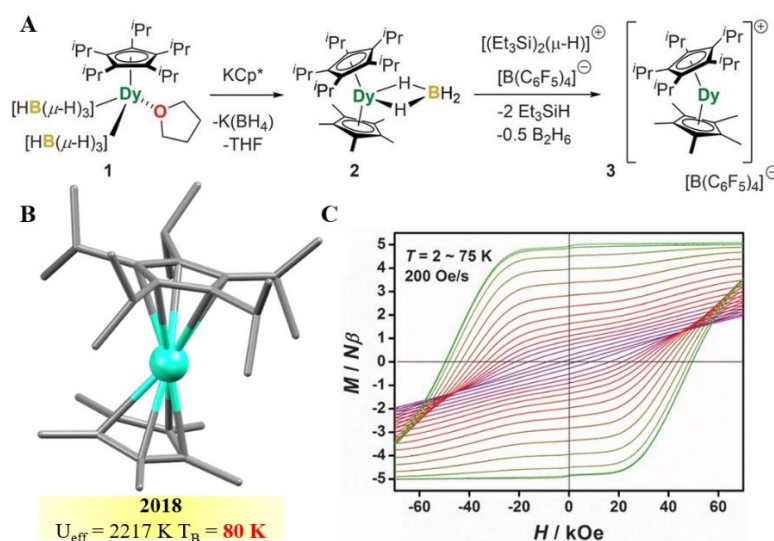
Zainteresowanie naukowców skupia się na tej klasie związków, ponieważ posiadają one zdolność do przechowywania i przetwarzania skwantowanej informacji na poziomie molekularnym, co pozwoliłoby w przyszłości na otrzymanie zaawansowanych materiałów magnetycznych nowej generacji, zapewniając w ten sposób dostęp do urządzeń do przechowywania danych o wysokiej gęstości i obliczeń kwantowych. Taki postęp mógłby przyczynić się do rozwiązania poważnego problemu Big Data<sup>15</sup>, który dotyczy niemożliwości szybkiego przetworzenia ogromnej ilości danych, które produkowane są w coraz większej ilości i z coraz większą intensywnością. Kolejny kamień milowy, który mógłby zostać przekroczony to cyfryzacja i automatyzacja wielu elementów pracy laboratoryjnej, w tym syntezy, analizy, krystalizacji i innych z wykorzystaniem tzw. uczenia maszynowego (*machine learning*). Już dziś pojawiają się pierwsze przykłady związane z krokami podjętymi w tym kierunku przez Cronina i współpracowników.<sup>16</sup> Nanomagnetyzm molekularny zapoczątkował pionierski przykład kompleksu (**1**)  $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$  otrzymany przez Lisa<sup>17</sup>, ale scharakteryzowany dopiero trzynaście lat później przez Novak'a i współpracowników (**Rysunek 3A**).<sup>18</sup> Naukowcy jako pierwsi zaobserwowali zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej, niestety właściwości te były obserwowane tylko w bardzo niskich temperaturach ok. 4 K. Od tej pory badania nad nanomagnetykami rozwijały się w znaczącym tempie. Kolejnym przełomem było otrzymanie przez Ishikawę i współpracowników<sup>19</sup> ftalocyjaninowych kompleksów Tb(III) i Dy(III), które cechował inny mechanizm relaksacji niż ten obserwowany dla metali bloku *d*- (**Rysunek 3B**). Spowodowało to przesunięcie zainteresowania z wielordzeniowych klastrów w kierunku układów monometalicznych<sup>20</sup>, tworząc w ten sposób pojęcie magnesów molekularnych zawierających pojedyncze jony metalu (*Single Ion Magnets - SIM*).<sup>21</sup>



**Rysunek 3.** Archetypowi przedstawiciele pierwszych nanomagnetyków wraz z podstawowymi parametrami: A – (1); B – (2)  $[\text{TbPc}_2]^-$  (Pc-dianion ftalocyjanowy  $[\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}]^{2-}$ ).

Obecnie głównym wyzwaniem dla naukowców jest poszukiwanie związków, które wykazują nanomagnetyzm molekularny w temperaturze pokojowej, a także pełne zrozumienie procesów relaksacji, które są kluczowe przy projektowaniu nowych, wysokowydajnych magnesów molekularnych.<sup>22</sup> Temperatura blokowania magnetycznego ( $T_B$ ) jest kluczowym parametrem opisującym temperaturę maksymalną, w której możliwe jest zaobserwowanie histerezy magnetycznej. Ponadto pozwala porównać wydajność SIMów, ponieważ jak dotąd zdecydowana większość związków wykazuje zjawisko histerezy tylko w temperaturze ciekłego helu<sup>23</sup>. W ostatnim czasie pojawiło się kilka związków<sup>24-26</sup>, które przełamały barierę ciekłego helu, ustalając jak dotychczas rekordowe temperatury blokowania. Jednym z nich jest metallocen dysprozu (3)  $[(\text{Cp}^{\text{t}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{Cp}^{\text{t}}$ , 1,2,4-tri-*tert*-butylocyklopentadienyl), który wykazuje histerezę magnetyczną aż do 60 K<sup>26</sup>, jednak próg ten nadal jest znacznie mniejszy od bardziej praktycznego zakresu jakim jest temperatura ciekłego azotu czyli 77 K. Obecny pionier, który cechuje się najwyższą temperaturą blokowania jest związek (4)  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{Cp}^{\text{iPr5}}$ , penta-izopropylocyklopentadienyl;  $\text{Cp}^*$ , pentametylocyklopentadienyl), który posiada bezprecedensową wartość  $T_B=80\text{K}$  (Rysunek 4A).<sup>27</sup> Przykład ten doskonale obrazuje ważny aspekt jakim jest odpowiednie projektowanie związków już od samego początku. Naukowcy zmieniając podstawniki w pierścieniu cyklopentadienylowym wpłynęli bezpośrednio na ostateczną formę otrzymanego związku szczególnie w dwóch aspektach: (i) zmniejszono odległość kationu Dy(III) od pierścienia cyklopentadienylowego, odległości Dy- $\text{Cp}^*$  i Dy- $\text{Cp}^{\text{iPr5}}$  wynosiły odpowiednio

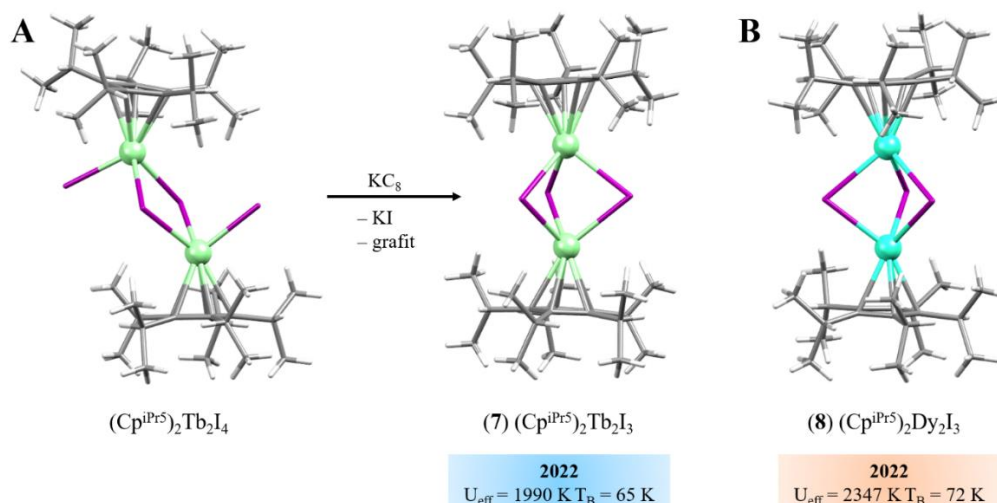
2,296 i 2,284 Å, które są średnio o 0,026 Å krótsze od analogicznych odległości 2,324 i 2,309 Å wyznaczonych dla poprzedniego rekordzisty (**3**); (ii) zwiększono kąt pomiędzy kationem metalu i pierścieniami cyklopentadienylowymi, kąt Cp-Dy-Cp w (**4**) wynosi 162,5°, a więc jest o prawie 9,7° szerszy od kąta 152,85° występującego w (**3**), co znacząco zbliża tę wartość do idealnego kąta 180° (**Rysunek 4B**). Powyższe modyfikacje pozwoliły na wygenerowanie silnego osiowego pola krystalicznego, które pozwala na zaobserwowanie histerezy powyżej 77 K (**Rysunek 4C**). Dodatkowo, śledząc proces relaksacji określono, że w przypadku (**3**) drgania wiązań C-H bezpośrednio wpływają na proces relaksacji typu Orbacha, w celu zredukowania tego efektu w (**4**) grupy te zostały zastąpione grupami izopropylowymi. Modyfikacja pozwoliła na zwiększenie wydajności magnesu molekularnego, niemniej jednak drgania grup metylowych również wpływały negatywnie na proces relaksacji. Powyższe rozważania są cenną wskazówką, które mogą stanowić podstawę przy projektowaniu nowych wysokowydajnych SMM.



**Rysunek 4.** A – Schemat reakcji syntezy (**4**); B – Struktura krystaliczna związku (**4**), dla przejrzystości pominięto atomy wodoru i przeciwnon  $[B(C_6F_5)_4]^-$ ; C – Wykres zależności namagnesowania od częstotliwości zmian pola magnetycznego przedstawiający histerezę w zakresie temperatur 2 – 75 K.<sup>27</sup>

Dotychczas naukowcy skupiali się na układach zawierających tylko jeden izolowany jon metalu, co ułatwiało wykluczenie oddziaływań z innymi jonami i prowadziło do wysokowydajnych SMM. Praca zaprezentowana przez Gould et al.<sup>28</sup> ukazuje całkowicie nowe podejście w projektowaniu nanomagnetyków molekularnych. Bimetaliczne kompleksy lantanowców  $(Cp^{iPr5})_2Ln_2I_3$  (Ln: (**5**) Y, (**6**) Gd, (**7**) Tb, (**8**) Dy), zostały otrzymane poprzez

redukcję prekursora  $(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2\text{Ln}_2\text{I}_4$  z wykorzystaniem  $\text{KC}_8$  (*potassium graphite* – grafit interkalowany potasem) (**Rysunek 5**).



**Rysunek 5.** A – Ogólny schemat syntezy związków (**5** – **8**) wraz ze strukturami krystalicznymi na przykładzie  $(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2\text{Tb}_2\text{I}_4$ . B – struktura krystaliczna związku (**8**). Atomy oznaczono: Tb – jasnozielony, Dy – niebieski, I – fioletowy, C – szary, H – biały.<sup>28</sup>

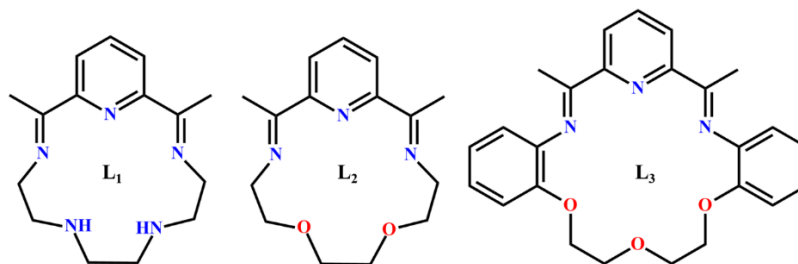
Badania strukturalne, spektroskopowe i obliczenia teoretyczne wykazały, że jony lantanowca w związkach (**5** – **8**) po redukcji, zamiast przyjmować konfigurację elektronową odpowiednio  $4f^n5d^1$  dla Ln(II) i  $4f^n$  dla Ln(III) wykazują delocalizację walencyjną. Zgodnie z formalizmem Robina-Daya klasy III<sup>29</sup> oznacza to, że elektron  $d$  jest równo podzielony pomiędzy dwa centra metaliczne (Ln – Ln). Efektem tego zjawiska jest otrzymanie wiązania lantanowiec – lantanowiec, a obecny stan elektronowy prowadzi do otrzymania wysokospinowego stanu podstawowego izolowanego termicznie nawet w temperaturze pokojowej. W połączeniu z dużą osiową anizotropią magnetyczną prowadzi do otrzymania układów (**7**) oraz (**8**), które charakteryzują się największym koercyjnym polem magnetycznym zaobserwowanym dotychczas dla cząsteczki, a nawet przewyższającym komercyjne magnesy. Praca ukazuje nową ideę, która pozwala na zastosowanie sprzężonych oddziaływań wymiennych jako sposobu na otrzymanie wysokowydajnych stałych magnesów nowej generacji oraz stanowi pierwszy przykład oddziaływań współliniowych z dużą anizotropią magnetyczną indukowaną przez pole krystaliczne.

Powyższe przykłady ukazują wysokowydajne SMM, niemniej jednak związki te borykają się z kilkoma problemami, które mocno ograniczają ich możliwość wykorzystania w praktyce. Związki te są szczególnie wrażliwe na kontakt z powietrzem i wilgocią, co generuje

konieczność zachowania szczególnej ostrożności i przechowywania w atmosferze gazu obojętnego. Kolejnym aspektem jest także skomplikowana i czasochłonna synteza. Obecnie naukowcy skupiają się na poszukiwaniu nowych nanomagnetyków, które będą stabilne na powietrzu oraz ich synteza będzie przebiegać szybko z wysoką wydajnością.<sup>30</sup>

Szczególne uwagę poświęcono związkom makrocyklicznym typu zasad Schiffa, ponieważ związki te można otrzymać w jednym kroku metodą templatową. Reakcja polega na przeprowadzeniu kondensacji związków dikarbonylowych oraz diaminowych w obecności jonu metalu, który ustawia substraty w pożądanej konformacji i ułatwia cyklizację prowadząc do otrzymania związku z wysoką wydajnością. Ponadto w zależności od zastosowanego stosunku molowego substratów, długości łańcucha i promienia jonowego metalu reakcja templatowa może prowadzić do produktów kondensacji [1+1], [2+2] lub [3+3], które charakteryzują się różną wielkością luki koordynacyjnej i ilością atomów donorowych. Metoda ta sprzyja możliwości wprowadzenia licznych modyfikacji poprzez odpowiedni dobór substratów.<sup>31</sup>

Już w roku 2015 Gavey<sup>32</sup> zaprezentowała pierwsze próby wykorzystania ligandów makrocyklicznych (**L**<sub>1</sub> – **L**<sub>3</sub>) do badania wpływu na dynamikę relaksacji w układach bazujących na jonach Dy(III) (**Rysunek 6**).

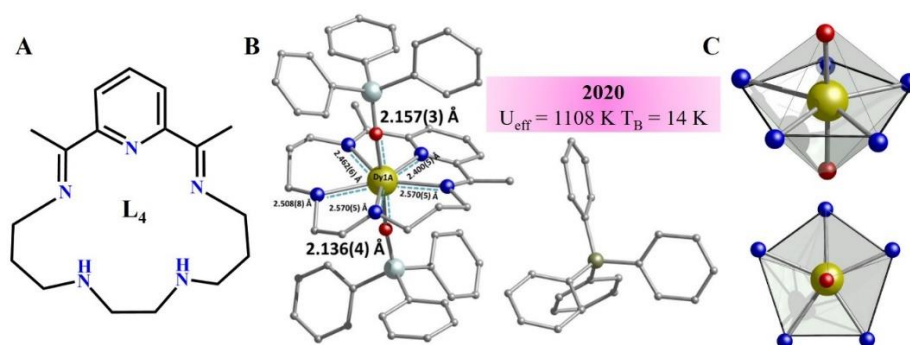


**Rysunek 6.** Wzory strukturalne ligandów makrocyklicznych **L**<sub>1</sub> – **L**<sub>3</sub> wykorzystanych do otrzymania związków kompleksowych z jonami Dy(III).

Zsyntezowano pierwsze kompleksy Dy(III) zawierające ekwatorialnie skoordynowane ligandy makrocykliczne typu zasad Schiffa, które wykazują zachowanie SMM przy zerowym polu DC (*direct current*). Niestety nie udało się otrzymać struktur krystalicznych, co wykluczyło możliwość szczegółowej analizy procesu relaksacji.

Po 5 latach od pierwszego przykładu Canaj i współpracownicy<sup>33</sup> otrzymali stabilny na powietrzu kompleks makrocykliczny (**9**) [Dy<sup>III</sup>(L<sup>N5</sup>)(Ph<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>) · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. W strukturze związku obecny jest pierścień organiczny zbliżony do **L**<sub>1</sub> zaprezentowanego w pracy Gavey<sup>32</sup>,

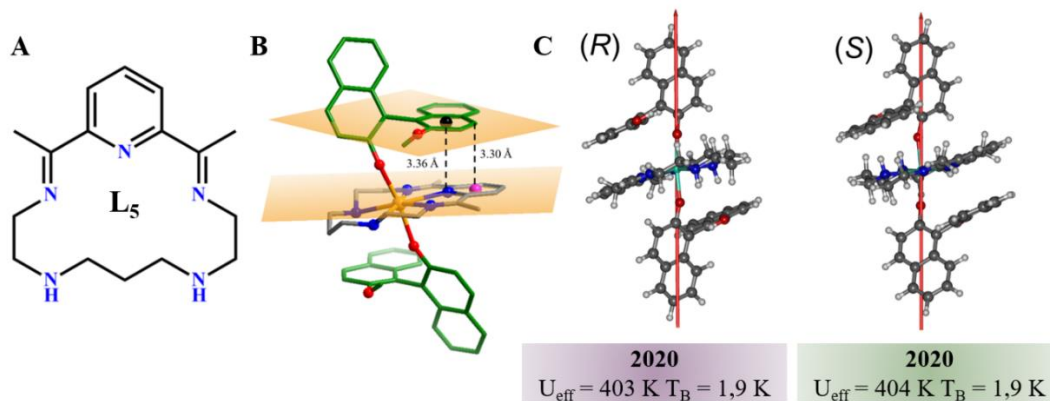
jednak w tym, przypadku jest on 17-członowy zamiast 15-członowego (**Rysunek 7A**). Pierścień makrocykliczny tworzy płaszczyznę, a nad i pod płaszczyznę koordynują osiowo silne ligandy anionowe  $\text{Ph}_3\text{SiO}^-$ , co prowadzi do układu o geometrii bipiramidy pentagonalnej (**Rysunek 7BC**). Połączenie słabego pola ligandów z  $\text{L}_4$  z silnymi ligandami donorowymi w pozycjach osiowych spowodowała ukierunkowanie anizotropii magnetycznej współliniowo z wiązaniami O – Dy – O, w rezultacie zaobserwowano relaksację magnetyczną bez obecności stałego pola magnetycznego (DC) z  $U_{\text{eff}}$  wynoszącym 1108 K.



**Rysunek 7.** A – Wzór strukturalny liganda  $\text{L}_4$ ; B – Struktura krystaliczna kompleksu (**9**) wraz z najważniejszymi odległościami pomiędzy atomami donorowymi a jonem centralnym; C – Porównanie obliczonej struktury bipiramidy pentagonalnej (górze) ze strefą koordynacyjną w związku (**9**).

Podobne podejście zaprezentował Zhu i współpracownicy<sup>34</sup> syntezując kompleksy makrocykliczne zawierające 16-członowy pierścień  $\text{L}_5$  o zbliżonej budowie do omówionych powyżej (**Rysunek 8A**). Innowacją jaka została wprowadzona do struktury, było zastosowanie chiralnego liganda osiowego  $\text{L}_{6S/R}$  (R/S)-1-(2-hydroksynaftalen-1-yl)naftalen-2-ol, dzięki któremu otrzymano dwa enancjomery (**10**)  $[\text{Dy}^{\text{III}}\text{L}_5(\text{L}_{6R})_2](\text{BPh}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz (**11**)  $[\text{Dy}^{\text{III}}\text{L}_5(\text{L}_{6S})_2](\text{BPh}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Badania strukturalne związków makrocyklicznych wykazały, że jon Dy(III) jest lekko wychylony poza płaszczyznę, dodatkowo jednostki naftalenowe chiralnych ligandów osiowych oddziałują z pierścieniem pirydynowym makrocykla (**Rysunek 8B**). Zjawisko to niekorzystnie wpływa na odległość wiązania Dy – O, które różni się tylko o 0,03 Å od pozostałych. Negatywny wpływ oddziaływań widoczny jest także dla kąta O – Dy – O, którego wartość wynosi 169,89°, co oddala tę wartość od oczekiwanego kąta 180° (**Rysunek 8C**). W rezultacie układ przyjmuje postać zniekształconej bipiramidy pentagonalnej. Obecne zniekształcenia wpłynęły na obniżenie współliniowości osi anizotropii magnetycznej od

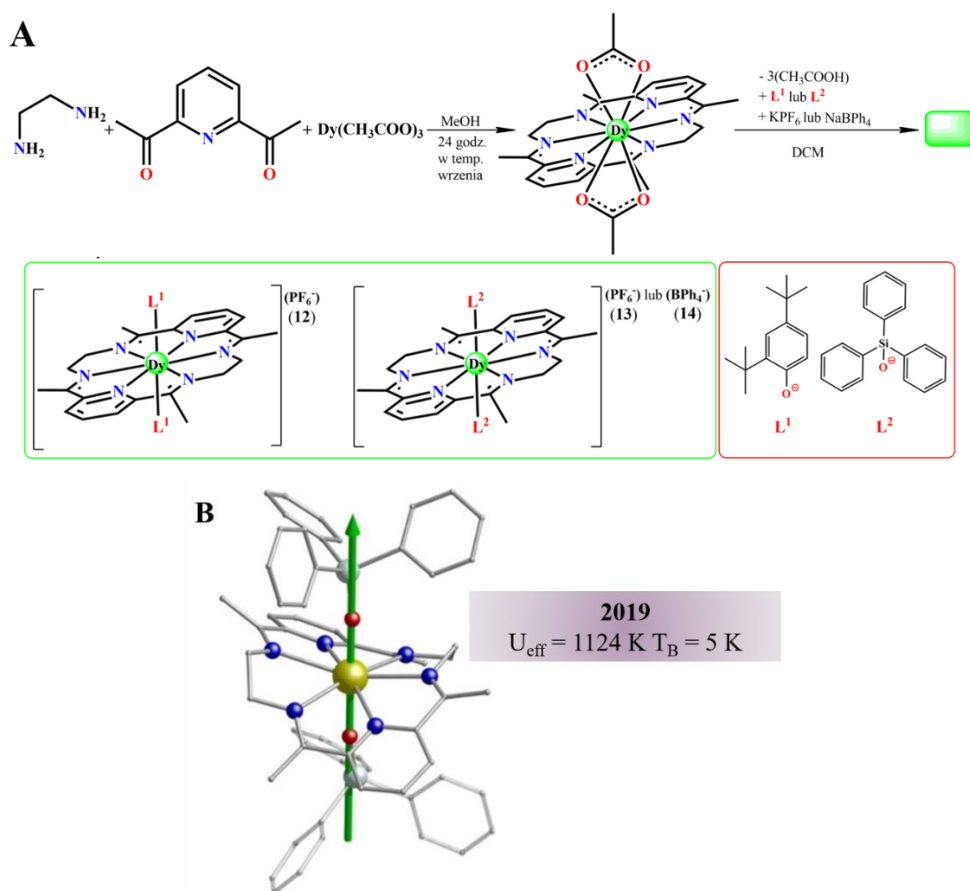
wiązania O–Dy–O co odzwierciedliło się w niższych wartościach  $U_{\text{eff}}$  wynoszącymi 402,9 K i 404,3 K w porównaniu z poniżej zaprezentowanymi przykładami (**Rysunek 8C**).



**Rysunek 8.** A – Wzór strukturalny liganda  $L_5$  zastosowanego w (10) i (11); B – Oddziaływanie stackingowe typu  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy pierścieniem pirydynowym i jednostką naftalenową chiralnego liganda osiowego  $L_{6R}$ ; C – Struktury krystaliczne kompleksów (10) i (11) wraz z obliczonymi osiami anizotropii magnetycznej (czerwona strzałka).<sup>34</sup>

Liczne badania naukowców pozwoliły zaobserwować kluczowe zjawisko, które może utrudniać otrzymanie odpowiedniej geometrii. Większość ligandów makrocyklicznych [1+1] zawiera ugrupowania składające się z łańcuchów alifatycznych, które są elastyczne i mogą powodować zniekształcenia. Utrudnia to kontrolę nad płaszczyzną ekwatorialną. Rozwiązaniem jest zastosowanie dodatkowych jednostek aromatycznych co wpłynie na usztywnienie tworzącego się pierścienia. Można to osiągnąć poprzez syntezę układów [2+2], co jako pierwszy zaprezentował w 2019 r. Canaj i współpracownicy.<sup>35</sup> Otrzymano stabilne na powietrzu makrocykliczne kompleksy Dy(III) (12)  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}_7)(2,4\text{-di-}^t\text{Bu-PhO})_2](\text{PF}_6)$ , (13)  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}_7)(\text{Ph}_3\text{SiO})_2](\text{PF}_6)$  oraz (14)  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}_7)(\text{Ph}_3\text{SiO})_2](\text{BPh}_4)$  (2,4-di-*tert*butylofenolu;  $\text{Ph}_3\text{SiO}$ =anion trifenylosilanolu) (**Rysunek 9A**). Układy posiadały geometrie bipiramidy heksagonalnej ( $D_{6h}$ ), która połączyła sztywną płaszczyznę ekwatorialną z silnym osiowym polem ligandów, co pozwoliło na wygenerowanie osi anizotropii magnetycznej, która ukierunkowana jest wzdłuż wiązania O – Dy – O (**Rysunek 9B**). Badania magnetyczne potwierdziły, że związki wykazują powolną relaksację magnetyczną w zerowym polu DC, a  $U_{\text{eff}}$  wynosił odpowiednio 973 K dla (12), 1080 K dla (13) i 1124 K dla (14). Badania eksperymentalne wsparto także obliczeniami teoretycznymi, które wskazały na dwie ważne cechy: (i) zastosowany przeciwjon nie miał wpływu na barierę odwrócenia namagnesowania; (ii) mniejsze zniekształcenie geometrii  $D_{6h}$  promuje wyższą osiowość i tym

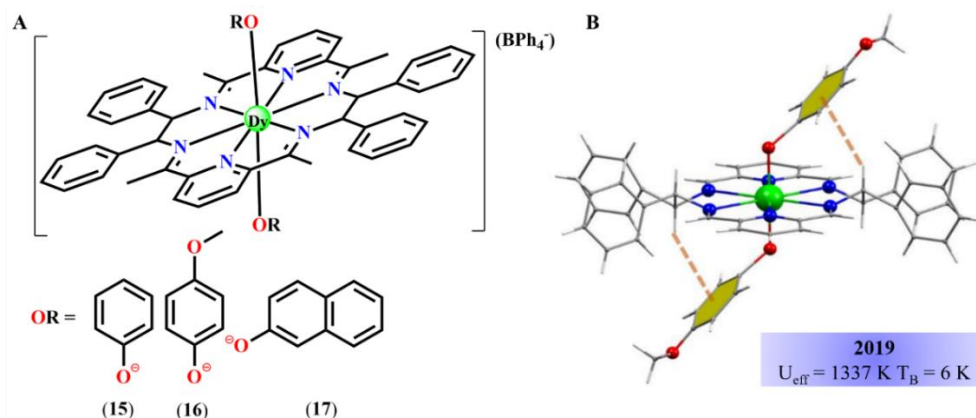
samym większe wartości bariery  $U_{\text{eff}}$ . Zaproponowano również zmianę etylenodiaminowych na łączniki zawierające układy aromatyczne np. o-fenylenodiaminę lub 1,2-difenyloetylenodiaminę, co pozwoli na dodatkowe usztywnienie pierścienia makrocyklicznego. Zastosowanie pierścieni aromatycznych spowoduje także efekt wyciągający elektrony, który przesunie gęstość elektronową od płaszczyzny i tym samym zwiększy anizotropię magnetyczną.



**Rysunek 9.** A – Schemat syntezy prekursora makrocyklicznego oraz związków (**12** – **14**); B – Struktura krystaliczna (**14**) wraz z wygenerowaną osią anizotropii magnetycznej.

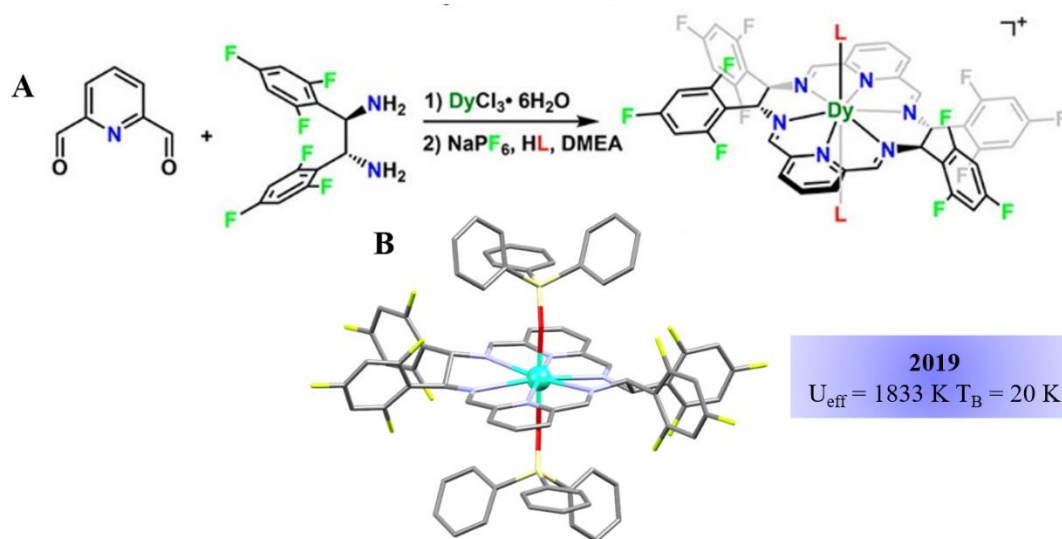
Powyższe wskazówki zastosował Li i współpracownicy<sup>36</sup> wprowadzając fenolowe podjednostki do pierścienia makrocyklicznego i ligandów osiowych. Otrzymali sześć kompleksów makrocyklicznych z których trzy najważniejsze to (**15**)  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}_8)(\text{PhO})_2](\text{BPh}_4) \cdot 4\text{THF}$ , (**16**)  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}_8)(4\text{-MeOPhO})_2](\text{BPh}_4) \cdot 3\text{THF}$ , oraz (**17**)  $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}_8)(\text{naPhO})_2](\text{BPh}_4) \cdot 4\text{THF}$  (PhOH=fenol; 4-MeOPhOH=4-metoksyfenol; naPhOH=2-naftol) (**Rysunek 10A**). Zastosowanie aromatycznych podjednostek wpłynęło pozytywnie na

osiowość układów, która w porównaniu do związków zaprezentowanych przez Canaj<sup>35</sup> była wyższa. Osiągnięcie prawie idealnej geometrii bipiramidy heksagonalnej ( $D_{6h}$ ) było możliwe poprzez powstanie wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań  $C-H\cdots\pi$  pomiędzy pierścieniami aromatycznymi ligandów fenolowych i makrocykla (**Rysunek 10B**). Duża osiowość przełożyła się także na wyższe wartości  $U_{\text{eff}}$ , które wynosiły 1100 K (**15**), 1338 K (**16**) i 1226 K (**17**).



**Rysunek 10.** A – Wzory strukturalne związków makrocyklicznych (**15** – **17**); B – Struktura molekularna kompleksu (**16**), przedstawiająca wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania  $C-H\cdots\pi$  (pomarańczowa linia przerywana).<sup>36</sup>

Zhu<sup>37</sup> poszedł o krok dalej wprowadzając podstawniki fluorowe do szkieletu liganda, które stały się dodatkowym czynnikiem wyciągającym elektrony z płaszczyzny ekwatorialnej (**Rysunek 11A**), w połączeniu z silnym polem osiowym ligandów  $\text{Ph}_3\text{SiO}^-$  pozwoliło to na wygenerowanie osiowej anizotropii magnetycznej, której kąt wynosił  $178^\circ$ . Otrzymane dwa enancjomerycznie czyste kompleksy makrocykliczne Dy(III) (**18**) RRRR-Dy- $\text{D}_{6h}\text{F}_{12}$  i (**19**) SSSS-Dy- $\text{D}_{6h}\text{F}_{12}$  wykazywały powolną relaksację magnetyczną przy braku obecności pola DC osiągając rekordową wartość  $U_{\text{eff}}$  równą 1833 K dla (**18**) i 1819 K dla (**19**). Charakteryzował je także najdłuższy czas relaksacji sięgający 2500 s w temperaturze 2 K, który był nieosiągalny dla dotychczas zsyntezowanych SMM stabilnych na powietrzu (**Rysunek 11B**). Otrzymany układ posiada imponujące wartości, niemniej jednak temperatury blokowania nadal pozostają bardzo niskie ze względu na występowanie tunelowania kwantowego (QTM), które powszechnie występuje w nanomagnetykach zawierających jony lantanowców.<sup>38</sup>



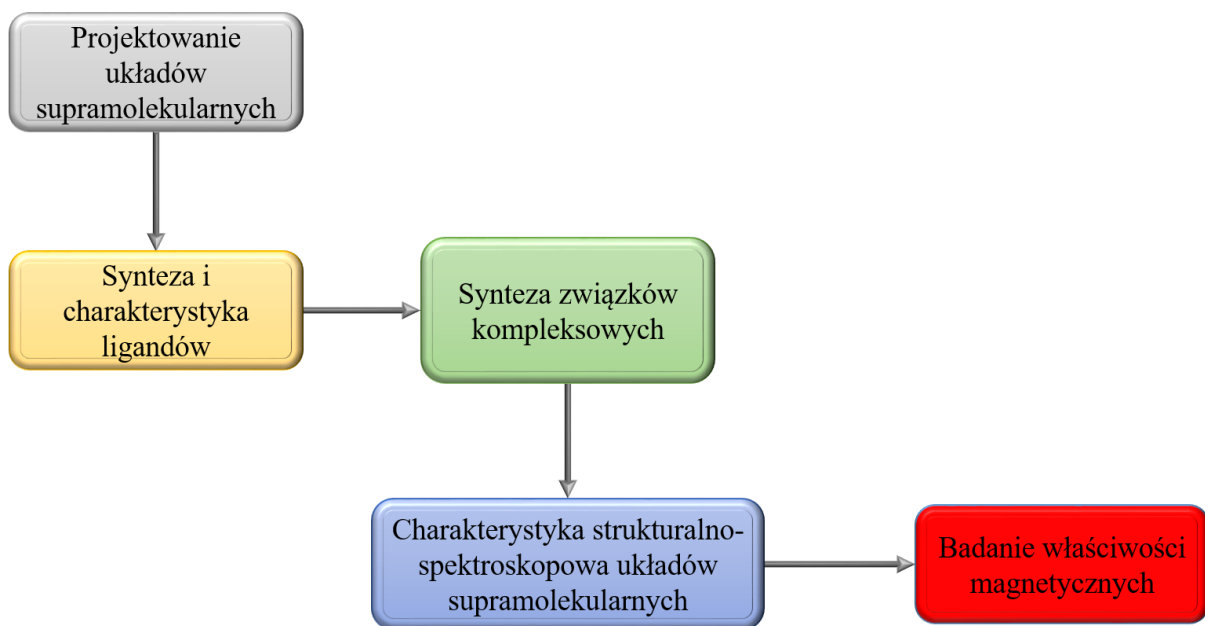
**Rysunek 11.** A – Schemat syntezy enancjomerycznie czystych kompleksów makrocyklicznych Dy(III) na przykładzie związku (18). B – Struktura krystaliczna (18).

Opisane przykłady doskonale pokazują, że nawet niewielkie zmiany strukturalne wprowadzane w związkach kompleksowych mogą mieć ogromny wpływ na obserwowane właściwości. Nanomagnetyzm molekularny, to dziedzina, w której istnieje nieustanna potrzeba syntezy nowych układów pozwalających na śledzenie zależności magneto-strukturalnych. Poznanie tych zależności pozwoli na lepsze zrozumienie procesów relaksacji, które jak dotąd stanowią jeden z kamieni milowych nanomagnetyzmu. Kolejnym aspektem jest także otrzymanie nanomagnetyka molekularnego, który będzie wykazywał powolną relaksację magnetyczną w temperaturze pokojowej.

## 2. Cel pracy

Celem naukowym rozprawy doktorskiej pt. **"Synteza nowych architektur supramolekularnych metali *d*- i *f*-elektronowych o właściwościach magnetycznych"** jest:

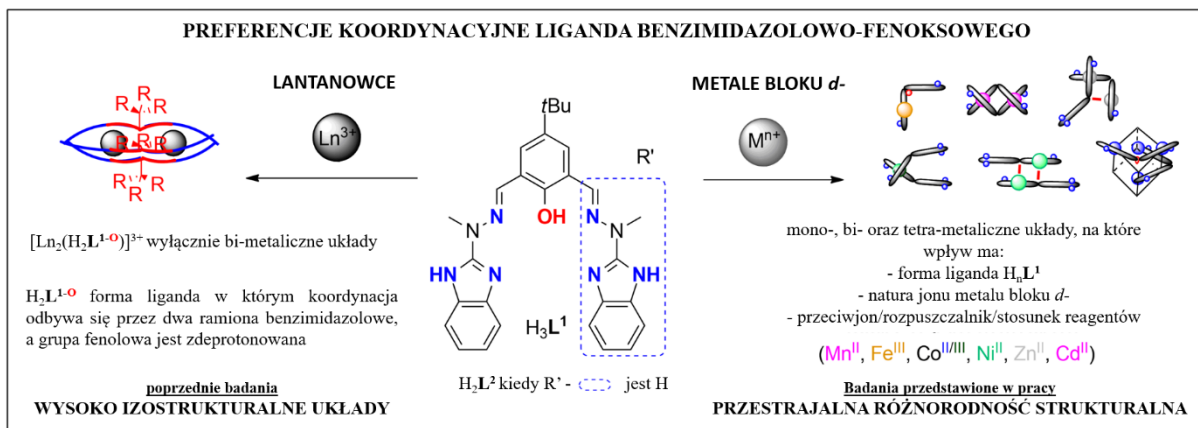
- 1) Synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych układów supramolekularnych z wybranymi jonami metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa
- 2) Badanie właściwości magnetycznych otrzymanych związków kompleksowych i poznanie korelacji magneto-strukturalnych ze szczególnym uwzględnieniem wpływu jonu metalu, przeciwjonu oraz szkieletu organicznego liganda



Rysunek 12. Schemat przedstawiający etapy pracy doktorskiej.

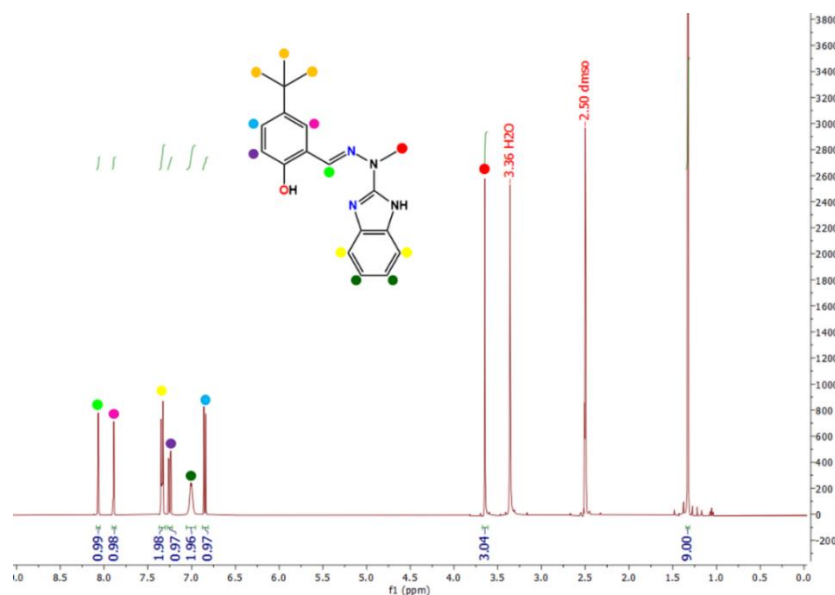
### 3. Omówienie wyników badań

#### 3.1. Praca nr 1: „Unexpected structural complexity of *d*-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects” – Sci. Rep. 2023, zaakceptowana 16.10.2023 r.



**Rysunek 13.** Graficzne przedstawienie najważniejszych aspektów pierwszej pracy.

W pierwszej pracy postanowiono zbadać potencjał koordynacyjny liganda  $H_3L^1$  z jonami metali bloku *d*-, który tworzył izostrukturne dwurdzeniowe helikalne związki kompleksowe z lantanowcami(III)<sup>39</sup>. Wśród serii izostrukturnych związków tylko analog zawierający jony Er(III) wykazywał właściwości charakterystyczne dla SMM i był pierwszym przykładem tej grupy związków przedstawionym w literaturze. Co ciekawe, nawet jon Dy(III) nie wykazał powolnej relaksacji, co przy zachowaniu izostrukturności układu stanowi bardzo ważne przesłanie dotyczące projektowania układów helikalnych o właściwościach magnetycznych SMM. Zastosowanie jonów metali bloku *d*- pozwoli na otrzymanie nowych architektur supramolekularnych. W przypadku ich wysokiego stopnia izostrukturności możliwe będzie zaobserwowanie zmienności właściwości magnetycznych tych układów. Dodatkowo otrzymano nowy ligand  $H_2L^2$ , którego szkielet został oparty na modyfikacji liganda  $H_3L^1$  poprzez redukcję jednego z ramion opartych na podjednostce benzimidazolu. Ligand ten będzie stanowił układ referencyjny dla związków liganda  $H_3L^1$ . Ligand  $H_2L^2$  został zsyntezowany poprzez kondensację 2-(1-metylohydrazynylo)-1Hbenzo[d]imidazolu (syntetyzowany według nieznacznie zmodyfikowanej procedury zaadaptowanej z Povstyanoi i współpracownicy, wydajność: 90%)<sup>40</sup> z 5-*tert*-butylo-2-hydroksybenzaldehydem w bezwodnym EtOH. Struktura otrzymanego produktu została potwierdzona analizami <sup>1</sup>H NMR (**Rysunek 14**) oraz <sup>13</sup>C NMR.



**Rysunek 14.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR oraz wzór strukturalny liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$

Związki kompleksowe liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$  otrzymano w bezpośredniej reakcji liganda z odpowiednią solą metalu w stosunku 1:1 (metal : ligand) w mieszaninie MeOH/MeCN ( $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – **20**, **29**;  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – **21**, **23**;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – **22**;  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – **24**;  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – **25**;  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – **26**;  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – **27**;  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  – **28**;

Aby ułatwić śledzenie dalszego opisu wszystkie związki zostały zebrane w **Tabeli 1**.

**Tabela 1.** Zestawienie związków stanowiących obiekt badań w pracy drugiej wraz ze schematycznym przedstawieniem ich struktur. (**S-O**) pół-otwarte –koordynacja przez jedno ramię liganda; (**S-C**) układy pół-zamknięte – jeden ligand koordynuje dwoma ramionami, a drugi tylko jednym; (**F-C**) zamknięte – koordynacja przez oba ramiona liganda.

związek	sól	ligand	struktura
<b>20</b>	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	<p>1: 2 pół – otwarty (<b>S-O</b>)</p>
<b>21</b>	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	
<b>22</b>	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	<p>1: 1 pół – otwarty (<b>S-O</b>)</p>
<b>23</b>	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	<p>2: 2 pół – otwarty (<b>S-O</b>)</p>
<b>24</b>	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	

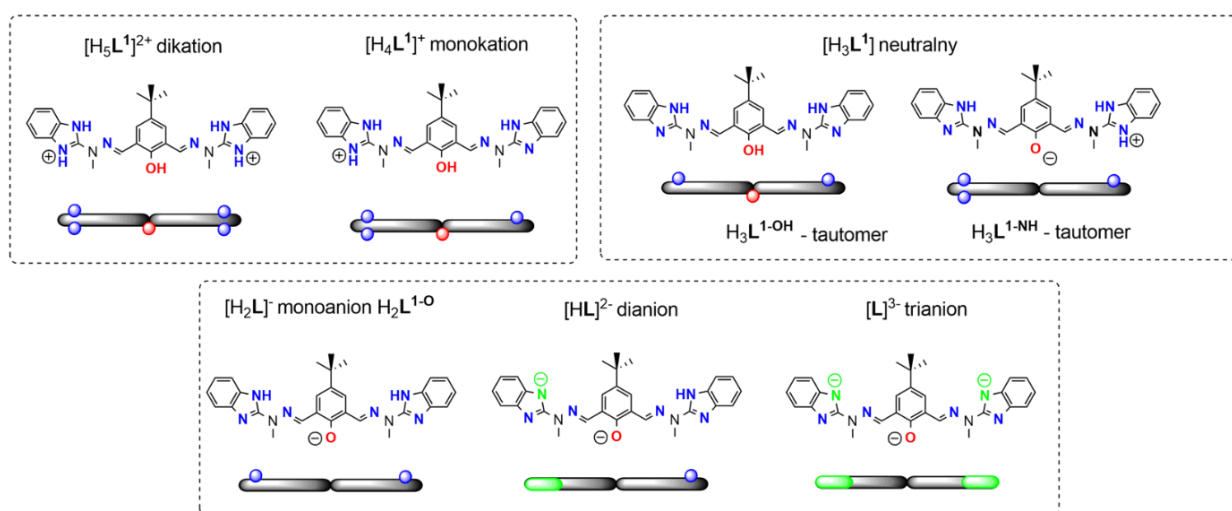
25	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	 2:2 zamknięty (F-C)
26	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	
27	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	
28	$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{H}_3\text{L}^1$	 2:2 pół – zamknięty (S-C)
29	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{L}^1$	 4:2 zamknięta struktura klatkowa (F-C)
30	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{L}^2$	 1: 2 pół – otwarty (S-O)
31	$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{L}^2$	
32	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{L}^2$	

Związek (**20** - brązowy) i (**29** - czerwony) otrzymano z reakcji (**20**) poprzez rekryształizację surowego produktu metodą powolnej dyfuzji w układzie MeOH, MeCN/*i*Pr<sub>2</sub>O, mieszaninę brązowych i czerwonych kryształów rozdzielono ręcznie. W celu zwiększenia wydajności związku **29** reakcję należy prowadzić w stosunku 2:1 (metal : ligand). Związek (**21** - żółty) i (**23** - żółty) otrzymano z reakcji (**21**) poprzez rekryształizację otrzymanego proszku metodami powolnej dyfuzji w układzie MeOH/*t*BuOMe dla **21** i MeOH, MeCN/*i*Pr<sub>2</sub>O dla **23**. W celu zwiększenia wydajności związku **21** reakcja powinna być prowadzona w stosunku 1:2 (metal : ligand).

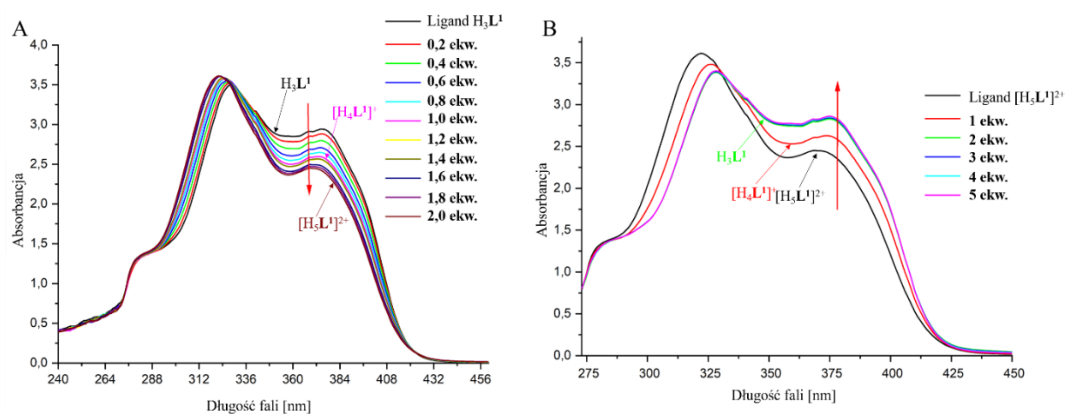
Kompleksy z ligandem  $\text{H}_2\text{L}^2$  (**30** - **32**) otrzymano w podobny sposób, zmieniając stosunek molowy na 2:1 (ligand : metal) oraz zastosowano MeOH jako rozpuszczalnik ( $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - **30**,  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  - **31**,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - **32**) w 15 ml MeOH. W przypadku związku **30** dodano  $\text{H}_2\text{O}_2$  w celu utlenienia Co(II) do Co(III) i otrzymanie trwałego kompleksu.

Ligand  $\text{H}_3\text{L}^1$ , dzięki swojej konformacyjnej elastyczności i możliwości występowania różnych form protonacyjnych, pozwala na syntezę różnorodnych kompleksów z jonami metali bloku *d*-, pomimo że wykorzystuje on tylko trzy centra koordynacyjne: dwa pierścieniowe atomy azotu z terminalnego pierścienia benzimidazolu oraz fenolowy atom tlenu. Porównując kwasowo-zasadowy charakter tych grup, można przewidzieć siedem form liganda, z których pięć obserwuje się w ciele stałym: podwójnie-protonowany  $[\text{H}_5\text{L}^1]^{2+}$ , neutralne  $\text{H}_3\text{L}^1\text{-OH}$  i

$\text{H}_3\text{L}^1\text{-NH}$  oraz pojedynczo-  $[\text{H}_2\text{L}^1]\text{-}$  i podwójnie-deprotonowany  $[\text{HL}^1]^{2-}$  (**Rysunek 15**). Dodatkowo, istnienie pojedynczo-protonowanego  $[\text{H}_4\text{L}^1]^+$  i podwójnie-protonowanego  $[\text{H}_5\text{L}^1]^{2+}$  ustalono poprzez miareczkowanie UV-Vis (**Rysunek 16**) i występuje przy benzimidazolowych atomach azotu. Niestety, z wykorzystaniem trietyloaminy jako zasady nie udało się otrzymać form zdeprotonowanych, wynika to z faktu, że zasada była zbyt słaba, żeby w warunkach eksperymentu zdeprotonować ligand  $\text{H}_3\text{L}^1$ , a zastosowanie silniejszej zasady powodowało degradację wiązania iminowego w ligandzie.



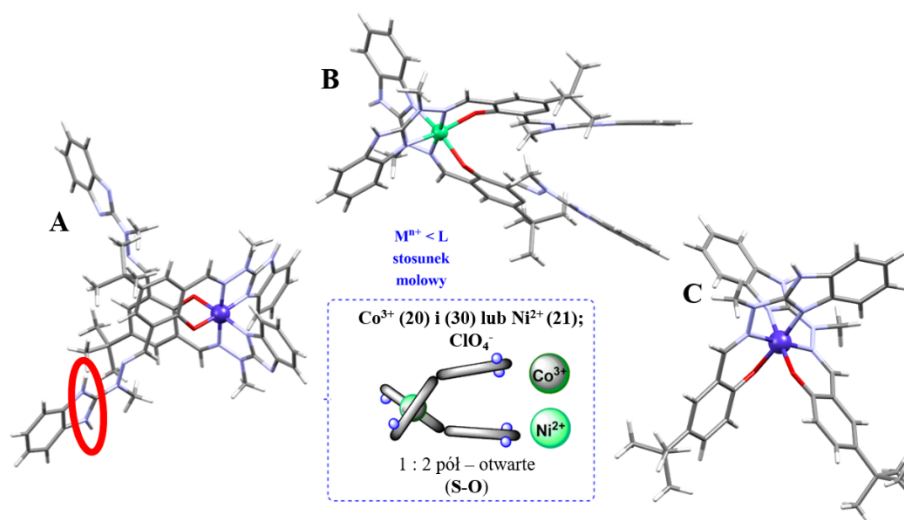
**Rysunek 15.** Różnorodne formy liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$ .



**Rysunek 16.** Widma absorpcyjne miareczkowania liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$ : A – kwasem – HCl; B – zasadą - trietyloaminą ( $c=2 \cdot 10^{-5}$  M w metanolu).

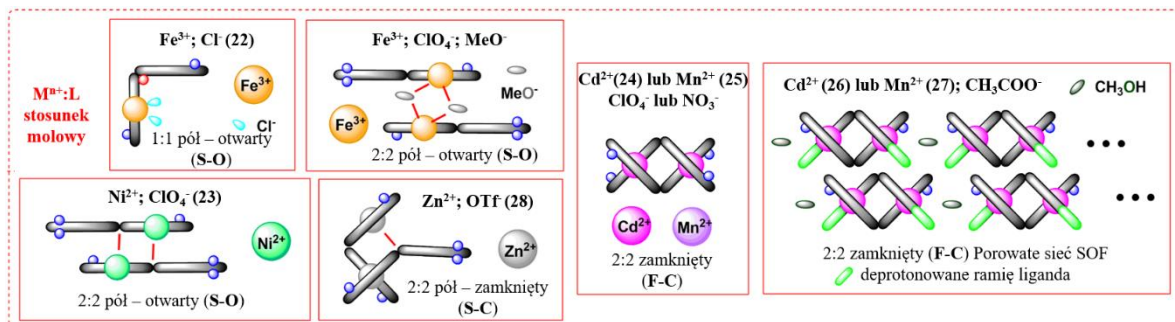
Badane związki koordynacyjne można pogrupować według ogólnego stosunku molowego jonu metalu  $\text{M}^{n+}$  i liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$ , co pozwoli na przejrzyste przedstawienie występującej różnorodności koordynacyjnej. Co ciekawe, zaobserwowano, że energia układu oraz

właściwości samoasocjacji, czyli dobór formy liganda do konfiguracji jonu metalu są kluczowe, a zastosowany stosunek molowy reagentów podczas reakcji ma wpływ na wydajność izolacji produktu. Opisane poniżej układy zostały podzielone na poszczególne grupy, które odpowiadają architekturze danych związków, są to: pół-otwarte (**S-O**) – w których tylko jedno ramię benzimidazolowe liganda bierze udział w koordynacji, ponieważ drugie jest zablokowane w wyniku przeniesienia protonu z fenolu na benzimidazolowy atom azotu; układy pół-zamknięte (**S-C**) – jeden ligand koordynuje dwoma ramionami benzimidazolowymi, a drugi tylko jednym (zablokowanie koordynacji przez transfer protonu tak jak w układach **S-O**) oraz zamknięte (**F-C**), gdzie wszystkie ligandy wykorzystują oba ramiona benzimidazolowe do koordynacji. Gdy  $M^{n+} < H_3L^1$ , obserwuje się układ pół-otwarty **S-O** o stosunku molowym 1:2 z zajęтым jednym ramieniem wiążącym liganda, czego przykładem są struktury (**20**) i (**21**) ze słabo koordynującymi przeciwionami -  $ClO_4^-$  - i jonami metali Co(III) lub Ni(II). Analogiczny związek udało się otrzymać z jednoramiennym ligandem  $H_2L^2$  z jonami Co(III) (**30**) (**Rysunek 17**), który będzie stanowił układ referencyjny w badaniach NMR, ze względu na swój diamagnetyczny charakter.



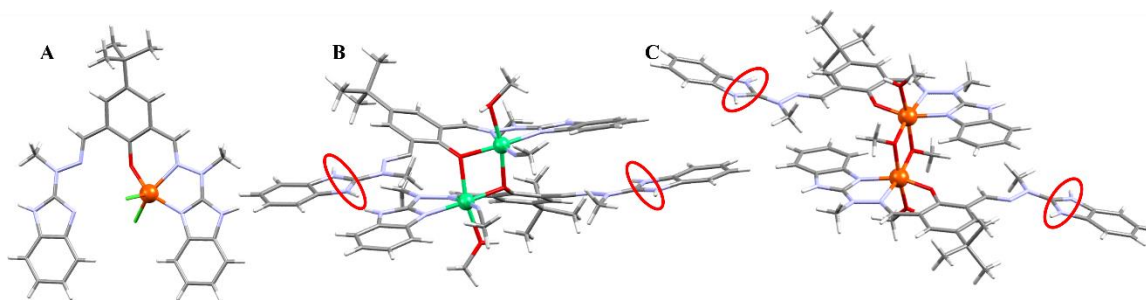
**Rysunek 17.** Struktury krystaliczne związków reprezentujących grupę układów 1:2 pół-otwartych: A – **20** (Co); B – **21** (Ni); C – **30** (Co). Czerwona elipsa – widoczne przeniesienie protonu na pierścień benzimidazolowy.

Równomolowy stosunek  $M^{n+}:H_3L^1$  pozwala na kompleksowanie poprzez jedno lub dwa ramiona liganda, co prowadzi do najbardziej różnorodnych i nieoczekiwanych przykładów samoasocjacji (**Rysunek 18**).



**Rysunek 18.** Różnorodność strukturalna związków kompleksowych przy równomolowym stosunku  $M^{n+} : H_3L^1$

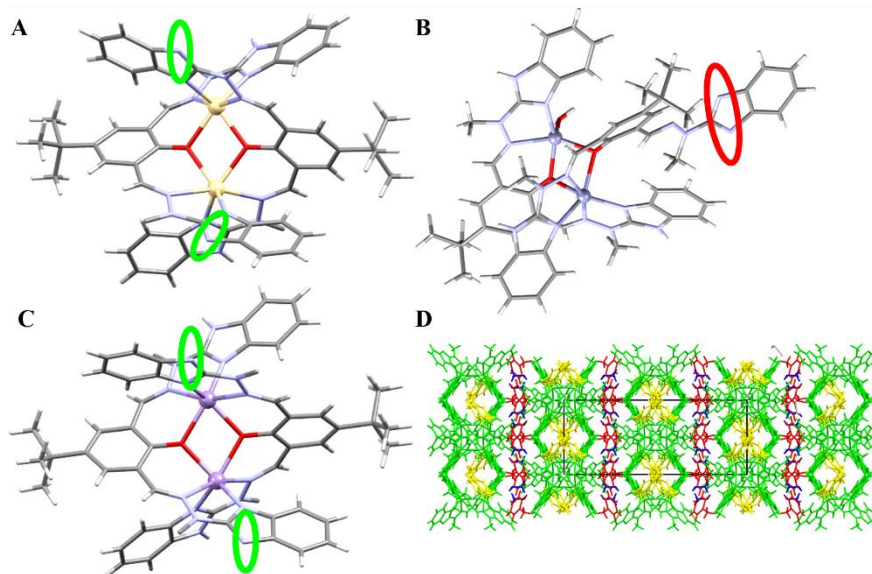
W zależności od charakteru jonu  $M^{n+}$  i odpowiednich przeciwjonów otrzymano układy: pół-otwarte **S-O** (**22** – Fe(III)/Cl<sup>-</sup>; **23** – Ni(II)/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; Fe(III)/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sup>41</sup>, w pełni zamknięte **F-C** (**24-27** Mn(II)/Cd(II)/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/AcO<sup>-</sup>) oraz szczególny przypadek układu pół-zamkniętego **S-C** (**28** – Zn(II)/OTf<sup>-</sup>). O ile połączenie Fe(III) i Cl<sup>-</sup> prowadziło do zajęcia pojedynczej kieszeni koordynacyjnej NNO liganda  $H_3L^1$  w sposób 1:1 ( $M^{n+}:L$ ) **S-O** (**22**), o tyle ten sam układ koordynacji **S-O** zaobserwowano dla Fe(III)<sup>41</sup> i Ni(II) (**23**) w obecności chloranów(VII) w postaci kompleksów dimerycznych 2:2 ( $M^{n+}:L$ ). Wskazuje to także na istotę właściwości koordynujących przeciwjonu – umiarkowanie słabo odchodzące grupy jak Cl<sup>-</sup> mogą zablokować dostęp drugiej kieszeni koordynacyjnej liganda organicznego, podczas gdy w obecności słabo koordynujących chloranów(VII) jest on preferowany. W tym przypadku zaobserwowano przeniesienie protonu z atomu tlenu grupy fenolowej na benzimidazolowy atom azotu, jednak tylko dla Ni(II) (**23**) zaobserwowano mostki fenolowe, natomiast w związku Fe(III)<sup>41</sup> za zjawisko dimeryzacji odpowiadają aniony metoksykowe (**Rysunek 19**).



**Rysunek 19.** Struktury krystaliczne związków kompleksowych: A – **22** (Fe); B – **23** (Ni); C – Fe<sup>3+</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> z publikacji.<sup>41</sup> Czerwona elipsa – widoczne przeniesienie protonu na pierścień benzimidazolowy.

W pełni zamknięte układy **F-C** o stosunku molowym 2:2 ( $M^{n+}:L$ ) w formie  $H_2L^{1-0}$  (zdeprotonowany fenolowy atom tlenu i oba ramiona benzimidazolowe koordynujące) zaobserwowano tylko dla jonów metali Cd(II) (**24**) i Mn(II) (**25**), niezależnie od tego, czy wybrano aniony słabo (**24**) ( $ClO_4^-$ ) czy silnie (**25**) ( $NO_3^-$ ) koordynujące (**Rysunek 20A**). Nieoczekiwany efekt otrzymano poprzez zastosowanie anionów octanowych, które doprowadziły do powstania identycznej podjednostki strukturalnej typu 2:2 **F-C** jak poprzednio, lecz jednocześnie odpowiadają za deprotonację jednego z ramion liganda w podjednostce benzimidazolowej. W rezultacie doprowadziło to do utworzenia się sieci wiązań wodorowych i powstania supramolekularnych szkieletów organicznych SOF (*Supramolecular Organic Frameworks*) - (**26** – Cd(II)/AcO<sup>-</sup>)/(**27** – Mn(II)/AcO<sup>-</sup>) o charakterze porowatym (**Rysunek 20CD**). SOF są klasą materiałów porowatych, składających się z cząsteczek, które samoistnie łączą się poprzez oddziaływania niekowalencyjne, takie jak wiązanie wodorowe,  $\pi$ - $\pi$ , siły van der Waalsa i oddziaływania elektrostatyczne, tworząc rozbudowaną trójwymiarową sieć. Wśród nich wyróżniamy sieci HOF<sup>42</sup> (*Hydrogen-bonded Organic Frameworks*), gdzie sieć budowana jest głównie w oparciu o wiązanie wodorowe. Materiały te charakteryzują się wysoką porowatością, możliwością dostosowania wielkości i kształtu porów oraz dużą powierzchnią, co czyni je obiecującymi w takich zastosowaniach jak magazynowanie i separacja gazów, kataliza i dostarczanie leków.<sup>43, 44</sup> W sieci każdy z ligandów występuje w podwójnie zdeprotonowanej formie  $[HL^1]^{2-}$ , dzięki czemu powstałe kompleksy są elektrostatycznie neutralne i prawdopodobnie jest to najbardziej zdeprotonowana forma liganda  $H_3L^1$  jaką można otrzymać, co nie udało się w przypadku miareczkowania UV-vis (**Rysunek 15**). Interesującym przykładem jest związek koordynacyjny (**28**) Zn(II) z przeciwjonami OTf<sup>-</sup>, dla którego zaobserwowano strukturę 2:2 pół-zamkniętą **S-C** (**Rysunek 20B**). Stanowi on brakująca pośrednią formę pomiędzy układami 2:2 pół-otwartymi **S-O** i w pełni zamkniętymi **F-C**. Oryginalność struktury objawia się w występowaniu różnej liczby koordynacyjnej obu kationów Zn(II) oraz różnych stanach protonacyjnych ligandów. Dla Zn1 liczba koordynacyjna wynosi pięć i koordynacja odbywa się przez dwa atomy azotu liganda, dwa mostkujące atomy tlenu i dodatkowo przez atom tlenu skoordynowanej cząsteczki wody. Kształt sfery koordynacyjnej jest zbliżony do piramidy kwadratowej, natomiast Zn2 posiada liczbę koordynacyjną sześć i kształt zniekształconego oktaedru. W koordynacji biorą udział cztery atomy azotu z dwóch cząsteczek liganda i dwa mostkujące atomy tlenu. W konsekwencji jeden

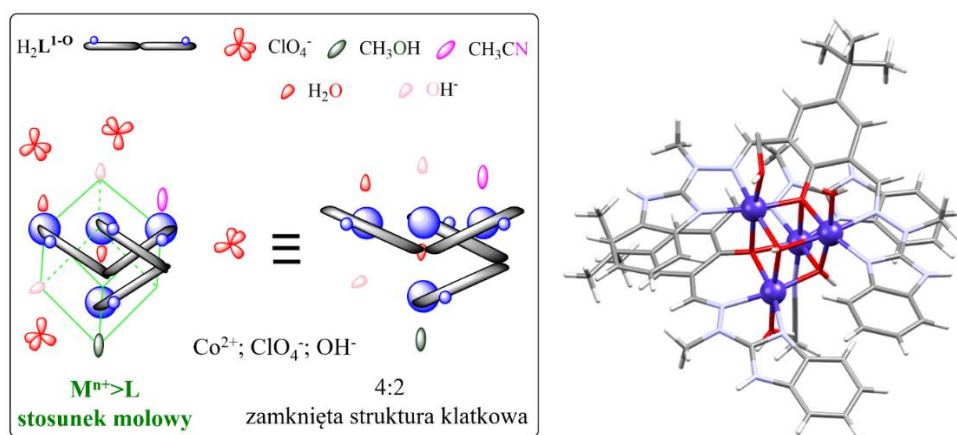
z ligandów przyjmuje zdeprotonowaną formę  $[H_2L^{1-O}]^-$  i wykorzystuje pięć swoich atomów do koordynacji, natomiast ligand B przyjmuje formę  $H_3L^{taut}$  i wykorzystuje tylko trzy wiązania donorowe (przy czym jedno ramię benzimidazolu jest protonowane).



**Rysunek 20.** A – Struktura krystaliczna związku **F-C 24** (Cd). B – Struktura krystaliczna związku 2:2 **S-C 28** (Zn). Zielona elipsa – widoczna deprotonacja pierścienia benzimidazolowego. Czerwona elipsa – widoczne przeniesienie protonu na pierścień benzimidazolowy C – Struktura krystaliczna związku **F-C 27** (Mn). D – Upakowanie sieci krystalicznej **27** (SOF). Zielony - kompleks, czerwony - uporządkowany toluen, żółty - nieuporządkowany toluen, niebieski - metanol.

Zastosowanie stosunku  $M^{n+} > H_3L^1$  nie powodowało zróżnicowania strukturalnego, ale skutkowało zwiększeniem wydajności reakcji dla kompleksu (**22**) 1:1 ( $M^{n+}:L$ ) **S-O** z solą  $FeCl_3$ , ponieważ dodatkowy równoważnik jonów  $Fe(III)$  istnieje w postaci  $[FeCl_4]^-$  stanowiąc przeciwjon. Zaobserwowano jednak pełne wysycenie liganda skutkujące powstaniem kompleksów 2:1 ( $M^{n+}:L$ ) z solą  $Co(ClO_4)_2$  (**Rysunek 21**), która może wiązać się w obecności anionów hydroksylowych  $OH^-$ , co prowadzi do nieoczekiwanej architektury 4:2 (metal:ligand) z rdzeniem  $Co_4O_4$  (**29**). Co ciekawe, gdy reakcję prowadzono w stosunku molowym 1:1 ( $M^{n+}:L$ ) otrzymano mieszaninę kryształów stanowiących zarówno kompleksy pół-otwarte **S-C**  $[Co(L^1)_2]$  (**20**) oraz w pełni zamknięte **F-C**  $[Co_4(L^1)_2]$  (**29**). Zaobserwowano, że żaden z nich nie jest termodynamicznie bardziej preferowany i można dostroić końcową wydajność manipulując jedynie stosunkiem molowym. Kwasowy charakter chloranów(VII) sprawia, że obecność jonów  $OH^-$  w strukturze jest zaskakująca. Prawdopodobnie dochodzi do redukcji

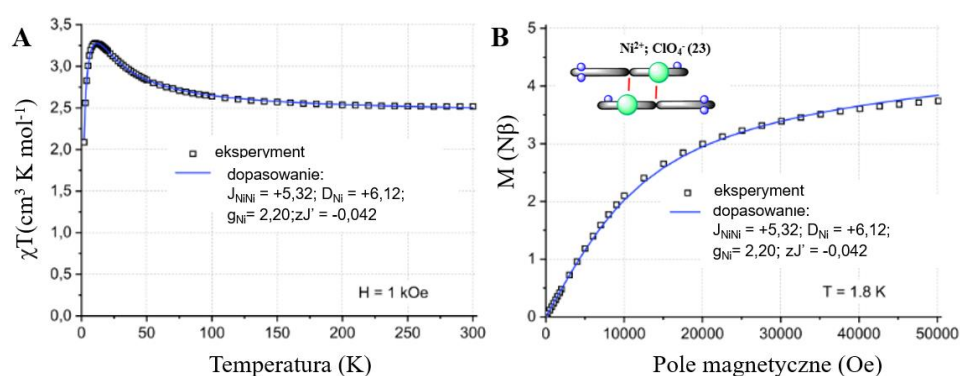
obecnego w środowisku reakcji  $O_2$ , która prowadzi do powstania  $H_2O$  i  $OH^-$ . Niemniej jednak, szczegółowy mechanizm nie jest nam znany i wymaga przeprowadzenia rozszerzonych badań elektrochemicznych, które mogłyby potwierdzić naszą hipotezę. Badania elektrochemiczne zostały zaplanowane i będą stanowiły przedmiot osobnej pracy.



**Rysunek 21.** Schematyczne przedstawienie budowy związku **29** (Co) oraz jego struktura krystaliczna.

Różnorodność strukturalna i tym samym duża ilość zmiennych utrudnia korelacje magneto-strukturalne, dlatego badania magnetyczne zostały przeprowadzone na wybranych układach paramagnetycznych. Związek **23**  $[Ni_2(H_3L^{1-NH})_2(MeOH)_2(MeCN)_2](ClO_4)_4$  został wybrany ze względu na graniczne wartości kątów Ni-O-Ni, które mają wpływ na charakter magnetyczny związków.<sup>45, 46</sup> Kompleksy **25**  $[Mn_2(H_2L^{1-O})](NO_3)_2$  oraz  $[Mn_2(H_2L^{1-O})](ClO_4)_2$  otrzymane przez dr Adama Górczyńskiego w pracy<sup>1</sup>, zostały wybrane, w celu porównania wpływu przeciwjonu na właściwości magnetyczne. Związek **29**  $[Co_4(H_2L^{1-O})_2(OH)_2(H_2O)_2(MeCN)(MeOH)](ClO_4)_4$  został wybrany ze względu na nieoczekiwaną budowę klatkową. W pierwszej części przeprowadzono badania podatności magnetycznej w polu DC na dimerycznym związku **23** Ni(II) (**Rysunek 22**). W przypadku tego układu wartości otrzymane z pomiarów były trochę wyższe niż te obliczone dla dwóch niesprzężonych jonów Ni(II), dodatkowo teoretyczne dopasowanie wyników jest zgodne z występowaniem oddziaływań ferromagnetycznych.<sup>45, 46</sup> Kąty Ni-O-Ni występujące w rdzeniu  $Ni_2O_2$  wynoszą  $97,2^\circ$  i  $98,2^\circ$  co sprawia, że znajdują się na granicy pomiędzy efektem ferromagnetycznym (kąty mniejsze niż  $98^\circ$ ), a antyferromagnetycznym (kąty większe od  $98^\circ$ ).<sup>47, 48</sup> Dodatkowo, znaczne przesunięcie pierścieni fenolowych poza płaszczyznę i widoczne zniekształcenie rdzenia są zgodne z efektem ferromagnetycznym i potwierdzają obserwacje dokonane podczas pomiarów

magnetycznych. Spadek wartości  $\chi T(T)$  w bardzo niskiej temperaturze może być również przypisany rozszczepieniu pola zerowego (ZFS – *zero field splitting*) pojedynczych jonów Ni(II).<sup>49</sup> W układzie może być obecna pewna anizotropia, jednakże w różnych warunkach pola statycznego nie stwierdzono powolnej relaksacji magnetycznej. Należy podkreślić, że w tym przypadku na właściwości magnetyczne największy wpływ miały poszczególne wartości kątów Ni-O-Ni, co ukazuje, że nawet bardzo małe zmiany mogą drastycznie zmieniać właściwości magnetyczne.

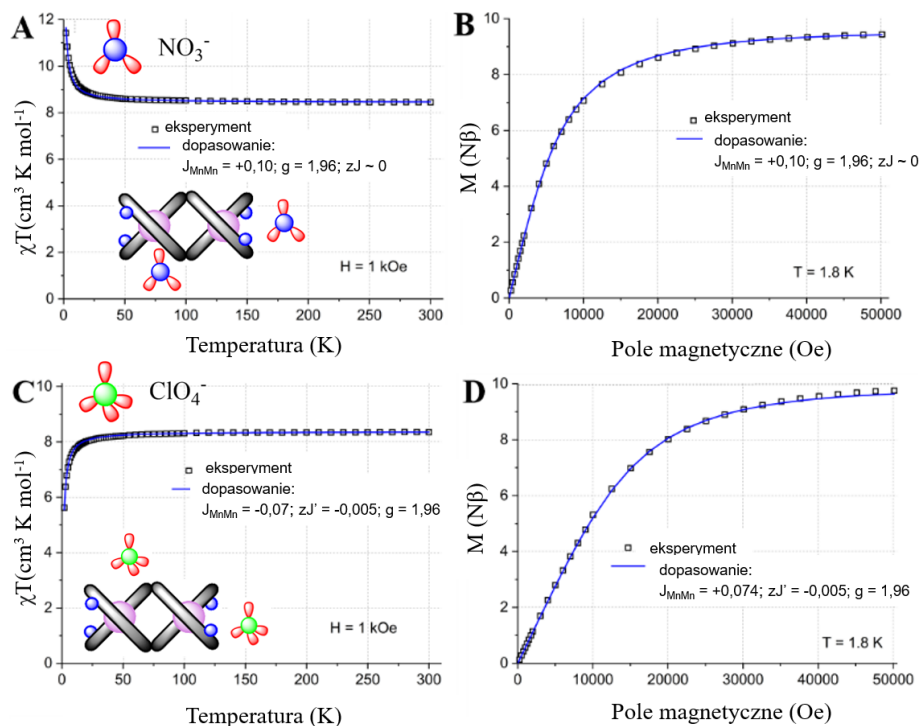


**Rysunek 22.** Właściwości magnetyczne związku **23**: A – zależności molowej podatności magnetycznej od temperatury  $\chi T(T)$  przy  $H=1$  kOe wraz z odpowiednim dopasowaniem (niebieska linia). B – zależność namagnesowania od pola magnetycznego  $M(H)$  przy  $T=1,8$  K wraz z symulacją (niebieska linia).

W kolejnej części badań magnetycznych skupiono się na badaniach podatności magnetycznej w polu DC (**Rysunek 23**) dimeru (**25**)  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{NO}_3)_2$  a także odpowiednika  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{ClO}_4)_2$ , którego struktura została opisana w pracy<sup>1</sup>.

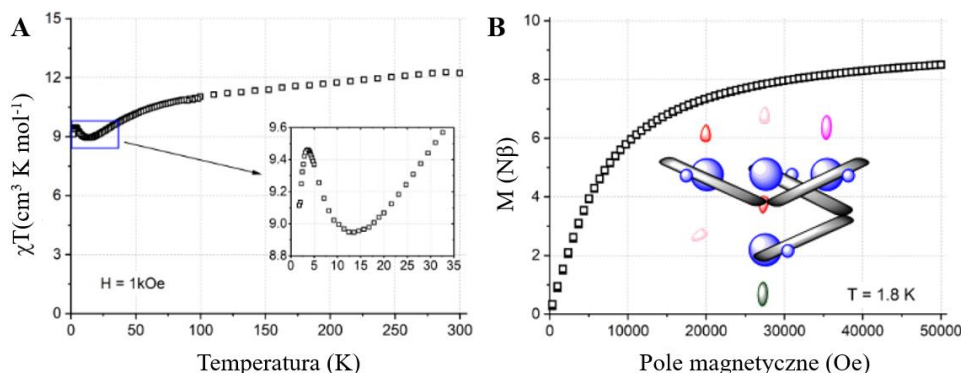
Układy te zostały wybrane ze względu na bardzo duże podobieństwo obu architektur, a główną różnicą jest występowanie innego przeciwjonu w strukturze  $\text{NO}_3^-$  dla **25** oraz  $\text{ClO}_4^-$  dla kompleksu Mn(II)<sup>1</sup>. Badania wykazały, że związek  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{ClO}_4)_2$  wykazuje bardzo słabe oddziaływania antyferromagnetyczne o  $J_{\text{MnMn}}=-0,07$   $\text{cm}^{-1}$ , co jest wartością nieco mniejszą od oddziaływań występujących typowo w takich układach molekularnych.<sup>50, 51</sup> Interesujący okazał się fakt, że w podobnym związku **25** zaobserwowano zupełnie przeciwstawne słabe oddziaływania ferromagnetyczne z  $J_{\text{MnMn}}=+0,1$   $\text{cm}^{-1}$ . Powyższe obserwacje sugerują, że występujące efekty magnetyczne są powiązane głównie z przeciwjonem oraz oddziaływaniami supramolekularnymi w obu strukturach krystalicznych. Obejmują one: (i) równoległe oddziaływania stackingowe  $\pi$ -  $\pi$ ; (ii) wiązania wodorowe obejmujące protony N-H benzimidazolu biorące udział w tworzeniu mostków opartych o

obecne w sieci przeciwjony  $\text{NO}_3^-$  (**25**) lub  $\text{ClO}_4^-$ , co skutkuje wytworzeniem rozbudowanej sieci supramolekularnej. Inne cechy takie jak: niewielkie różnice w odległościach Mn-O, kątach Mn-O-Mn i odległościach Mn---Mn mają niewielki wpływ na wyżej zaobserwowane właściwości, co jest sytuacją zupełnie odmienną, porównując do powyżej opisanego związku kompleksowego (**23**) Ni(II).



**Rysunek 23.** Właściwości magnetyczne  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{NO}_3)_2$  (**25**): A – zależności molowej podatności magnetycznej od temperatury  $\chi T(T)$  przy  $H=1$  kOe. B – zależność namagnesowania od pola magnetycznego  $M(H)$  przy  $T=1,8$  K. Właściwości magnetyczne  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$  (**1**): C – zależności molowej podatności magnetycznej od temperatury  $\chi T(T)$  przy  $H=1$  kOe. D – zależność namagnesowania od pola magnetycznego  $M(H)$  przy  $T=1,8$  K wraz z symulacjami.

Ostatnim związkiem poddanym badaniom magnetycznym był związek **29**, który reprezentuje najbardziej złożoną strukturę (**Rysunek 24**). W układzie zaobserwowano słabe oddziaływania ferromagnetyczne, które widoczne są najbardziej w niskim zakresie temperatur (**Rysunek 24A**).

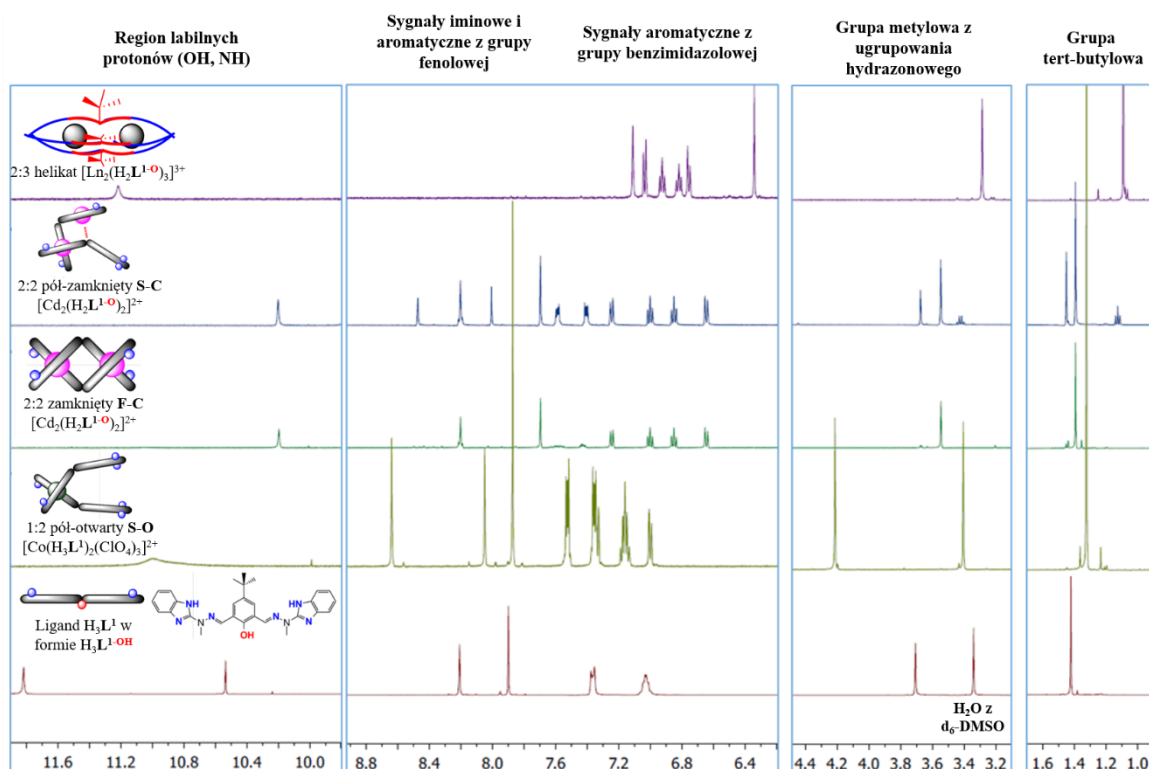


**Rysunek 24.** Właściwości magnetyczne związku **29**: A – zależności molowej podatności magnetycznej od temperatury  $\chi T(T)$  przy  $H=1$  kOe wraz ze zbliżeniem na zakres niskich temperatur. B – – zależność namagnesowania od pola magnetycznego  $M(H)$  przy  $T=1,8$  K.

Przebieg namagnesowania  $M(H)$  jest zgodny z obecnością słabo sprzężonych czterech jonów Co(II) o efektywnym spinie  $S_{\text{eff}}=1/2$  i wartości  $g$  wynoszącej 4.33 T, co nastąpiło w wyniku połączenia efektów rozszczepienia pola zerowego (ZFS) i przejścia spinowego (SCO – *spin crossover*).<sup>52</sup> Niemniej jednak, podobnie jak w przypadku pozostałych układów nie stwierdzono występowania powolnej relaksacji magnetycznej do temperatury 1,8 K w zmiennych warunkach pola statycznego, prawdopodobnie z powodu wyraźnych oddziaływań supramolekularnych przez wiązania wodorowe i oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ .

Mimo, że związki nie wykazywały zjawiska powolnej relaksacji magnetycznej charakterystycznej dla SMM, to powyższe badania pozwoliły na zaobserwowanie, jak niewielkie zmiany strukturalne mogą wpływać na właściwości magnetyczne. Związek **23**, reprezentuje układ, gdzie wartość kąta Ni-O-Ni decydowała o charakterze ferromagnetycznym, a jego niewielka zmiana mogłaby skutkować otrzymaniem układu o charakterze antyferromagnetycznym. Kompleksy **25** oraz  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$ , który opisano w pracy<sup>1</sup>, reprezentują przykłady, w których zmiana przeciwjonu wpływała na charakter związku, i tak **25**  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{NO}_3)_2$  był ferromagnetyczny, a  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$  antyferromagnetyczny.

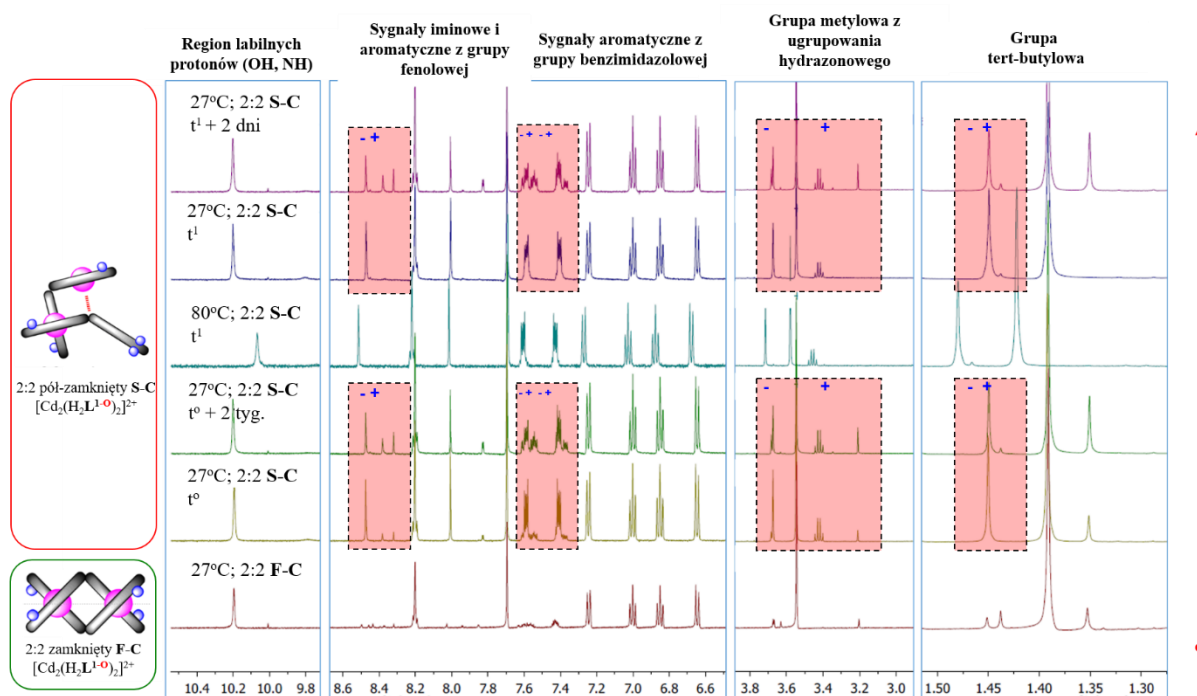
Szczegółowa analiza układów w ciele stałym pozwoliła na lepsze zrozumienie zachowania otrzymanych związków w roztworze. Badania przeprowadzono za pomocą  $^1\text{H}$  NMR na wybranych układach diamagnetycznych z ligandami  $\text{H}_3\text{L}^1$  oraz  $\text{H}_2\text{L}^2$  (Co(III);  $\text{ClO}_4^-$  – **20** i **30**; Cd(II);  $\text{ClO}_4^-$  – **24**; Zn(II); OTf – **28**). Na **rysunku 25** przedstawiono widma  $^1\text{H}$  NMR liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$  oraz wybranych związków diamagnetycznych.



**Rysunek 25.** Reprezentatywne widma  $^1\text{H}$  NMR dla stabilnych diamagnetycznych architektur supramolekularnych liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$  z jonami metali Co(III) (1:2 pół-otwarte), Cd(II) (2:2 całkowicie zamknięte i pół-zamknięte) oraz La(III) (2:3 helikalne). Widmo liganda wykonano w  $d_6$ -DMSO, natomiast pozostałe w  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

W rejonie niskich ppm (odpowiednio 1,0 – 1,5 i 3,5 – 4,0) można zaobserwować sygnały pochodzące od ugrupowań alifatycznych (grupy *tert*-butylowej oraz grupy metylowej z ugrupowania hydrazonego). Dla związków z ligandem  $\text{H}_3\text{L}^1$  obserwuje się rozdzielanie tych sygnałów, co świadczy o niesymetrycznym charakterze liganda oraz powstawaniu bardziej złożonych architektur supramolekularnych. Region aromatyczny 6,2 – 8,7 ppm obejmuje pozostałe nielabilne protony, przy czym wyraźne są sygnały ramienia benzimidazolowego (do 7,6 ppm), iminowe i fenolowe (powyżej 7,7 ppm). Najbardziej przesunięte sygnały przypisywane są grupom -OH i -NH, jednak ich obecność zależy od charakteru kompleksu, jak również rozpuszczalnika. Termodynamicznie stabilne i obojętne kompleksy Co(III) **20** z  $\text{H}_3\text{L}^1$  oraz **30** z  $\text{H}_2\text{L}^2$  ukazują identyczne widmo charakterystyczne dla układów z nieskoordynowanymi ramionami liganda w postaci układów pół-otwartych **S-O**. Dopiero w przypadku skoordynowania liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$  z diamagnetycznym  $\text{La}(\text{OTf})_3$  zaobserwowano pojedynczy zestaw sygnałów, które można przypisać bimetalicznemu helikatowi.<sup>39</sup>

Interesującą sytuację obserwuje się dla kompleksu Cd(II). Natychmiastowe rozpuszczenie kryształów **24** ukazuje widmo  $^1\text{H}$  NMR przypisane wysoce symetrycznej w pełni zamkniętej strukturze 2:2 **F-C** obserwowanej w stanie stałym, która niemal natychmiast zaczyna przekształcać się w architekturę 2:2 pół-zamkniętą **S-C**. Zaobserwowane zjawisko zbadano uwzględniając zmiany czasowe oraz wpływ temperatury (**Rysunek 26**). Wykazano, że wraz z rosnącym czasem od rozpuszczenia, w roztworze pojawiają się nowe niescharakteryzowane układy, które są widoczne w zakresie 7,3 – 7,8 ppm oraz 8,2 – 8,4 ppm. Zachodzące zmiany można odwrócić poprzez podgrzanie próbki do 80°C i jej ponownemu ochłodzeniu, co prowadzi ponownie do widma ukazującego strukturę 2:2 pół-zamkniętą **S-C**.

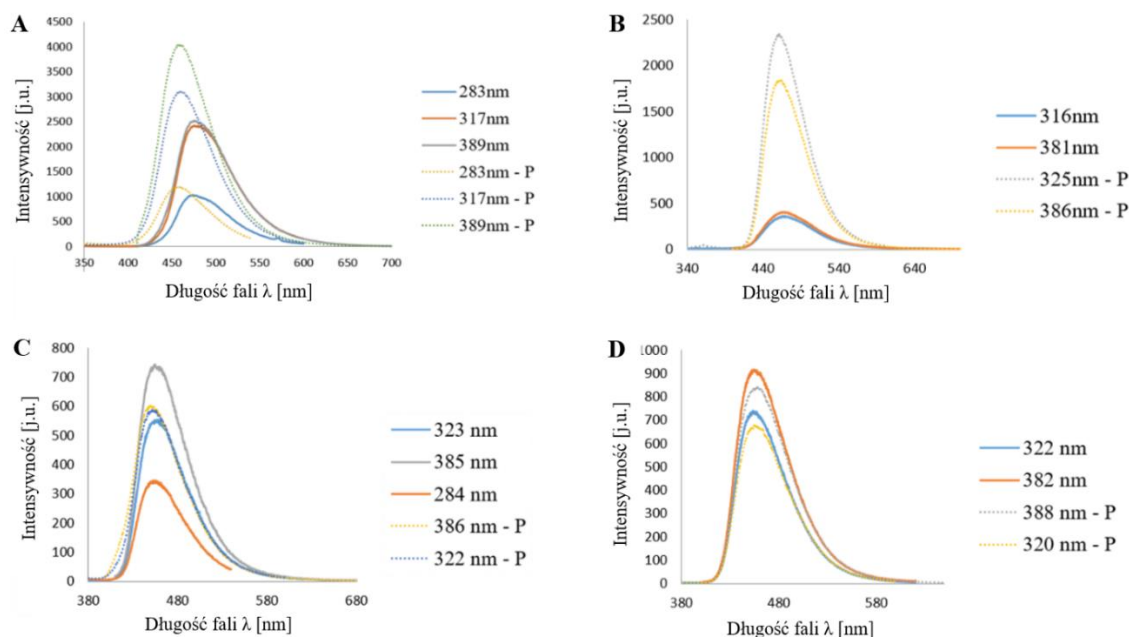


**Rysunek 26.** Widma  $^1\text{H}$  NMR kompleksu **24**  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2](\text{ClO}_4)_2$  ilustrujące czasowe oraz temperaturowe zmiany zachodzące w roztworze. Widma zostały wykonane w  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Strukturę **F-C** można zaobserwować tylko po rozpuszczeniu kryształów związku i natychmiastowym pomiarze;  $t^0$  czas pojawienia się silnego sygnału grupy iminowej i innych oznaczonych niebieskimi symbolami;  $t^1$  czas w którym próbkę ogrzano do 80°C.

Jony metali o konfiguracji elektronowej  $d^{10}$ , takie jak Cd(II) i Zn(II), są znane ze swojej labilności w roztworze.<sup>53, 54</sup> Może to prowadzić do tworzenia architektur o bardziej złożonej budowie, co związane jest z brakiem efektów stabilizujących pole krystaliczne (w przeciwieństwie np. do niskospinowych związków Co(III), które posiadają inertny charakter ze względu na dużą energię stabilizacji pola krystalicznego). W przypadku związku **28**

zaobserwowano bardzo złożone widma, które wykluczały jednoznaczną charakterystykę, najprawdopodobniej złożony asymetryczny charakter kompleksu Zn(II) obserwowany w cieple stałym ulega w roztworze przemianom do form 1:2 **S-O** oraz 2:2 **S-C**, które współistnieją w roztworze uniemożliwiając interpretację widm, z powodu nałożenia się poszczególnych sygnałów.

W celu rozszerzenia wiedzy o zachowaniu kompleksów w roztworze przeprowadzono badania absorpcyjne i emisyjne związków (**Rysunek 27**). Do badań wybrano kompleksy **24** ( $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$ ), **28** ( $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{1-0})(\text{H}_3\text{L}^{1\text{-taut}})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_3$ ), **31** ( $\text{Zn}(\text{HL}^2)_2$ ) oraz **32** ( $\text{Cd}(\text{HL}^2)_2$ ). Kompleksy **24** i **28** reprezentują grupę architektur z różnorodnością strukturalną z ligandem  $\text{H}_3\text{L}^1$ , natomiast **31** i **32** są stabilnymi, neutralnymi układami z ligandem  $\text{H}_2\text{L}^2$ . Pomiary przeprowadzono bezpośrednio po rozpuszczeniu oraz po pięciu dniach od rozpuszczenia (**P**) z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników (MeOH, MeCN, DMF, DMSO). Zastosowanie rozpuszczalnika protycznego (MeOH), pozwoli zbadać wpływ wiązania wodorowego na zachowanie związków w roztworze, a w ostatecznym efekcie na ich właściwości emisyjne. W przeciwieństwie do rozpuszczalników aprotycznych (MeCN, DMF, DMSO), gdzie oddziaływania te nie będą obecne. Pomiary emisyjne dla związku **24** wykonane po pięciu dniach od rozpuszczenia próbki wykazały czterokrotny wzrost intensywności emisji w przypadku próbki rozpuszczonej w MeCN oraz dwukrotny wzrost intensywności emisji dla próbki w MeOH, co sugerowałoby powstanie układu 2:2 pół-zamkniętego **S-C**, co potwierdzono badaniami NMR (**Rysunek 25**). Odmienne zachowanie wykazywały układy 1:2 pół-otwarte **S-O** (**28, 31, 32**), w tym przypadku nie odnotowano znacznych zmian, co świadczy o stabilności tych układów w roztworze.



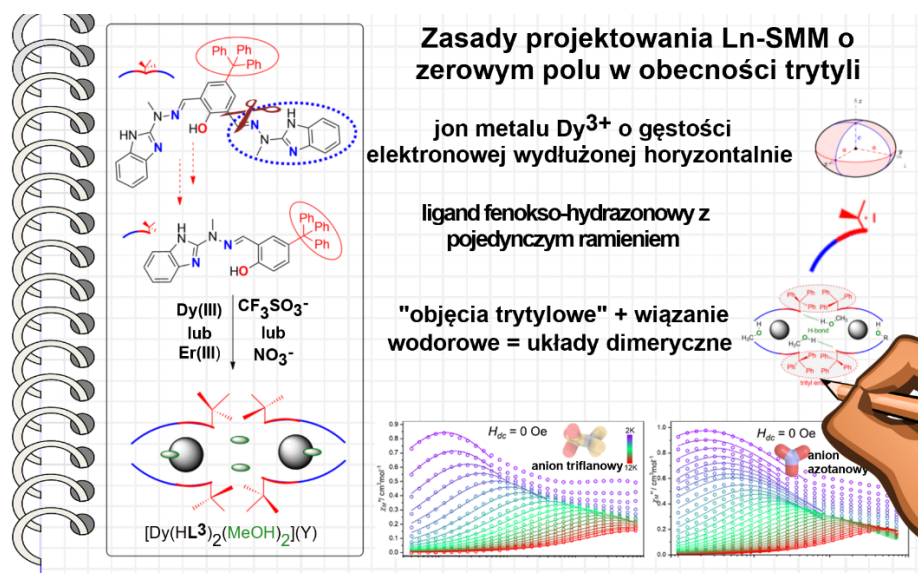
**Rysunek 27.** Widma emisji dla związku **24**: A – w MeOH; B – MeCN. Widma emisji dla związku **28**: C – w MeOH; D – MeCN.

Powyższe badania pozwoliły określić charakter koordynacyjny liganda  $H_3L^1$ , który tworzy izostrukuralne bimetaliczne kompleksy helikalne z jonami lantanowców(III), co opisano w publikacji A. Gorczyński i współpracownicy.<sup>39</sup> Wykorzystanie liganda  $H_3L^1$  do syntezy związków kompleksowych z jonami metali bloku *d*- ukazało szeroką różnorodność strukturalną powstałych architektur supramolekularnych, a także rozmaite możliwości protonacji liganda. Szczegółowa analiza strukturalna w ciele stałym oraz w roztworze wykazała, że nawet teoretycznie nieistotne grupy jak podjednostka NH z pierścienia benzimidazolowego, która nie bierze bezpośredniego udziału w koordynacji, może mieć ogromny wpływ na procesy samoasocjacji, co w dalszej perspektywie rzutuje na strukturę kompleksów i ich ułożenie w ciele stałym, końcowo wpływając na właściwości. Związki mimo, że nie wykazywały zjawiska powolnej relaksacji pozwoliły zaobserwować pewne aspekty mające wpływ na właściwości magnetyczne. W przypadku związków Mn(II) kluczową rolę odgrywał rodzaj przeciwjonu oraz wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania supramolekularne, które w prawie identycznych związkach prowadziły do powstania przeciwstawnych efektów ferro- i antyferromagnetycznych. Kompleks Ni(II), również stanowi doskonały przykład, jak niewielkie zmiany mogą drastycznie wpłynąć na właściwości. W tym związku wartości dziesiątne kąta wiązania Ni-O-Ni decydowały o charakterze ferromagnetycznym. Porównanie



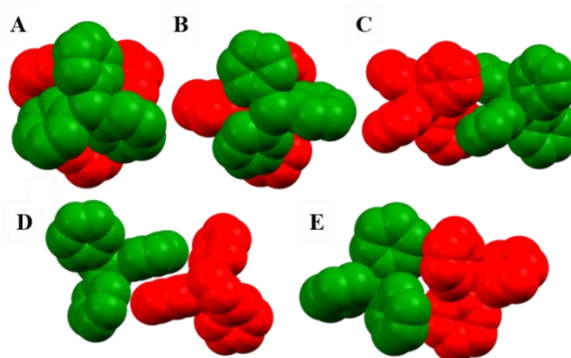
sieci SOF stanowią również interesujący obiekt do dalszych badań w kierunku sorpcji gazów takich jak  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  itp. Klatkowy związek Co(II) o rdzeniu  $Co_4O_4$  zostanie przebadany elektrochemicznie pod kątem redukcji tlenu, aby dokładnie wyjaśnić mechanizm powstawania jonów  $OH^-$  i ich obecności w strukturze. Zaobserwowano, że podjednostka NH z imidazolu/benzimidazolu już w jednokieszeniowych układach mocno wpływa na właściwości biologiczne<sup>55</sup> czy katalityczne.<sup>56, 57</sup>

3.2. Praca nr 2: „Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation” – Chem. Eur. J., 2023, 29, e202300695.



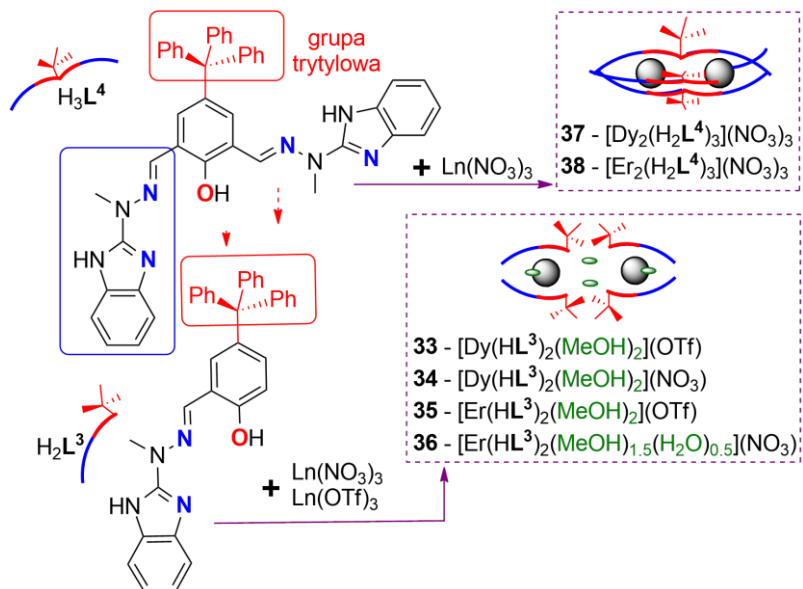
**Rysunek 28.** Graficzne przedstawienie najważniejszych aspektów drugiej pracy.

Podczas projektowania wydajnych SMM konieczne jest wzięcie pod uwagę kilku aspektów. Oprócz odpowiedniego składu LnLn prowadzącego do silniejszego rozszczepienia pola krystalicznego elektronowych stanów wzbudzonych, istotna jest inżynieria drgań sieci krystalicznej, tak aby były one poza rezonans z przejściami elektronowymi.<sup>58</sup> Jednocześnie ze względu na elektrostatyczne efekty polaryzacyjne należy rozważyć mechanizmy sprzężenia spinowo-fononowego poza pierwszą sferą koordynacyjną jonu metalu.<sup>59</sup> W tym aspekcie konieczne jest uwzględnienie drugiej sfery koordynacyjnej związków kompleksowych w celu optymalizacji potencjalnego zachowania SMM. Wykorzystanie oddziaływań niekowalencyjnych wpływa na rodzaj upakowania sieci krystalicznej, ale także jest odpowiedzialne za wspomniane powyżej oddziaływania fononowe, które mogą negatywnie wpływać na zjawisko relaksacji magnetycznej. Ważne jest, aby rozpoznać ugrupowania molekularne, które mogą być łatwo wprowadzone do struktury związku i wykorzystane w przypadku obecności innych oddziaływań np. wiązań wodorowych lub wiązań koordynacyjnych. W związku z tym w pracy zwrócono uwagę na grupę trifenylometanową (trytylową)<sup>60</sup>, która wykazuje tzw. "objęcia trytylowe"<sup>61</sup>, obejmujące oddziaływania C-H--- $\pi$  prowadzące do „objęć” o symetrii sześciokrotnej lub czterokrotnej (**Rysunek 29**).



**Rysunek 29.** Znane rodzaje „objęć trytylowych” występujących w związkach: A – sześciokrotne (6PE); B – sześciokrotne przesunięte (OPE); C – ortogonalne czterokrotne (O4PE); D – równoległe czterokrotne (P4PE). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości; E – ortogonalne czterokrotne „objęcia trytylowe” zaobserwowane w otrzymanych związkach w opisywanej pracy. Grafika opracowana na podstawie pracy Dance et al.<sup>61</sup>

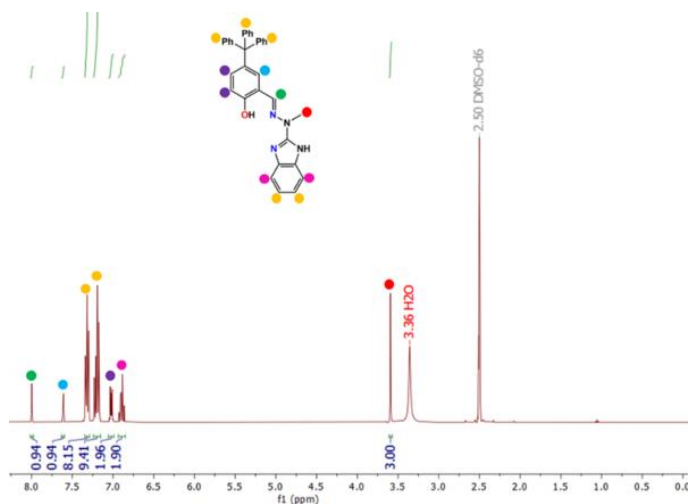
Ligandy typu zasad Schiffa zostały zaprojektowane w oparciu o wcześniej zbadane ligandy  $H_3L^1$  oraz  $H_2L^2$ , w których grupa *tert*-butylowa została zastąpiona grupą tryfenylometanową, prowadząc do otrzymania dwóch nowych ligandów  $H_2L^3$  oraz  $H_3L^4$  (**Rysunek 28 i 30**).



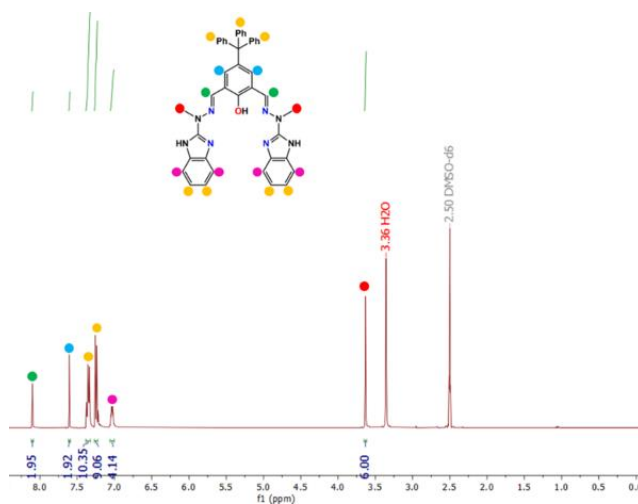
**Rysunek 30.** Schematyczne przedstawienie liganda  $H_2L^3$  oraz  $H_3L^4$  wraz z ich motywami koordynacyjnymi.

Modyfikacja ta pozwoli określić w jakim stopniu wprowadzenie nowego podstawnika wpłynie na formujące się układy supramolekularne zawierające jony Ln(III). Dodatkowym czynnikiem jest obecności różnej liczby koordynujących ramion liganda ( $H_2L^3$  – jedno;  $H_3L^4$  – dwa). Praca ta po raz pierwszy pokazuje, jak grupy trytylowe dołączone do szkieletu liganda

mogą wpływać na tworzące się układy supramolekularne i ich właściwości SMM. Synteza ligandów opierała się na reakcji kondensacji 2-(1-metylohydrazynylo)-benzimidazolu i odpowiedniego (di)aldehydu. Otrzymane krystaliczne proszki zostały scharakteryzowane za pomocą  $^1\text{H}$  NMR;  $^{13}\text{C}$  NMR; FT-IR, ESI-MS (**Rysunek 31 i 32**).



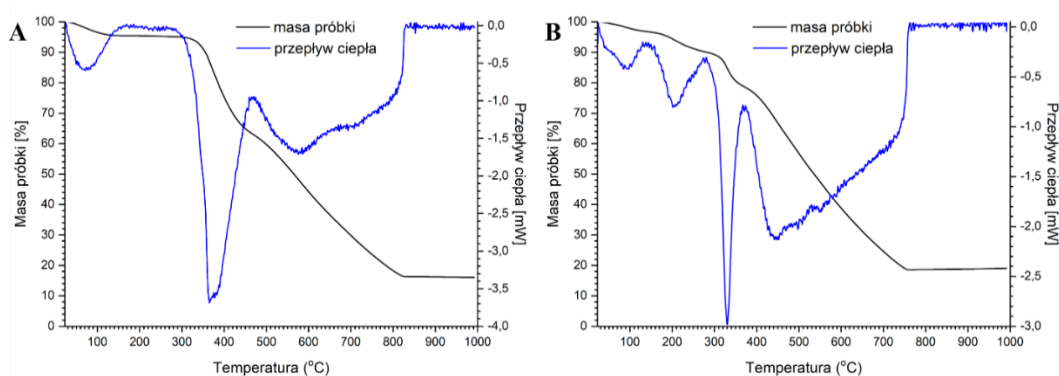
**Rysunek 31.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR liganda  $\text{H}_2\text{L}^3$



**Rysunek 32.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR liganda  $\text{H}_3\text{L}^4$ .

Kompleksowanie jonów Dy(III) i Er(III) z ligandem  $\text{H}_2\text{L}^3$  w obecności trietyloaminy prowadzi do powstania monordzeniowych architektur supramolekularnych  $[\text{Dy}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**33**);  $[\text{Dy}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)$  (**34**);  $[\text{Er}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**35**) oraz  $[\text{Er}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{NO}_3)$  (**36**) z dużą wydajnością. Przy zastosowaniu  $\text{H}_3\text{L}^4$  preferencje koordynacyjne są skierowane w stronę

izostrukturalnych dwurdzeniowych homometalicznych układów helikalnych  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^4)_3](\text{NO}_3)_3$  (**37**) i  $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L}^4)_3](\text{NO}_3)_3$  (**38**), podobnie jak miało to miejsce w przypadku liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$  z jonami landanowców.<sup>39</sup> Zastosowanie różnego stosunku molowego liganda do jonu metalu nie spowodowało zmian w otrzymanych architekturach supramolekularnych, wpływało jedynie na wydajność reakcji, co pozwala na zaobserwowanie tendencji  $\text{H}_2\text{L}^3$  do tworzenia związków o stosunku molowym 2:1 (ligand:metal) oraz  $\text{H}_3\text{L}^4$  do tworzenia helikatów o stosunku 3:2 (ligand:metal). Czystość próbek w stanie stałym została potwierdzona za pomocą analizy elementarnej, spektrometrii ESI-MS, spektroskopii FT-IR, dyfraktometrii proszkowej oraz badań termogravimetrycznych.

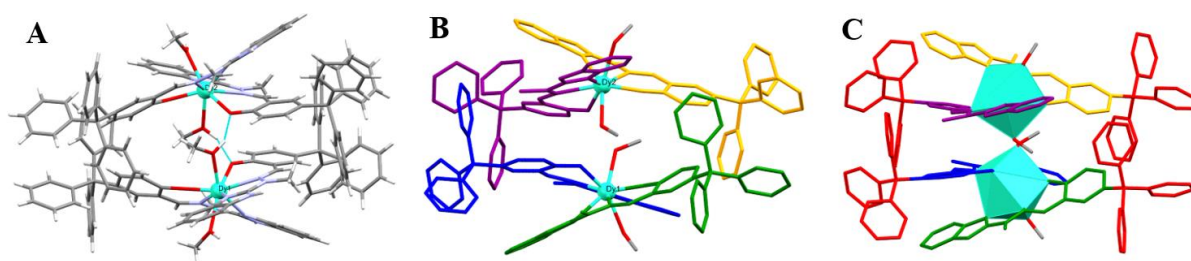


**Rysunek 33.** Analiza DTA dla związku: A – (**33**); B – (**36**).

Analiza DTA wykazała różnice w stabilności termicznej otrzymanych układów (**Rysunek 33**). Kompleksy z jonem  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (**33**, **35**) wykazują bardzo dobrą stabilność termiczną do temperatury  $330^\circ\text{C}$ , która jest o około  $50^\circ\text{C}$  wyższa niż dla związków zawierających  $\text{NO}_3^-$  (**34**, **36**). Krzywe TG (**33**, **35**) wskazują na dwuetapowy rozkład: (i) desorpcja cząsteczek rozpuszczalnika (sygnał endotermiczny w zakresie  $25 - 150^\circ\text{C}$ ); (ii) stopniowa degradacja architektury molekularnej (**33**, **35** - powyżej  $330^\circ\text{C}$ ). Krzywe TG (**34**, **36**) wskazują na trzystopniową degradację: (i) desorpcja cząsteczek rozpuszczalnika (sygnał endotermiczny w zakresie  $25 - 130^\circ\text{C}$ ); (ii) desorpcja cząsteczek rozpuszczalnika (sygnał endotermiczny w zakresie  $150 - 260^\circ\text{C}$ ); (iii) stopniowa degradacja architektury molekularnej powyżej  $280^\circ\text{C}$ .

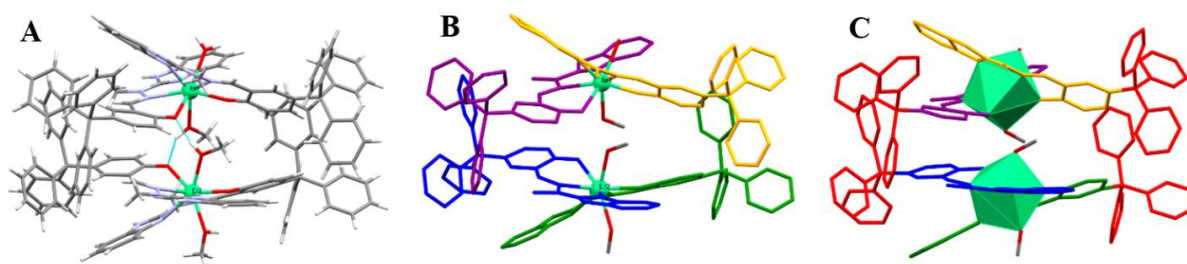
Dla związków **33** – **38** za pomocą metody powolnej dyfuzji w układzie  $\text{MeOH}, \text{MeCN}/\text{PhMe}$  otrzymano pojedyncze kryształy, które pozwoliły na określenie struktury związków z wykorzystaniem technik dyfraktometrii rentgenowskiej. Związki **33** – **36** mogą zostać opisane ogólnym wzorem  $[\text{Ln}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2]^+$  (**33** – **35**) oraz  $[\text{Ln}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^+$  (**36**), posiadają liczbę koordynacyjną osiem, a koordynacja odbywa się poprzez cztery atomy azotu i

cztery atomy tlenu ( $N_4O_4$ ), przyjmując kształt zniekształconego antypryzmatu kwadratowego (**33** – **35** oraz **36** (Er2-MeOH)) lub dwunastościanu trójkątnego **36** (Er1-H<sub>2</sub>O). Kompleksy Dy(III) **33** [Dy(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) i **34** [Dy(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) charakteryzują się bardzo zbliżoną strukturą, różniącą się jedynie zastosowanym przeciwjonem. Zaobserwowano, że sąsiadujące w sieci krystalicznej cząsteczki tworzą ze sobą pseudo-dimeryczne układy oparte na wiązaniu wodorowym OH---O (metanol--metanol) oraz „objęciach trytylowych” o symetrii C<sub>2</sub> (**Rysunek 34**).



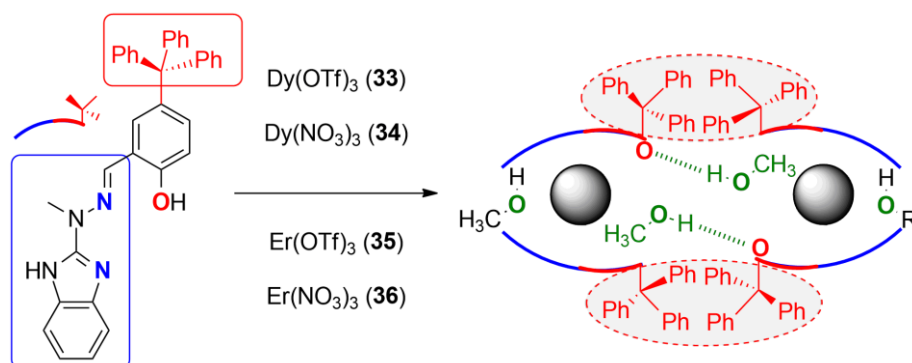
**Rysunek 34.** A – struktura krystaliczna dimeru związku **33** wraz z przedstawionymi wiązaniami wodorowymi (niebieskie przerywane linie); B – struktura związku **33**, ligandy zostały zaznaczone kolorem w celu łatwiejszej identyfikacji; C – struktura związku **33** uwidaczniająca oddziaływania grup trytylowych (kolor czerwony). W punkcie B i C atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości.

Podobne motywy supramolekularne zaobserwowano również w strukturach zawierających jony Er(III) **35** i **36** (**Rysunek 35**), choć w tych przypadkach mamy do czynienia z dwoma różnymi kompleksami, **35** jest zbliżony budową do **33** i **34**. Natomiast, związek **36** stanowi interesujący przypadek w którym dimer jest zbudowany z dwóch różnych cząsteczek, jedna zawiera skoordynowane cząsteczki metanolu, a druga zawiera jedną cząsteczkę metanolu i jedną cząsteczkę wody, co można przedstawić wzorem [Er(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>][Er(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Co ciekawe, we wszystkich przypadkach "zewnątrzne" grupy OH (pochodzące od metanolu lub wody) nie są zaangażowane w żadne wiązania wodorowe.



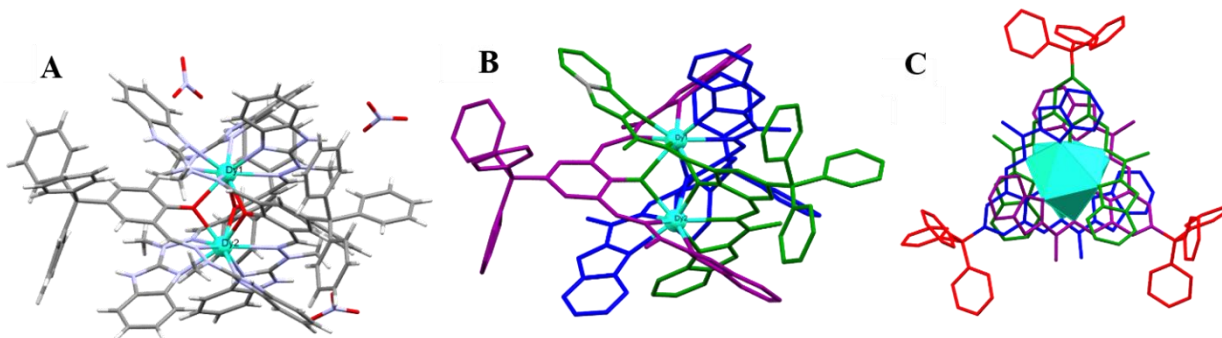
**Rysunek 35.** A – struktura krystaliczna dimeru związku **36** wraz z przedstawionymi wiązaniami wodorowymi (niebieskie przerywane linie); B – struktura związku **36**, ligandy zostały zaznaczone kolorem w celu łatwiejszej identyfikacji; C – struktura związku **36** uwidaczniająca oddziaływania grup trytylowych (kolor czerwony). W punkcie B i C atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości.

Spoglądając pod kątem projektowania wydajnych SMM należy zwrócić uwagę na charakterystyczne cechy otrzymanych układów. Różnice w budowie sfer koordynacyjnych Ln(III) są zależne od wybranego przeciwjonu (**33**, **35** - OTf; **34**, **36** - NO<sub>3</sub>), co wpływa na mechanizm relaksacji magnetycznej. Ponadto, ujemnie naładowane grupy fenolowe -O<sub>Ph</sub> powodują powstanie najmniejszej odległości pomiędzy atomem donorowym a centrum metalicznym (atom donorowy) – Ln(III), co jest istotne z punktu widzenia wpływu potencjału elektrostatycznego wzdłuż kierunku gęstości elektronowej 4f Ln(III).<sup>62</sup> W omawianych związkach kąty O-Ln-O wynoszą 110 – 115° i są to kluczowe czynniki związane z istnieniem zjawiska powolnej relaksacji magnetycznej. Oprócz wiązania wodorowego, obecne „objęcia trytylowe” są siłą napędową w powstawaniu izostrukuralnych dwurdzeniowych układów homometalicznych (Ln---Ln ~ 5,8 Å; **33** – 5,85 Å, **34** – 5,82 Å, **35** – 5,80 Å, **36** – 5,81 Å) (**Rysunek 36**).



**Rysunek 36.** Proces tworzenia się związków dimerycznych **33** – **36** oparty na wiązaniu wodorowym i „objęciach trytylowych”. Zielone przerywane linie przedstawiają wiązanie wodorowe.

Struktury dwurdzeniowych kompleksów homometalicznych **37**  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^4)_3](\text{NO}_3)_3$  i **38**  $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L}^4)_3](\text{NO}_3)_3$  (**Rysunek 37**) są bardzo zbliżone do tych, które zostały zaprezentowane wcześniej dla pochodnych *t-Bu*.<sup>39</sup>

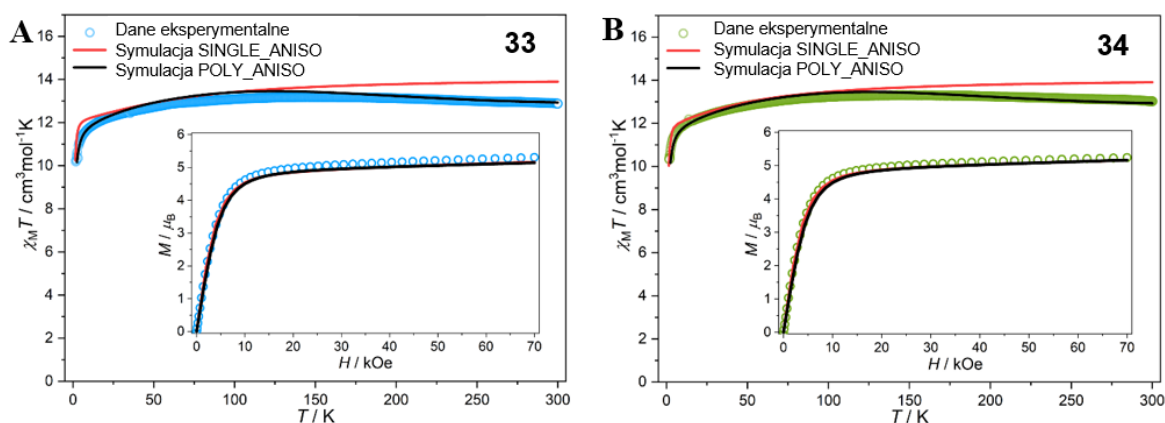


**Rysunek 37.** A – struktura krystaliczna związku **37**; B – struktura związku **37**, ligandy zostały zaznaczone kolorem w celu łatwiejszej identyfikacji; C – struktura związku **37** grupy trytylowe zostały oznaczone kolorem czerwonym (brak oddziaływań). W punkcie B i C atomy wodoru zostały pominięte dla zachowania przejrzystości.

Trójwartościowe kationy posiadają w przybliżeniu symetrię  $C_3$ , z osią trójkrotną biegnącą wzdłuż kierunku Ln---Ln). Jony metalu przyjmują liczbę koordynacyjną dziewięć ( $N_6O_3$ ) poprzez trzy mostkujące atomy tlenu grup fenolowych i sześć atomów azotu, po dwa z każdej, z trzech cząsteczek liganda. Elastyczność liganda  $\text{H}_3\text{L}^4$  pozwala na bardziej zwarte rozmieszczenie skoordynowanych atomów, co prowadzi do bliższych kontaktów Ln---Ln (Er---Er 3,49 Å; Dy---Dy 3,53 Å), niż ma to miejsce w przypadku związków **33** – **36**. Wielościan koordynacyjny ma kształt trójkątnego pryzmatu trygonalnego, a ładunek jest równoważony przez trzy aniony azotanowe(V). Charakter grup trytylowych w ligandzie  $\text{H}_3\text{L}^4$  jest odmienny niż miało to miejsce w przypadku  $\text{H}_2\text{L}^3$ . W tym związku grupy trytylowe uczestniczą jedynie w generowaniu trójwymiarowej sieci krystalicznej bez obecności „objęć trytylowych”.

Badania magnetyczne oraz opisane poniżej symulacje przeprowadzono we współpracy z grupą prof. Roberta Podgajnego z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. W pełni scharakteryzowane układy zostały poddane badaniom zmienno-temperaturowej podatności magnetycznej w stałym polu  $H_{DC}=1$  kOe, natomiast zależność namagnesowania od pola magnetycznego została zmierzona w temperaturze  $T=1,8$  K. Krzywe eksperymentalne dla najbardziej interesujących układów **33** i **34** wraz z teoretycznym dopasowaniem uzyskanym metodami *ab initio* zostały przedstawione na **Rysunku 38**. Układy w obszarze wysokich temperatur wykazują niewielkie zmiany wraz ze wzrostem  $T$ , wartości  $\chi_M T$  w okolicy 300 K są

niższe niż wartości obliczone dla wolnych jonów ( $14,12 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  na jeden jon Dy(III) dla  $J=15/2$  i  $g_J=4/3$ ;  $11,49 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  na jeden jon Er(III) dla  $J=15/2$ ,  $g_J=1,2$ ). Podczas schładzania wartość  $\chi_M T$  dla związków Dy(III) **33** i **34** wzrasta powoli do ok. 100 K, następnie w zakresie 100 – 30 K maleje, osiągając minimalną wartość w temperaturze 1,8 K. Krzywe  $\chi_M T(T)$  dla związku **37** Dy(III) oraz dla związku **38** Er(III) mają bardzo zbliżony kształt do krzywych **33** i **34**.

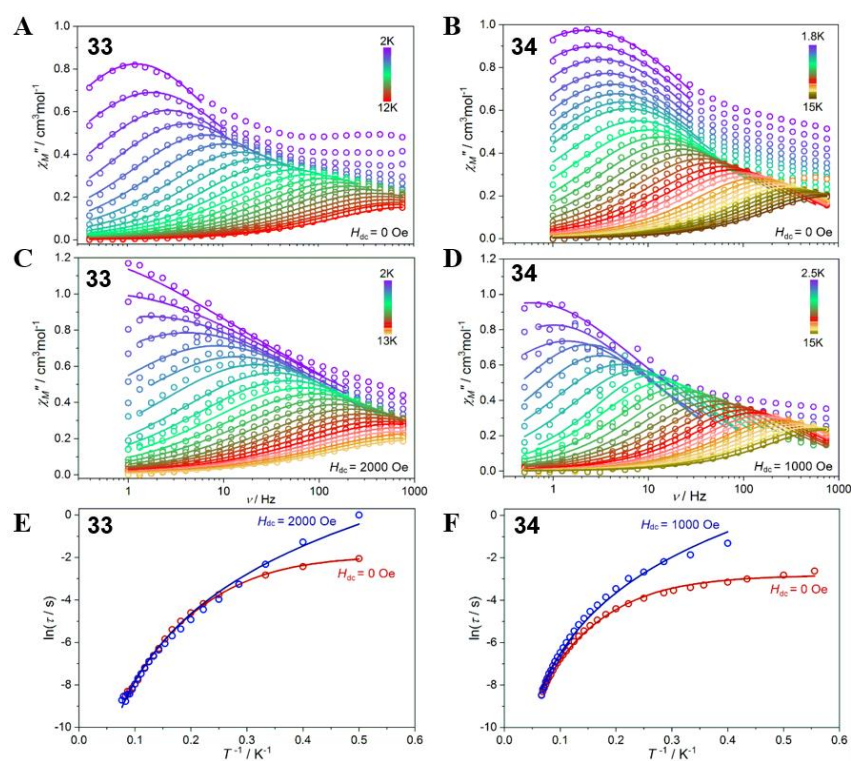


**Rysunek 38.** Zależność molowej podatności magnetycznej od przy  $H_{DC}=1 \text{ kOe}$  dla: A – **33**; B – **34**. Wykresy pomocnicze przedstawiają zależność namagnesowania od pola magnetycznego w temperaturze  $T=1,8 \text{ K}$ . Kolorowe punkty reprezentują dane eksperymentalne, natomiast linie ciągłe pokazują krzywe otrzymane z obliczeń *ab initio*, uwzględniające izolowane kompleksy Dy(III) (dopasowanie SINGLE\_ANISO) lub dimeryczne układy  $\{\text{Dy}_2\}$  oparte na wiązaniach wodorowych i „objęciach trytylowych” (dopasowanie POLY\_ANISO).

Na przebieg krzywych  $\chi_M T(T)$  w niskich temperaturach wpływają oddziaływania dipol-dipol obecne w pseudo-dimerycznych układach opartych na wiązaniach wodorowych i „objęciach trytylowych” (**Rysunek 34 i 35**), jak również wymiana magnetyczna w obrębie cząsteczek dimerycznych  $\{\text{Ln}_2\}$  opartych na ligandach mostkowych (**Rysunek 36**). Obecność oddziaływań dipolowych w **33** i **34** została potwierdzona obliczeniami *ab initio*, które przeprowadzono dla izolowanych centrów Dy(III) (SINGLE\_ANISO) oraz dimerycznych jednostek  $\{\text{Dy}_2\}$  utworzonych przez wiązania wodorowe (POLY\_ANISO). Dopasowanie POLY-ANISO pozwoliło na lepsze dopasowanie krzywej eksperymentalnej, co dodatkowo potwierdza oddziaływania wymienne.

W dalszej części badań przeprowadzono pomiary w polu magnetycznym przemiennym (AC), które wstępnie zostały przeprowadzone dla wszystkich związków **33** – **38** w celu zbadania ich właściwości SMM. Jedynie monordzeniowe związki Dy(III) **33** i **34** wykazywały

wyraźne i silne zależności podatności magnetycznej w fazie  $\chi_M'(T)$  i poza fazą  $\chi_M''(T)$  od częstotliwości zmian pola magnetycznego i temperatury, co pozwoliło na racjonalną analizę procesów relaksacyjnych i potwierdzenie zjawiska powolnej relaksacji magnetycznej (**Rysunek 39**). Monordzeniowe kompleksy Er(III) **35** i **36** wykazywały zachowanie SMM tylko w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, które niwelowało negatywne skutki takie jak QTM, a złożony charakter otrzymanych pasm nie pozwalał na wiarygodną analizę, prawdopodobnie jest to związane z niedopasowaniem kształtu gęstości elektronowej jonów Er(III) w postaci wydłużonej elipsoidy (*prolate*) do obecnego pola ligandów. Dwurdzeniowe związki homometaliczne **37** i **38** nie wykazywały sygnałów świadczących o obecności zjawiska powolnej relaksacji, co w przypadku związku **38** jest ważną informacją, ponieważ identyczny układ z ugrupowaniem *t-Bu* wykazywał takie właściwości.<sup>39</sup>



**Rysunek 39.** Zależność podatności magnetycznej od częstotliwości zmian pola magnetycznego ( $H_{AC}=2$  Oe) przy polach zewnętrznych: A – **33**  $H_{DC}=0$  Oe; B – **34**  $H_{DC}=0$  Oe; C - **33**  $H_{DC}=2000$  Oe; D –  $H_{DC}=\mathbf{34}$  1000 Oe we wskazanych zakresach temperatur. Zależność temperaturowa czasu relaksacji E – **33**; F – **34**. W A – D, kolorowe punkty reprezentują dane eksperymentalne, podczas gdy linie ciągłe najlepsze dopasowanie według uogólnionego modelu Debye'a. W E – F, kolorowe punkty to czasy relaksacji otrzymane w A – D podczas, gdy linie ciągłe reprezentują najlepsze dopasowanie według równania (1) z wykorzystaniem wkładu Ramana i QTM (dla  $H_{DC}=0$  Oe) lub tylko procesu Ramana (**33** dla  $H_{DC}=2000$  Oe; **34** dla  $H_{DC}=1000$  Oe).

Sygnały podatności magnetycznej  $\chi_M'(T)$  i  $\chi_M''(T)$  dla **33**  $[\text{Dy}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  i **34**  $[\text{Dy}(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)$  były obserwowane przy  $H_{AC}=2$  Oe z  $H_{DC}=0$  Oe w odpowiednim zakresie częstotliwości zmian pola magnetycznego i temperatury dla obu kompleksów (**Rysunek 39A i 39B**), co wskazuje na powolną relaksację namagnesowania przypisywaną właściwościom SMM. Na wykresach maksima sygnałów poza fazą  $\chi_M''(\nu)$  przesuwają się w kierunku niskich częstotliwości zmian pola wraz z obniżaniem się temperatury. Następnie w zakresie niskich temperatur maksima  $\chi_M''$  tylko nieznacznie przesuwają się w rejon najniższych częstotliwości zmian pola dla związku **33**, a te dla **34** praktycznie nie wykazują zmiany swoich pozycji, co sugeruje szybką relaksację magnetyczną wynikającą z tunelowania kwantowego (QTM) dla obu kompleksów (**Rysunek 39A i 39B**). Ponieważ zjawisko QTM może być osłabione przez przyłożenie zewnętrznego pola DC, wykonano serię pomiarów zależności podatności magnetycznej od częstotliwości zmian pola magnetycznego. Doprowadziło to do wyznaczenia optymalnej wartości  $H_{DC}$ , w celu otrzymania jak najdłuższego czasu relaksacji. Wartości te wynosiły 2000 Oe dla **33** i 1000 Oe dla **34** i zostały zastosowane do dalszych badań (**Rysunek 39C i 39D**). W tych warunkach, maksima na wykresach  $\chi_M''(\nu)$  płynnie przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości zmian pola przy wzroście temperatury. Porównując dane otrzymane przy braku obecności pola DC potwierdza osłabienie efektu QTM. Warto podkreślić, że znaczne poszerzenie pasm  $\chi_M''(\nu)$  dla **33** i **34** w obszarze wysokich częstotliwości zmian pola i niskich temperatur można przypisać wpływowi oddziaływań dipol-dipol i „objęć trytylowych”, które zostały już wcześniej podkreślone w badaniach namagnesowania w stałym polu magnetycznym (**Rysunek 38**).

Otrzymane wyniki dla pomiarów w obecności zewnętrznego pola DC i bez dopasowano do modelu Debye'a w celu wyodrębnienia czasów relaksacji (**Rysunek 39E i 39F**). Można zauważyć, że wykresy silnie odbiegają od liniowości wskazując na proces relaksacji Orbacha, któremu towarzyszą mechanizmy relaksacji Ramana i QTM. Wykresy zostały przeanalizowane przy użyciu następującego równania:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/T) + C_{\text{Raman}}T_n + \tau_{\text{QTM}} \quad (1)$$

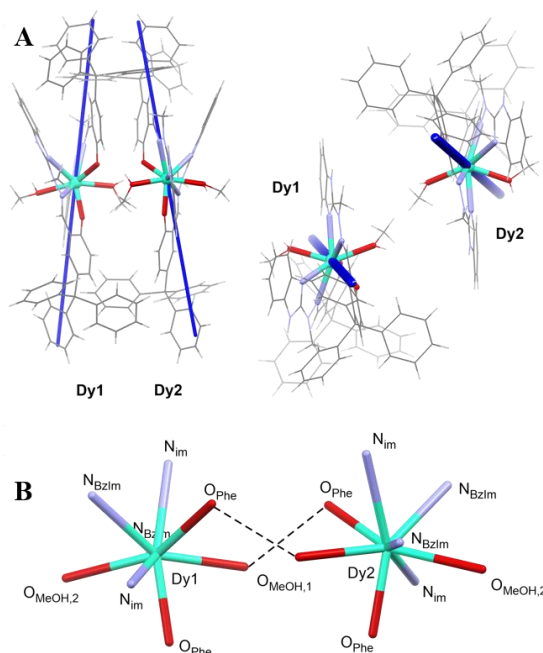
gdzie pierwszy człon modeluje proces relaksacji Orbacha, drugi dotyczy procesu relaksacji Ramana, a trzeci pochodzi z procesu QTM, który jest niezależny od temperatury. Najlepsze dopasowanie wyników dla związków **33** i **34** otrzymano bez obecności zewnętrznego pola DC,

uwzględniając procesy relaksacji Ramana (dominujący w zakresie wysokich temperatur) i QTM (dominujący w zakresie niskich temperatur). Dla pomiarów wykonanych w obecności zewnętrznego pola DC najlepsze dopasowanie otrzymano stosując tylko parametr relaksacji Ramana, co potwierdza zniesienie efektu QTM w obecności zewnętrznego pola DC. Zaobserwowaną różnicą w procesach relaksacyjnych obu związków była podatność procesu relaksacji Ramana na zmiany natężenia pola DC. W związku **33** proces ten był niezależny od zastosowanego pola (brak zmiany parametru  $n$  – **Tabela 2**), a w związku **34** zmieniał się, wraz ze zmianą pola DC (wzrost parametru  $n$  – **Tabela 2**).

**Tabela 2.** Zestawienie najlepiej dopasowanych parametrów relaksacji magnetycznej dla **33** i **34**, uzyskanych z równania (1) i odpowiednich składowych (proces Ramana i/lub QTM).

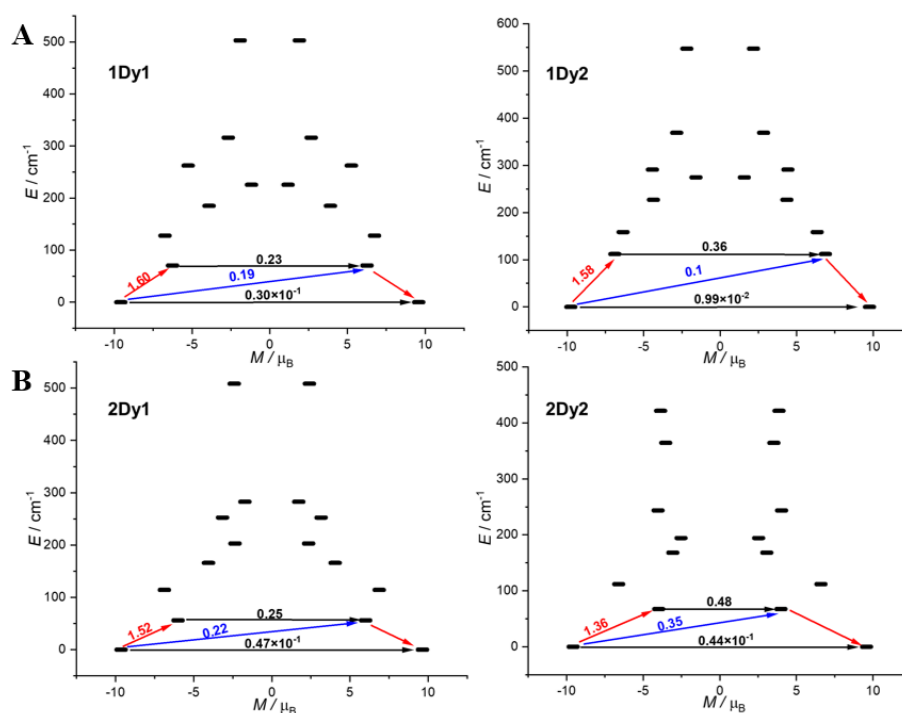
Parametry	Związek 33		Związek 34	
$H_{DC} / \text{Oe}$	0	2000	0	1000
$C_{\text{Raman}} / \text{s}^{-1}\text{K}^{-n}$	0,061(9)	0,063(7)	0,17(2)	0,048(5)
$n$	4,62(7)	4,61(6)	3,74(6)	4,16(5)
$\tau_{\text{QTM}} / \text{s}$	0,15(2)	-	0,063(3)	-

Aby dokładniej zrozumieć właściwości magnetyczne **33** i **34**, przeprowadzono obliczenia *ab initio* w programie MOLCAS 8.2 w przestrzeni aktywnej (CASSCF) na poszczególnych centrach Dy(III), których geometria koordynacyjna została wyznaczona metodami rentgenograficznymi. Obliczenia przeprowadzono we współpracy grupą prof. Szymona Chorążego z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. W pierwszym podejściu rozważano izolowane centra Dy(III) i zastosowano program SINGLE\_ANISO (**Rysunek 40**).



**Rysunek 40.** A – Osie anizotropii magnetycznej stanów podstawowych Dy(III) obliczone metodą *ab initio* dla **33** (identycznie dla **34**); rzut po lewej odpowiada dokładnym kontaktom międzycząsteczkowym w strukturze krystalicznej, podczas gdy poszczególne rzuty obrócone o  $90^\circ$  zostały oddzielone dla większej przejrzystości. Grube niebieskie linie wskazują osie anizotropii magnetycznej związków Dy(III). B – Sfery koordynacyjne układu dimerycznego Dy(1) i Dy(2) powstającego poprzez wiązanie wodorowe  $O_{\text{Phe}} \cdots O_{\text{MeOH},1}$ . Szczegółowe parametry znajdują się w **Tabeli 3** i dyskusji w tekście. Skróty:  $O_{\text{Phe}}$  - atomy O fenolu;  $O_{\text{MeOH},1}$  - atom O metanolu zaangażowany we wiązanie wodorowe  $O_{\text{Phe}} \cdots O_{\text{MeOH},1}$ ;  $O_{\text{MeOH},2}$  - atom O metanolu skoordynowany po przeciwnej stronie do wiązania wodorowego;  $N_{\text{BzIm}}$  - atomy N benzimidazolu;  $N_{\text{im}}$  - atomy N iminy.

Zastosowano dwa modele z różnymi zestawami (mała baza, model S; duża baza, model L). Na tej podstawie wyznaczono osie anizotropii magnetycznej, które odbiegały od osi charakterystycznych dla geometrii  $D_{4d}$ . Zjawisko to sprawia, że anizotropia magnetyczna nie może zostać zaburzona przez geometrię układu. Wartości  $g_z$  stanów podstawowych są bliskie granicy Isinga, która wynosi 20 dla wszystkich czterech centrów Dy(III), co wskazuje na silną anizotropię magnetyczną Dy(III) i wzmacnia właściwości SMM. Niemniej jednak, składowe poprzecznej anizotropii magnetycznej ( $g_x$  i  $g_y$ ) w stanach podstawowych prowadzą do zauważalnego tunelowania kwantowego. Składowe  $g_x$  i  $g_y$  dla **34** są relatywnie wyższe niż dla **33**, co potwierdzają dane eksperymentalne AC, wskazując na silniejszy efekt QTM dla związku **34** (**Tabela 2**). Ponadto, obliczono bariery blokowania namagnesowania centrów Dy(III) dla **33** i **34** (**Rysunek 41**).



**Rysunek 41.** Bariery blokowania namagnesowania dla poszczególnych centrów Dy(III) uzyskane przy użyciu małej bazy (model S) w kompleksach: A – **33** i B – **34**. Grube czarne kreski przedstawiają dublety Kramera dla poszczególnych centrów Dy(III) w funkcji ich momentu magnetycznego wzdłuż osi magnetycznej. Czarne linie odpowiadają diagonalnym elementom macierzy poprzecznego momentu magnetycznego; niebieskie linie reprezentują procesy relaksacji Orbacha. Czerwone strzałki odpowiadają najbardziej prawdopodobnej ścieżce relaksacji magnetycznej. Liczby przy każdej strzałce oznaczają średnie wartości bezwzględne odpowiedniego elementu macierzowego przejściowego momentu magnetycznego.

Poprzeczny moment magnetyczny w stanie podstawowym jest relatywnie wysoki (między  $10^{-1}$  i  $10^{-2}$   $\mu\text{B}$ ), ale znacznie mniejszy niż moment magnetyczny pierwszych stanów wzbudzonych, dlatego tunelowanie kwantowe przez barierę może mieć miejsce w pierwszym stanie wzbudzonym dla wystarczająco wysokiej temperatury.

Jeśli chodzi o proces relaksacji typu Orbacha, spodziewano się, że powolna relaksacja magnetyczna będzie zachodzić poprzez pierwsze stany wzbudzone dla **33** i **34**. Podział energii dla najniższej położonych poziomów Kramersa jest większy w **33** niż w **34**, co prowadzi do wyższej bariery energetycznej procesu Orbacha w **33**. Dlatego spodziewano się, że relaksacja magnetyczna będzie zachodzić wolniej dla **33**, jednak w danych eksperymentalnych nie zaobserwowano relaksacji typu Orbacha zarówno dla **33**, jak i **34**. Wskazuje to na dominację procesu Ramana, który nie jest bezpośrednio związany z obliczoną anizotropią magnetyczną,

ponieważ proces ten jest bardziej wrażliwy na tryby fononowe sieci krystalicznej. Związane z tym obliczenia nie były przedmiotem tej pracy.<sup>63</sup>

Zarówno **33**, jak i **34** zawierają dwa krystalograficznie oddzielne kompleksy Dy(III) ściśle połączone wiązaniami wodorowymi, co sprawia, że oddziaływania dipolowe odgrywają znaczącą rolę w procesach relaksacyjnych. Wnioski te wynikają również z porównania pomiarów magnetycznych DC, a zwłaszcza krzywych  $\chi_M T(T)$ , z odpowiednimi zależnościami obliczonymi za pomocą metody *ab initio* SINGLE\_ANISO (**Rysunek 38**). W obu przypadkach widoczne są różnice pomiędzy symulacją SINGLE\_ANISO, a krzywą eksperymentalną. Dlatego zastosowaliśmy program POLY\_ANISO, który służy do opisu oddziaływań dipolowych i/lub wymiennych wewnątrz wielordzeniowych cząsteczek magnetycznych.<sup>64</sup> W tym podejściu rozważano jednostkę dimeryczną Dy1-Dy2, korzystając z informacji otrzymanych dla układów monomerycznych SINGLE\_ANISO. Pod uwagę brano tylko oddziaływania dipolowe, ponieważ założono, że dominują nad oddziaływaniami wymiennymi pomiędzy dwoma centrami Dy(III) połączonymi słabymi wiązaniami wodorowymi (**Rysunek 34 i 36**). Podejście znacznie lepiej odwzorowuje dane doświadczalne, co ilustrują krzywe  $\chi_M T(T)$  (**Rysunek 38**). Uwzględnienie oddziaływań dipolowych w przypadku procesu Orbacha spowodowało otrzymanie jeszcze wyższej bariery blokowania namagnesowania niż w podejściu SINGLE\_ANISO, co potwierdza dominację procesu relaksacji Ramana w obu związkach.

### Korelacje magneto-strukturalne (aspekty strukturalne)

Aby dokładnie omówić korelacje magneto-strukturalne na samym początku należy porównać struktury krystaliczne związków **33** i **34**. Główną różnicą między strukturami **33** i **34** jest występujący w nich przeciwjon: OTf<sup>-</sup> dla **33** i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dla **34**. Można oczekiwać, że różnice w strukturze krystalicznej wygenerują inne pole krystaliczne ze względu na różne odległości wiązań i kąty wiązań. Rzeczywiście, pomimo ogólnego podobieństwa niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych Dy(1)⋯Dy(2), obejmujących wiązanie wodorowe indukowane grupą trytylową Dy(1)(-O<sub>Ph</sub>⋯H-O<sub>MeOH,1-</sub>)Dy(2), obserwuje się znaczące różnice w sferach koordynacyjnych (**Rysunek 40B, Tabela 3**).

**Tabela 3.** Najważniejsze parametry strukturalne pierwszej sfery koordynacyjnej **33** i **34**.

Dy <sup>III</sup>	1Dy1	1Dy2	2Dy1	2Dy2
CShM/SAPR-8	1,381	1,224	1,284	1,340
Dy-O <sub>Phe</sub> / Å <sup>[a]</sup>	2,152	2,154	2,190	2,172
	2,254	2,268	2,267	2,251
<sub>Phe</sub> O-Dy-O <sub>Phe</sub> / deg <sup>[a]</sup>	110,63	113,39	109,41	114,79
Dy-O <sub>MeOH,1</sub> / Å <sup>[b]</sup>	2,395	2,405	2,358	2,405
<sub>Phe</sub> O...H-O <sub>MeOH,1</sub> / Å <sup>[b]</sup>	2,630	2,656	2,646	2,641
Dy-O <sub>MeOH,2</sub> / Å <sup>[c]</sup>	2,442	2,454	2,415	2,457
Dy-N <sub>BzIm</sub> / Å <sup>[d]</sup>	2,421	2,437	2,429	2,430
	2,470	2,457	2,450	2,484
Dy-N <sub>im</sub> / Å <sup>[e]</sup>	2,562	2,565	2,530	2,584
	2,553	2,561	2,542	2,519

Skróty: [a] O<sub>Phe</sub> - atomy O fenolu; [b] O<sub>MeOH,1</sub> - atom O metanolu zaangażowany we wiązanie wodorowe O<sub>Phe</sub>...O<sub>MeOH,1</sub>; [c] O<sub>MeOH,2</sub> - atom O metanolu skoordynowany po przeciwnej stronie do wiązania wodorowego; [d] N<sub>BzIm</sub> - atomy N benzimidazolu; [e] N<sub>im</sub> - atomy N iminy.

Zgodnie z wynikami wyznaczania osi anizotropii magnetycznej, atomy wewnętrznej sfery można podzielić na dwie grupy: (i) osiowe składające się z dwóch atomów tlenu O<sub>Phe</sub> pochodzących od ujemnie naładowanych grup fenolowych, jednego atomu azotu N<sub>im</sub> fragmentu iminowego i jednego azotu N<sub>BzIm</sub> fragmentu benzimidazolowego, wszystkie zlokalizowane stosunkowo blisko osi anizotropii. (ii) płaszczynowe zawierają dwa atomy tlenu O<sub>MeOH</sub> od dwóch skoordynowanych cząsteczek MeOH i kolejną parę atomów azotu N<sub>im</sub> i N<sub>BzIm</sub>. Taki układ spełnia zasadę osiowego rozkład ujemnego potencjału elektrostatycznego ligandów wzdłuż kierunku gęstości elektronowej Dy(III) 4f, co jest warunkiem koniecznym w kształtowaniu zachowania SMM w przypadku jonów Dy(III) o gęstości elektronowej w kształcie spłaszczonej elipsoidy (*oblate*). Kolejnymi ważnym aspektem są jak najkrótsze odległości Dy-O i odpowiadające im kąty O-Dy-O obejmujące ujemnie naładowane grupy fenolowe. W tym przypadku Dy-O wynoszą 2,15 Å w **33** i 2,18 Å w **34**, co jest porównywalną wartością w odniesieniu do większości wysokowydajnych SMM zawierających jony Dy(III).<sup>65</sup> Krótsza długość wiązania w **33** może być decydująca dla większego rozszczepienia poziomów energetycznych, jakie zaobserwowano w obliczeniach *ab initio*. Jednak odpowiednie kąty wiązania O-Dy-O znacznie odbiegają od liniowości (110,63° i 113,39° dla **33** oraz 109,41° i 114,79° dla **34**), co przy tak krótkich wiązaniach Dy-O może skutkować ograniczoną skutecznością w tworzeniu silnych osiowych pól krystalicznych. Odzwierciedlają to stosunkowo niskie przerwy energetyczne między dubletami KD w stanie podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym dubletów KD w **33** i **34**. Ponadto, przerwy energetyczne w **33**

są wyższe niż w **34**, co wskazuje, że krótsze odległości Dy-O wpływają na tworzenie silniejszego osiowego pola krystalicznego w podobnej sferze koordynacyjnej.

W kilku ostatnich pracach wykazano, że zachowanie typowe dla układów SMM zawierających jony dysprozu jest związane nie tylko z wewnętrzną sferą Dy(III), ale również silny wpływ ma sfera zewnętrzna.<sup>58, 59, 66</sup> W **33** i **34**, aniony i cząsteczki rozpuszczalnika wchodzi w interakcje z ligandem poprzez oddziaływania niekowalencyjne (np. oddziaływania anion...H-N<sub>BzIm</sub>), co może być odpowiedzialne za siłę tunelowania kwantowego (QTM) w niskiej temperaturze. Wyciągający elektrony anion trifluorometanosulfonowy w **33** może prowadzić do redukcji ładunku na atomach azotu, co skutkuje słabszym poprzecznym polem ligandów w **33** i zmniejsza wkład QTM w procesy relaksacji. W rezultacie udział QTM w **34** jest bardziej wyraźny i potwierdzają to także dane eksperymentalne.

Brak analitycznych sygnałów w badaniach AC dla monordzeniowych kompleksów Er(III) **35** i **36** można przypisać do kształtu gęstości elektronowej tego jonu w postaci wydłużonej elipsoidy (*prolate*), który jest słabo dostrojony z rozłożonym osiowo ładunkiem ujemnym pochodzącym od skoordynowanych ligandów. W dwurdzeniowych homometalicznych kompleksach **37** i **38** właściwości SMM najprawdopodobniej zostały zablokowane przez wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania wymienne, niekorzystne sfery koordynacyjne lub nieodpowiedni układ osi anizotropii. Co ciekawe, opublikowany przez nas<sup>39</sup> strukturalnie podobny ligand z grupą -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zamiast CPh<sub>3</sub> tworzył izostrukturalną grupę dwurdzeniowych homometalicznych helikatów (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), ale tylko analog Er(III) wykazał słabe zachowanie SMM indukowane polem magnetycznym. Pokazuje to, jak pozornie nieistotne grupy organiczne mogą wpływać na obserwowane wyniki magnetyczne.

### Korelacje magneto-strukturalne (wpływ grupy trytylowej)

Aby lepiej ocenić i zrozumieć wpływ grupy tryfenylometanowej na obserwowane właściwości magnetyczne układów trytyl-Ln, można podzielić jej rolę na dwa aspekty pośredni i bezpośredni, co jest związane z inżynierią kryształu (A) i aspektami relaksacji magnetycznej (B).

(A) Cechy strukturalne wysokowydajnych nanomagnesów opartych na związkach alkoksy/aryloksy są związane głównie z atomami donorowymi ligandów i wywieraniem silnych osiowych pól krystalicznych<sup>67</sup>, dlatego też wpływ grupy -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> jest pośredni,

ponieważ kieruje upakowanie cząsteczek w ciele krystalicznym (**Rysunek 29**). Dance i współpracownicy zademonstrowali możliwości wykorzystania "objęć trytylowych"<sup>61</sup>, ale ich zastosowanie nie zostało jeszcze zbadane w kontekście architektur supramolekularnych z jonami Ln(III).<sup>68</sup>

Porównanie struktur **33** – **38** pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków: (i) liczba kieszeni koordynacyjnych w ligandzie przekłada się na obecność lub brak specyficznych oddziaływań trytyl-trytyl - samoasocjacja jonów Ln(III) z dwukieszeniowym ligandem  $H_3L^4$  prowadzi do dwurdzeniowych homometalicznych architektur helikalnych, w których oddziaływania trytyl-trytyl nie występują, podczas gdy z jednokieszeniowym ligandem  $H_2L^3$  prowadzi do pseudo-dimerycznych układów w których występują czterokrotne „objęcia trytylowe”; (ii) oddziaływania trytyl-trytyl są współodpowiedzialne za przekształcenie monometalicznych kompleksów **33** – **36** w pseudo-dimeryczny układ  $[Ln(HL^3)_2(MeOH)_2][Ln(HL^3)_2(MeOH)_{2-x}(H_2O)_x](Y)_2$  (**Rysunek 36**), które w przypadku Dy(III) (**33**,  $Y=OTf$ ,  $x=0$ ; **34**,  $Y=NO_3$ ,  $x=0$ ) wykazują właściwości SMM w polu zerowym. W sposób pośredni, ugrupowanie trytylowe jest także odpowiedzialne za zwiększenie odległości pomiędzy centrami metalicznymi Ln---Ln (ok. 5,8 Å dla **33** – **36** oraz ok. 3,5 Å w **37** – **38**) i osłabienie oddziaływań dipolarnych Ln-Ln, co odpowiada za różnice w zachowaniu magnetycznym między grupami **33** – **36** oraz **37** – **38**.

Ponadto, podobne pod względem struktury jednokieszeniowe ligandy NNO bez obecności grupy  $-C(C_6H_5)_3$  wykazują koordynację jonów Ln(III) tworząc dwurdzeniowe homometaliczne związki helikalne Ln-O-Ln.<sup>69, 70</sup> Wskazuje to, że ligandy tego typu mają tendencję do tworzenia wielordzeniowych związków kompleksowych z jonami Ln(III), a zastosowanie ugrupowań trytylowych może stanowić narzędzie do zapobiegania tworzenia się mostków Ln-O-Ln.

(B) Trytyl jest cząsteczką organiczną, która wprowadza do układu drgania C-C, C=C i C-H, które bezpośrednio wpływają na proces relaksacji. Dzieje się tak za sprawą oddziaływań spin-fonon występujących w obecności drgań lekkich atomów wodoru.<sup>43, 58, 71</sup> Jest to prawdopodobny powód, dla którego cząsteczka trytylu nie była wcześniej szczegółowo badana w chemii SMM, ponieważ relaksacja Ramana zmniejszyłaby efektywną barierę namagnesowania  $U_{eff}$ .<sup>72</sup> Niemniej jednak, przeprowadzone badania są doskonałym krokiem do rozwoju możliwości kontrolowanego tworzenia układów nanomagnetycznych poprzez

„objęcia trytylowe”. Rozwiązanie problemu występujących drgań nasuwają prace, które wykazały, że wykorzystanie fluorowanych ligandów skutecznie redukuje anharmoniczne procesy relaksacji Ramana<sup>73</sup> i minimalizuje tunelowanie kwantowe QTM.<sup>74</sup> Ponadto, Dance i współpracownicy wykazali, że nie ma większych różnic między motywami supramolekularnymi i energiami układów opartych o perfluorowane i węglowodorowe podjednostki<sup>75</sup>, dlatego motywy koordynacyjne otrzymanych układów powinny zostać odwzorowane przy wykorzystaniu cząsteczki  $-C(C_6F_5)_3$  i wykazywać „objęcia perfluorofenyłowe”.<sup>76</sup>

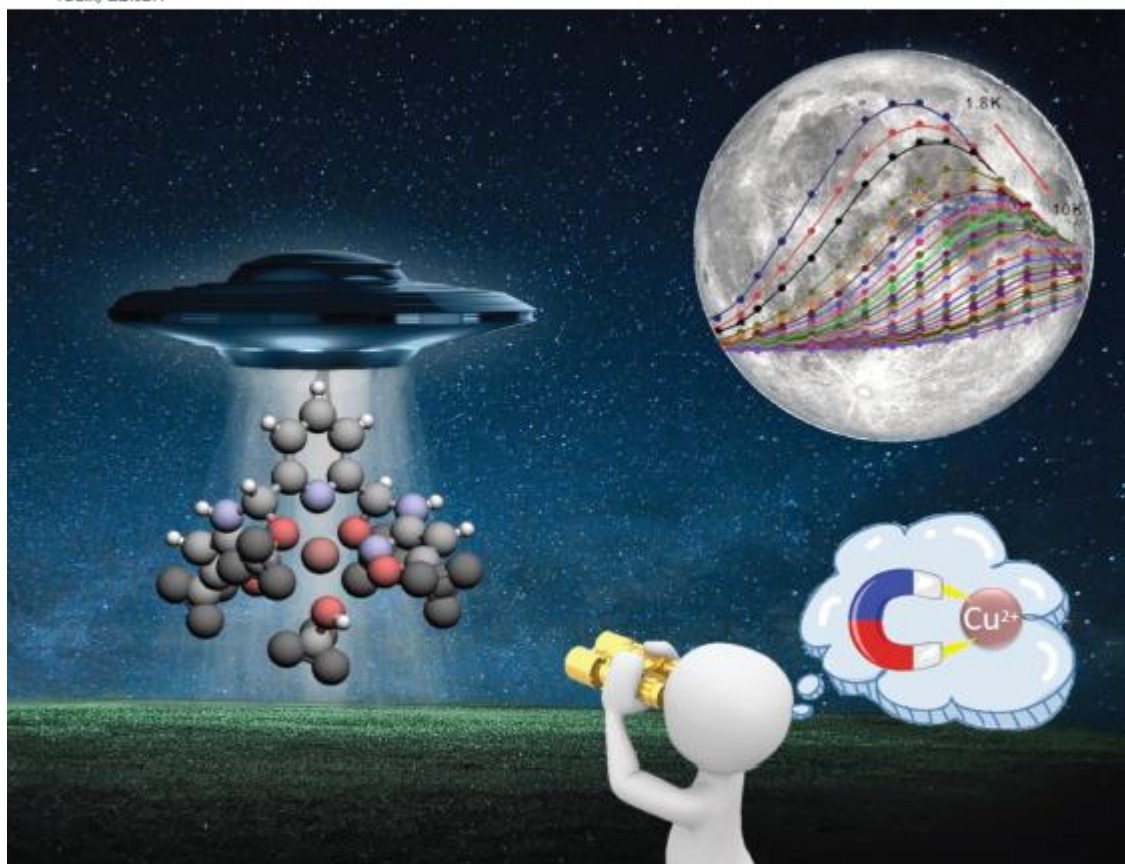
Niniejsze badania wykazały w jakim stopniu grupa trytylowa wpływa na tworzenie się nanomagnetyków molekularnych zawierających jony lantanowców i ligandy hydrazonowe, które różnią się liczbą kieszeni koordynacyjnych. W syntezie zastosowano dwa strukturalnie podobne ligandy oraz jony lantanowców o różnym kształcie gęstości elektronowej: spłaszczonej elipsoidy (*oblate*) Dy(III) dla związków **33**, **34** i **37** oraz wydłużonej elipsoidy (*prolate*) Er(III) dla związków **35**, **36** i **38**. Otrzymane związki wykazywały wysoki poziom izostrukturalności w odniesieniu do poszczególnych ligandów i zastosowanych przeciwjonów: trifluorometanosulfonian oraz azotan(V). Nie zaobserwowano wpływu ugrupowań trytylowych na strukturę dwurdzeniowych homometalicznych architektur helikalnych z dwukieszeniowym ligandem  $H_3L^4$ , jednak w przypadku jednokieszeniowego liganda  $H_2L^3$  w połączeniu z występującym wiązaniem wodorowym dochodzi do przekształcenia monordzeniowych związków kompleksowych (**33** – **36**) w pseudo-dimeryczne układy. Związki Dy(III) **33** i **34** stanowią pierwszy przykład SMM opartych na układzie trytyl-Ln, które są zależne od zastosowanego przeciwjonu. Teoretyczne badania *ab initio* wykazały, że różnice w relaksacji magnetycznej wynikają z odmiennego stopnia dopasowania pomiędzy rozkładem gęstości elektronowej  $4f$  i osiowym charakterem ujemnego potencjału elektrostatycznego dostarczanego przez ligandy, a nie jak zakładano ze względu na symetrię. W aspekcie projektowania nowych układów zaobserwowaliśmy możliwość wykorzystania „objęć trytylowych” do modulowania właściwości SMM, a otrzymanie perfluorowanego odpowiednika pozwoliłoby na ograniczenie relaksacji fononowej powodowanej przez drgania C-H i otrzymanie wydajnego nanomagnetyka.

3.3. Praca nr 3: “Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes” – Dalton. Trans. 2022, 51, 12041-12055.

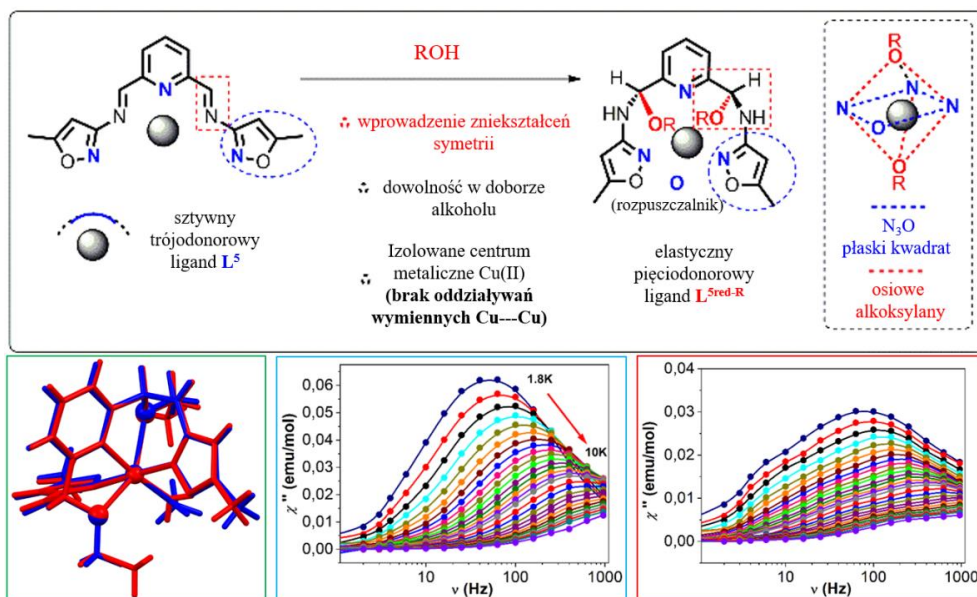
# Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry  
rsc.li/dalton

Volume 51  
Number 32  
28 August 2022  
Pages 11939-12390

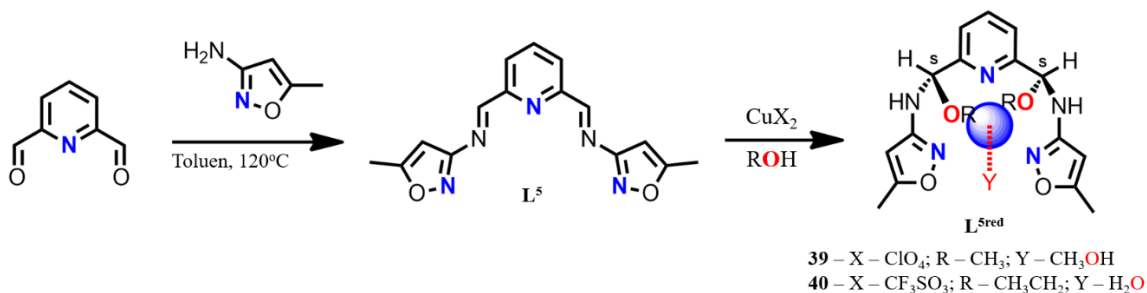


ISSN 1477-9226



**Rysunek 42.** Graficzne przedstawienie najważniejszych aspektów trzeciej pracy.

Ostatnia praca z cyklu przedstawia nowe podejście, które pozwoli na bardziej dokładne zbadanie nanomagnetyków molekularnych bazujących na jonach metali bloku *d*-, które we wcześniejszych badaniach nie wykazywały zjawiska powolnej relaksacji. Obecne badania mają na celu otrzymanie nanomagnesów molekularnych celem wykorzystania ich w urządzeniach do przechowywania danych i komputerów kwantowych. Monometaliczne związki kompleksowe o niskich wartościach spinu  $S=1/2$  są doskonałym materiałem do tychże zastosowań, ale dotychczasowa wiedza na ten temat nie jest wystarczająca. Interesującymi układami okazały się związki kompleksowe jonów Cu(II), w których w ostatnim czasie zaobserwowano powolną relaksację magnetyczną.<sup>77, 78</sup> W pracy skupiono się na syntezie liganda, który pozwoli na celowe wprowadzanie modyfikacji strukturalnych i obserwacje ich wpływu na właściwości magnetyczne.

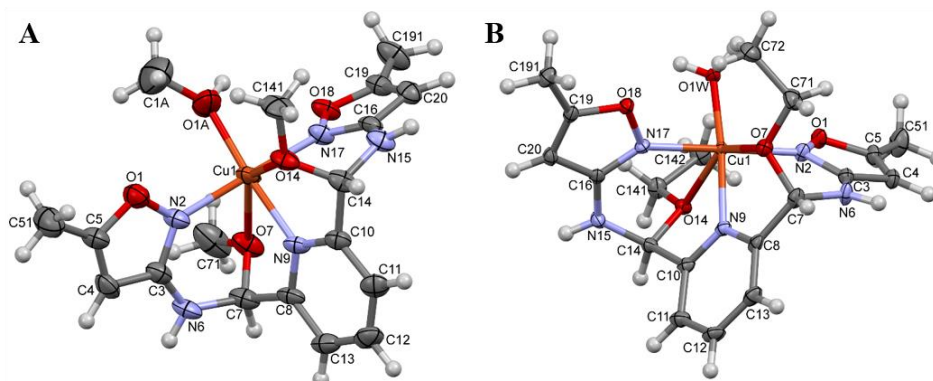


**Rysunek 43.** Schemat syntezy liganda  $L^5$  i jego związków kompleksowych z Cu(II).

Ligand  $L^5$  otrzymano przez kondensację 2,6-pirydynokarboksyaldehydu z 3-amino-5-metyloizoksazolem (**Rysunek 43**). 2,6-pirydynokarboksyaldehyd (1,000 g, 7,4 mM) i 3-amino-5-metyloizoksazol (1,488 g, 15,2 mM) umieszczono w kolbie okrągłodennej wyposażonej w nasadkę Deana-Starka. Układ przepłukano argonem i dodano bezwodny toluen (60 ml). Powstałą zawiesinę mieszano w temperaturze 140°C przez 6 godzin. Roztwór w kolbie zatężono (przez nasadkę Deana-Starka) i pozostawiono do powolnego ochłodzenia do temperatury pokojowej w celu krystalizacji produktu. Otrzymane kryształy odsączono i przemyto zimnym toluenem. Następnie poddano suszeniu na powietrzu otrzymując białe kryształy liganda  $L^5$  z wydajnością 44% (0,930 g, 3,1 mM). Związek został scharakteryzowany metodami spektroskopowymi ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR), spektrometrycznymi (ESI-MS) oraz analizą elementarną, które potwierdziły strukturę liganda  $L^5$  (**Rysunek 43**).

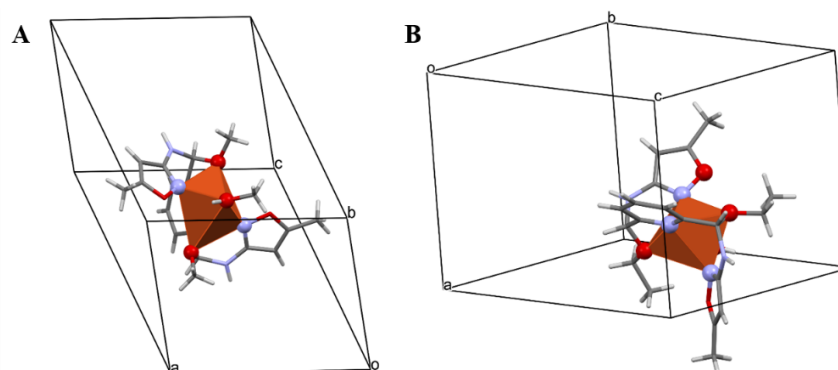
W następnym etapie  $L^5$  poddano reakcji kompleksowania z solami  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**39**) i  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (**40**) w roztworze alkoholi MeOH (**39**) i EtOH (**40**). Nieoczekiwanie, podczas reakcji doszło do przekształceń strukturalnych, które doprowadziły do asymetrycznej addycji MeOH (**39**) lub EtOH (**40**) do wiązania iminowego w wyniku czego powstał chiralny N,O-aminal  $L^{5\text{red-1/2}}$  (**Rysunek 43**), co potwierdzono badaniami rentgenostrukturalnymi.

Redukcja  $L^5$  spowodowana jest obecnością jonów Cu(II), a zastosowany rozpuszczalnik i przeciwjon nie miały wpływu na otrzymany diastereoizomer. W tym przypadku oba związki otrzymano jako izomer (S,S). Spośród innych możliwych chiralnych izomerów, powstanie układów R,S oraz S,R jest mniej prawdopodobne ze względu na obecność efektu templatowego, który maksymalizuje konieczność koordynacji ze względów termodynamicznych. Motyw N,O-aminalu występuje w wielu produktach naturalnych, farmaceutycznych i cennych prekursorach syntetycznych<sup>79, 80</sup>, dlatego opracowanie skutecznych metod ich syntezy przyciąga uwagę wielu badaczy.<sup>81, 82</sup> Nasze badania są pierwszymi dotyczącym tworzenia N,O-aminali z aldimin, bez konieczności stosowania zewnętrznego katalizatora chiralnego. W momencie publikacji pracy opisano tylko trzy przykłady<sup>81, 83, 84</sup> dotyczące wykorzystania katalizatorów metalicznych w tworzeniu N,O-aminali z pochodnych ketiminowych. Podejście to można wykorzystać do otrzymywania chiralnych cząsteczek z N,O-aminalami umieszczonymi w pozycjach 2, 6 pierścienia pirydynowego, które potencjalnie mogą zostać wykorzystane w syntezie złożonych układów, szczególnie o znaczeniu biologicznym lub magnetycznym.



**Rysunek 44.** Struktury krystaliczne związków kompleksowych Cu(II): A – (39); B – (40). Elipsoidy są przedstawione na poziomie prawdopodobieństwa 50%, atomy wodoru są pokazane jako kule o sztucznie nałożonych jednostkach.

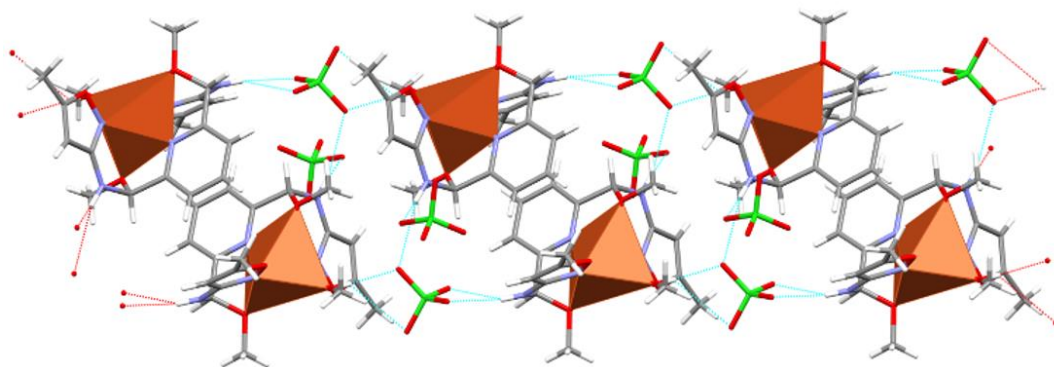
**Rysunek 44** przedstawia struktury krystaliczne **39** (A) i **40** (B). Dla związku **39** pomiary dyfrakcyjne przeprowadzono w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu celem wykluczenia obecności przemian fazowych. Ligandy  $L^{5red1}$  ( $ClO_4^-$ ; MeOH) i  $L^{5red2}$  ( $OTf^-$ , EtOH) owijają się wokół jonów Cu(II) i różnią się obecnymi grupami metoksy ( $L^{5red1}$ ) lub etoksy ( $L^{5red2}$ ) przyłączonymi do centrum stereogenicznego, w wyniku nieoczekiwanej addycji alkoholu do wiązania iminowego (**Rysunek 43**). W obu strukturach krystalicznych związki występują jako dikationy z dwoma anionami równoważącymi ładunek: chloranowymi(VII) (**39**) lub trifluorometanosulfonowymi (**40**). Liczba koordynacyjna dla obu związków wynosi sześć i przyjmuje kształt zniekształconego oktaedru (**Rysunek 45**).



**Rysunek 45.** Ułożenie wielościanu koordynacyjnego wzdłuż dłuższej osi dla: A – **39**; B – **40**.

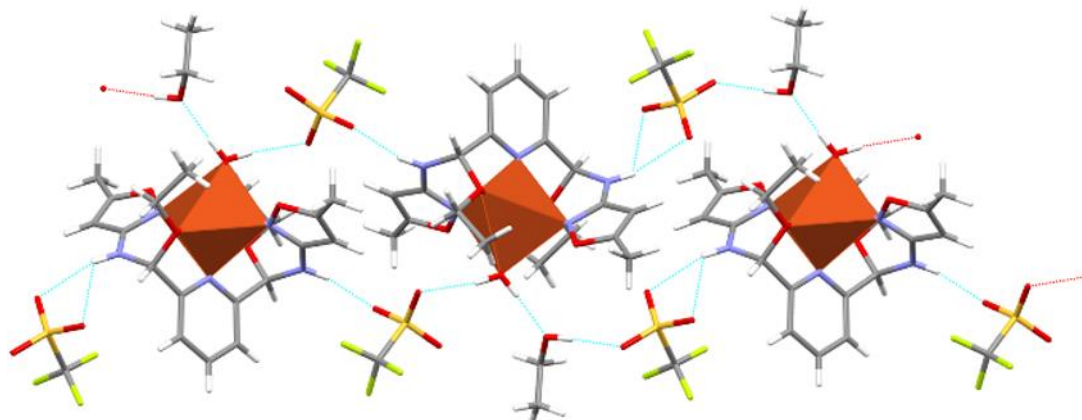
Ze względu na strukturę liganda oktaedry są wydłużone wzdłuż jednego kierunku (O7---O14), a wydłużenie to wynosi aż 25% w **39** i 24,7% w **40** (**Rysunek 44 i 45**). Taka geometria jest związana z konformacją cząsteczek ligandów, w których pierścienie są ułożone w stosunku

do siebie prostopadle. Skutkuje to również powstaniem płaszczyzny składającej się z trzech atomów azotu liganda  $L^{5red-1/2}$  i atomu tlenu pochodzącego od cząsteczki rozpuszczalnika. Oba związki krystalizują w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1, a komórka elementarna zawiera dwie cząsteczki związku kompleksowego Cu(II). W strukturze krystalicznej cząsteczki **39** oddziałują ze sobą poprzez niekwalencyjne oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy pierścieniami pirydyna-pirydyna (najmniejsza odległość Cu---Cu ok. 8Å). Tworzą one nieskończone łańcuchy składające się z naprzemiennie ułożonych kationów i anionów połączonych wiązaniami wodorowymi (**Rysunek 46**).



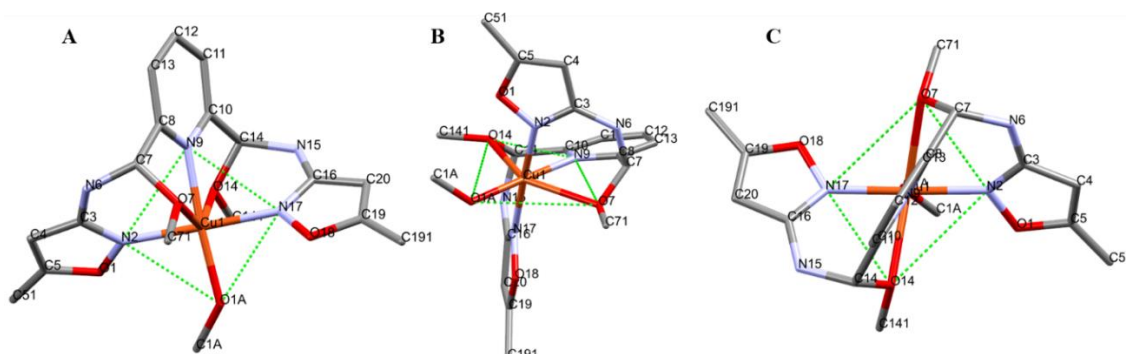
**Rysunek 46.** Upakowanie sieci krystalicznej wraz z obecnymi wiązaniami wodorowym związku **39**. Wiązanie wodorowe jest przedstawione niebieską przerywaną linią.

W kompleksie **40** głównym motywem strukturalnym jest klaster składający się z fragmentów strukturalnych połączonych wiązaniem wodorowym, w którego w skład wchodzi: dwa kationy (najmniejsza odległość Cu---Cu ok. 9,7Å), cztery aniony trifluorometanosulfonowe i dwie cząsteczki rozpuszczalnika-etanolu (**Rysunek 47**). Całość tworzy trójwymiarową strukturę krystaliczną za pomocą oddziaływań elektrostatycznych i słabych międzycząsteczkowych sił van der Waalsa, co odróżnia tę sieć od **39**.



**Rysunek 47.** Upakowanie sieci krystalicznej wraz z obecnymi wiązaniami wodorowym związku **40**. Wiązanie wodorowe jest przedstawione niebieską przerywaną linią.

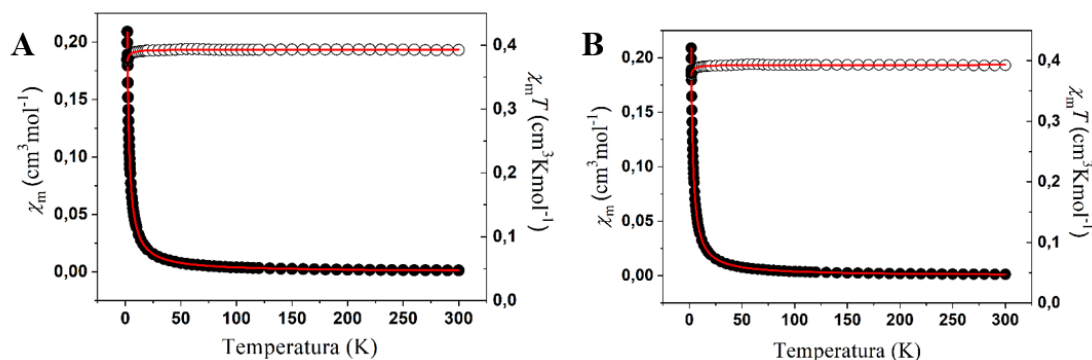
Aby uzyskać lepszy wgląd w lokalną symetrię **39** i **40**, przeprowadzono obliczenia przy użyciu oprogramowania SHAPE<sup>85, 86</sup>, które wykorzystuje metodę ciągłych pomiarów kształtu (CShM - *Continuous Shape Measurements*).<sup>87</sup> Obliczenia te wprowadzają parametr S, który odpowiada stopniowi odchylenia od idealnego wielościanu, przy czym S=0 odpowiada idealnej geometrii. Otrzymane wartości S=3,936 dla **39** oraz S=3,723 dla **40** wyraźnie wskazują znaczne odchylenia od geometrii oktaedrycznej, sklasyfikowane jako strukturalnie poważne zniekształcenia (S>3). Co ważne, układ zaprezentowany przez Boca<sup>78</sup>, również charakteryzował się znacznym zniekształceniem S=3,854 oraz S=4,313. Należy pamiętać, że istotne chemicznie różnice są widoczne już przy zmianie parametru S o wartość 0,1. Badane układy są heterodonorowe (atomy donorowe N i O), dlatego przeprowadzono dodatkową analizę dotyczącą zniekształconych płaszczyzn obecnych w badanych oktaedrach, której celem było zrozumienie: (i) która część architektury ligandów jest odpowiedzialna za anizotropię strukturalną istotną dla właściwości magnetycznych oraz (ii) dlaczego obserwowane właściwości magnetyczne różnią się w obu związkach. Można wyróżnić trzy płaszczyzny: (A) (N2-N9-N17-MeOH/H<sub>2</sub>O), która jest zależna od obecnych cząsteczek rozpuszczalnika MeOH (**39**) lub H<sub>2</sub>O (**40**); (B) (MeOH/H<sub>2</sub>O-O7-N9-O14) i (C) (N2-O7-N17-O14), na które największy wpływ mają zniekształcenia O7-O14 (**Rysunek 48**).



**Rysunek 48.** Płaszczyzny A, B, C wybrane do badań SHAPE na przykładzie związku **39**. Atomy wodoru zostały pominięte dla lepszej widoczności. Płaszczyzny wyznaczone zielonymi przerywanymi liniami.

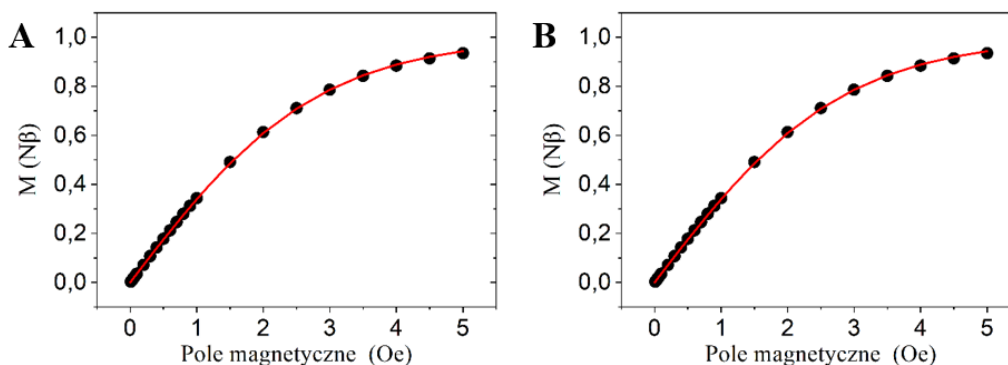
Nieoczekiwanie okazało się, że płaszczyzna (A) wykazuje znacznie większe zniekształcenia w kompleksie **40** (wartość  $S=0,308$  dla **40** oraz wartość  $S=0,077$  dla **39**). Może to również być spowodowane obecnością innych przeciwjonów (chloran(VII) **39** oraz trifluorometanosulfonian **40**) i wiązania wodorowego pomiędzy nimi. Wartości  $S$  w płaszczyznach (B) i (C) wskazują na silniejsze zniekształcenia w **39** niż w **40**.

Kolejnym krokiem w badaniach było zbadanie właściwości magnetycznych w stałym polu DC (*direct current*), które przeprowadzono we współpracy z grupą prof. Marii Korabik z Uniwersytetu Wrocławskiego. Przeprowadzono badania zależności namagnesowania od temperatury w zakresie temperatur 1,8 - 300 K i polu magnetycznym 0,5 T (**Rysunek 49**). Wartości iloczynu  $\chi_m T$  ( $0,373 \pm 0,005 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \pm 0,01 \text{ B.M.}$ ) są praktycznie stałe w całym mierzonym zakresie temperatur 1,8 - 300 K. Związki wykazują także bardzo podobne właściwości, typowe dla nieoddziałującego układu o wartości spinu  $S=1/2$ , co potwierdza brak oddziaływań wymiennych ferro-/antyferromagnetycznych pomiędzy cząsteczkami kompleksów w sieci krystalicznej.



**Rysunek 49.** Wykres zależności namagnesowania od temperatury w zakresie temperatur 1,8 - 300 K i polu magnetycznym 0,5 T: A – **39**; B – **40**.

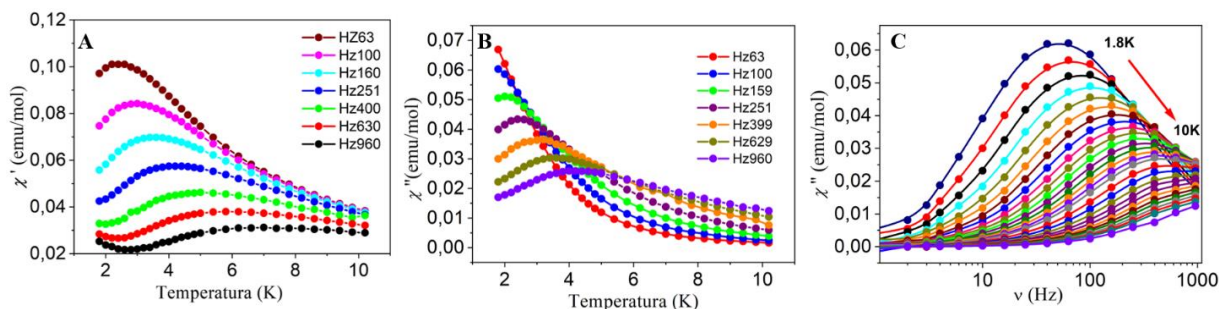
Aby potwierdzić obecność izolowanych jonów Cu(II) przeprowadzono pomiary zależności namagnesowania od pola magnetycznego w zakresie od 0 do 5 T w stałej temperaturze 2 K (**Rysunek 50**).



**Rysunek 50.** Wykres zależności namagnesowania od pola magnetycznego w zakresie od 0 do 5 T w temperaturze 2 K: A – 39; B – 40.

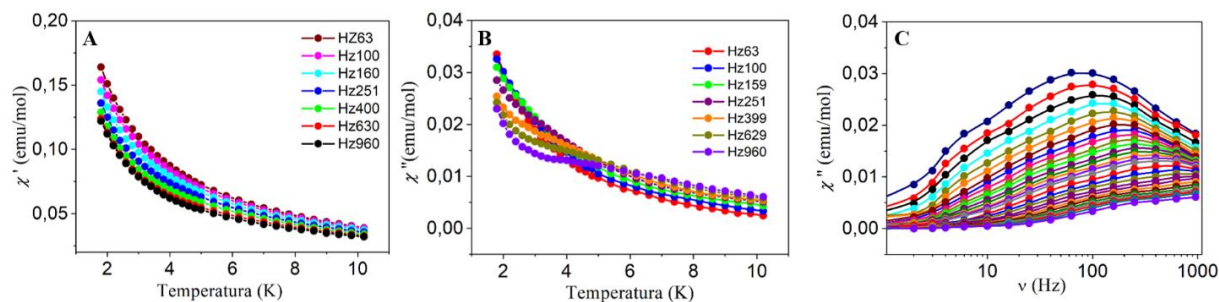
Punkty eksperymentalne zgadzają się z funkcją Brillouina dla  $S=1/2$  i  $g=2$ , co dodatkowo potwierdza założenia, że centra Cu(II) w obu związkach są izolowane magnetycznie. Ponadto, jest to zgodne ze strukturami krystalicznymi (**Rysunek 44 – 47**). Niemniej jednak, badania w polu DC nie pozwoliły na zaobserwowanie różnic we właściwościach magnetycznych spowodowanych obecnymi odkształceniami strukturalnymi.

W kolejnym kroku przeprowadzono pomiary w polu magnetycznym przemiennym AC (*alternating current*) o wartości  $3 \cdot 10^{-4}$  T dla 16 częstotliwości zmian pola, w zakresie temperatur 1,8 - 10 K. W zerowym polu DC (*direct current*) nie zaobserwowano procesów relaksacji magnetycznej. Składowa podatności magnetycznej (poza fazą  $\chi''$ ) dla kompleksów 39 i 40 przy braku obecności pola DC jest niewykrywalna, co wskazuje, że czas relaksacji magnetycznej ( $\tau$ ) jest znacznie krótszy niż czas zmiany kierunku pola AC. Pomiary wykonane przy zewnętrznym polu 0,1 T DC ujawniają różnice we właściwościach kompleksów 39 i 40. Podatność magnetyczna w fazie  $\chi'$  (**Rysunek 51A**) i poza fazą  $\chi''$  (**Rysunek 51BC**) wykazują zależność od temperatury i częstotliwości zmiany pola, z charakterystycznymi maksimami w 39, wskazującymi na zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej.



**Rysunek 51.** Wykres zależności podatności magnetycznej od temperatury dla związku **39**: A – w fazie  $\chi'$ ; B – poza fazą  $\chi''$ . C – wykres zależności podatności magnetycznej od częstotliwości zmian pola magnetycznego

Dla kompleksu **40** badania podatności magnetycznej AC nie wykazały obecności charakterystycznych maksimum na wykresach zależności podatności magnetycznej (w fazie  $\chi'$ ) od temperatury (**Rysunek 52A**) i tylko słabymi sygnałami podatności magnetycznej (poza fazą  $\chi''$ ) od temperatury przy wysokich częstotliwościach zmian zewnętrznego pola magnetycznego (**Rysunek 52BC**). Brak stosownych sygnałów uniemożliwił wyznaczenie parametrów relaksacji dla tego związku. Dla związku **40** należy zastosować znacznie silniejsze pole niż dla **39**, co koreluje również z wyraźniejszym charakterem powolnej relaksacji magnetycznej w polu AC dla **39**.



**Rysunek 52.** Wykres zależności podatności magnetycznej od temperatury dla związku **40**: A – w fazie  $\chi'$ ; B – poza fazą  $\chi''$ . C – wykres zależności podatności magnetycznej od częstotliwości pola magnetycznego

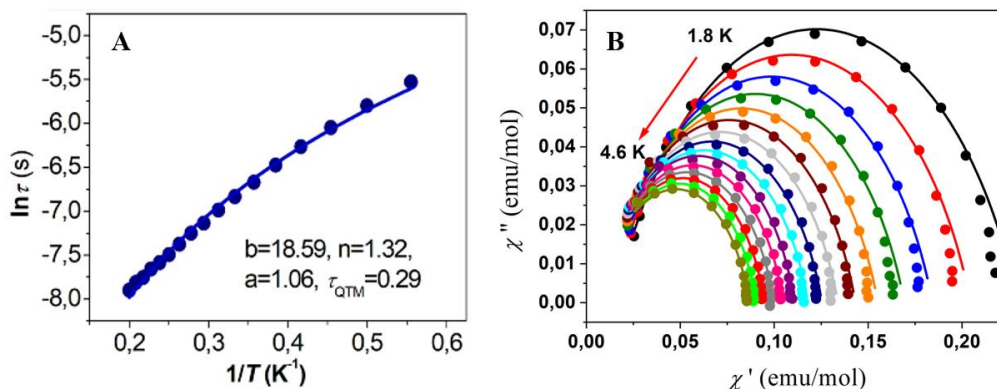
Następnie rozważono różne rodzaje mechanizmów relaksacji, które mogą być obecne w badanych układach o spinie  $S=1/2$ : Orbacha, bezpośredni, Ramana i QTM (tunelowania kwantowego).<sup>78, 88</sup> Niektóre badania sugerują, że  $\tau$  nie jest zgodne z założeniami równania Arrheniusa, ze względu na brak stanów magnetycznych, które mogą zapewnić ścieżkę dla wielofononowego mechanizmu relaksacji Orbacha. W związku z tym zakłada się wykorzystanie mechanizmów Ramana i bezpośredniego, które dominują odpowiednio w wysokiej i niskiej temperaturze.<sup>89-91</sup> Niemniej jednak, wyniki z pracy<sup>78</sup> sugerują użycie

równania Arrheniusa do wyznaczenia energii aktywacji procesu relaksacji, jednocześnie sugerując, że efektywna bariera energetyczna spowodowana rozszczepieniem pola zerowego (ZFS) w stanie podstawowym nie istnieje w układzie Cu(II). Powoduje to eliminację mechanizmu Orbacha w procesie relaksacji w związkach  $S=1/2$ . Analizę procesów relaksacyjnych w związku **39** przeprowadzono z wykorzystaniem mechanizmów relaksacji Ramana, bezpośredniego oraz QTM. Obliczenia pozwoliły na otrzymanie parametrów dobrze charakteryzujących procesy relaksacji, a ich wartości są porównywalne z danymi opublikowanymi przez Cui i współpracowników<sup>88</sup> (**Rysunek 53A i Tabela 4**)

**Tabela 4.** Dopasowanie różnych parametrów relaksacji kompleksu **39** wyznaczonych na podstawie badań AC rysunek 53A.

Mechanizm relaksacji: Raman+bezośredni+QTM	$a(s^{-1}K^{-1})$	$A(s^{-1}T^{-4}K^{-1})$	$b(s^{-1}K^n)$	$n$	$\tau_{QTM} s^{-1}$	Lit.
Pole DC 0,15 T	0,93	1838,51(9)	8,31(3)	3,10(2)	0,02	<sup>92, 93</sup>
Pole DC 0,10 T	1,06(2)	1649,32(1)	18,59(2)	1,32(1)	0,29(2)	Ta praca

W oparciu o dane podatności magnetycznej AC dla **39** wykonano wykresy Cole'a-Cole'a (**Rysunek 53B**).



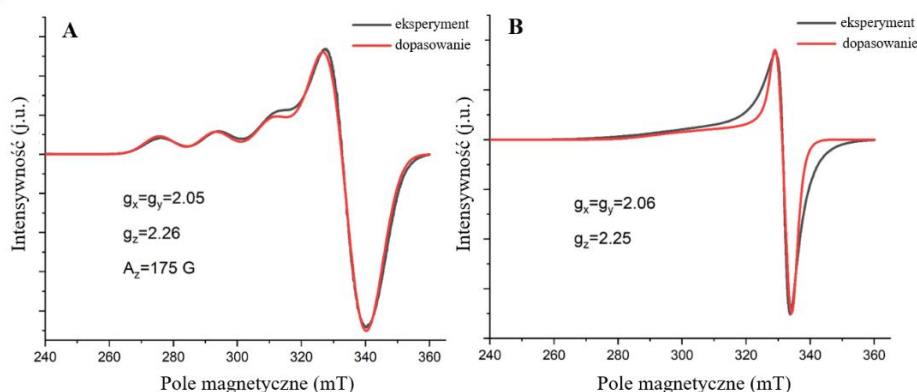
**Rysunek 53.** A – Wykres czasu relaksacji magnetycznej  $\ln(\tau)$  w funkcji odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla związku **39**. Ciągła niebieska linia – teoretyczne dopasowanie uwzględniające mechanizmy relaksacji Ramana + bezpośredni + QTM. B – Wykresy Cole'a-Cole'a dla **39** w polu DC=0,15 T. Punkty przedstawiają dane eksperymentalne, linie ciągłe dopasowanie do uogólnionego modelu Debye'a.

Pozwalają one na wyznaczenie parametru  $\alpha$ , który opisuje rozkład czasów relaksacji w układzie magnetycznym. Wartość graniczna  $\alpha=0$  opisuje pojedynczy proces relaksacji, podczas gdy  $\alpha=1$  odpowiada nieskończonej szerokości rozkładowi czasów relaksacji. Im szerszy

rozkład czasów relaksacji, tym większa wartość  $\alpha$ .<sup>94</sup> Mała wartość współczynnika rozkładu  $\alpha$  (0,16 przy 4,4 K do 0,25 przy 1,8 K) dla kompleksu **39** wskazuje, że proces relaksacji ma wąski rozkład czasu relaksacji, a parametr  $\tau$  wynosi 3,97 ms w temperaturze 1,8 K. Podobne zależności przedstawiono dla związków na bazie wanadu(IV), z  $S=1/2$ .<sup>91</sup>

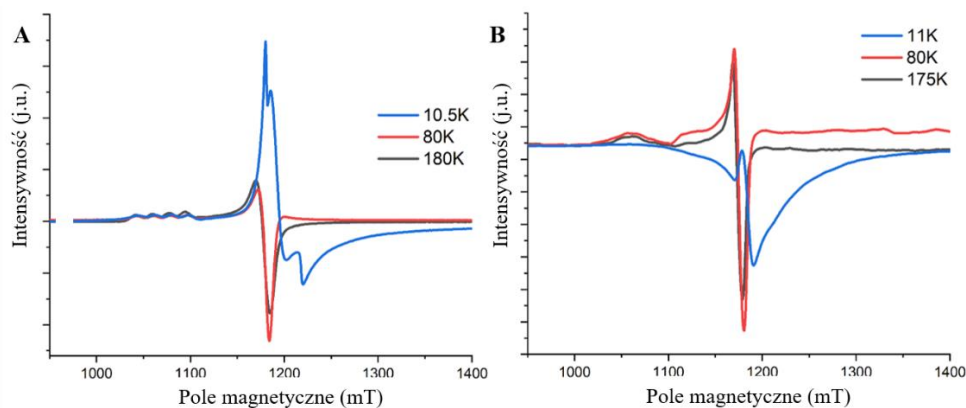
Badania w przemiennym polu magnetycznym AC pozwoliły zaobserwować różnice w zachowaniu obu związków w polu magnetycznym, pomimo niewielkich zmian związek **39** wykazywał zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej w przeciwieństwie do związku **40**.

W celu potwierdzenia korelacji badań magnetycznych z badaniami strukturalnymi wykonano widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego (CW-EPR) w temperaturze ciekłego azotu (pasmo X) i ciekłego helu (pasmo Q), które przeprowadzono we współpracy z grupą prof. Ireneusza Stefaniuka z Uniwersytetu Rzeszowskiego. Widma EPR w paśmie X w temperaturze pokojowej dla **39** i **40** (**Rysunek 54**) są niezależne od temperatury do 77K. W przypadku **39** widmo jest zależne częściowo, ale wyraźnie rozdzielone ze współczynnikami  $g_{\perp}=2,06$ ,  $g_{\parallel}=2,28$  i równoległym parametrem rozszczepienia nadsubtelnego  $A_{\parallel}=175$  G wynikającym z oddziaływania niesparowanego elektronu Cu(II) ze spinem jądra miedzi  $I=3/2$ . Widmo EPR kompleksu **40** wykazuje podobne wartości współczynników  $g$ :  $g_{\perp}=2,06$  i  $g_{\parallel}=2,25$ , ale bez struktury nadsubtelnej.



**Rysunek 54.** Widma EPR w paśmie X dla **39** (A) i **40** (B) w temperaturze pokojowej. Czerwona linia ciągła przedstawia symulację widma niezależnego od temperatury. Identyczne widma otrzymano dla pomiarów w temperaturze 77 K.

Z widm w paśmie Q (**Rysunek 55**) można uzyskać cenne informacje, ponieważ struktury nadsubtelne są widoczne dla obu związków, co nie miało miejsca w przypadku widm w częstotliwości pasma X.



**Rysunek 55.** Widma EPR w paśmie Q dla **39** (A) i **40** (B) w zakresie temperatur 180 – 11 K.

W niższych temperaturach ciekłego helu obserwuje się powstawanie bimodalnego pików dla kompleksu **39** w zakresie pola magnetycznego 1200-1300 mT. Druga linia jest obrazem przejść w kierunku prostopadłym (tj.  $x \parallel B$ ), efekt ten jest wyraźnie obserwowany dla próbki **39**, podczas gdy dla próbki **40** jest mniej widoczny ze względu na większe szerokości linii. Ponadto linia LFMA (*Low Field Microwave Absorption*), która jest wskaźnikiem oddziaływań ferromagnetycznych, nie występuje nawet w temperaturach ciekłego helu dla obu badanych próbek. Oznacza to, że oddziaływania ferromagnetyczne nie występują w **39** i **40**, co jest zgodne z badaniami podatności magnetycznej w polu DC. Wartości współczynników  $g$  poniżej 2,00 (od 1,86 – 1,99 od 4,5K – 12,5K) mogą sugerować tworzenie się rodnika o innej naturze, tj. niezwiązanego z jodem Cu(II). Przegląd literatury sugeruje, że sygnał ten może być spowodowany tworzeniem się kompleksów nitrozylowych Cu(I)-NO, które były rozważane zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie w matrycach zeolitowych i kompleksach małych cząsteczek.<sup>95-97</sup> Tworzenie się małych frakcji Cu(I)NO można wstępnie wyjaśnić, zakładając, że ramiona koordynacyjne izoksazolu mogą uczestniczyć w przeniesieniu elektronu Cu(II)->Cu(I). Schemat tworzenia się rodników nitrozylowych Cu(I)NO przedstawiono na **rysunku 56**. Obliczenia teoretyczne sugerują również, że możliwe jest istnienie blisko leżących stanów Cu(I).



**Rysunek 56.** Schemat mechanizmu tworzenia się rodników nitrozylowych Cu(I)NO w badanych układach.

W układach  $S=1/2$ , w których parametry rozszczepienia pola zerowego (ZFS), np. osiowe  $D$ , nie są dozwolone, a anizotropia magnetyczna wynika jedynie z anizotropii współczynników  $g$ , tj. różnicy  $[g_z - g_x]$ .<sup>78</sup> Wartości dla **39** i **40** są trzykrotnie wyższe niż dla powiązanego układu przedstawionego w literaturze, co wskazuje, że można je wykorzystać do określenia anizotropii magnetycznej. Niemniej jednak, w temperaturze ciekłego helu wartości  $[g_z - g_x]$  są podobne dla **39** i **40**, przy czym relaksacja magnetyczna jest znacznie dłuższa dla **39** niż w **40**.

### Korelacje magneto-strukturalne w układach na bazie Cu(II) na podstawie otrzymanych wyników

W celu uzyskania dokładnej wiedzy o strukturze elektronowej przeprowadzono szczegółową analizę struktura-właściwości, dodatkowo we współpracy z grupą prof. Czesława Rudowicza z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu przeprowadzono obliczenia teoretyczne *ab initio* oraz półempiryczne metodą modelu superpozycji (SPM).

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie kilku istotnych faktów na temat korelacji między budową chemiczną związków **39** i **40**, a ich właściwościami magnetycznymi, w szczególności mechanizmów relaksacji. Zaobserwowano następujące zależności: powolna relaksacja magnetyczna jest obserwowana tylko w obecności zewnętrznego pola magnetycznego DC i dotyczy związku **39**  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}1})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$ , podczas gdy jest prawie nieobecna w związku **40**  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ . Każdy jon metalu jest izolowany w swojej sieci krystalicznej bez żadnych oddziaływań wymiennych, co potwierdzają struktury krystaliczne (odległości Cu---Cu ponad  $8\text{\AA}$ ), badania magnetyczne DC i EPR. Oznacza to, że obserwowane różnice mogą być związane z różnicami w symetrii jonu Cu(II) w kompleksie  $\text{CuL}_n$ , wtórną sferą koordynacyjną i efektami upakowania sieci krystalicznej.

Podobieństwo strukturalne wielościanu koordynacyjnego  $[\text{CuN}_3\text{O}_3]$  (płaszczyzna  $\text{N}_3\text{O}$  i osiowe odkształcenie  $\text{O}_2$  – **rysunek 42**) jest zachowane w obu kompleksach, pomimo różnic w składzie ligandów  $\text{L}^{5\text{red}1}$  i  $\text{L}^{5\text{red}2}$  oraz skoordynowanej cząsteczki rozpuszczalnika. Osiowe odkształcenie oktaedryczne jest silniejsze w **39** niż w **40**, a różnice te są również obserwowane w badaniach EPR w różnych temperaturach. Płaszczyzna  $\text{N}_3\text{O}$  jest bardziej zniekształcona w **40** niż w **39**, a obliczenia stanu wzbudzonego wskazują na obecne odchylenia od symetrii. Ogólnie rzecz biorąc, symetria związku **39** jest podobna do symetrii porfiryn/ftalocyjanin, które wykazują zachowanie SIM/qubit ze względu na obecną symetrię.<sup>98</sup>

W stanie stałym oba kompleksy posiadają dwie równoważne krystalograficznie cząsteczki, ale są one nierównoważne magnetycznie. Co ciekawe, tylko w **39** cząsteczki oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania pirydyna-pirydyna  $\pi$ - $\pi$ . Zapewnia to sztywne upakowanie w sieci krystalicznej, przeciwnie do **40**, co jest związane z efektem wpływu przeciwjonu i powstających wiązań wodorowych ( $\text{ClO}_4^-$  w **39**,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  w **40**). Struktura molekularna obu związków nie jest pozbawiona wysokoenergetycznych drgań (C-H, NH), które mogą również przyczyniać się do mechanizmów relaksacji typu Ramana, bezpośredniego i QTM. Boča i współpracownicy<sup>78</sup> wykazali, że oktaedryczny  $[\text{Cu}(\text{pydca})(\text{dmpy})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (gdzie pydca - 2,6-dikarboksylan pirydyny, dmpy - 2,6-dimetanopirydyna) wykazuje dwa procesy relaksacji z barierami energetycznymi wynoszącymi  $U/k_B=58,6$  i  $62,7$  K. Może to być spowodowane istnieniem dwóch różniących się centrów Cu(II) w sieci krystalicznej, a każde z nich posiada inną lokalną symetrię Cu(II).

Przeprowadzone przez nas badania pozwoliły na opracowanie modularnej platformy organicznej, która umożliwi syntezę monometalicznych związków kompleksowych Cu(II) oraz na lepsze zrozumienie przebiegu relaksacji magnetycznej w układach  $S=1/2$ . Możliwości syntezy kompleksów wynikają z: (i) charakteru pięciodonorowych ligandów  $\text{L}^{5\text{red-R}}$ , powstających w wyniku nieoczekiwanej redukcji liganda typu zasady Schiffa  $\text{L}^5$ ; (ii) wybranego rozpuszczalnika; (iii) preferencji koordynacyjnych soli metalu i obecnego przeciwjonu. Ponieważ związki koordynacyjne SIM z jonami  $d^9$  są rzadko spotykane, jako studium przypadku wykorzystano dwa strukturalnie podobne oktaedryczne związki Cu(II). Powyższe aspekty (i) i (ii) mają największy wpływ na przestrajalność powyższego układu. Oba analogi są rzadkimi przykładami magnetycznie izolowanych kompleksów Cu(II), które

wykazują powolną relaksację magnetyczną, przy czym zjawisko to jest bardziej wyraźne w przypadku analogu z chloranem(VII) **39** niż trifluorometanosulfonianem **40**.

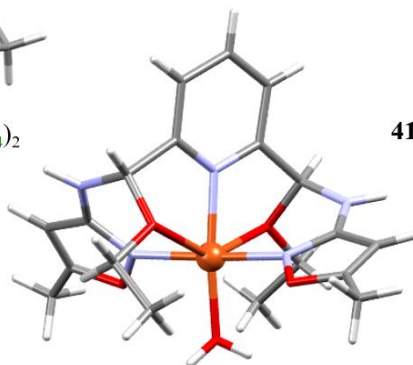
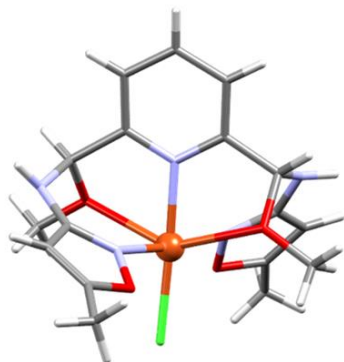
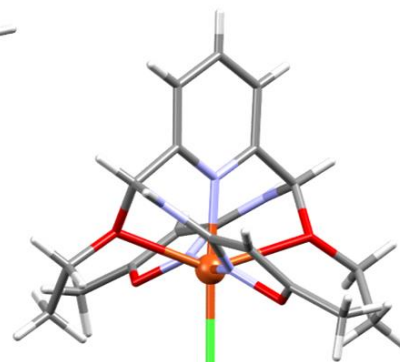
Wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że obecność powolnej relaksacji magnetycznej jest wynikiem: (i) oktaedrycznych zniekształceń strukturalnych spowodowanych przez grupy alkoksylowe dołączone do szkieletu  $L^{5red-1/2}$ ; (ii) uporządkowania przestrzennego par Cu(II)---Cu(II) w komórce elementarnej, które kierowane jest poprzez obecne oddziaływania z anionami i oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  pierścieni aromatycznych. Przekłada się to na charakter struktury nadsubtelnej obserwowanej w widmach EPR związanej z oddziaływaniami spinu elektronowego  $S=1/2$  jonu Cu(II) ze spinem jądrowym  $I=3/2$ . Relaksacja magnetyczna przebiega poprzez połączenie mechanizmów Ramana, bezpośredniego i tunelowania kwantowego (QTM).

Powyższą strategię zastosowano po raz pierwszy na przykładzie związków kompleksowych Cu(II) i może stanowić podstawy do projektowania nowych nanomagnesów zawierających jony Cu(II). Istnieje wiele możliwości wprowadzania modyfikacji poprzez zastosowanie koordynujących przeciwjonów, a także wprowadzenie perfluorowanych podstawników, które redukują obecność wysokoenergetycznych drgań C-H wpływających na mechanizmy relaksacji. Aspekty te są obecnie przedmiotem szczególnego zainteresowania naukowców.<sup>59</sup>

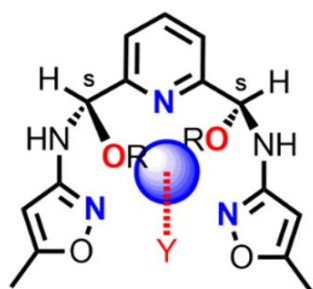
Należy wspomnieć, że powyższe korelacje zostały przeprowadzone na szerokiej gamie związków koordynacyjnych (**Rysunek 57**), a dwa kompleksy zaprezentowano w powyższej pracy.

A


**39** –  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}1})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ 

**41** –  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ 

**40** –  $\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})_2$ 

**42** –  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}1})(\text{Cl})]\text{Cl}$ 

**43** –  $\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{Cl})\text{Cl}$ 

B



Związek	X	R	Y
<b>39</b>	$\text{ClO}_4$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$
<b>40</b>	$\text{CF}_3\text{SO}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
<b>41</b>	$\text{ClO}_4$	$\text{CH}_3\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
<b>42</b>	$\text{Cl}$	$\text{CH}_3$	$\text{Cl}$
<b>43</b>	$\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2$	$\text{Cl}$

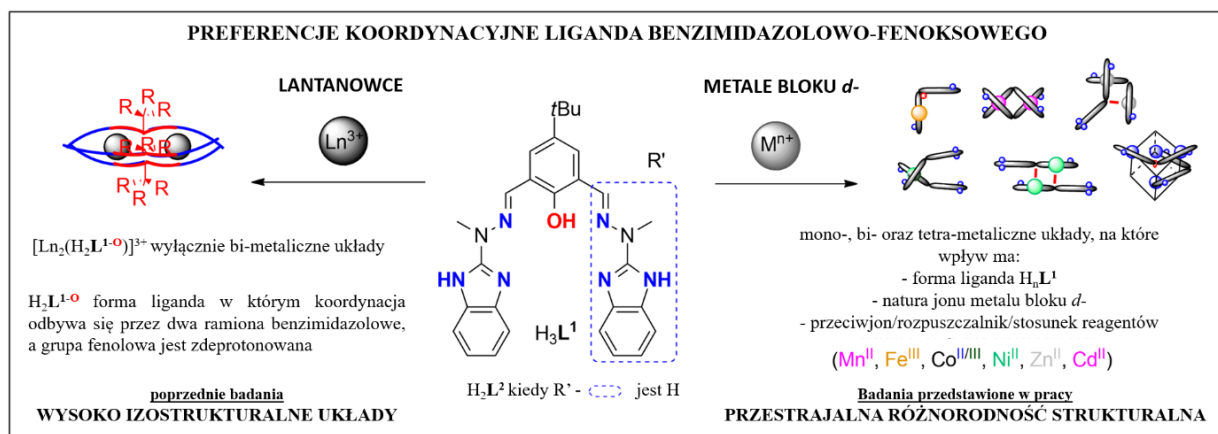
**Rysunek 57.** A - Struktury krystaliczne związków, które zostały wykorzystane do korelacji magneto-strukturalnych: **39** –  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}1})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$  **40** –  $\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})_2$ ; **41** –  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ ; **42** –  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}1})(\text{Cl})]\text{Cl}$ ; **43** –  $\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red}2})(\text{Cl})\text{Cl}$ . B – Ogólny schemat związku kompleksowego wraz z tabelą ułatwiającą zaobserwowanie różnic strukturalnych: X – obecny przeciwnion w sieci krystalicznej; R – grupa alkoksylowa dołączona podczas redukcji liganda; Y – skoordynowana cząsteczka.

## 4. Wnioski

Celem naukowym rozprawy doktorskiej była synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych związków supramolekularnych wybranych jonów metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa oraz określenie ich właściwości magnetycznych i poznanie korelacji magneto-strukturalnych ze szczególnym uwzględnieniem wpływu jonu metalu, przeciwjonu oraz budowy szkieletu organicznego liganda.

Moim zdaniem najważniejsze osiągnięcia wynikające z przeprowadzonych badań są następujące:

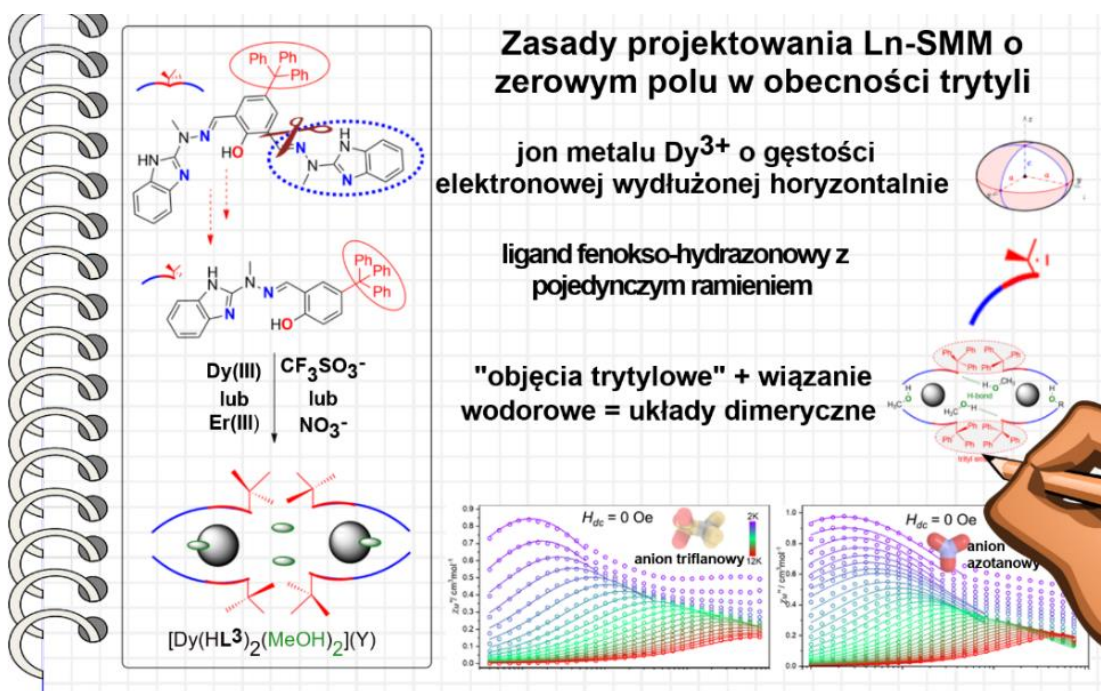
- Reakcja kompleksowania liganda  $H_3L^1$  z różnymi jonami metali bloku *d*- prowadzi do architektur mono-, dwu- oraz tetrametalicznych o dużej różnorodności strukturalnej, na którą wpływają: rodzaj przeciwjonu, rozpuszczalnik, pH roztworu, warunki prowadzenia reakcji, a także niekoordynująca podjednostka NH pierścienia benzimidazolowego



- Otrzymano trzynaście związków kompleksowych i zaobserwowano, że:
  - Aniony octanowe w kompleksach **26**  $[Cd_2(HL^1)_2]$  oraz **27**  $[Mn_2(HL^1)_2]$ , prowadzą do powstania supramolekularnych szkieletów organicznych SOF (*Supramolecular Organic Frameworks*) zbudowanych poprzez sieć wiązań wodorowych
  - Obecność oddziaływań ferromagnetycznych w związku **25**  $[Mn_2(H_2L^{1-O})](NO_3)_2$  oraz oddziaływań antyferromagnetycznych w związku  $[Mn_2(H_2L^{1-O})](ClO_4)_2$  (otrzymanym przez dr Adama Gorczyńskiego, opisanym w publikacji<sup>1</sup>) jest efektem zastosowania

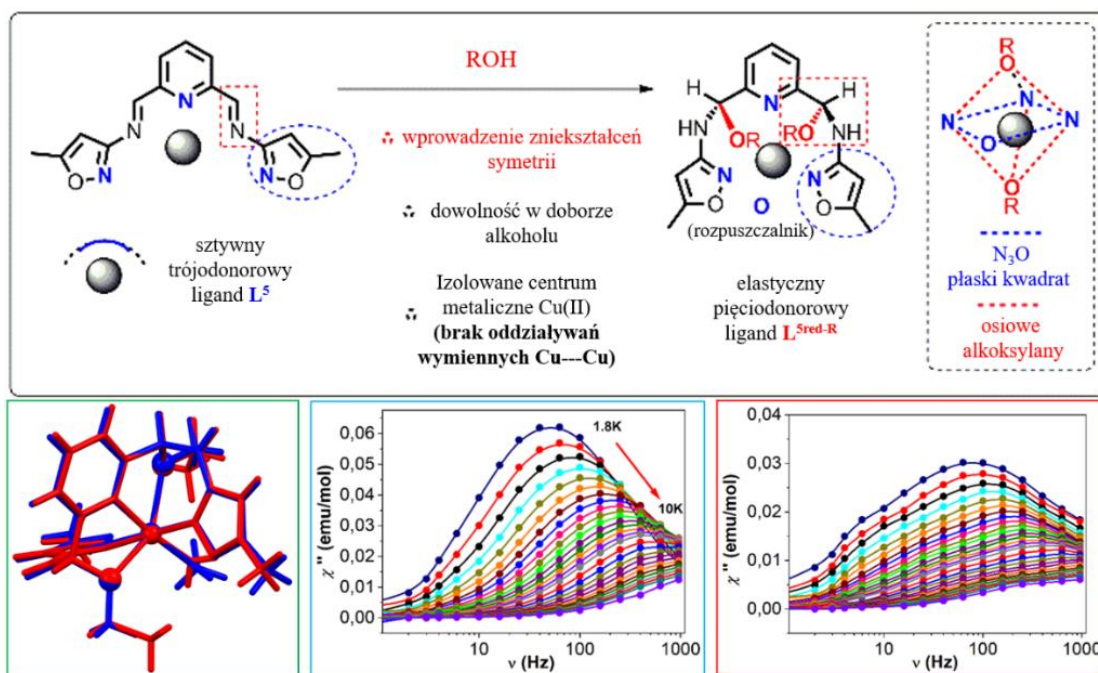
różnych przeciwjonów oraz obecności wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań supramolekularnych

- Jednoetapowa reakcja kompleksowania liganda  $H_3L^1$  z jonami  $Co(II)$  prowadzi do otrzymania dwóch różnych związków kompleksowych: monometalicznego **20**  $[Co(H_3L^{1-NH})_2](ClO_4)_3(MeOH)_2(H_2O)_3$  oraz tetrametalicznego **29** zawierającego rdzeń  $Co_4O_4$  –  $[Co_4(H_2L^{1-O})_2(OH)_2(H_2O)_2(MeCN)(MeOH)](ClO_4)_4$  wykazującego właściwości ferromagnetyczne
- Grupa trytylowa w ligandzie  $HL^3$  wpływa na tworzenie się kompleksów lantanowców z ligandami hydrazonowymi różniącymi się liczbą kieszeni koordynacyjnych. Zjawisko to zaobserwowano dla monometalicznych związków **33**  $[Dy(HL^3)_2(MeOH)_2](CF_3SO_3)$ ; **34**  $[Dy(HL^3)_2(MeOH)_2](NO_3)$ ; **35**  $[Er(HL^3)_2(MeOH)_2](CF_3SO_3)$  oraz **36**  $[Er(HL^3)_2(MeOH)_{1.5}(H_2O)_{0.5}](NO_3)$  ulegających przekształceniu w układy dimeryczne



- Kompleksy  $Dy(III)$  **33**  $[Dy(HL^3)_2(MeOH)_2](CF_3SO_3)$  i **34**  $[Dy(HL^3)_2(MeOH)_2](NO_3)$  stanowią pierwszy przykład zero polowych nanomagnetyków molekularnych opartych na układzie trytyl-Ln, których właściwości magnetyczne oraz mechanizm relaksacji są zależne od zastosowanego przeciwjonu

- Opisane badania są pierwszym przykładem dotyczącym tworzenia N,O-aminali z aldimin, bez konieczności stosowania zewnętrznego katalizatora chiralnego
- Modułarna platforma organiczna umożliwia syntezę magnetycznie izolowanych, monometalicznych kompleksów **39**  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red1}})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$  i **40**  $[\text{Cu}(\text{L}^{5\text{red2}})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$  wykazujących powolną relaksację magnetyczną, będącą wynikiem oktaedrycznych zniekształceń strukturalnych spowodowanych przez grupy alkoksylowe dołączone do szkieletu  $\text{L}^{5\text{red-1/2}}$  oraz uporządkowania przestrzennego par  $\text{Cu(II)}\text{---Cu(II)}$  w komórce elementarnej kierowanego poprzez interakcje z anionami i oddziaływania  $\pi\text{-}\pi$  pierścieni aromatycznych



Uzyskane korelacje magneto-strukturalne mogą być wykorzystane przy dalszym projektowaniu wysokowydajnych układów magnetycznych.

## 5. Literatura

1. Gorczyński, A.; Pakulski, D.; Szymańska, M.; Kubicki, M.; Bułat, K.; Łuczak, T.; Patroniak, V., Electrochemical deposition of the new manganese(II) Schiff-base complex on a gold template and its application for dopamine sensing in the presence of interfering biogenic compounds. *Talanta* **2016**, *149*, 347-355.
2. Lehn, J.-M.; Sanders, J., Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives. *Angewandte Chemie-English Edition* **1995**, *34* (22), 2563.
3. Steed, J. W.; Atwood, J. L., *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons: 2022.
4. Lehn, J.-M., Supramolecular chemistry: Where from? Where to? *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (9), 2378-2379.
5. Zhang, D.; Martinez, A.; Dutasta, J.-P., Emergence of Hemicryptophanes: From Synthesis to Applications for Recognition, Molecular Machines, and Supramolecular Catalysis. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (6), 4900-4942.
6. Kolesnichenko, I. V.; Anslyn, E. V., Practical applications of supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (9), 2385-2390.
7. Rudkevich, D. M., Progress in Supramolecular Chemistry of Gases. *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007* (20), 3255-3270.
8. Meeuwissen, J.; Reek, J. N. H., Supramolecular catalysis beyond enzyme mimics. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (8), 615-621.
9. Mako, T. L.; Racicot, J. M.; Levine, M., Supramolecular Luminescent Sensors. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (1), 322-477.
10. Zabala-Lekuona, A.; Seco, J. M.; Colacio, E., Single-Molecule Magnets: From Mn<sup>12</sup>-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *441*, 213984.
11. Busseron, E.; Ruff, Y.; Moulin, E.; Giuseppone, N., Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials. *Nanoscale* **2013**, *5* (16), 7098-7140.
12. Feltham, H. L. C.; Brooker, S., Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *276*, 1-33.
13. Chen, Y.-C.; Tong, M.-L., Single-molecule magnets beyond a single lanthanide ion: the art of coupling. *Chemical Science* **2022**, *13* (30), 8716-8726.
14. Coronado, E., Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5* (2), 87-104.
15. Mostajabi, F.; Safaei, A. A.; Sahafi, A., A Systematic Review of Data Models for the Big Data Problem. *IEEE Access* **2021**, *9*, 128889-128904.
16. Duros, V.; Grizou, J.; Xuan, W.; Hosni, Z.; Long, D.-L.; Miras, H. N.; Cronin, L., Human versus Robots in the Discovery and Crystallization of Gigantic Polyoxometalates. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (36), 10815-10820.
17. Lis, T., Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1980**, *36* (9), 2042-2046.
18. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M., Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141-143.

19. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y., Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8694-8695.
20. Shao, D.; Wang, X.-Y., Development of Single-Molecule Magnets†. *Chinese Journal of Chemistry* **2020**, *38* (9), 1005-1018.
21. McAdams, S. G.; Ariciu, A.-M.; Kostopoulos, A. K.; Walsh, J. P. S.; Tuna, F., Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *346*, 216-239.
22. Swain, A.; Sharma, T.; Rajaraman, G., Strategies to quench quantum tunneling of magnetization in lanthanide single molecule magnets. *Chemical Communications* **2023**.
23. Zhang, P.; Zhang, L.; Tang, J., Lanthanide single molecule magnets: progress and perspective. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (9), 3923-3929.
24. Goodwin, C. A. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P., Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* **2017**, *548* (7668), 439-442.
25. Goodwin, C. A. P.; Reta, D.; Ortu, F.; Chilton, N. F.; Mills, D. P., Synthesis and Electronic Structures of Heavy Lanthanide Metallocenium Cations. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (51), 18714-18724.
26. Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A., A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (38), 11445-11449.
27. Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamäki, A.; Layfield, R. A., Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* **2018**, *362* (6421), 1400-1403.
28. Gould, C. A.; McClain, K. R.; Reta, D.; Kragoskow, J. G. C.; Marchiori, D. A.; Lachman, E.; Choi, E.-S.; Analytis, J. G.; Britt, R. D.; Chilton, N. F.; Harvey, B. G.; Long, J. R., Ultrahard magnetism from mixed-valence dilanthanide complexes with metal-metal bonding. *Science* **2022**, *375* (6577), 198-202.
29. Robin, M. B.; Day, P., Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Emeléus, H. J.; Sharpe, A. G., Eds. Academic Press: 1968; Vol. 10, pp 247-422.
30. Gil, Y.; Castro-Alvarez, A.; Fuentealba, P.; Spodine, E.; Aravena, D., Lanthanide SMMs Based on Belt Macrocycles: Recent Advances and General Trends. *Chemistry – A European Journal* **2022**, *28* (48), e202200336.
31. Radecka-Paryzek, W.; Patroniak, V.; Lisowski, J., Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249* (21-22), 2156-2175.
32. Gavey, E. L.; Pilkington, M., Employing Schiff-base macrocycles to probe the effect of ligand field on the relaxation dynamics of a family of DyIII SMMs. *Polyhedron* **2016**, *108*, 122-130.
33. Canaj, A. B.; Dey, S.; Wilson, C.; Céspedes, O.; Rajaraman, G.; Murrie, M., Engineering macrocyclic high performance pentagonal bipyramidal Dy(III) single-ion magnets. *Chemical Communications* **2020**, *56* (80), 12037-12040.
34. Zhu, Z.; Zhao, C.; Zhou, Q.; Liu, S.; Li, X.-L.; Mansikkamäki, A.; Tang, J., Air-Stable Dy(III)-Macrocycle Enantiomers: From Chiral to Polar Space Group. *CCS Chemistry* **2022**, *4* (12), 3762-3771.

35. Canaj, A. B.; Dey, S.; Martí, E. R.; Wilson, C.; Rajaraman, G.; Murrie, M., Insight into D<sub>6h</sub> Symmetry: Targeting Strong Axiality in Stable Dysprosium(III) Hexagonal Bipyramidal Single-Ion Magnets. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (40), 14146-14151.
36. Li, Z.-H.; Zhai, Y.-Q.; Chen, W.-P.; Ding, Y.-S.; Zheng, Y.-Z., Air-Stable Hexagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Ion Magnets with Nearly Perfect D<sub>6h</sub> Local Symmetry. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (71), 16219-16224.
37. Zhu, Z.; Zhao, C.; Feng, T.; Liu, X.; Ying, X.; Li, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Tang, J., Air-Stable Chiral Single-Molecule Magnets with Record Anisotropy Barrier Exceeding 1800 K. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (27), 10077-10082.
38. Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J., *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press: 2006.
39. Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Pinkowicz, D.; Pełka, R.; Patroniak, V.; Podgajny, R., The first example of erbium triple-stranded helicates displaying SMM behaviour. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (38), 16833-16839.
40. Povstyanoi, M. V.; Kruglenko, V. P.; Fedosenko, E. N.; Klyuev, N. A., Condensed imidazo-1,2,4-triazines. 23. Synthesis and reactions of 2-(1'-alkylhydrazino)-benzimidazole with acetyl(benzoyl)acetone. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1990**, *26* (8), 891-893.
41. Gorczyński, A.; Kubicki, M.; Szymkowiak, K.; Łuczak, T.; Patroniak, V., Utilization of a new gold/Schiff-base iron (III) complex composite as a highly sensitive voltammetric sensor for determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid. *RSC advances* **2016**, *6* (104), 101888-101899.
42. Song, X.; Wang, Y.; Wang, C.; Wang, D.; Zhuang, G.; Kirlikovali, K. O.; Li, P.; Farha, O. K., Design Rules of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks with High Chemical and Thermal Stabilities. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (24), 10663-10687.
43. Yang, J.; Wang, J.; Hou, B.; Huang, X.; Wang, T.; Bao, Y.; Hao, H., Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): From design to potential applications. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *399*, 125873.
44. Hisaki, I.; Xin, C.; Takahashi, K.; Nakamura, T., Designing Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs) with Permanent Porosity. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (33), 11160-11170.
45. Massoud, S. S.; Spell, M.; Ledet, C. C.; Junk, T.; Herchel, R.; Fischer, R. C.; Trávníček, Z.; Mautner, F. A., Magnetic and structural properties of dinuclear singly bridged-phenoxido metal (II) complexes. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (5), 2110-2121.
46. Ghorai, P.; Chakraborty, A.; Panja, A.; Mondal, T. K.; Saha, A., Mono- and di-nuclear nickel (II) complexes derived from NNO donor ligands: syntheses, crystal structures and magnetic studies of dinuclear analogues. *RSC advances* **2016**, *6* (42), 36020-36030.
47. Fondo, M.; Doejo, J.; García-Deibe, A. M.; Sanmartin-Matalobos, J.; Vicente, R.; El-Fallah, M. S.; Amoza, M.; Ruiz, E., Predetermined Ferromagnetic Coupling via Strict Control of M–O–M Angles. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (22), 11707-11715.
48. Mondal, M.; Giri, S.; Guha, P. M.; Ghosh, A., Dependence of magnetic coupling on ligands at the axial positions of Ni II in phenoxido bridged dimers: experimental observations and DFT studies. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (3), 697-708.
49. Paital, A. R.; Wong, W. T.; Aromí, G.; Ray, D., New [LNiII<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Complexes Incorporating 2-Formyl or 2, 6-Diformyl-4-methyl Phenol as Inhibitors of the Hydrolysis of the Ligand L<sub>3</sub>-: Ni<sup>⊖</sup>⊖⊖ Ni Ferromagnetic Coupling and S = 2 Ground States. *Inorganic chemistry* **2007**, *46* (14), 5727-5733.

50. Hureau, C.; Sabater, L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Charlot, M. F.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure, and Characterisation of a New Phenolato-Bridged Manganese Complex  $[\text{Mn}_2(\text{mL})_2]^{2+}$ : Chemical and Electrochemical Access to a New Mono- $\mu$ -Oxo Dimanganese Core Unit. *Chemistry—A European Journal* **2004**, *10* (8), 1998-2010.
51. Hureau, C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure and Characterisation of New Phenolato-Bridged Manganese Complexes  $[\text{L}_2\text{Mn}_2]^{2+}$ —Formation by Ligand Oxidation in  $\text{LaH}$  [ $\text{LaH} = \text{N}$ -(2-hydroxybenzyl)-N, N'-bis (2-pyridylmethyl) ethane-1, 2-diamine]. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002* (10), 2710-2719.
52. Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E., Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt (II) complexes: Theoretical background and its application. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361* (12-13), 3432-3445.
53. Gorczyński, A.; Marcinkowski, D.; Pakulski, D.; Kubicki, M.; Harrowfield, J. M.; Stefankiewicz, A. R.; Hnatejko, Z.; Patroniak, V., Luminescent activity of metallosupramolecular Cd (II) complexes containing dimethylterpyridine ligand. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12* (5), 729-738.
54. Percástegui, E. G.; Ronson, T. K.; Nitschke, J. R., Design and applications of water-soluble coordination cages. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (24), 13480-13544.
55. Bocian, A.; Szymańska, M.; Brykczyńska, D.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M.; Roviello, G. N.; Fik-Jaskółka, M. A.; Gorczyński, A.; Patroniak, V., New artificial biomimetic enzyme analogues based on Iron (II/III) schiff base complexes: an effect of (Benz) imidazole organic moieties on phenoxazinone synthase and DNA recognition. *Molecules* **2019**, *24* (17), 3173.
56. Bocian, A.; Skrodzki, M.; Kubicki, M.; Gorczyński, A.; Pawluć, P.; Patroniak, V., The effect of Schiff base ligands on the structure and catalytic activity of cobalt complexes in hydrosilylation of olefins. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *602*, 117665.
57. Banach, Ł.; Brykczyńska, D.; Gorczyński, A.; Wyrzykiewicz, B.; Skrodzki, M.; Pawluć, P., Markovnikov-selective double hydrosilylation of challenging terminal aryl alkynes under cobalt and iron catalysis. *Chemical Communications* **2022**, *58* (99), 13763-13766.
58. Reta, D.; Kragoskow, J. G. C.; Chilton, N. F., Ab Initio Prediction of High-Temperature Magnetic Relaxation Rates in Single-Molecule Magnets. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (15), 5943-5950.
59. Briganti, M.; Santanni, F.; Tesi, L.; Totti, F.; Sessoli, R.; Lunghi, A., A Complete Ab Initio View of Orbach and Raman Spin-Lattice Relaxation in a Dysprosium Coordination Compound. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (34), 13633-13645.
60. Duong, A.; Lévesque, A.; Homand, C.; Maris, T.; Wuest, J. D., Controlling Molecular Organization by Using Phenyl Embraces of Multiple Trityl Groups. *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, *85* (6), 4026-4035.
61. Dance, I.; Scudder, M., Molecules embracing in crystals. *CrystEngComm* **2009**, *11* (11), 2233-2247.
62. Rinehart, J. D.; Long, J. R., Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science* **2011**, *2* (11), 2078-2085.
63. Mondal, S.; Lunghi, A., Unraveling the Contributions to Spin-Lattice Relaxation in Kramers Single-Molecule Magnets. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (50), 22965-22975.

64. Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A., The origin of nonmagnetic Kramers doublets in the ground state of dysprosium triangles: evidence for a toroidal magnetic moment. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (22), 4194-4197.
65. Bala, S.; Huang, G.-Z.; Ruan, Z.-Y.; Wu, S.-G.; Liu, Y.; Wang, L.-F.; Liu, J.-L.; Tong, M.-L., A square antiprism dysprosium single-ion magnet with an energy barrier over 900 K. *Chemical Communications* **2019**, *55* (67), 9939-9942.
66. Díaz-Ortega, I. F.; Herrera, J. M.; Dey, S.; Nojiri, H.; Rajaraman, G.; Colacio, E., The effect of the electronic structure and flexibility of the counteranions on magnetization relaxation in [Dy (L) 2 (H 2 O) 5] 3+(L= phosphine oxide derivative) pentagonal bipyramidal SIMs. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2020**, *7* (3), 689-699.
67. Parmar, V. S.; Mills, D. P.; Winpenny, R. E., Mononuclear Dysprosium Alkoxide and Aryloxide Single-Molecule Magnets. *Chemistry—A European Journal* **2021**, *27* (28), 7625-7645.
68. Dăcu, A.; Roques, N.; Jubera, V.; MasPOCH, D.; Fontrodona, X.; Wurst, K.; Imaz, I.; Mouchaham, G.; Sutter, J. P.; Rovira, C., Three-Dimensional Porous Metal–Radical Frameworks Based on Triphenylmethyl Radicals. *Chemistry—A European Journal* **2012**, *18* (1), 152-162.
69. Roy, S.; Shukla, P.; Prakash Sahu, P.; Sun, Y. C.; Ahmed, N.; Chandra Sahoo, S.; Wang, X. Y.; Kumar Singh, S.; Das, S., Zero-field Slow Magnetic Relaxation Behavior of Dy<sub>2</sub> in a Series of Dinuclear {Ln<sub>2</sub>} (Ln= Dy, Tb, Gd and Er) Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2022**, *2022* (5), e202100983.
70. Canaj, A. B.; Siczek, M.; Otręba, M.; Lis, T.; Lorusso, G.; Evangelisti, M.; Milios, C. J., Building 1D lanthanide chains and non-symmetrical [Ln 2]“triple-decker” clusters using salen-type ligands: magnetic cooling and relaxation phenomena. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (46), 18591-18602.
71. Escalera-Moreno, L.; Baldoví, J. J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E., Spin states, vibrations and spin relaxation in molecular nanomagnets and spin qubits: a critical perspective. *Chemical Science* **2018**, *9* (13), 3265-3275.
72. Castro-Alvarez, A.; Gil, Y.; Llanos, L.; Aravena, D., High performance single-molecule magnets, Orbach or Raman relaxation suppression? *Inorganic Chemistry Frontiers* **2020**, *7* (13), 2478-2486.
73. Ma, Y.; Zhai, Y. Q.; Luo, Q. C.; Ding, Y. S.; Zheng, Y. Z., Ligand Fluorination to Mitigate the Raman Relaxation of Dy<sup>III</sup> Single-Molecule Magnets: A Combined Terahertz, Far-IR and Vibronic Barrier Model Study. *Angewandte Chemie* **2022**, *134* (26), e202206022.
74. Long, J.; Tolpygin, A. O.; Lyubov, D. M.; Rad'kova, N. Y.; Cherkasov, A. V.; Nelyubina, Y. V.; Guari, Y.; Larionova, J.; Trifonov, A. A., High magnetization reversal barriers in luminescent dysprosium octahedral and pentagonal bipyramidal single-molecule magnets based on fluorinated alkoxide ligands. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (24), 8487-8496.
75. Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I., Supramolecular potentials and embraces for fluorous aromatic molecules. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24* (5), 295-304.
76. Campillo-Alvarado, G.; Liu, R. J.; Davies, D. W.; Diao, Y., Enhancing Single-Crystal Dichroism of an Asymmetric Azo Chromophore by Perfluorophenyl Embraces and Boron Coordination. *Crystal Growth & Design* **2021**, *21* (6), 3143-3147.
77. Valigura, D.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Moncol', J.; Bieńko, A.; Boča, R., Unusual slow magnetic relaxation in a mononuclear copper(ii) complex. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (14), 5612-5616.

78. Boča, R.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Valigura, D., Field Supported Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Cu(II) Complex. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (3), 1478-1482.
79. Huang, Y.-Y.; Cai, C.; Yang, X.; Lv, Z.-C.; Schneider, U., Catalytic Asymmetric Reactions with N,O-Aminals. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (9), 5747-5763.
80. Liang, X.; Zhang, T.-Y.; Zeng, X.-Y.; Zheng, Y.; Wei, K.; Yang, Y.-R., Ir-Catalyzed Asymmetric Total Synthesis of (–)-Communesin F. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (9), 3364-3367.
81. Li, H.; Belyk, K. M.; Yin, J.; Chen, Q.; Hyde, A.; Ji, Y.; Oliver, S.; Tudge, M. T.; Campeau, L.-C.; Campos, K. R., Enantioselective Synthesis of Hemiaminals via Pd-Catalyzed C–N Coupling with Chiral Bisphosphine Mono-oxides. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (43), 13728-13731.
82. Li, G.; Fronczek, F. R.; Antilla, J. C., Catalytic Asymmetric Addition of Alcohols to Imines: Enantioselective Preparation of Chiral N,O-Aminals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (37), 12216-12217.
83. Arai, T.; Tsuchiya, K.; Matsumura, E., PyBidine–NiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Asymmetric Addition of Alcohols and Peroxides to Isatin-Derived Ketimines. *Organic Letters* **2015**, *17* (10), 2416-2419.
84. Lu, J.; Sha, F.; Wu, X.-Y., Copper-catalyzed enantioselective addition of alcohols to isatin-derived ketimines. *Tetrahedron Letters* **2019**, *60* (17), 1161-1165.
85. Lluell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D., SHAPE: Continuous shape measures of polygonal and polyhedral molecular fragments. *University of Barcelona, Barcelona* **2005**.
86. Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Lluell, M.; Avnir, D., Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249* (17), 1693-1708.
87. Pinsky, M.; Avnir, D., Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (21), 5575-5582.
88. Cui, H.-H.; Lv, W.; Tong, W.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L., Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Five-Coordinate Cu(II) Complex. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, *2019* (43), 4653-4659.
89. Atzori, M.; Benci, S.; Morra, E.; Tesi, L.; Chiesa, M.; Torre, R.; Sorace, L.; Sessoli, R., Structural Effects on the Spin Dynamics of Potential Molecular Qubits. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (2), 731-740.
90. Tesi, L.; Lucaccini, E.; Cimatti, I.; Perfetti, M.; Mannini, M.; Atzori, M.; Morra, E.; Chiesa, M.; Caneschi, A.; Sorace, L.; Sessoli, R., Quantum coherence in a processable vanadyl complex: new tools for the search of molecular spin qubits. *Chemical Science* **2016**, *7* (3), 2074-2083.
91. Atzori, M.; Tesi, L.; Benci, S.; Lunghi, A.; Righini, R.; Taschin, A.; Torre, R.; Sorace, L.; Sessoli, R., Spin Dynamics and Low Energy Vibrations: Insights from Vanadyl-Based Potential Molecular Qubits. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (12), 4338-4341.
92. Boča, R.; Rajnák, C., Unexpected behavior of single ion magnets. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *430*, 213657.
93. Rajnák, C.; Boča, R., Reciprocating thermal behavior in the family of single ion magnets. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *436*, 213808.

94. Cole, K. S.; Cole, R. H., Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *9* (4), 341-351.
95. Fujisawa, K.; Tateda, A.; Miyashita, Y.; Okamoto, K.-i.; Paulat, F.; Praneeth, V. K. K.; Merkle, A.; Lehnert, N., Structural and Spectroscopic Characterization of Mononuclear Copper(I) Nitrosyl Complexes: End-on versus Side-on Coordination of NO to Copper(I). *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (4), 1205-1213.
96. Pietrzyk, P.; Sojka, Z., Relativistic density functional calculations of EPR g tensor for  $\text{CuNO}^+(11)$  species in discrete and zeolite-embedded states. *J Phys Chem A* **2005**, *109* (46), 10571-81.
97. Umamaheswari, V.; Hartmann, M.; Pöppl, A., EPR Spectroscopy of Cu(I)-NO Adsorption Complexes Formed over Cu-ZSM-5 and Cu-MCM-22 Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (4), 1537-1546.
98. Bader, K.; Winkler, M.; van Slageren, J., Tuning of molecular qubits: very long coherence and spin-lattice relaxation times. *Chemical Communications* **2016**, *52* (18), 3623-3626.



**KOPIE PUBLIKACJI NAUKOWYCH WCHODZĄCYCH  
W ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

## Scientific Reports: Decision letter for SREP-23-00153A

scientificreports@nature.com <scientificreports@nature.com>

Pr, 16.10.2023 08:13

Do: Adam Gorczyński <adam.gorczynski@amu.edu.pl>

Dear Dr Gorczyński,

We are delighted to accept your manuscript entitled "Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects" for publication in Scientific Reports, a journal of the Nature Research family. Thank you for choosing to publish your work with us.

### Licence to Publish and Article-processing charges

- In the coming days the corresponding author will receive an email with a link to complete the grant of rights necessary for publishing your work and – if applicable – to provide payment information for your article-processing charge (APC), either via credit card or by requesting an invoice.

If needed, our Author Services team will be in touch regarding any additional information that may be required.

**Please note that you will not receive your proofs until these steps are completed. In order to avoid any delays, please ensure that you have emails from Springer Nature whitelisted in your mail system.**

- Please see our [FAQs page](#) for further information about article processing charges.

After we've prepared your paper for publication, you will receive an electronic proof for checking. At that point, please check the author list and affiliations to ensure that they are correct. For the main text, only errors that have been introduced during the production process or those that directly compromise the scientific integrity of the paper may be corrected at this stage. Please ensure that only one author communicates with us and that only one set of corrections is returned using the e-proofing tool. The corresponding (or nominated) author is responsible on behalf of all co-authors for the accuracy of all content, including spelling of names and current affiliations.

To ensure prompt publication, your proofs should be returned within two working days; please contact [SciRep.Production@nature.com](mailto:SciRep.Production@nature.com) immediately if you wish to nominate a contributing author to receive the proofs on your behalf.

Acceptance of your manuscript is conditional on all authors' agreement with our publication policies (see <https://www.nature.com/srep/journal-policies/editorial-policies>). At this stage, you may wish to make your institution's press office aware of the forthcoming publication, if you wish to bring your work to the media's attention, so that they can start preparing any publicity. Please note that the paper is still under embargo until it is published in the journal. Further details of our embargo policy can be found here <http://www.nature.com/authors/policies/embargo.html>.

Publication is typically within one to two weeks of the proofs being returned. Please note there will be no further correspondence about your publication date. When your article is published, you will receive a notification email. **If you are planning an embargoed press release or require a specific publication date, please contact [SciRep.Production@springernature.com](mailto:SciRep.Production@springernature.com) when you receive the proofs and we will endeavour to accommodate your request.**

Your article will be open for online commenting on the Scientific Reports website. You may use the report facility if you see any comments which you consider inappropriate, and of course, you can contribute to discussions yourself. If you wish to track comments on your article, please register for this service by visiting the 'Comments' section in the full text (HTML) version of your paper.

**\*\*A form to order reprints of your article is available at <http://www.nature.com/reprints/author-reprints.html>. To obtain the special author reprint rate, orders must be made within a month of the publication date. After that, reprints are charged at the normal (commercial) rate.\*\***

We look forward to publishing your article.

Best regards,

Jiqian Wang  
Editorial Board Member  
Scientific Reports

Editorial Board Member comments:

Many thanks for your efforts in the revision. The manuscript can be accepted for publication now.

**\*\* Nature Research journals encourage authors to share their step-by-step experimental protocols on a protocol sharing platform of their choice. Nature Research's Protocol Exchange is a free-to-use and open resource for protocols; protocols deposited in Protocol Exchange are citable and can be linked from the published article. More details can found at [www.nature.com/protocolexchange/about](http://www.nature.com/protocolexchange/about).**

**\*\* Visit the Springer Nature Editorial and Publishing website at [www.springernature.com/editorial-and-publishing-jobs](http://www.springernature.com/editorial-and-publishing-jobs) for more information about our career opportunities. If you have any questions please click [here](#)\*\***

This email has been sent through the Springer Nature Tracking System NY-610A-NPG&MTS

*Confidentiality Statement:*

*This e-mail is confidential and subject to copyright. Any unauthorised use or disclosure of its contents is prohibited. If you have received this email in error please notify our Manuscript Tracking System Helpdesk team at <http://platformsupport.nature.com>.*

*Details of the confidentiality and pre-publicity policy may be found here <http://www.nature.com/authors/policies/confidentiality.html>*

[Privacy Policy](#) | [Update Profile](#)

# Unexpected structural complexity of *d*-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects

Dawid Marcinkowski,<sup>a</sup> Maciej Kubicki,<sup>a</sup> Giuseppe Consiglio,<sup>b</sup> Zbigniew Hnatejko,<sup>a</sup> Anna M. Majcher-Fitas,<sup>c</sup> Robert Podgajny,<sup>d</sup> Violetta Patroniak,<sup>a</sup> Adam Gorczyński<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. Corresponding author email: [adam.gorczynski@amu.edu.pl](mailto:adam.gorczynski@amu.edu.pl)

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, I-95125 Catania, Italy

<sup>c</sup>Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

<sup>d</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland.

## ABSTRACT

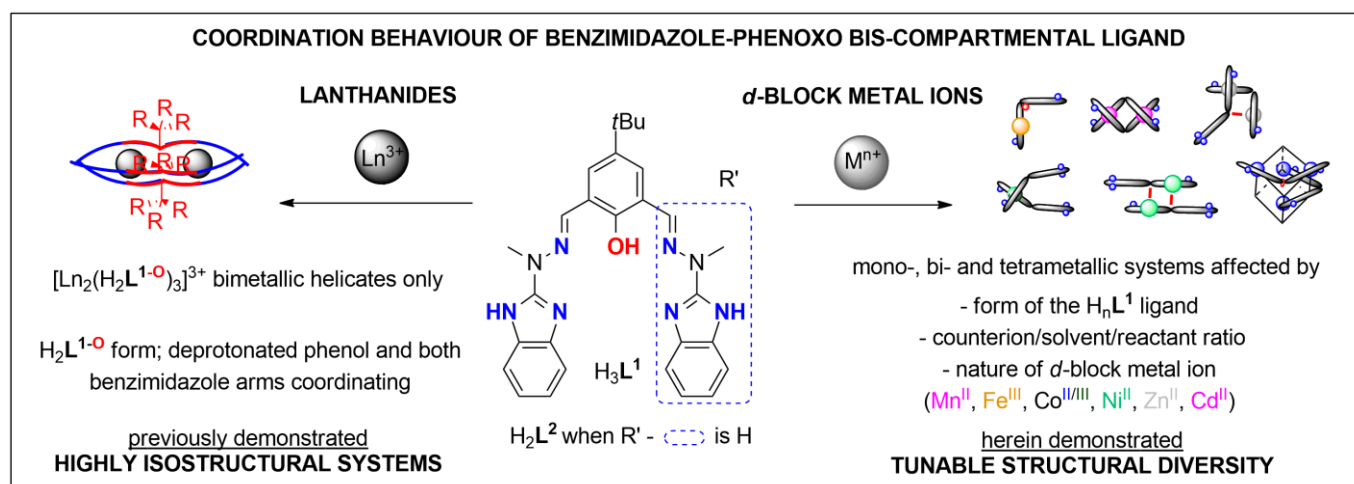
Design of metallosupramolecular materials encompassing more than one kind of supramolecular interaction can become deceptive, but it is necessary to better understand the concept of the controlled formation of supramolecular systems. Herein, we show the structural diversity of the bis-compartmental phenoxo-benzimidazole ligand  $H_3L^1$  upon self-assembly with variety of *d*-block metal ions, accounting for factors such as: counterions, pH, solvent and reaction conditions. Solid-state and solution studies show that the parent ligand can accommodate different forms, related to (de)protonation and proton-transfer, resulting in the formation of mono-, bi- or tetrametallic architectures, which was also confirmed with control studies on the new mono-compartmental phenoxo-benzimidazole  $H_2L^2$  ligand analogue. For the chosen architectures, structural variables such as porous character, magnetic behaviour or luminescence studies were studied to demonstrate how the form of  $H_3L^1$  ligand affects the final form of the supramolecular architecture and observed properties. Such complex structural variations within the benzimidazole-phenoxo-type ligand have been demonstrated for the first time and this proof-of-concept can be used to integrate these principles in more sophisticated architectures in the future, combining both the benzimidazole and phenoxide subunits. Ultimately, those principles could be utilized for targeted manipulation of properties through molecular tectonics and crystal engineering aspects.

## 1. INTRODUCTION

Nature can harness weak, non-covalent interactions to achieve highly complex architectures, ultimately being responsible for observed forms of Life that we know of.<sup>1-3</sup> Supramolecular chemistry takes inspiration from there in an attempt to demonstrate at least similar level of control and complexity, which could lead to materials formed via design, ultimately in a pre-programmed and controlled manner.<sup>4-7</sup> The information encoded within the molecular building blocks can lead to their self-assembly, which can be accomplished through implementation of the following approaches: (i) hydrogen-bonding motifs; (ii) metal-ligand coordination bonding; (iii) other non-covalent interactions e.g. electrostatic, van der Waals electrostatic and  $\pi$ -interactions.<sup>8-10</sup> Methods (i) and (ii) provide a high degree of directionality and therefore numerous architectures can be formed of varying dimensionality, specifically including cages<sup>8,11,12</sup>, metal-organic-frameworks (MOF)<sup>13-15</sup>, covalent-organic-frameworks (COF)<sup>16-19</sup>, HOFs<sup>20-22</sup> and polymers<sup>23-27</sup>. Controlled formation of such architectures can however become challenging when more than one supramolecular interaction is taken under consideration.

We have turned our attention to the hydrazone ligands, since their flexibility and structural tunability, followed by facile synthesis can lead to multifunctional metallosupramolecular architectures.<sup>28-31</sup> These include e.g. photoresponsiveness<sup>32,33</sup>, stimuli-reponsive magnetism<sup>29,34</sup>, biological properties<sup>35,36</sup>, sensing, preparative organic chemistry<sup>37</sup> and so on.<sup>33</sup> Whereas the hydrazone counterpart can solely serve as the connector of molecular tectons, we became specifically interested in the structure/properties relations of the benzimidazole ('benz')<sup>38</sup> and phenoxide ('phenox') based architectures. The former ones were particularly recognized as influencing the biological activity and thus potential pharmaceutical applications.<sup>39-44</sup> The latter ones are effective chelating units towards various coordination architectures, important from the point of view of molecular tectonics.

Our previous experience demonstrates that even subtle structural alterations such as topology of the non-coordinating (benz)imidazole group can be responsible for significant changes in the catalytic processes of silanes with unsaturated organic compounds<sup>45-47</sup>, as well as for the biological outcomes in terms of interactions with nucleic acids.<sup>48</sup> When 'benz' is combined with 'phenox' in a bis-compartmental ligand  $H_3L^1$ , we were able to demonstrate how lanthanide(III) assemblies can help in better understanding of molecular nanomagnetism and the underlying symmetry aspects.<sup>49-51</sup> When combined with  $Mn^{II}$  or  $Fe^{III}$ , bimetallic assemblies were constructed that function as selective sensors for detection of neurotransmitters.<sup>52,53</sup> Importantly, we did observe highly isostructural character of synthesized  $Ln^{III}$  helicates<sup>49</sup>, conversely to the *d*-block metal ions where tunability of structure was hinted on (**Figure 1**). We therefore decided to pursue the extent to which the architectures with *d*-block metal ions can be modulated herein, thus leading to unexpected structural diversity for such a deceptively simple bis-compartmental ligand  $H_3L^1$ . We herein provide a multilevel approach for modulation of varying coordination architectures via (i) different *d*-block metal ions; (ii) counterion and experimental conditions (**Figure 2**). We also rationalize our understanding of the solid state/solution structural features and how it translates to the observed luminescence and magnetic properties.

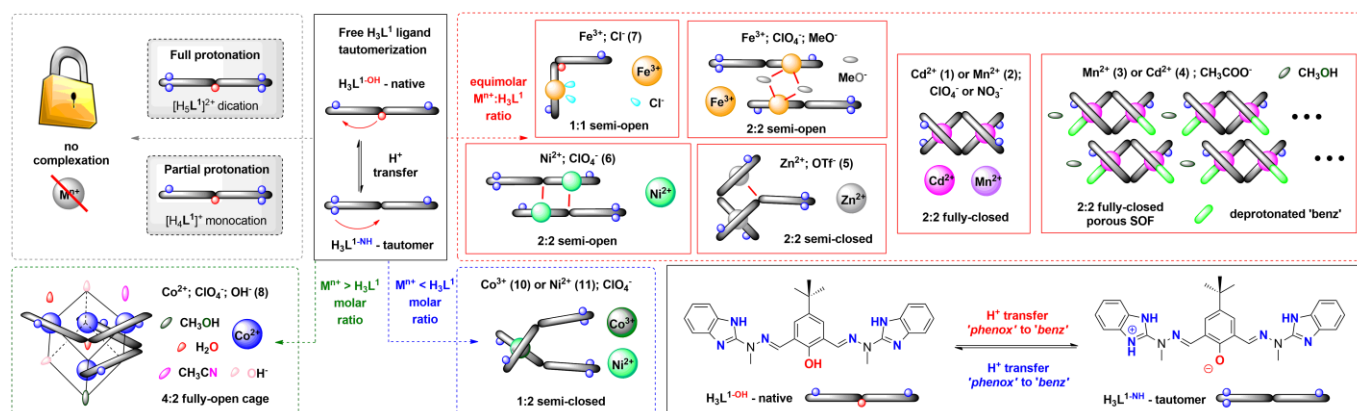


**Figure 1.** Coordination behaviour of bis-compartmental phenoxo-benzimidazole ligand  $\text{H}_3\text{L}^1$  in the presence of lanthanides<sup>49</sup> and  $d$ -block metal ions.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

Ligand  $\text{H}_3\text{L}^1$ , thanks to its conformational flexibility and possibility of different protonation states, allows for the synthesis of a variety of  $d$ -block metal ions complexes (**Figure 2**), even though it uses only three coordination centers: two ring nitrogen atoms from terminal benzimidazole ring and the phenolic oxygen atom. When acid/base character of these groups is compared, 7 forms of ligand can be envisaged (**Scheme S3**), out of which 5 are observed in the solid state (see Section 2.1): diprotonated  $[\text{H}_3\text{L}^1]^{2+}$ , neutral  $\text{H}_3\text{L}^1\text{-OH}$  and  $\text{H}_3\text{L}^1\text{-NH}$  as well as mono-  $[\text{H}_2\text{L}^1\text{-O}]^-$  and bis-deprotonated  $[\text{HL}^1]^{2-}$ . Please note that when acidity ( $\text{pK}_a$ ) constants are compared, phenol (ca. 10)<sup>54</sup> is easier deprotonated than benzimidazole (ca. 12.8)<sup>55</sup>. But the relatively small differences allow both forms  $\text{H}_3\text{L}^1\text{-OH}$  and  $\text{H}_3\text{L}^1\text{-NH}$  to be observed under synthetic reaction conditions, with basic character of the 'benz' promoting the  $\text{H}^+$  transfer. Such appears to be strongly dependent on the nature of the metal ion.<sup>56</sup> The existence of monoprotonated  $[\text{H}_4\text{L}^1]^+$  was established through the UV-Vis titrations (**Figure S10**) and happens at the benzimidazole nitrogen atoms. The protonated benzimidazole arms were often observed upon the proton transfer from phenol to benzimidazole (see semi-closed **S-C** and semi-open **S-O** structures in Section 2.1)

Among the coordination compounds studied here, we group them according to the general molar ratio of the metal ion  $\text{M}^{\text{n+}}$  and  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand, since the observed structural diversity can then be presented in a more organized manner. The basic coordination algorithms allow for  $\text{M}^{\text{n+}}:\text{H}_3\text{L}^1$  molar ratio being in the 1:2; 1:1 and 2:1 modes or their subsequent multiplication. When  $\text{M}^{\text{n+}} < \text{H}_3\text{L}^1$ , an anticipated 1:2 semi-closed **S-C** system is observed with one binding subunit of the ligand occupied, as exemplified by structures (**10**) and (**11**) with weakly coordinating counterions - here  $\text{ClO}_4^-$  - and  $\text{Co(III)}$  or  $\text{Ni(II)}$  metal ions, respectively (**Figure 2 – blue arrow**). A similar reference compound was prepared with mono-compartmental phenoxo-benzimidazole  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligand analogue with  $\text{Co(III)}$  ions (**9**). These species are stable under <sup>1</sup>HNMR solution conditions and give a clear molecular fingerprint of the locked 1:2 ( $\text{M}^{\text{n+}}:\text{H}_m\text{-1L}^n$ ) conformation with deprotonated phenoxo-group (see Section 2.3). The equimolar ratio (**Figure 2 – red arrow**) allows to complexate one or two binding subunits of the ligand, leading to the most diverse and unexpected self-assembling examples.



**Figure 2.** Schematic representation of ligand  $\text{H}_3\text{L}^1$ , its varying (de)protonation modes and associated molecular architectures. Semi-open (**S-O**); semi-closed (**S-C**), fully-open (**F-O**) and fully-closed (**F-C**) nomenclature is associated with the ligand conformations and associated binding of the metal ion. Molecular formulas and in-depth discussion is presented in Figure 3 (**F-C**), Figure 4 (**S-O** and **S-C**) and Figure 5 (**F-O** and **S-C**). Coloured oval marks stand for auxiliary monodentate ligands, whereas 'phenox' and 'benz' phrases stand for the phenoxide and benzimidazole moieties of the ligand scaffold, respectively.

Depending on the nature of the  $M^{n+}$  ion and the corresponding counterions, semi-open **S-O** (**7** –  $Fe^{III}/Cl^-$ ; **6** –  $Ni/CIO_4^-$ ;  $Fe^{III}/CIO_4^{-52}$ ), semi-closed **S-C** (**5** –  $Zn^{II}/OTf^-$ ) and fully-closed **F-C** (**1-4**;  $Mn(II)/Cd(II)/CIO_4^-/NO_3^-/AcO^-$ ) types of complexes are obtained. While only a combination of  $Fe(III)$  and  $Cl^-$  leads to the single occupation of the  $H_3L^1$  ligands NNO binding pocket in a 1:1 ( $M^{n+}:L$ ) **S-O** manner (**7**), the same **S-O** coordination algorithm is observed for  $Fe(III)^{52}$  and  $Ni(II)$  in the presence of perchlorates but as the 2:2 ( $M^{n+}:L$ ) dimeric complexes, respectively. Proton transfer from phenolic oxygen to benzimidazole nitrogen is observed, however the bridging through phenoxy moiety is established only when  $Ni(II)$  ions are employed; with  $Fe(III)$  the deprotonated methoxy anions are responsible for the dimerization phenomenon. The initially anticipated 2:2 ( $M^{n+}:L$ ) fully-closed **F-C** coordination compounds (i.e. with the  $H_2L^{1-O}$  form; deprotonated phenol and both benzimidazole arms coordinating) were observed only for  $Mn(II)$  and  $Cd(II)$  metal ions, irrespectively if we chose weakly ( $CIO_4^-$ ) or strongly ( $NO_3^-$ ) coordinating anions. This suggests that such architectural composition is preferred when there are no crystal field stabilization effects, as these are non-existent for  $d^5$ -high spin configuration octahedral ligand field splitting ( $Mn(II)$ ) and fully-closed  $d^{10}$  ( $Cd(II)$ ) complexes. Very unexpectedly, when acetate anions are used during the synthesis, the 2:2 **F-C** architectures become deprotonated at one of the benzimidazole-ligand arms, thus leading to the porous supramolecular organic frameworks (SOF) – (**3** –  $Cd(II)/AcO^-$ ) and (**4** –  $Mn(II)/AcO^-$ ) – formed through self-organization via the H-bonding-methanol of the above architectures. Each organic ligand exists in the doubly deprotonated form  $[HL^1]^{2-}$ , thus formed complexes are electrostatically neutral and plausibly constitute the limit to the degree of deprotonation of the  $H_3L^1$  ligand. In addition, we were delighted to observe that when  $Zn(II)$  as the metal ion and  $OTf^-$  were used, the 2:2 ( $M^{n+}:H_3L^1$ ) semi-closed **S-C** structure was observed, which is the missing link between the 2:2 ( $M^{n+}:L$ ) **S-O** and the 2:2 ( $M^{n+}:L$ ) **F-C** molecular compositions. These differences were also observed in the structural solution and luminescent studies (see Sections 2.3 and 2.4).

We did not observe the similar structural diversity when  $M^{n+} > H_3L^1$  reaction conditions were ensured. One could increase the yield of the 1:1 ( $M^{n+}:L$ ) **S-O** complex formed from  $FeCl_3$  salts, since additional equivalent of  $Fe(III)$  ions exists in the form of the  $[FeCl_4]^-$  entity as the counterion (**7**). However, we did observe the expected full saturation of the ligand resulting in the 2:1 ( $M^{n+}:H_3L^1$ ) composition with  $Co(CIO_4)_2$  salt (**Figure 2** – green arrow), which can bind with the adventitious hydroxyl  $OH^-$  anions, thus leading to the unexpected characterization of the 4:2 cubane-type architecture with the  $Co_4O_4$  cube-like core (**8**). Interestingly, when reaction was carried out in a 1:1 ( $M^{n+}:H_3L^1$ ) molar ratio with  $Co(CIO_4)_2$  as the coordinating salt, a mixture of crystals was obtained, which constitute both the **F-O**  $[Co_4(H_2L^{1-O})_2]$  cubane (**8**) and the **S-C**  $[Co(H_3L^{1-NH})_2]$  (**10**) complexes, proving that neither is thermodynamically more preferred and one can tune the final yield of obtained compounds with the molar ratio only.

The ligand was previously presented by us<sup>52</sup>, but due to important impact on crystallographic discussion it is presented in this paper. The coordination of the metal centers in presented complexes is in general equal to 6 and adopted octahedral environment, but there are some interesting exceptions; also the geometry of the ligands differs from case to case. Moreover, the crystal structures of the complexes, besides the counterions, contain various solvent molecules, more or less disordered, which are responsible for relatively high crystallographic R factors. In our opinion however, this does not make an obstacle against the reasonable discussion of the geometry of the complexes or the general features of the crystal structures.

## 2.1 SOLID STATE STRUCTURAL DESCRIPTION OF SYNTHESIZED ARCHITECTURES

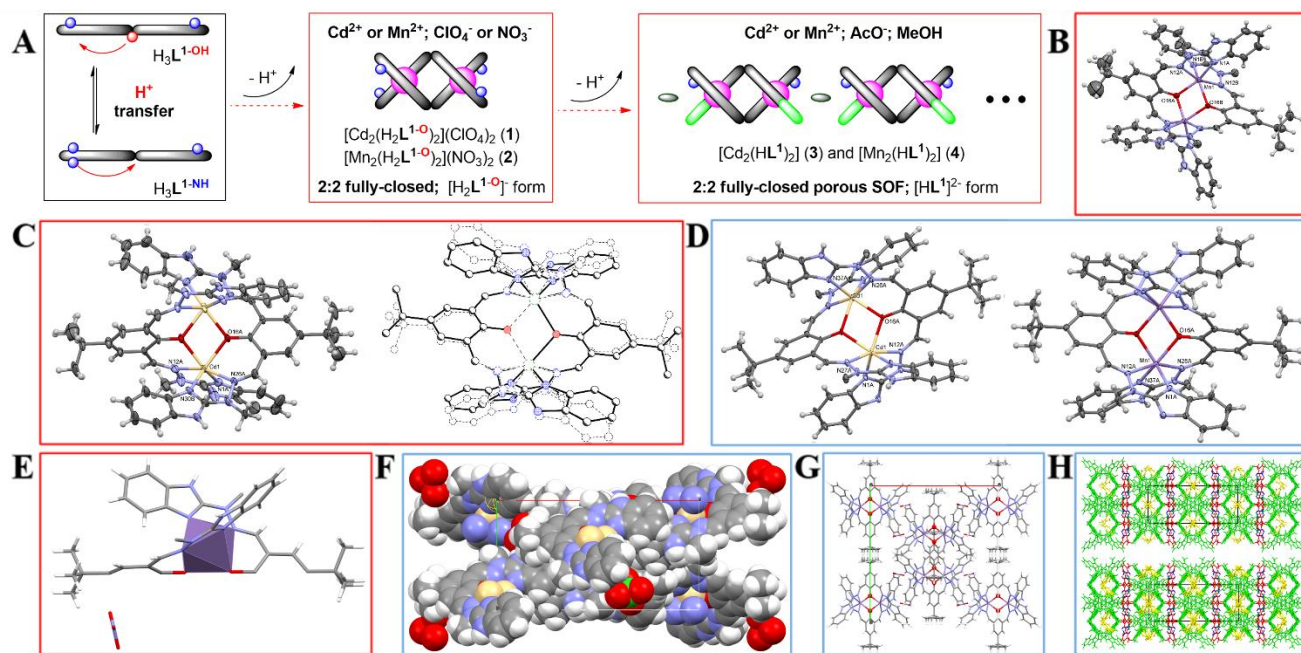
### 2.1.1. Diprotonated form of ligand $H_3L^1$ : $[H_3L^1]^{2+} (CIO_4^-)_2$

There are two symmetry-independent cations in the asymmetric part of the unit cell, and they have very similar geometry (**Figure S1**). One can however note, that relative orientation of phenolic  $OH$  and *tert*-butyl groups are reverse in both molecules ( $OH$  hydrogen in each case makes reasonable hydrogen bonds). The cations are almost planar, the dihedral angles between the mean planes of the terminal ring systems are  $13.5^\circ$  and  $10.2^\circ$  (the relevant geometrical features of the ligands are listed in the **Table S1** in SI). Intramolecular  $OH \cdots N$  hydrogen bonds help in adopting such conformation. In the crystal structure, besides four perchlorate anions, the methanol and (heavily disordered) toluene molecules have been found. The crystal structure results – besides the electrostatic interactions between charged species) – form the extensive network of hydrogen bonds, involving all strong hydrogen bond donors (**Figure S2**). The details of the hydrogen bonds are listed in **Table S2** in SI.

### 2.1.2. $M^{n+} : H_3L^1$ equimolar, fully-closed architectures (the ones with both benzimidazole arms are occupied for coordination – **Figure 3A**)

#### 2.1.2.1. $[Cd_2(H_2L^{1-O})_2](CIO_4)_2$ ; (**1**)

This complex belongs to the family of fully-closed **F-C** architectures and crystallizes in the  $C2/c$  space group, rendering the molecule  $C_2$ -symmetrical (twofold axis passes through midpoint between two deprotonated phenoxy oxygen atoms). The asymmetric unit contains one  $Cd(II)$  ion, one ligand molecule and one disordered perchlorate anion. There is an interesting disorder, over a center of symmetry, leading to non-physically short interatomic contacts. The explanation can be found in the space-averaging nature of the diffraction element; the center of symmetry is not real; in fact, in the crystal structures there are two symmetry-independent molecules (in the space group  $C2$ ), of slightly different conformation (**Figure 3C**), but – in order to avoid strong correlations – it is easier to refine it as a disordered one in centrosymmetric space group. The complex is two-centered one, with almost planar  $Cd_2O_2$  ring (roof angle of  $0.2^\circ$ ).  $Cd(II)$  ions are 6-coordinated, in a distorted octahedral geometry. There are no solvent molecules in the structure, but there are relatively large voids which may accommodate small, disordered molecules. Hydrogen bond network connects the cations and anions into the crystal structure (**Figure 3F**). Please note that we demonstrated the electrochemical sensing properties of the related  $[Mn_2(H_2L^{1-O})](CIO_4)_2$  complex<sup>53</sup> and here its magnetic properties will be studied (see Section 2.2).



**Figure 3.** (A) Schematic representation of 2:2 F-C complexes; (B) Anisotropic ellipsoid representation (only one of the disordered *t*-Bu groups is shown for clarity) of complex (2); unlabelled atoms are related by symmetry operation 1-x,y,1/2-z.; (C) (left) Anisotropic ellipsoid representation of complex (1), non-labelled atoms are related to the labelled ones by symmetry operation 1-x,y,3/2-z.; (right) comparison of two symmetry-independent molecules (see text.); (D) Anisotropic ellipsoid representation of the neutral complex (3) (left) and (4) (right); (E) Asymmetric unit of complex (2) with polyhedral representation of the central metal ion viewed perpendicular to the axis of phenoxide moieties; (F) Crystal packing of complex (1); (G); Crystal packing of complex (2); (H) Crystal packing of (3) (top) and (4) (bottom): green – complex, red/yellow – ordered/disordered toluene, blue – MeOH.

#### 2.1.2.2. $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{NO}_3)_2$ ; (2)

The two-centered fully-closed F-C complex is also  $C_2$ -symmetrical (twofold axis passes through C20A, C19A, C15A, O16A, O16B, C15B, C19 and C20 atoms) in the space group  $C2/c$ , with the exactly planar  $\text{Mn}_2\text{O}_2$  ring (due to the symmetry). The asymmetric unit contains half of the Mn(II) ion, two halves of two ligand molecules and one nitrate anion. The *tert*-butyl groups are disordered over positions related by the twofold axis. Mn(II) cations are six-coordinated, in a distorted octahedral fashion (**Figure 3B**).  $\text{NO}_3^-$  anion exhibits strong coordinative tendencies to the metal ions, so here we expected, that it will coordinate, but surprisingly they are present only in the outer coordination sphere (**Figure 3E**). This compound is very similar to the complex previously presented by us<sup>53</sup>, where non-coordinating  $\text{ClO}_4^-$  ions were used, and to the isostructural cadmium analogue **1**. Crystal packing is showed in **Figure 3G**. Magnetic properties section 2.2 will compare the effect of anion:  $\text{NO}_3^-$   $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{NO}_3)_2$  and  $\text{ClO}_4^-$   $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{ClO}_4)_2$ .

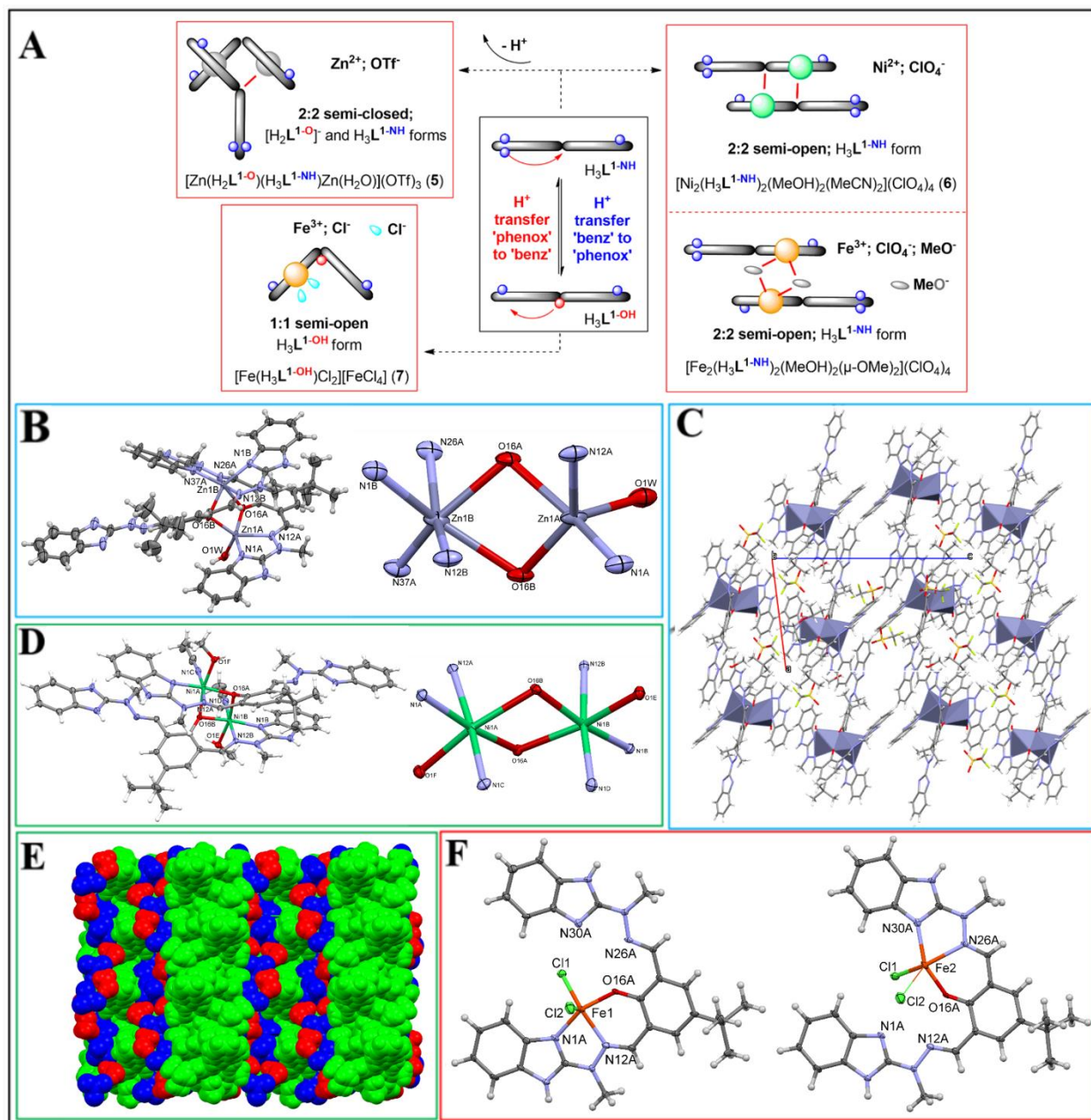
#### 2.1.2.3. $[\text{Cd}_2(\text{HL}^1)_2]$ (3) and $[\text{Mn}_2(\text{HL}^1)_2]$ (4)

These two complexes are highly isostructural: they crystallize in the same  $C2/c$  space group with very similar unit-cell parameters. They occupy the same positions in the respective unit cells and show almost identical crystal packing schemes, therefore they are discussed together (**Figure 3DE**). Similarity of Mn(II) and Cd(II) architectures was demonstrated for the cationic complexes **1** and **2**. Both complexes are  $C_2$ -symmetrical (space group  $C2/c$ , twofold axis passes through the midpoint of  $\text{O}\cdots\text{O}$ ), roof shaped with roof angles  $6.9^\circ$  for **3** and  $6.0^\circ$  for **4**. The asymmetric units contain one metal cation, one whole ligand molecule and additionally solvent: two toluene (of which one is disordered) and methanol molecules. The metal cations are six-coordinated in a distorted octahedral fashion. It might be noted that these are only neutral two-centered complexes in the studied series, as a result of an additional deprotonation of the benzimidazole NH ligand arm, facilitated by the choice of acetate anions. In the crystal structures (**Figure 3H**) the apparent layers of complex and solvent molecules can be observed; there are hydrogen bonds between ligand and methanol molecules, resulting in the SOF (Supramolecular Organic Framework)<sup>57</sup> architecture of potential porosity properties.

#### 2.1.3. $\text{M}^{\text{n}+}$ : $\text{H}_3\text{L}^1$ equimolar, semi-open architectures (the ones where at least one benzimidazole arms becomes protonated – Figure 4A)

##### 2.1.3.1. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_3$ (5)

This complex is roof-shaped two-centered, with two oxygen atoms from two ligand molecules at bridging position (**Figure 4B**). The roof angle (defined as a dihedral between two  $\text{ZnO}_2$  planes) is  $27.1(3)^\circ$ . The peculiarity of the structure lies in the different coordination numbers of both Zn cations, and in different protonation states of the ligands. Zn1A is five coordinated, by two ligand nitrogen atoms, two bridging oxygens, and additionally by a coordinated water molecule; the coordination is close to square pyramid ( $\tau$  parameter is 0.13), while Zn2 is six coordinated, in a distorted octahedral fashion, by four nitrogen atoms from two ligand molecules, and two bridging oxygens. In a consequence, the ligand A adopts the deprotonated  $[\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}}]$  form and uses five of its atoms for coordination, while ligand B adopts the  $\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}}$  form and uses only three dative bonds (with one benzimidazole arm protonated). In order to make reasonable hydrogen bonding scheme, ligand A is double-protonated, while ligand B – single, as it accepts the hydrogen bond from the methanol molecule. In the crystal structure, besides methanol, also the diisopropyl molecule found a place for itself. Hydrogen bonding connects all these elements into three dimensional network (**Figure 4C**).



**Figure 4.** (A) Schematic representation of the obtained equimolar semi-open architectures; (B) (left) Anisotropic ellipsoid representation of complex (5) (here and throughout the paper the details as in Figure 3); (right) Coordination schemes for Zn atoms; (C) crystal packing of complex (5) as seen along b-direction; (D) (left) Anisotropic ellipsoid representation; (right) Coordination schemes for Ni atoms; (E) Van der Waals spheres representation of the crystal structure, as seen along a-direction (green – complex, blue – perchlorates, red – methanols); (F) Anisotropic representation of more (left) and less (right) occupied complexes in the structure of (7);

### 2.1.3.2. $[Ni_2(H_3L^{1-NH})_2(MeOH)_2(MeCN)_2](ClO_4)_4$ (6)

This complex is also a roof shaped two-centered, with the roof angle of  $16.18(6)^\circ$ ; however in this case both Ni(II) cations are six coordinated in a distorted octahedral fashion, by two nitrogen atoms and two bridging oxygen atoms from ligand molecules, and by one nitrogen from acetonitrile and one oxygen from methanol molecules (Figure 4D). In the crystal structure (Figure 4E), besides four perchlorate anions, four methanol molecules are also present and involved in extensive hydrogen bonding network. A rather similar complex was previously obtained by us<sup>52</sup> with Fe(III) cations and  $ClO_4^-$  anions -  $[Fe_2(H_3L^{1-NH})_2(MeO)_2(MeOH)_2](ClO_4)_2$ , where the bridging character and  $[Fe_2O_2]$  core was a result of the contribution of the deprotonated methoxide groups.

### 2.1.3.3. $[Fe(H_3L^{1-OH})Cl_2][FeCl_4]$ (7)

It is a monomeric complex, in which iron cation occupies (with 87.6(3)% : 12.4(3)% frequency) two possible coordination sites (Figure 4F), the result of the space-averaging by diffraction experiment; indeed in the crystal structures there are two distinguished complexes. The Fe ion is five coordinated (interestingly, in the less-occupied structure, one of the Fe-Cl bonds becomes quite long), in the slightly distorted square-pyramid fashion. This example shows that spherical anions of moderate coordination propensity can successfully lock only one of the benzimidazole arms, thus preventing more complex di- or polynuclear assemblies.

## 2.1.4. $M^{n+} : H_3L^1$ varying ratios ( $M^{n+} < H_3L^1$ and $M^{n+} > H_3L^1$ ) architectures (at least one benzimidazole arm becomes protonated – Figure 5A)

### 2.1.4.1. $[Co_4(H_2L^{1-O})_2(OH)_2(H_2O)_2(MeCN)(MeOH)](ClO_4)_4$ (**8**)

Here four symmetry-independent Co(II) cations occupy the vertices of the approximate cube; the other four vertices come from two ligand oxygen atoms and two hydroxyl ions (Figure 5B). All metal ions are six-coordinated in an octahedral fashion, the sixth coordination place (three are neighbouring O-vertices, two nitrogen atoms from ligand molecules) being water, acetonitrile and methanol. Four perchlorate anions, water and methanol molecules are involved in extensive network of H-bonds (Figure 5C).

### 2.1.4.2. $[Co(HL^2)]_2(ClO_4)$ (**9**)

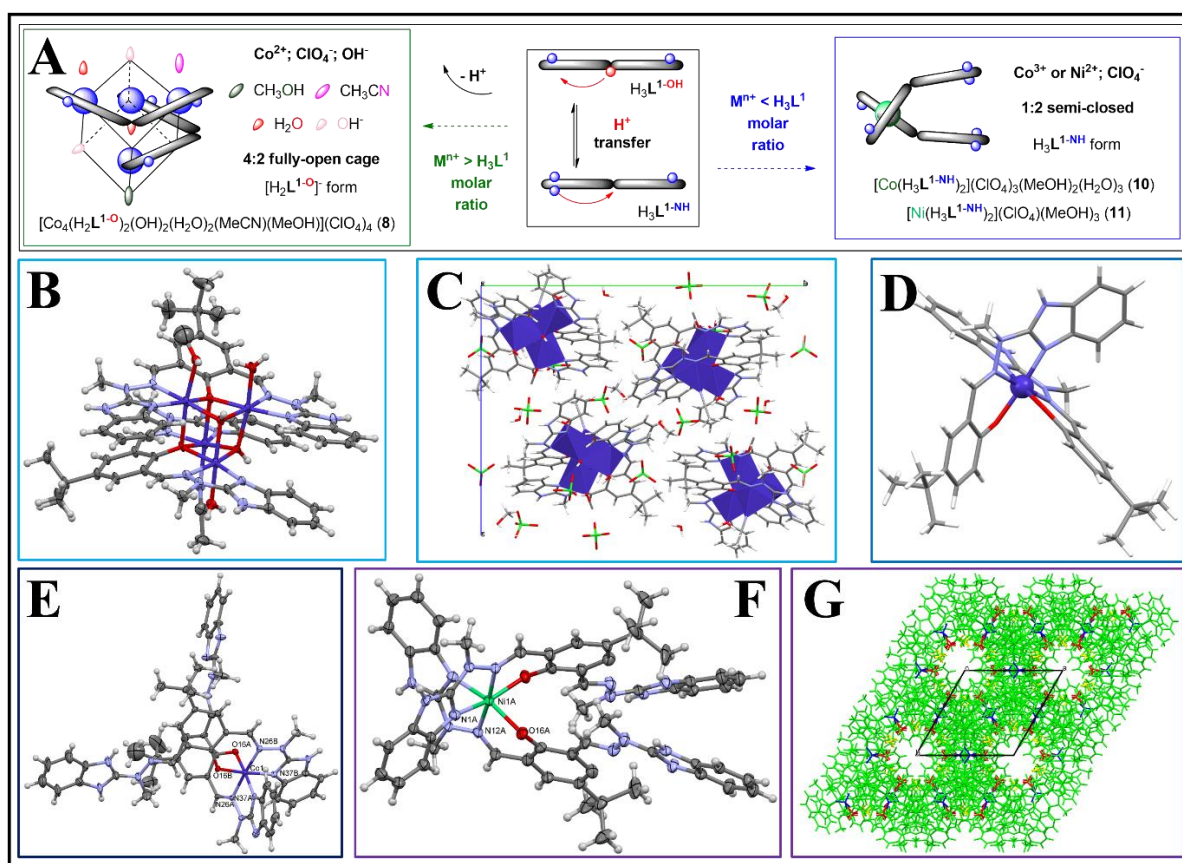
This monomeric Co(III) complex crystallizes in  $P2_1/c$  monoclinic space group with distorted, octahedral 6-coordinated fashion by four nitrogen atoms (two from imidazole ring and two imine nitrogen) and two oxygen atoms from ligand molecules (Figure 5D). In the crystal structure, extensive H-bond network involves two water and one methanol molecules, creating three dimensional network of cations, anions, and neutral molecules. This is a structural analogue of  $H_3L^1$  ligand with only one benz coordinating arm and ligand adopts a deprotonated form without the proton transfer to the benzimidazole arm (cf. with (10)).

### 2.1.4.3. $[Co(H_3L^{1-NH})_2](ClO_4)_3(MeOH)_2(H_2O)_3$ (**10**)

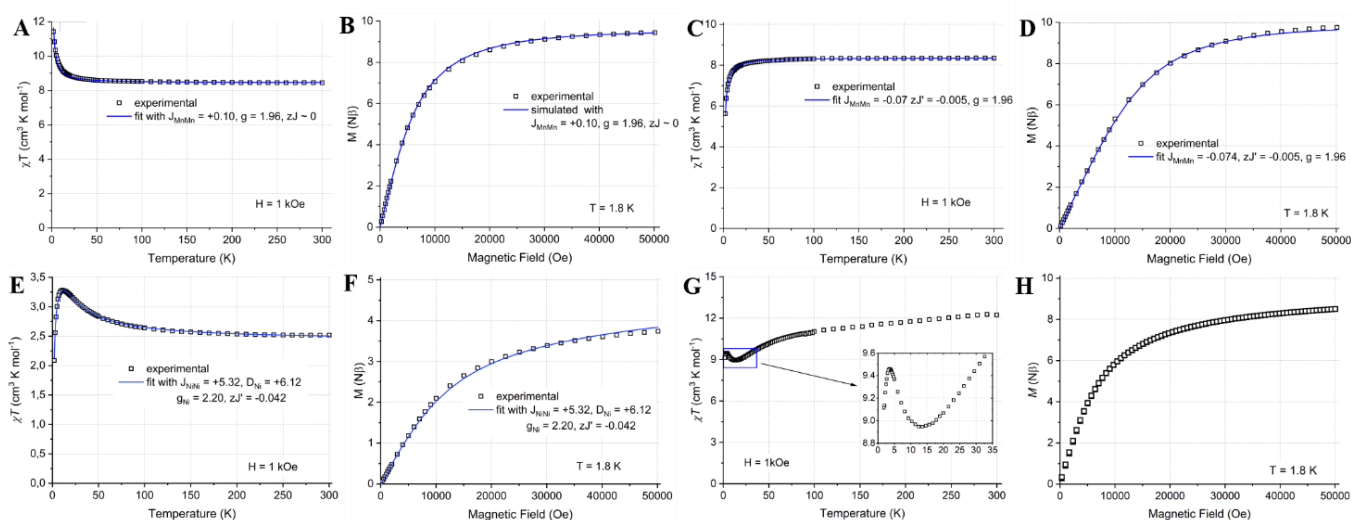
This is nonsymmetrical, monomeric complex with octahedrally 6-coordinated Co(III) ion. Extensive H-bond network involves three water and two methanol molecules, creating three dimensional system of cations, anions, and neutral molecules (Figure 5E). Interestingly, the 'phenoxo' part deprotonated but the proton is sequestered by the second benz arm, making it non-coordinating.

### 2.1.4.4. $[Ni(H_3L^{1-NH})_2](ClO_4)_2(MeOH)_2$ (**11**)

This monomeric compounds crystallizes in relatively rare  $P6_122$  hexagonal space group, in the CSD there are only 607 examples of such symmetry (combined for two enantiomeric space groups,  $P6_122$  and  $P6_522$ ), which is ca. 0.05% of the total number of structures deposited there. The complex is  $C_2$ -symmetrical, as it lies across the twofold axis passing through the Ni(II) ion. Asymmetric unit contains one half of the Ni atom, one ligand molecule, two halves of the perchlorate anion – also  $C_2$ -symmetrical – and additionally two methanol molecules, one ordered and one disordered across the twofold axis. The coordination number for Ni(II) is 6, in quite regular octahedral geometry (Figure 5F). In the crystal structure one can observe empty (or rather filled with the dispersed electron density, maybe disordered solvent) channels along six-fold axis (z-direction, Figure 5G).



**Figure 5.** (A) Schematic representation of the obtained non-equimolar architectures; (B) Anisotropic ellipsoid representation of (**8**); (C) Unit cell and crystal packing of (**8**) along a z-axis; (D) Anisotropic ellipsoid representation of (**9**); (E) Anisotropic ellipsoid representation of (**10**); (F) Anisotropic ellipsoid representation of (**11**); unlabeled atoms are related by symmetry operation  $-x+y, y, 3/2-z$ ; (G) in the crystal structure of (**11**) one can observe empty (or rather filled with the dispersed electron density, maybe disordered solvent) channels along six-fold axis z-direction in the crystal structure of complex (**11**).



**Figure 6.** Magnetic properties of  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{NO}_3)_2$  (**2**): (A) the thermal dependence of molar magnetic susceptibility  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe and (B) the variation of the magnetization versus magnetic field  $M(H)$  at  $T = 1.8$  K. Magnetic properties of  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>53</sup>: (C) the  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe and (D) the  $M(H)$  at  $T = 1.8$  K. Magnetic properties of (**6**): (E) the  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe and (F) the  $M(H)$  at  $1.8$  K. The relevant fits (A, C-F) or simulation (B) performed using the PHI<sup>58</sup> software are shown as blue lines. The super-exchange magnetic coupling Hamiltonian term is  $-2S_1S_2$ . Magnetic properties of (**8**) (G) the  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe and (H) the  $M(H)$  at  $T = 1.8$  K. Inset (G): the  $\chi T(T)$  in low temperature region.

## 2.2 MAGNETIC PROPERTIES OF OLIGONUCLEAR SYSTEMS $\text{M}_x\text{L}_y$

### 2.2.1 Mn(II) dimers - $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{X or Y})_2$ ; (X – $\text{NO}_3$ (**2**); Y – $\text{ClO}_4$ <sup>53</sup>)

The thermal dependence of molar magnetic susceptibility  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe (**Figure 6A**) and variation of the magnetization versus magnetic field  $M(H)$  at  $1.8$  K for  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{NO}_3)_2$  (**2**) (**Figure 6B**) are presented. At  $298$  K the  $\chi T$  is equal  $8.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which is comparable to  $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculated for two uncoupled Mn(II) centres of  $S = 5/2$  and  $g = 2.0$ . On cooling  $\chi T(T)$  increases very slowly down to ca.  $20$  K, then rises more steeply to the value  $11.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  at  $1.8$  K. The  $M(H)$  dependence is close to the general shape of Brillouin function for  $S = 5$  and  $g_{\text{iso}}$  slightly below  $1.96$ . The  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe (**Figure 6C**) and  $M(H)$  at  $1.8$  K for  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>53</sup> (**Figure 6D**) are presented. At  $298$  K the  $\chi T$  is equal  $8.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which is comparable to  $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculated for two uncoupled Mn(II) centres of  $S = 5/2$  and  $g = 2.0$ . On cooling  $\chi T(T)$  decreases very slowly down to ca.  $20$  K, then decline more steeply to the value  $5.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The  $M(H)$  dependence runs slightly below the general shape of Brillouin function for two uncoupled spins  $S = 5/2$  and  $g_{\text{iso}} = 1.96$  in the region below  $50$  kOe. The  $\chi T(T)$  and  $M(H)$  curves were reasonably reproduced using PHI software<sup>58</sup> considering magnetic super-exchange interactions model for cyclic phenoxo-bridged  $\text{Mn}_2\text{O}_2$  dimers. For compound  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>53</sup> very weak antiferromagnetic interactions with  $J_{\text{MnMn}} = -0.07 \text{ cm}^{-1}$  were found, being a value somehow smaller than those in the range of tenths to units of  $\text{cm}^{-1}$  found typically for molecular motifs of that type.<sup>59-61</sup> Conversely to that, compound **2** showed effective weak ferromagnetic interactions with  $J_{\text{MnMn}} = +0.1 \text{ cm}^{-1}$ . The above observations suggest that notable (in our weak interactions scale) ferromagnetic contribution is operating and could be attributed to the unique and sophisticated supramolecular synthons present in both crystal structures.<sup>62</sup> This include (i) the parallel  $\pi$ - $\pi$  stacking and perpendicular C-H $\cdots$ centroid contacts involving the side systems of ligands and (ii) side hydrogen bonds involving benzimidazole N-H protons exposed fairly for external supramolecular bridging by  $\text{NO}_3^-$  (**2**) or  $\text{ClO}_4^-$ <sup>53</sup>, forming a ladder of  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-0})_2]$  bars. The small differences in Mn-O distances, Mn-O-Mn angles and Mn $\cdots$ Mn distances are rather of minor importance in face of literature systems. The detailed description of such complex magnetic supramolecular ladders composed of spins  $S = 5/2$  would require more sophisticated treatment involving numerical fitting and DFT calculations, and can be a topic of further work.

### 2.2.2. Ni(II) dimer $[\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})]_2(\text{MeOH})_2(\text{MeCN})_2(\text{ClO}_4)_4$ (**6**)

The  $\chi T(T)$  at  $H = 1$  kOe and  $M(H)$  at  $1.8$  K for (**6**) are presented in **Figure 6EF**. At  $298$  K the  $\chi T$  is equal  $2.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which is lightly larger than  $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculated for two uncoupled Ni(II) centres of  $S = 1$  and  $g = 2.0$ . On cooling  $\chi T(T)$  increases slowly to reach the maximum of  $3.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  in  $T = 11.4$  K, then fall down sharply to  $2.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The  $M(H)$  dependence runs slightly below the general shape of Brillouin function for two uncoupled spins  $S = 1$  or one spin  $S = 2$  (assuming  $g_{\text{av}} = 2$ ), reaching  $3.75 \text{ N}\beta$  but not tending to quick saturation. The  $\chi T(T)$  and  $M(H)$  were fitted simultaneously using PHI<sup>58</sup> software considering the ferromagnetic ground state  $S_{\text{gr}} = 2$  and non-zero zero-field splitting (ZFS) parameter  $D$  for Ni(II) ions to yield reasonable parameters set of  $J_{\text{NiNi}} = +5.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{\text{Ni}} = +6.12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.20$  and  $zJ' = -0.042$ , in line with the results obtained for the similar systems.<sup>63-67</sup> The Ni-O-Ni angles of  $97.2$  and  $98.2$  deg in the  $\text{Ni}_2\text{O}_2$  core locate very close to the critical point between the ferromagnetic domain (Ni-O-Ni smaller than  $98$  deg) and antiferromagnetic domain (Ni-O-Ni larger than  $98$  deg) and support the results of our magnetic fit. Moreover, the significant out-of-plane shift of phenyl rings and the notable hinge distortion of the core, here  $18.7$  deg, are in line with the effective ferromagnetic interactions. The fitting procedure disregarding the zero-field splitting (ZFS)  $D$  parameter

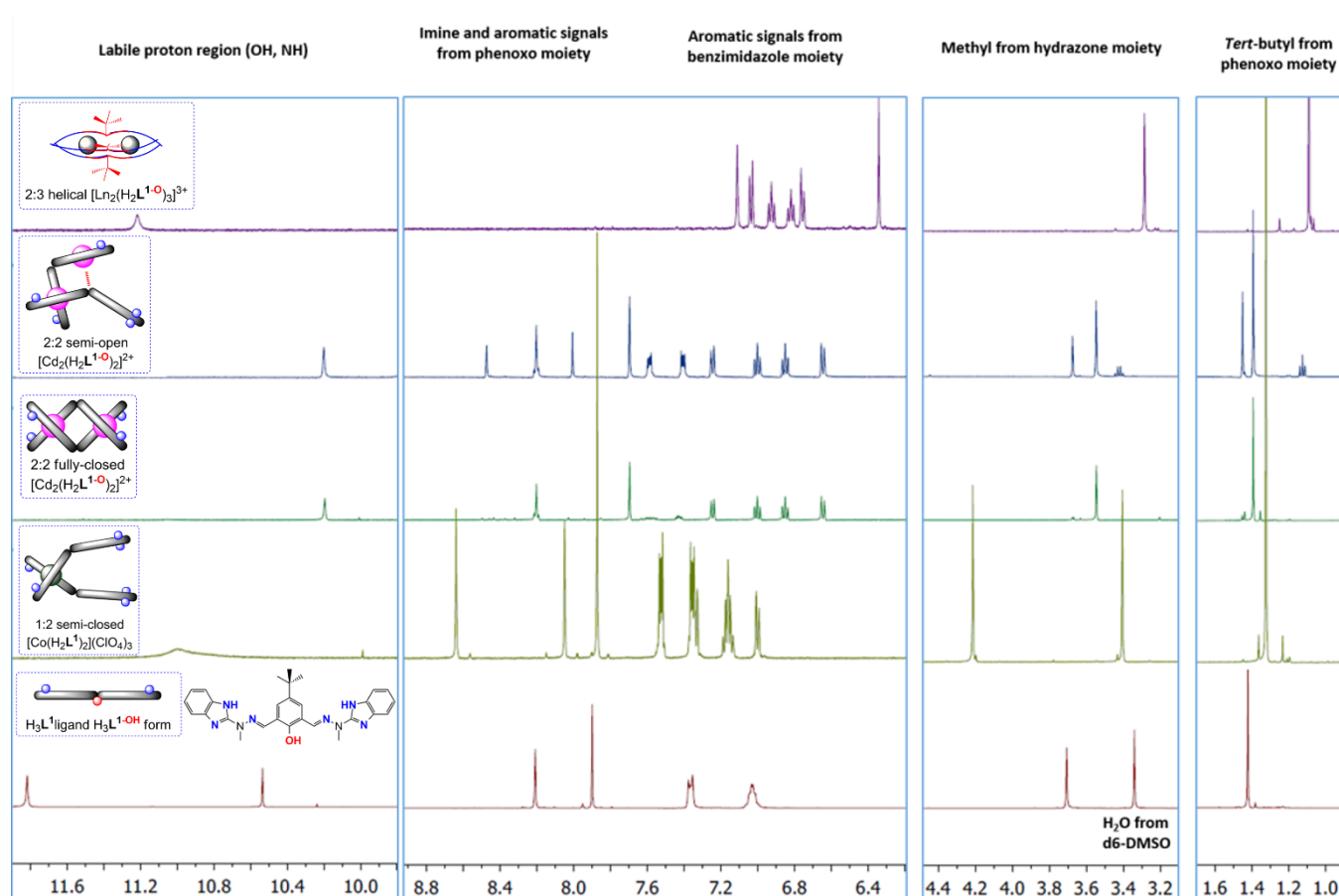
gives an alike values set considering the  $\chi T(T)$  data only ( $J_{\text{NiNi}} = +5.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.20$  and  $zJ' = -0.075$ ), whereas the  $M(H)$  cannot be fairly reproduced in this way.

### 2.2.3. Co(II) cube $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L}^{1-})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_4$ (**8**)

The  $\chi T(T)$  at  $H = 1 \text{ KOe}$  and  $M(H)$  at  $1.8 \text{ K}$  for (**8**) are presented in **Figure 6GH**. At  $298 \text{ K}$  the  $\chi T$  is equal  $12.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which falls fairly within the range  $10.8\text{-}13.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculated for four uncoupled Co(II) centres of  $S = 3/2$ , assuming that  $g$  is located in range  $2.4\text{-}2.7$ .<sup>68</sup> On cooling  $\chi T(T)$  decreases very slowly down to ca.  $75 \text{ K}$ , then decline more steeply to the minimum of  $8.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  at  $13.6 \text{ K}$ . Further it rises sharply to the maximum of  $9.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  at  $3.7 \text{ K}$  and, again, falls down to  $9.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  in  $1.8 \text{ K}$  limit. Such course of  $\chi T(T)$  locates fairly within the range of curves obtained by Sakiyama and Powell using the multi-parameter model involving contributions of appropriate Co-Co exchange coupling, zero-field splitting, spin-orbit coupling, orbital reduction and intermolecular interactions.<sup>69</sup> In particular, the distinct small maximum located in low temperature region (inset of **Figure 6G**) indicates only a faint predomination of ferromagnetic interactions between effective spins  $S_{\text{eff}} = 1/2$ , in the face of the abovementioned model. The  $M(H)$  dependence tends very slowly to saturation and reach the value of  $8.52 \text{ N}\beta$  at  $H = 50 \text{ KOe}$ . Such course of  $M(H)$  is consistent with the presence of weakly coupled four Co(II) ions with the effective spin  $S_{\text{eff}} = 1/2$  and effective  $g$  value of  $4.33 \text{ T}$  due to combined effects of ZFS and SCO.<sup>68</sup> Some anisotropy can be present in this system, which is fairly indicated by the reduced anisotropy  $M(H/T)$  (not shown), however, no slow magnetic relaxation was found down to  $1.8 \text{ K}$  in any static field conditions, probably due to distinct combined supramolecular contacts along the hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  interactions.<sup>70,71</sup>

### 2.3. SOLUTION NMR STUDIES

Comparison of X-ray solid state structures with diamagnetic coordination compounds (Co(III);  $\text{ClO}_4^-$  – (**9**) and (**10**); Cd(II);  $\text{ClO}_4^-$  – (**1**); Zn(II);  $\text{OTf}^-$  – (**5**)) allowed us to better understand their solution behavior and the self-assembly algorithms of  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand. **Figure 7** shows  $^1\text{H}$ NMR spectra of  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand and representative diamagnetic architectures observed in solution. Aliphatic *t*-Bu and hydrazone-methyl singlet signals are clearly observed in the low ppm regions ( $1.0\text{-}1.5$  and  $3.5\text{-}4.0$  respectively); for  $\text{H}_3\text{L}^1$ -based compounds, the methyl group is sensitive to duplication, which then indicates desymmetrization of coordinated ligand or more complex architectures formed. The  $6.2\text{-}8.7 \text{ ppm}$  aromatic region covers the remaining non-labile protons, with the benzimidazole arm (up to  $7.6 \text{ ppm}$ ), the imine and phenoxo (above  $7.7 \text{ ppm}$ ) signals being clearly discernible. Again, multiplication of signals is indicative for coordination modes that are other than the symmetrical ones. The most downfield shifted signals are attributed to the -OH and -NH groups, however their presence is dependent on the nature of the complex as well as solvent.



**Figure 7.** Representative  $^1\text{H}$ NMR spectra of stable supramolecular diamagnetic architectures from the  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand with Co<sup>III</sup> (1:2 semi-closed), Cd<sup>II</sup> (2:2 fully-closed and semi-open) and La<sup>III</sup> (2:3 helical) metal ions. Spectrum of ligand is in  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , whereas the remaining ones are in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Comparison of  $H_3L^1$  and  $H_2L^2$  ligands with their thermodynamically stable and inert  $Co^{III}$  complexes (**9**, **10**) gives a  $^1H$ NMR fingerprint of the non-coordinated ligand frameworks and the semi-closed **S-C** [ $ML_2$ ] moieties (**Figure S3**). Interestingly, in situ reaction of  $H_3L^1$  with 2-fold excess of  $CoCl_2$  under oxidative conditions, gives  $^1H$ NMR spectrum that is similar to the  $[Co(H_2L^1)_2]^+$  (**Figure S4**) but differences in the labile proton region and exchangeable acetonitrile solvent signals suggest the  $[Co^{III}(H_3L^{1-OH})Cl_2]Cl$  architecture, of similarity to the  $Fe^{III}$  complex (**7**). This would suggest that the chloride anion is rather effective in maintaining the 1:1 semi-open architectures also in d3-MeCN solution, not only in the solid state. Titration of  $[Co(H_3L^{1-NH})_2](ClO_4)_3(MeOH)_2(H_2O)_3$  (**10**) with  $Ag^I$  triflate unambiguously confirms the locked character of the non-coordinating benzimidazole arm as a result of the proton transfer from the phenoxo group (**Figure S5**).

Closed-shell  $d^{10}$  metal ions like  $Cd^{II}$  and  $Zn^{II}$  are known for their labile character in solution<sup>72,73</sup> and therefore compounds (**1**) and **5** where dissolved in different solvents. For compound (**5**), very complex spectra were observed, which precluded any meaningful characterization; most probably the already complex dissymmetric character of the  $Zn^{II}$  compound observed in the solid state is further amplified with the additional dissociative equilibria (**Figure S6**).

An interesting situation however is observed for the  $Cd^{II}$  complex. The immediate dissolution of crystals of (**1**) gives  $^1H$ NMR ascribed to the highly symmetric 2:2 fully-closed **F-C** structure observed in the solid state, which almost immediately starts to transform to the 2:2 semi-open **S-O** architecture (**Figure 7**). Time and solvent dependent spectra show subsequent generation of additional species in  $CD_3CN$ , which can be however 'reseted back' upon heating (**Figure S7**). Such time and temperature dependent equilibrium is not observed in  $CD_3OD$ , where only the 2:2 **S-O** system is thermodynamically most stable (**Figure S8**). Overall, such comparison shows that for  $Cd(II)$  and  $Zn(II)$  more complex species can also form, related to the lack of crystal field stabilization effects (contrary to e.g. low spin  $Co^{III}$  species). This is also responsible for changes observed in the absorption and emission spectra (see Section 2.4) Finally, complexation of ligand  $H_3L^1$  with diamagnetic  $La(OTf)_3$  allows one to observe a single set of species, which can be ascribed to the bimetallic triple-stranded helicates, per similarity to the previously observed systems (**Figure 7 top**).<sup>49-51</sup>

#### 2.4 ABSORPTION AND EMISSION MEASUREMENTS

Complexes (**1**) ( $[Cd_2(H_2L^{1-O})](ClO_4)_2$ ), (**5**) ( $[Zn(H_2L^{1-O})(H_3L^{1-NH})Zn(H_2O)](OTf)_3$ ), (**12**) ( $Zn(HL^2)_2$ ) and (**13**) ( $Cd(HL^2)_2$ ) were chosen as a representative examples for the absorption and emission measurements, thanks to their emission and structural properties. Complexes (**1**) and (**5**) represent the group of structural diversity with the  $H_3L^1$  ligand (see Sections 2.1 and 2.3), whereas (**12**) and (**13**) are stable, neutral components with deprotonated form of ligand  $H_2L^2$ . The aim of this measurements was to check how the possible structural transformations in solution influence their absorption/emission properties. Measurements were carried out at room temperature in four different solvents (MeOH, MeCN, DMF and DMSO) and the absorption spectra of compounds (**1**), (**5**), (**12**), (**13**) are shown in **Figures S9-S12** in SI. The characteristic absorption bands between 240 and 380 nm in all complexes can be assigned to  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the Schiff-base ligands and their intensity is time- and solvent-dependent.<sup>74,75</sup>

Emission measurements were carried out for complexes in the solvents mentioned above immediately after dissolution and after five days from dissolution (**P**). All spectra were shown in **Figures S13-S16** in SI. Highest emission intensity for (**1**) and (**13**) was in MeOH, with an excitation wave of 389 nm, with a maximum at 476 nm for (**1**) and with an excitation wave of 379 nm with a maximum at 457 nm for (**13**). Emission measurements (**P**) of (**1**) showed in MeCN, a fourfold increase in the emission intensity and for MeOH a two-fold increase in the emission intensity in comparison with the intensities obtained immediately after dissolution, which would imply that the dissymmetric architectures formed in solution (see Section 2.4) are beneficial from the standpoint of emission properties. For (**13**) only a slight increase in intensity was noted, but in MeCN formation of second band with maximum at 470 nm was observed, possibly connected to aggregation.<sup>76</sup> The similar behaviour was observed for (**12**), but the maximum of the second band was at 430 nm. In (**5**) no changes were noted. As we can observe, for (**1**), the changes in emission intensity were the highest probably connected with defined structural changes. For "open" system (**5**) and stable complexes (**12**) and (**13**) only slight changes were noticed. Quantum efficiency measurements were carried out for complexes that exhibited better emission properties (**1** and **5**) (see **Table S4** for details). We also checked the emission properties in solid state, where no changes were noticed, which confirmed, that changes are only present in solution (see **Figure S17** in SI).

To investigate the forms of ligand present in solution, titrations were carried out with the acid-base, the changes were tracked by UV-VIS spectroscopy (**Figure S18**). This experiment helped illustrate the ligand forms present in solution, and thus proved that pH has a strong influence in the process of self-organization, and thus on the obtained structures of complex compounds.

### 3. Materials and methods

The metal salts, organic compounds and solvents were supplied by Merck Chemical Company and POCH. All chemicals mentioned above were of analytical grade quality and were used as obtained without further purification. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra were performed by means of a FT-IR Bruker IFS 66v/S spectrophotometer, in the range between 400 and 4000  $cm^{-1}$  with a resolution of 4  $cm^{-1}$ . An average of 24 scans has been carried out for each sample. The samples were prepared on a KBr pellet under a pressure of 0.01 torr. Mass spectra (ESI-MS) were determined by a Waters Micromass ZQ spectrometer in acetonitrile or methanolic solutions with concentrations  $\sim 10^{-4}$  M. The samples were run in the positive-ion mode. Sample solutions were introduced into the mass spectrometer source with a syringe pump with a flow rate of 40  $\mu L min^{-1}$  with a capillary voltage of +3 kV and a desolvation temperature of 300°C. Source temperature was 120°C. Cone voltage(Vc) was set to 30 V to allow transmission

of ions without fragmentation processes. Scanning was performed from  $m/z = 100$  to 2000 for 6 s, and 10 scans were summed to obtain the final spectrum. Simulations of mass spectra were conducted with enviPat programme<sup>77</sup>. Microanalyses were performed using a Elementar Analyser Vario EL III. NMR spectra were run on a Spektrometer NMR Varian VNMR-S 400 MHz spectrometer and were calibrated against the residual protonated solvent signals (DMSO- $d_6$ ,  $d$  2.50) which are given in parts per million. All electronic absorption spectra were recorded with a Shimadzu UVPC 2001 spectrophotometer, between 220 and 800 nm, in 10 x 10 mm quartz cells using solutions  $2 \times 10^{-5}$  M with respect to the metal ions. Excitation and emission spectra were measured at room temperature on a Hitachi 7000 spectrofluorimeter with excitation and emission slits of 2.5 nm. Magnetic properties were measured using QD MPMS 5 XL magnetometer. The samples were sealed in plastic foil before the measurements. The **(8)** was measured in the residue of mother liquor due to its instability in air. The original emu signals were carefully corrected in respect to all diamagnetic contributions (foil and molecular diamagnetism). All fitting and simulations were performed using the procedures included in PHI software.<sup>58</sup> The detailed synthetic procedures are demonstrated in the Supporting Information section.

## 4. CONCLUSIONS

We demonstrated the rich structural diversity of the benzimidazole/phenoxo ligand  $H_3L^1$  in the presence of variety of  $d$ -block metal ions, which is tunable through the pH, nature of the metal and its molar ratio with respect to the ligand, counterions and solvent. 10 new solid state structures were obtained (12 overall) in the solid state, which demonstrated the possibility to form: 1:1 and 2:2 semi-open, 2:2 semi-closed and fully-closed architectures, the latter of which can be subsequently deprotonated to induce the porous character and form the SOF-type materials. When ligand is subjected to non-equimolar mixtures, 1:2 semi-closed or 4:2 fully-open cage-like entities can be obtained, which overall demonstrate the various protonation/deprotonation levels of the  $H_3L^1$  ligand and how it affects the final metallosupramolecular architectures. With the help of the  $H_2L^2$  ligand analogue with only one benzimidazole pending arm, improved understanding of the solid state/solution behavior of the diamagnetic architectures was ascertained. The dynamic equilibrium was observed for the  $d^{10}$ -species, which affected the absorption and emission properties of the Zn(II) and Cd(II) compounds under study. The solvent and anions were also crucial to the construction of the various architectures. Chosen paramagnetic compounds were studied for their magnetic properties to further demonstrate how small structural differences elicit significantly varied magnetic responses. Ni(II) and Mn(II) dimeric supramolecular architectures are very peculiar examples, where the  $[M_2O_2]$  core is at the structural intersection of the transition within the magnetic exchange interactions, resulting in tunable ferromagnetic or antiferromagnetic interactions.

Current investigation further reinforces that combined H-bonding and dative bonds can successfully lead to variety of supramolecular architectures, with the final properties/function being dependent on the final composition, rendering the *a priori*, pre-programmed assembly even a bigger challenge. The systematic exploration of these systems will focus in the future on transfer of the observed properties to functional materials.

### Competing interests

The author(s) declare no competing interests.

### Data availability statement

The datasets generated during and/or analysed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

## 5. REFERENCES

- 1 Mutlu, H. & Barner, L. Getting the Terms Right: Green, Sustainable, or Circular Chemistry? *Macromol. Chem. Phys.* **223**, 2200111, doi:<https://doi.org/10.1002/macp.202200111> (2022).
- 2 Sutherland, J. D. Opinion: Studies on the origin of life — the end of the beginning. *Nat. Rev. Chem.* **1**, 0012, doi:10.1038/s41570-016-0012 (2017).
- 3 Whitesides, G. M. Reinventing Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3196-3209, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201410884> (2015).
- 4 Lehn, J.-M. Towards Complex Matter: Supramolecular Chemistry and Self-organization. *Eur. Rev.* **17**, 263-280, doi:10.1017/S1062798709000805 (2009).
- 5 Lehn, J.-M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 151-160, doi:10.1039/B616752G (2007).
- 6 Lehn, J.-M. Supramolecular chemistry: Where from? Where to? *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2378-2379, doi:10.1039/C7CS00115K (2017).
- 7 Steed, J. W. & Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*. (John Wiley & Sons, 2022).
- 8 McTernan, C. T., Davies, J. A. & Nitschke, J. R. Beyond Platonic: How to Build Metal–Organic Polyhedra Capable of Binding Low-Symmetry, Information-Rich Molecular Cargoes. *Chem. Rev.* **122**, 10393-10437, doi:10.1021/acs.chemrev.1c00763 (2022).
- 9 Chakrabarty, R., Mukherjee, P. S. & Stang, P. J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chem. Rev.* **111**, 6810-6918, doi:10.1021/cr200077m (2011).
- 10 Roberts, D. A., Pilgrim, B. S. & Nitschke, J. R. Covalent post-assembly modification in metallosupramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 626-644, doi:10.1039/C6CS00907G (2018).

- 11 Brzechwa-Chodzyńska, A., Drożdż, W., Harrowfield, J. & Stefankiewicz, A. R. Fluorescent sensors: A bright future for cages. *Coord. Chem. Rev.* **434**, 213820, doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213820 (2021).
- 12 Pan, M., Wu, K., Zhang, J.-H. & Su, C.-Y. Chiral metal–organic cages/containers (MOCs): From structural and stereochemical design to applications. *Coord. Chem. Rev.* **378**, 333–349, doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.031 (2019).
- 13 Zhou, H.-C., Long, J. R. & Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 673–674, doi:10.1021/cr300014x (2012).
- 14 Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science* **341**, 1230444, doi:doi:10.1126/science.1230444 (2013).
- 15 Zhou, H.-C. J. & Kitagawa, S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5415–5418, doi:10.1039/C4CS90059F (2014).
- 16 Huang, N., Wang, P. & Jiang, D. Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16068, doi:10.1038/natrevmats.2016.68 (2016).
- 17 Geng, K. *et al.* Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chem. Rev.* **120**, 8814–8933, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00550 (2020).
- 18 Liu, R. *et al.* Covalent organic frameworks: an ideal platform for designing ordered materials and advanced applications. *Chem. Soc. Rev.* **50**, 120–242, doi:10.1039/DOCS00620C (2021).
- 19 Alahakoon, S. B., Diwakara, S. D., Thompson, C. M. & Smaldone, R. A. Supramolecular design in 2D covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 1344–1356, doi:10.1039/C9CS00884E (2020).
- 20 Lin, R.-B. *et al.* Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 1362–1389, doi:10.1039/C8CS00155C (2019).
- 21 Wang, B., Lin, R.-B., Zhang, Z., Xiang, S. & Chen, B. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks as a Tunable Platform for Functional Materials. *JACS* **142**, 14399–14416, doi:10.1021/jacs.0c06473 (2020).
- 22 Li, P., Ryder, M. R. & Stoddart, J. F. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: A Rising Class of Porous Molecular Materials. *Acc. Mater. Res.* **1**, 77–87, doi:10.1021/accountsr.0c00019 (2020).
- 23 Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W. & Sijbesma, R. P. Supramolecular Polymers. *Chem. Rev.* **101**, 4071–4098, doi:10.1021/cr990125q (2001).
- 24 Aida, T., Meijer, E. W. & Stupp, S. I. Functional Supramolecular Polymers. *Science* **335**, 813–817, doi:doi:10.1126/science.1205962 (2012).
- 25 Schubert, U. S., Newkome, G. R. & Winter, A. *Supramolecular Polymers and Assemblies: From Synthesis to Properties and Applications*. (John Wiley & Sons, 2021).
- 26 Sautaux, J., Marx, F., Gunkel, I., Weder, C. & Schrettl, S. Mechanically robust supramolecular polymer co-assemblies. *Nat. Commun.* **13**, 356, doi:10.1038/s41467-022-28017-0 (2022).
- 27 Zhu, Y., Zheng, W., Wang, W. & Yang, H.-B. When polymerization meets coordination-driven self-assembly: metallo-supramolecular polymers based on supramolecular coordination complexes. *Chem. Soc. Rev.* **50**, 7395–7417, doi:10.1039/DOCS00654H (2021).
- 28 Betancourth, J. G., Castaño, J. A., Visbal, R. & Chaur, M. N. Versatility of the Amino Group in Hydrazone-Based Molecular and Supramolecular Systems. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200228, doi:https://doi.org/10.1002/ejoc.202200228 (2022).
- 29 Gebretsadik, T., Yang, Q., Wu, J. & Tang, J. Hydrazone based spin crossover complexes: Behind the extra flexibility of the hydrazone moiety to switch the spin state. *Coord. Chem. Rev.* **431**, 213666, doi:https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213666 (2021).
- 30 Tatum, L. A., Su, X. & Aprahamian, I. Simple Hydrazone Building Blocks for Complicated Functional Materials. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2141–2149, doi:10.1021/ar500111f (2014).
- 31 Thiago Moreira, P. & Arthur Eugen, K. in *Computational Biology and Chemistry* (eds Behzadi Payam & Bernabò Nicola) Ch. 6 (IntechOpen, 2020).
- 32 Khattab, T. A. From chromic switchable hydrazones to smart materials. *Mater. Chem. Phys.* **254**, 123456, doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123456 (2020).
- 33 Su, X. & Aprahamian, I. Hydrazone-based switches, metallo-assemblies and sensors. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 1963–1981, doi:10.1039/C3CS60385G (2014).
- 34 Vapaavuori, J., Bazuin, C. G. & Priimagi, A. Supramolecular design principles for efficient photoresponsive polymer–azobenzene complexes. *J. Mat. Chem. C* **6**, 2168–2188, doi:10.1039/C7TC05005D (2018).
- 35 Hamzi, I. A Review of Biological Applications of Transition Metal Complexes Incorporating N-acylhydrazones. *Mini. Rev. Org. Chem.* **19**, 968–990, doi:http://dx.doi.org/10.2174/1570193X19666220328124048 (2022).
- 36 Suvarapu, L. N., Seo, Y. K., Baek, S.-O. & Ammireddy, V. R. Review on Analytical and Biological Applications of Hydrazones and their Metal Complexes. *E-J. Chem.* **9**, 534617, doi:10.1155/2012/534617 (2012).
- 37 Xu, P., Li, W., Xie, J. & Zhu, C. Exploration of C–H Transformations of Aldehyde Hydrazones: Radical Strategies and Beyond. *Acc. Chem. Res.* **51**, 484–495, doi:10.1021/acs.accounts.7b00565 (2018).
- 38 Marinescu, M. (IntechOpen, Rijeka, 2019).
- 39 Salahuddin, Shaharyar, M. & Mazumder, A. Benzimidazoles: A biologically active compounds. *Arab. J. Chem.* **10**, S157–S173, doi:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017 (2017).
- 40 Brishty, S. R. *et al.* A Comprehensive Account on Recent Progress in Pharmacological Activities of Benzimidazole Derivatives. *Front. Pharmacol.* **12**, doi:10.3389/fphar.2021.762807 (2021).
- 41 Hernández-López, H., Tejada-Rodríguez, C. J. & Leyva-Ramos, S. A Panoramic Review of Benzimidazole Derivatives and Their Potential Biological Activity. *Mini. Rev. Med. Chem.* (2022).
- 42 Tahlan, S., Kumar, S., Kakkar, S. & Narasimhan, B. Benzimidazole scaffolds as promising antiproliferative agents: a review. *BMC Chem.* **13**, 66, doi:10.1186/s13065-019-0579-6 (2019).
- 43 Tahlan, S., Kumar, S. & Narasimhan, B. Pharmacological significance of heterocyclic 1H-benzimidazole scaffolds: a review. *BMC Chem.* **13**, 101, doi:10.1186/s13065-019-0625-4 (2019).

44 Keri, R. S., Hiremathad, A., Budagumpi, S. & Nagaraja, B. M. Comprehensive Review in Current Developments of Benzimidazole-  
 Based Medicinal Chemistry. *Chem. Biol. Drug Des.* **86**, 19-65, doi:https://doi.org/10.1111/cbdd.12462 (2015).

45 Bocian, A. *et al.* The effect of Schiff base ligands on the structure and catalytic activity of cobalt complexes in hydrosilylation of  
 olefins. *Appl. Catal. A-Gen.* **602**, 117665, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117665 (2020).

46 Skrodzki, M., Patroniak, V. & Pawluć, P. Schiff Base Cobalt(II) Complex-Catalyzed Highly Markovnikov-Selective Hydrosilylation of  
 Alkynes. *Org. Lett.* **23**, 663-667, doi:https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03721 (2021).

47 Banach, Ł. *et al.* Markovnikov-selective double hydrosilylation of challenging terminal aryl alkynes under cobalt and iron catalysis.  
*Chem. Comm.* **58**, 13763-13766, doi:10.1039/D2CC04015H (2022).

48 Bocian, A. *et al.* New Artificial Biomimetic Enzyme Analogues Based on Iron(II/III) Schiff Base Complexes: An Effect of  
 (Benz)imidazole Organic Moieties on Phenoxazinone Synthase and DNA Recognition ‡. *Molecules* **24**, 3173 (2019).

49 Gorczyński, A. *et al.* The first example of erbium triple-stranded helicates displaying SMM behaviour. *Dalton Trans.* **44**, 16833-  
 16839, doi:10.1039/C5DT02554K (2015).

50 Marcinkowski, D. *et al.* Trityl-Based Lanthanide-Supramolecular Assemblies Exhibiting Slow Magnetic Relaxation. *Chem. Eur. J.*,  
 e202300695, doi:10.1002/chem.202300695 (2023).

51 Marcinkowski, D. *et al.* Low and high symmetry aspects at the interface between the semiempirical and ab initio modelling of ZFS  
 parameters and EMR spectroscopy – study case: trigonal and triclinic binuclear GdIII complexes. *submitted to Dalton Trans.* (2022).

52 Gorczyński, A., Kubicki, M., Szymkowiak, K., Łuczak, T. & Patroniak, V. Utilization of a new gold/Schiff-base iron(III) complex  
 composite as a highly sensitive voltammetric sensor for determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid. *RSC Adv.* **6**,  
 101888-101899, doi:10.1039/C6RA22028B (2016).

53 Gorczyński, A. *et al.* Electrochemical deposition of the new manganese(II) Schiff-base complex on a gold template and its application  
 for dopamine sensing in the presence of interfering biogenic compounds. *Talanta* **149**, 347-355,  
 doi:https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.050 (2016).

54 Kütt, A. *et al.* Pentakis(trifluoromethyl)phenyl, a Sterically Crowded and Electron-withdrawing Group: Synthesis and Acidity of  
 Pentakis(trifluoromethyl)benzene, -toluene, -phenol, and -aniline. *J. Org. Chem.* **73**, 2607-2620, doi:10.1021/jo702513w (2008).

55 Walba, H. & Isensee, R. W. Acidity Constants of Some Arylimidazoles and Their Cations. *J. Org. Chem.* **26**, 2789-2791,  
 doi:10.1021/jo01066a039 (1961).

56 Chen, S.-S. The roles of imidazole ligands in coordination supramolecular systems. *CrystEngComm* **18**, 6543-6565 (2016).

57 Li, Z.-T. Supramolecular chemistry: from aromatic foldamers to solution-phase supramolecular organic frameworks. *Beilstein J. Org.*  
*Chem.* **11**, 2057-2071, doi:10.3762/bjoc.11.222 (2015).

58 Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A. & Murray, K. S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic  
 monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *J. Comput. Chem.* **34**, 1164-1175 (2013).

59 Cisnetti, F. *et al.* (Wiley Online Library, 2007).

60 Hureau, C. *et al.* Synthesis, Structure and Characterisation of New Phenolato-Bridged Manganese Complexes [L2Mn2] 2+–  
 Formation by Ligand Oxidation in LaH [LaH= N-(2-hydroxybenzyl)-N, N'-bis (2-pyridylmethyl) ethane-1, 2-diamine]. *Eur. J. Inorg.*  
*Chem.* **2002**, 2710-2719 (2002).

61 Hureau, C. *et al.* Synthesis, Structure, and Characterisation of a New Phenolato-Bridged Manganese Complex [Mn2 (mL) 2] 2+:  
 Chemical and Electrochemical Access to a New Mono-μ-Oxo Dimanganese Core Unit. *Chem. Eur. J.* **10**, 1998-2010 (2004).

62 Osiry, H., Martínez, M., Rodríguez-Hernández, J., Lemus-Santana, A. & Reguera, E. Magnetic interaction in a 2D solid through  
 hydrogen bonds and π-π stacking. *J. Magn. Magn.* **471**, 70-76 (2019).

63 Paital, A. R., Wong, W. T., Aromí, G. & Ray, D. New [LNiII2]+ Complexes Incorporating 2-Formyl or 2, 6-Diformyl-4-methyl Phenol as  
 Inhibitors of the Hydrolysis of the Ligand L3-: Ni<sup>2+</sup> Ni Ferromagnetic Coupling and S= 2 Ground States. *Inorg. Chem.* **46**, 5727-  
 5733 (2007).

64 Mondal, M., Giri, S., Guha, P. M. & Ghosh, A. Dependence of magnetic coupling on ligands at the axial positions of Ni II in phenoxido  
 bridged dimers: experimental observations and DFT studies. *Dalton Trans.* **46**, 697-708 (2017).

65 Fondo, M. *et al.* Predetermined Ferromagnetic Coupling via Strict Control of M–O–M Angles. *Inorg. Chem.* **55**, 11707-11715 (2016).

66 Ghorai, P., Chakraborty, A., Panja, A., Mondal, T. K. & Saha, A. Mono- and di-nuclear nickel (II) complexes derived from NNO donor  
 ligands: syntheses, crystal structures and magnetic studies of dinuclear analogues. *RSC Adv.* **6**, 36020-36030 (2016).

67 Massoud, S. S. *et al.* Magnetic and structural properties of dinuclear singly bridged-phenoxido metal (II) complexes. *Dalton Trans.*  
**44**, 2110-2121 (2015).

68 Lloret, F., Julve, M., Cano, J., Ruiz-García, R. & Pardo, E. Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt (II) complexes:  
 Theoretical background and its application. *Inorganica Chim. Acta* **361**, 3432-3445 (2008).

69 Sakiyama, H. & Powell, A. K. Magnetic analysis of a tetranuclear octahedral high-spin cobalt (II) complex based on a newly derived  
 magnetic susceptibility equation. *Dalton Trans.* **43**, 14542-14545 (2014).

70 Murrie, M. Cobalt (II) single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1986-1995 (2010).

71 Shao, D. & Wang, X.-Y. Development of Single-Molecule Magnets†. *Chin. J. Chem.* **38**, 1005-1018,  
 doi:https://doi.org/10.1002/cjoc.202000090 (2020).

72 Gorczyński, A. *et al.* Luminescent activity of metallosupramolecular Cd(II) complexes containing dimethylterpyridine ligand. *Arab.*  
*J. Chem.* **12**, 729-738, doi:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.006 (2019).

73 Percástegui, E. G., Ronson, T. K. & Nitschke, J. R. Design and Applications of Water-Soluble Coordination Cages. *Chem. Rev.* **120**,  
 13480-13544, doi:10.1021/acs.chemrev.0c00672 (2020).

74 Mahmoud, W. H., Deghadi, R. G. & Mohamed, G. G. Novel Schiff base ligand and its metal complexes with some transition elements.  
 Synthesis, spectroscopic, thermal analysis, antimicrobial and in vitro anticancer activity. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 221-230  
 (2016).

- 75 Lo, W.-K. *et al.* Heterobimetallic Zn(II)–Ln(III) Phenylene-Bridged Schiff Base Complexes, Computational Studies, and Evidence for Singlet Energy Transfer as the Main Pathway in the Sensitization of Near-Infrared Nd<sup>3+</sup> Luminescence. *Inorg. Chem.* **45**, 9315–9325, doi:10.1021/ic0610177 (2006).
- 76 Consiglio, G. *et al.* Supramolecular Aggregation/Deaggregation in Amphiphilic Dipolar Schiff-Base Zinc(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **49**, 5134–5142, doi:10.1021/ic100284r (2010).
- 77 Loos, M., Gerber, C., Corona, F., Hollender, J. & Singer, H. Accelerated isotope fine structure calculation using pruned transition trees. *Anal. Chem.* **87**, 5738–5744 (2015).

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Science Center, Poland; OPUS - grant UMO-2016/21/B/ST5/00175 (PI: V.P.); SONATA - grant UMO-2020/39/D/ST4/01182 (PI: A.G.), PRELUDIUM - grant UMO-2022/45/N/ST4/00344 (PI: D.M.), IDUB-UAM (project no. 030/07/POB3/0010 – PI: A.G.) “International support for AMU staff – international internships as part of the program – International Junior and Senior Exchange” and “UAM Excellence Visiting Professors” (project no. 094/01/POB3/0010 – PI: G.C. and A.G.). A.G. is a scholarship holder of the Polish Ministry of Education and Science for outstanding young scientists. D.M. is a scholarship holder of the Adam Mickiewicz University Foundation for the academic year 2021/2022.

## CONFLICTS OF INTEREST

There are no conflicts to declare.

## AUTHOR CONTRIBUTIONS

Conceptualization: A.G.; G.C.; R.P.; experiments: D.M.; A.G.; Z.H.; A.M.M.F.; Investigation: all authors; formal analysis: A.G.; M.K.; D.M., A.M.M.F.; R.P.; writing – original draft: A.G.; D.M.; writing – review and editing: all authors; funding acquisition: V.P.; A.G.; D.M.; validation: all authors; supervision: V.P.; A.G.

## DATA AVAILABILITY STATEMENT

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, Nos. CCDC-1482453-1482463 for compounds [H<sub>5</sub>L<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, **1** – **11**. Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK. Fax: +44(1223)336-033, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, or www: [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk). The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

# Unexpected structural complexity of *d*-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects

Dawid Marcinkowski,<sup>a</sup> Maciej Kubicki,<sup>a</sup> Giuseppe Consiglio,<sup>b</sup> Zbigniew Hnatejko,<sup>a</sup> Anna M. Majcher-Fitas,<sup>c</sup> Robert Podgajny,<sup>d</sup> Violetta Patroniak,<sup>a</sup> Adam Gorczyński<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, I-95125 Catania, Italy

<sup>c</sup>Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

<sup>d</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland

corresponding author email: [adam.gorczynski@amu.edu.pl](mailto:adam.gorczynski@amu.edu.pl)

## Supplementary Information

### Table of contents:

I.	Materials and methods	S3
II.	Experimental section	S4
Scheme S1	Synthesis of ligand H <sub>3</sub> L <sup>1</sup>	S4
Spectrum 1	<sup>1</sup> H NMR of H <sub>3</sub> L <sup>1</sup>	S4
Scheme S2	Synthesis of ligand H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	S5
Spectrum 2	<sup>1</sup> H NMR of H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	S5
Spectrum 3	ESI-MS spectra of 8	S9
Spectrum 4	<sup>1</sup> H NMR of 9	S10
Spectrum 5	ESI-MS spectrum of 9 with theoretical prediction in red	S11
Spectrum 6	<sup>1</sup> H NMR of 12.	S12
Spectrum 7	<sup>1</sup> H NMR of 13.	S13
III.	Crystallographic data	S14
Figure S1	(top left) Anisotropic ellipsoid representation of the molecule A of a cation (H <sub>5</sub> L <sup>1</sup> ) <sup>2+</sup> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii, hydrogen bond is shown as thin blue line. (top right) Comparison of two symmetry-independent cations (fitting of the central rings). <sup>1</sup>	S15
Figure S2	A crystal structure of [H <sub>5</sub> L <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> as seen along b-direction. Anions and solvent molecules are shown in van der Waals spheres representation in order to visualize their filling-structure role.	S16
Table S1	Relevant geometric parameters (Å, °). A, B, C, D, E – mean planes of subsequent planar fragments: A: N1 – N9; B: C2, N10, N12, C13, C14; C: C14, C15, C17, C18, C19, C24; D: C17, C25, N26, N27, C29; E: C30 – N37. The three (for c.n. 6) or two (c.n. 5) largest angles around metal ion are listed	S16
Table S2	Hydrogen bond data (Å, °)	S18
IV.	<sup>1</sup> H NMR solution studies	S21
Figure S3	Comparison of H <sub>3</sub> L <sup>1</sup> and H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ligands with their semi-closed 1:2 complexes with Co <sup>III</sup> ions in the presence of perchlorate. Please note that solvent for ligands is d <sup>6</sup> -DMSO, whereas for complexes it is CD <sub>3</sub> CN.	S21

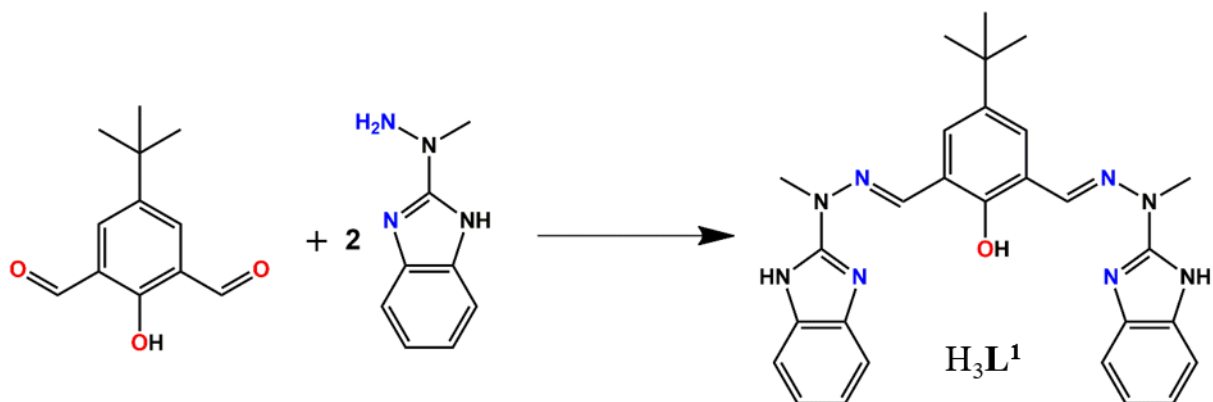
Figure S4	Comparison of H <sub>3</sub> L <sup>1</sup> ligand with semi-closed 1:2 complexes with Co <sup>III</sup> ions in the presence of perchlorate and chloride anions. Please note that solvent for ligand is d <sup>6</sup> -DMSO, whereas for complexes it is CD <sub>3</sub> CN	S21
Figure S5	Titration of [Co(H <sub>3</sub> L <sup>1-NH</sup> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (10) with AgOTf in CD <sub>3</sub> CN	S22
Figure S6	Comparison of H <sub>3</sub> L <sup>1</sup> ligand with semi-closed 2:2 Zn(OTf) <sub>2</sub> complexes in deuterated acetonitrile and DMSO	S22
Figure S7	Time-and temperature dependent changes of the [Cd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1-0</sup> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; (1) complex in CD <sub>3</sub> CN solvent.	S23
Figure S8	Time-and temperature dependent changes of the [Cd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1-0</sup> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; (1) complex in CD <sub>3</sub> OD solvent.	S23
V.	Absorption and emission spectra	S24
Scheme S3	Possible forms of H <sub>3</sub> L <sup>1</sup> ligand in a function of their protonation and deprotonation.	S24
Figure S9	Absorption spectra of compound 1 in different solvents	S24
Figure S10	Absorption spectra of compound 13	S25
Figure S11	Absorption spectra of compound 5 in different solvents	S25
Figure S12	Absorption spectra of compound 12 in methanol	S25
Table S3	Molar extinction coefficients for compounds 1, 5, 12, 13	S26
Figure S13	Emission spectra of compound 1 in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution	S26
Figure S14	Emission spectra of compound 13 in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution	S27
Figure S15	Emission spectra of compound 5 in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution	S27
Figure S16	Emission spectra of compound 12 in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution	S28
Table S4	Collected results of quantum yields for complexes 1 and 5 with schematic representation.	S28
Figure S17	Solid state emission spectra for compound 1, 5, 12, 13	S29
Figure S18	Absorption spectra of titration of ligand L <sup>1</sup> (up) with acid - HCl and (bottom) with base – triethylamine (c = 2 · 10 <sup>-5</sup> M in methanol).	S30
VI.	Literature	S31

## I. Materials and methods

The metal salts, organic compounds and solvents were supplied by Merck Chemical Company and POCH. All chemicals mentioned above were of analytical grade quality and were used as obtained without further purification. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra were performed by means of a FT-IR Bruker IFS 66v/S spectrophotometer, in the range between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . An average of 24 scans has been carried out for each sample. The samples were prepared on a KBr pellet under a pressure of 0.01 torr. Mass spectra (ESI-MS) were determined by a Waters Micromass ZQ spectrometer in acetonitrile or methanolic solutions with concentrations  $\sim 10^{-4}$  M. The samples were run in the positive-ion mode. Sample solutions were introduced into the mass spectrometer source with a syringe pump with a flow rate of 40  $\mu\text{L min}^{-1}$  with a capillary voltage of +3 kV and a desolvation temperature of 300°C. Source temperature was 120°C. Cone voltage (Vc) was set to 30 V to allow transmission of ions without fragmentation processes. Scanning was performed from  $m/z = 100$  to 2000 for 6 s, and 10 scans were summed to obtain the final spectrum. Simulations of mass spectra were conducted with enviPat programme<sup>2</sup>. Microanalyses were performed using a Elementar Analyser Vario EL III. NMR spectra were run on a Spektrometer NMR Varian VNMR-S 400 MHz spectrometer and were calibrated against the residual protonated solvent signals (DMSO-d<sub>6</sub>, d 2.50) which are given in parts per million. All electronic absorption spectra were recorded with a Shimadzu UVPC 2001 spectrophotometer, between 220 and 800 nm, in 10 x 10 mm quartz cells using solutions  $2 \times 10^{-5}$  M with respect to the metal ions. Excitation and emission spectra were measured at room temperature on a Hitachi 7000 spectrofluorimeter with excitation and emission slits of 2.5 nm. Magnetic properties were measured using QD MPMS 2 XL magnetometer. The samples were sealed in plastic foil before the measurements. The **8** was measured in the residue of mother liquor due to its instability in air. The original emu signals were carefully corrected in respect to all diamagnetic contributions (foil and molecular diamagnetism). All fitting and simulations were performed using the procedures included in PHI software.<sup>3</sup>

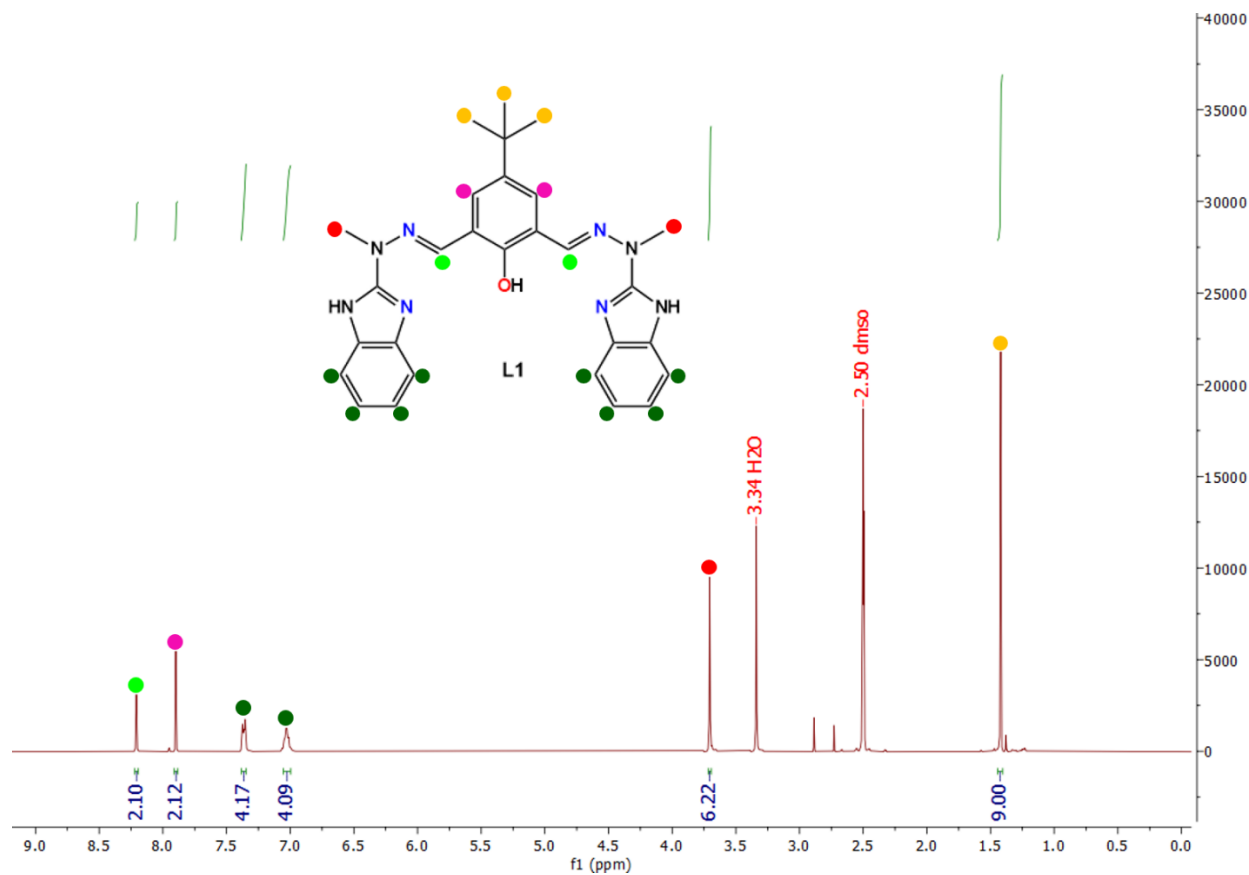
## II. Experimental section

### Synthesis of ligand $H_3L^1$



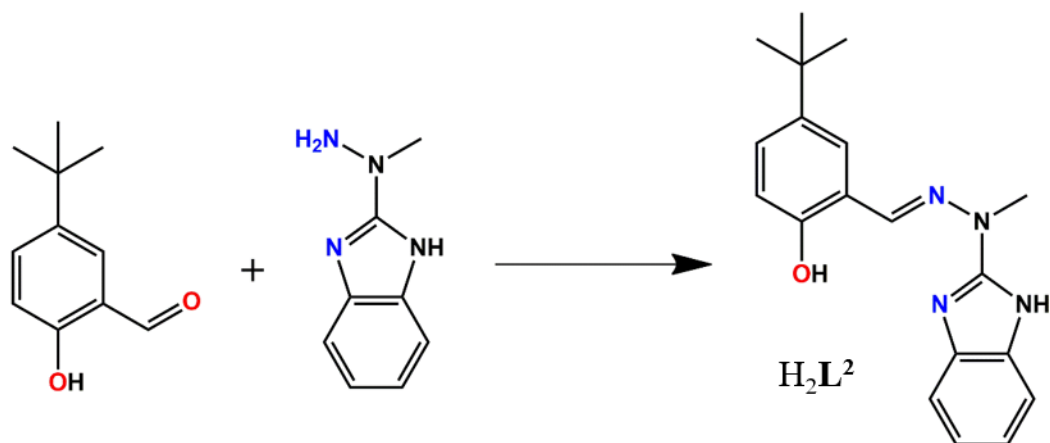
#### Scheme S1. Synthesis of ligand $H_3L^1$ .

Ligand  $H_3L^1$  was prepared as reported previously.<sup>1</sup> After synthesis  $^1H$  NMR was performed to confirm structure and purity of final product.  $^1HNMR$  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 1.42 (s, 9H), 3.71 (s, 6H), 7.03 (m, 4H), 7.36 (m, 4H), 7.90 (s, 2H), 8.21 (s, 2H) ppm.



Spectrum 1.  $^1H$  NMR of  $H_3L^1$ .

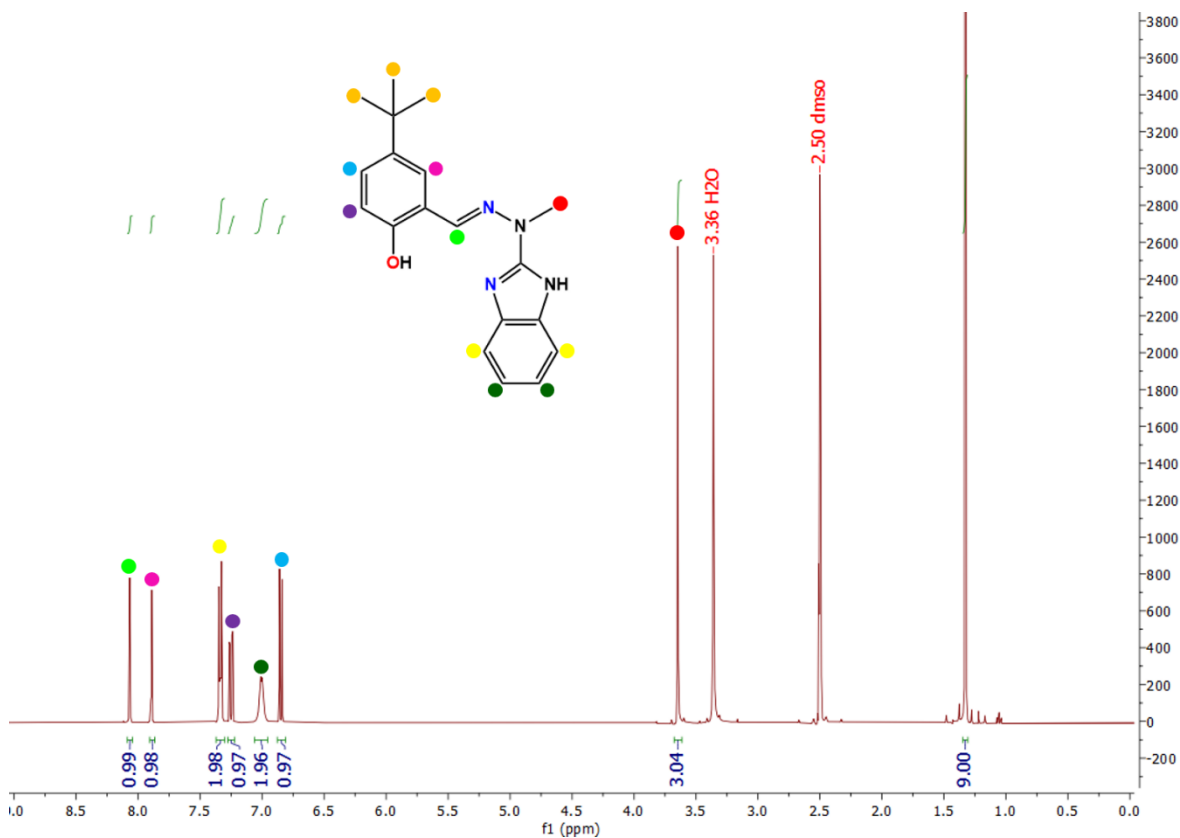
## Synthesis of ligand H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>



### Scheme S2. Synthesis of ligand H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>.

Ligand H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> To a 50 ml pressure tube containing 2-(1-methylhydrazinyl)-1H-benzimidazole (synthesized via slightly modified procedure adapted from Povstyanoi et al., yield: 90%) (53.3 mg, 0.33 mmol), 5-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (58.8 mg, 0.33 mmol) dissolved in 20 ml of EtOH was added. Clear reaction mixture was flushed with inert gas, stirred and heated in reflux for 4h, which resulted in formation of yellow precipitate. Residue were filtered via suction filtration and dried in the vacuum.

Yield: 98.0 mg (93.0 %) <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 1.33 (s, 9H), 3.65 (s, 3H), 6.85 (d, 1H), 7.01 (d, 2H), 7.25 (dd, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.89 (d, 1H), 8.07 (s, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 31.4, 31.7, 33.9, 115.6, 119.9, 123.48, 127.12, 135.6, 141.5, 153.5, 153.8 ppm.

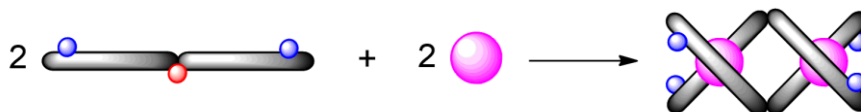


Spectrum 2. <sup>1</sup>H NMR of H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>.

Complexes (**1 - 8**) and (**10 - 11**) were prepared in the same manner. To a solution of ligand  $H_3L^1$  (100.0 mg, 0.20 mmol) the appropriate metal salt was added (0.20 mmol) ( $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – **1**,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  – **2**,  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  – **3**,  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  – **4**,  $Zn(CF_3SO_3)_2$  – **5**,  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – **6**, **11**,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  – **7**  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – **8**, **10**) in 15 ml of MeOH/MeCN (1:1 v:v). Yellow (**1-6**, **11**), orange (**8**, **10**), dark green (**7**) solution formed instantly and then triethylamine (0.20 mmol) was added. The color of the solutions has changed to a more intense one and the reaction mixtures were stirred for 24 h at room temperature. After evaporation of solvents under reduced pressure, the residues were dissolved in minimum volume of MeOH/MeCN (1:1 v:v) and precipitated by excess of  $Et_2O$ . Yellow (**1-6**, **11**), brown (**8**, **10**), dark green (**7**) solids were filtered via suction filtration and dried in the vacuum. Compounds (**6** - yellow) and (**11** - yellow) were obtained from reaction (**6**) by recrystallization of crude product via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/ $iPr_2O$  system for **6** and MeOH/ $tBuOMe$  for **11**. To increase yield of compound **11** the reaction should be carried out in 1:2 ratio (metal : ligand). Compounds (**8** - red) and (**10** - brown) were obtained from reaction (**8**) by recrystallization of crude product via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/ $iPr_2O$  system, mixture of brown and red crystals were separated manually. To increase yield of compound **8** the reaction should be carried out in 2:1 ratio (metal : ligand).

Complexes (**9**, **12 - 13**) were prepared in the same molar ratio of the ligand to the appropriate metal salt 2:1. To a solution of ligand  $H_2L^2$  (64.5 mg, 0.20 mmol) the appropriate metal salt was added (0.10 mmol) ( $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – **9**,  $Zn(CF_3SO_3)_2$  – **12**,  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – **13**) in 15 ml of MeOH. For complexes (**11 - 12**) yellow solution formed instantly and then triethylamine (0.20 mmol) was added. The color of the solutions has changed to a more intense one and the reaction mixtures were stirred for 24 h at room temperature. For complex (**9**) brown solution formed instantly with visible brown precipitate. To the reaction mixture 1 ml of 30%  $H_2O_2$  was added and reaction was stirred for 24 h at room temperature, which resulted in formation of clear solution. After evaporation of solvent under reduced pressure, the residues were dissolved in minimum volume of MeOH and precipitated by excess of  $Et_2O$ . Brown (**9**) and yellow (**12 - 13**), solids were filtered via suction filtration and dried in the vacuum.

Complex (**1**)  $Cd_2(H_2L^{1-O})_2(ClO_4)_2$



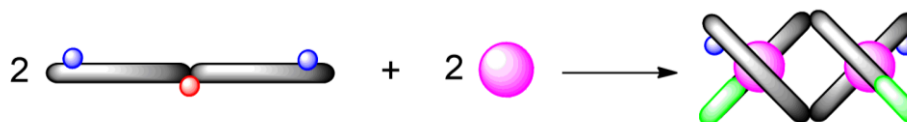
Yield: 124.3 mg, 87% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/ $iPr_2O$  system. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{broad}(O-H)_{methanol}$  3467;  $\nu(N-H)$  3196;  $\nu(C-H)_{ar}$  3070;  $\nu_{as}(CH_3)$  2960;  $\nu_s(CH_3)$  2865;  $\nu(C=C)_{ar}$  1659, 1592;  $\nu(C=N)$  1477, 1380, 1377;  $\nu(C-O)$  1275;  $\delta(OCIO)$  1162;  $\gamma(C-H)_{ar}$  1028, 952, 929, 829, 756, 734, 635, 574, 516, 432;  $\gamma(ClO)$  641. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 606 (100)  $[Cd_2(H_2L^{1-O})_2]^{2+}$ , 1311 (15)  $[Cd_2(H_2L^{1-O})_2(ClO_4)]^+$ . Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates.

Complex (**2**)  $[Mn_2(H_2L^{1-O})_2](NO_3)_2 \cdot 9 H_2O$



Yield: 119.0 mg, 85% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/ $Et_2O$  system. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{broad}(O-H)_{methanol}$  3414;  $\nu(C-H)_{ar}$  3091, 3048;  $\nu_{as}(CH_3)$  2948;  $\nu_s(CH_3)$  2863;  $\nu(C=C)_{ar}$  1760, 1631, 1607, 1575;  $\nu_{as}(NO_2)$  1463;  $\nu(C=N)$  1383, 1325, 1279, 1216;  $\nu(C-O)$  1263;  $\nu_{s,broad}(NO_2)$  1279, 1242;  $\nu(NO)$  1051;  $\gamma(C-H)_{ar}$  1184, 1147, 1041, 1108, 1036, 1004, 944, 922, 899, 775, 656, 635, 564, 517, 496, 431;  $\gamma(NO)$  821. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 548 (70)  $[Mn_2(H_2L^{1-O})_2]^{2+}$ , 1095 (10)  $[Mn_2(H_2L^{1-O})(H_1L^{1-O})]^+$ . Anal. calc. for  $[Mn_2(H_2L^{1-O})_2(NO_3)_2(H_2O)_9]$  (1385.21): C, 48.56; H, 5.68; N, 18.20; found: C, 48.96; H, 5.71; N, 18.23%.

Complex (**3**)  $[Cd_2(HL^1)_2]$



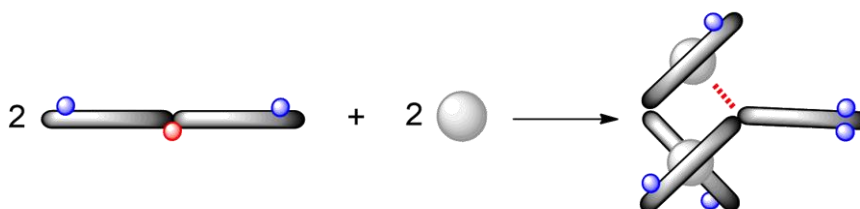
Yield: 99.4 mg, 81% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/PhMe system. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3401;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3049;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2956;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2865;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1632, 1499, 1466;  $\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$  1575;  $\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$  1443;  $\nu(\text{C=N})$  1410, 1377, 1332, 1244, 1216;  $\nu(\text{C-O})$  1268;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1192, 1151, 1108, 1059, 1040, 1005, 946, 901, 823, 773, 736, 633, 601, 560, 520;  $\delta(\text{O-C-O})$  675. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 606 (100)  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]^{2+}$ , 1211 (15)  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{HL}^1)]^+$ . Anal. calc. for  $[\text{Cd}_2(\text{HL}^1)_2]$  (1216.32): C, 55.40; H, 4.98; N, 18.46; found: C, 54.20; H, 4.51; N, 17.30%.

Complex (4)  $[\text{Mn}_2(\text{HL}^1)_2]$



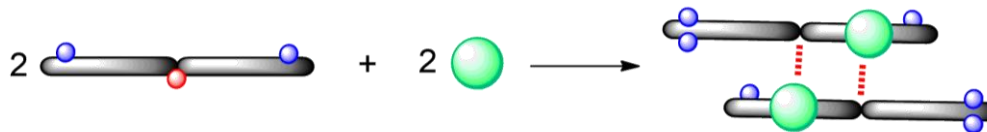
Yield: 88.9 mg, 80% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/PhMe system. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3396;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3041;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2956;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2865;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1626, 1615, 1489, 1461;  $\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$  1578;  $\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$  1441;  $\nu(\text{C=N})$  1359, 1326, 1244;  $\nu(\text{C-O})$  1273;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1182, 1145, 1106, 1059, 1033, 1004, 942, 901, 822, 772, 739, 622, 563, 521;  $\delta(\text{O-C-O})$  661. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 548 (100)  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2]^{2+}$ , 1095 (20)  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{HL}^1)]^+$ . Anal. calc. for  $[\text{Mn}_2(\text{HL}^1)_2]$  (1098.38): C, 55.9; H, 5.79; N, 17.38; found: C, 52.51; H, 5.43; N, 15.77%.

Complex (5)  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})_3$



Yield: 134.7 mg, 85% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/ $i\text{Pr}_2\text{O}$  system. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3286;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3054;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2947(m);  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2867;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ : 1646, 1629, 1574;  $\nu(\text{C=N})$  1467, 1372;  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ : 1331;  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  1283, 1248;  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ : 1122;  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  1031;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1004, 939, 822, 737, 625, 558, 517, 491, 428. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 559 (100)  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})]^{2+}$ , 1267 (15)  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$ . Anal. calc. for  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (1639.21): C, 43.23; H, 4.18; N, 13.67; found: C, 43.43; H, 4.53; N, 13.52%.

Complex (6)  $[\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2(\text{MeOH})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_4$



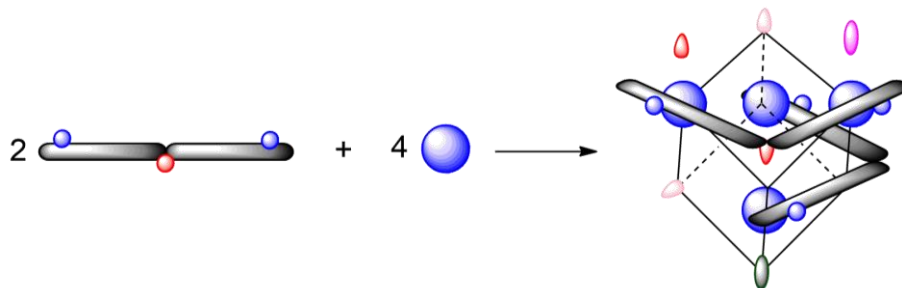
Yield: 125.1 mg, 75% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/ $t\text{BuOMe}$  system. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3381;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3097, 3056;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2961;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2860;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1661, 1629, 1581;  $\nu(\text{C=N})$  1467, 1395, 1358, 1321, 1289, 1233;  $\nu(\text{C-O})$  1257;  $\delta(\text{OCIO})$  1120, 1084;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1041, 1002, 948, 922, 821, 739, 526, 430;  $\gamma(\text{ClO})$  625. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 551 (20)  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})_2]^+$ , 651 (10)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})_2(\text{ClO}_4)]^+$ . Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates.

Complex (7)  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{OH}})\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4]$

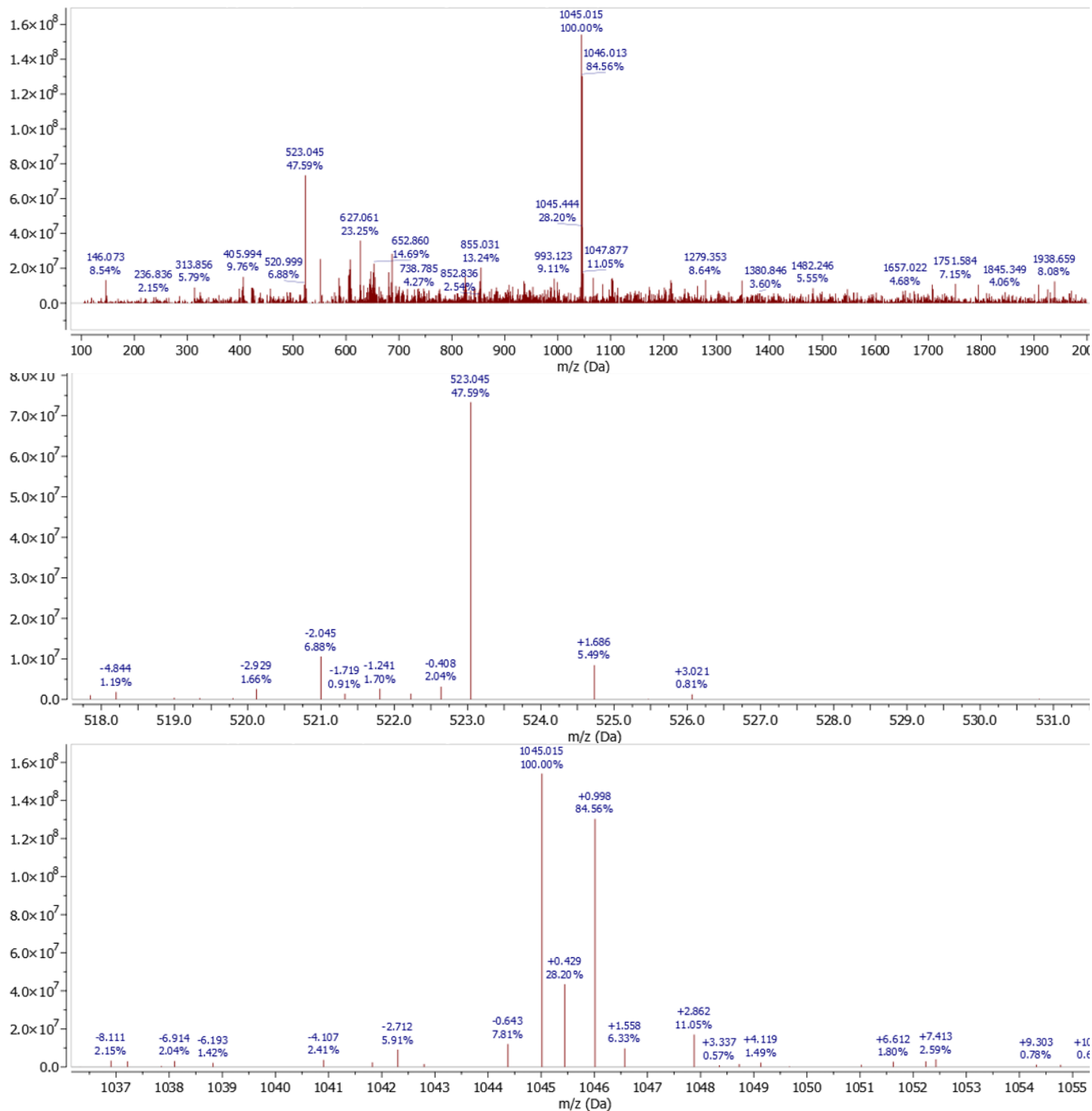


Yield: 71.2 mg, 86% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/PhMe system. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3282;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3044;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2960;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2850;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1653, 1608, 1590, 1541, 1474, 1464;  $\nu(\text{C=N})$  1361, 1329, 1283, 1226;  $\nu(\text{C-O})$  1257;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1185, 1135, 1046, 1026, 1002, 966, 956, 924, 901, 854, 824, 809, 747, 675, 622, 611, 594, 542, 525. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 548 (60)  $[\text{Fe}(\text{HL}^{1-\text{OH}})]^+$ , 584 (30)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{OH}})\text{Cl}]^+$ . Anal. calc. for  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{OH}})\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4](\text{MeOH})_2(\text{MeCN})_2$  (965.19): C, 42.31; H, 4.59; N, 14.51; found: C, 43.53; H, 5.05; N, 14.25%.

Complex (8)  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_4$

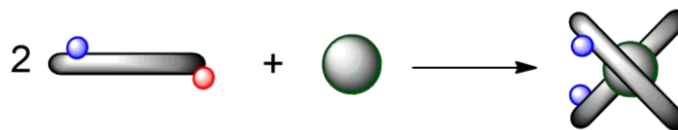


Yield: 47.9 mg, 28% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/*i*Pr<sub>2</sub>O system. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3434;  $\nu(\text{N-H})$  3140;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3039;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2950;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2863;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1653, 1611, 1560;  $\nu(\text{C=N})$  1488, 1445, 1361, 1227;  $\nu(\text{C-O})$  1272;  $\delta(\text{OCIO})$  1158, 1089;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1052, 1010, 973, 931, 826, 741, 686, 535;  $\gamma(\text{ClO})$  624. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 523 (48)  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{O}})]^{2+}$ ; 1045 (100)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})]^+$ . Cubic complex was unstable in ESI-MS conditions, so we were observed only peaks from defragmentation of the complex. Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates.

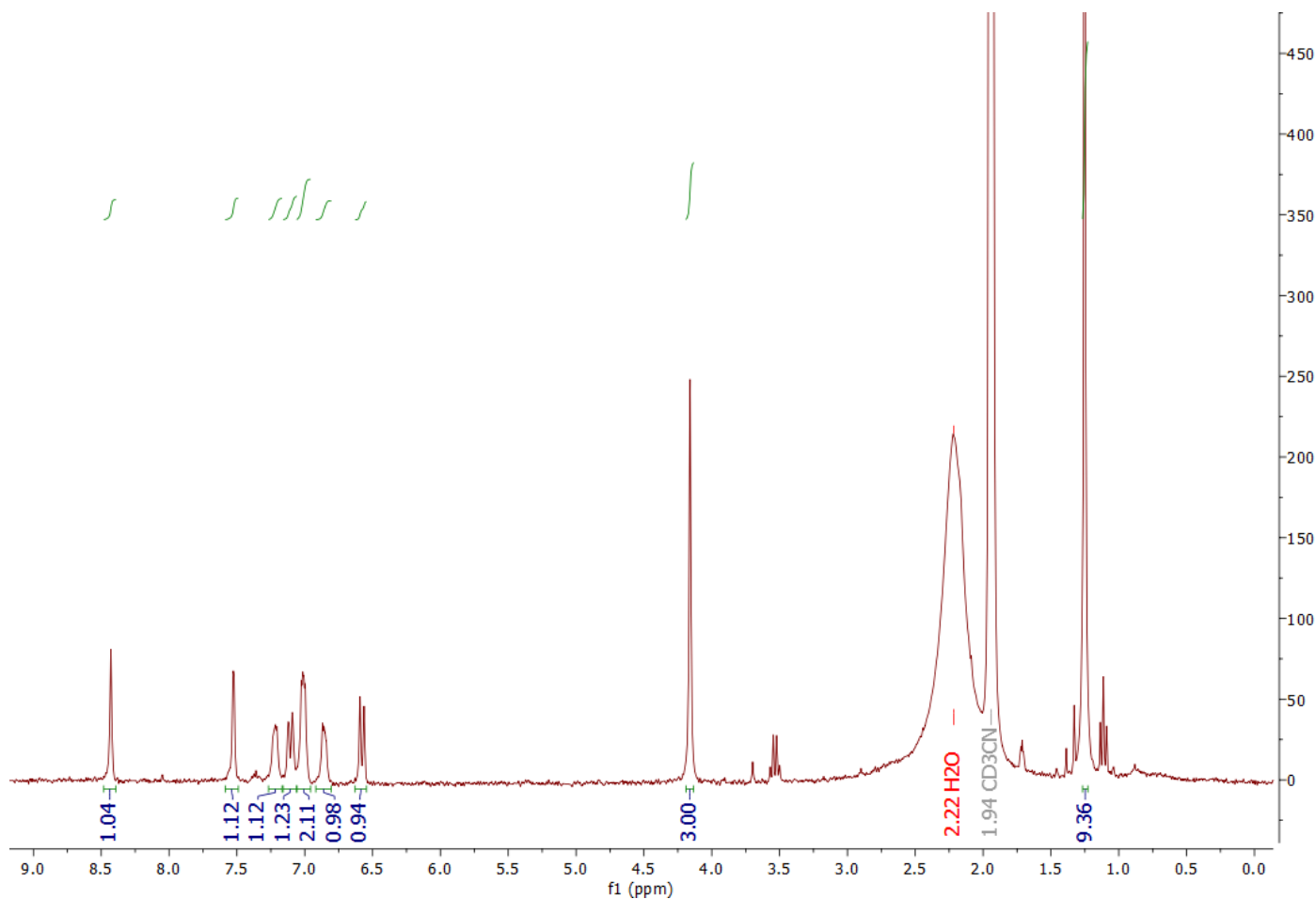


**Spectrum 3.** ESI-MS spectra of **8**.

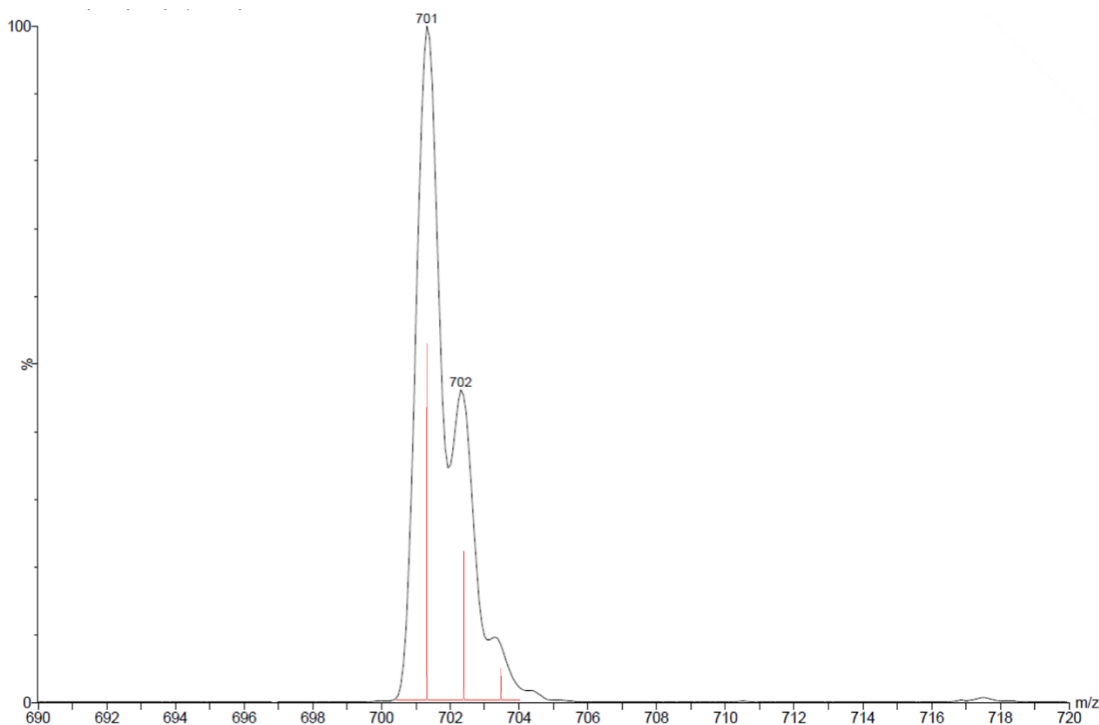
Complex (9)  $[\text{Co}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)$



Yield: 107.1 mg, 86% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH/Et<sub>2</sub>O system. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3391;  $\nu(\text{N-H})$  3144;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3048, 3023;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2954;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2861  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1611, 1533;  $\nu(\text{C=N})$  1480, 1463, 1362, 1259, 1214;  $\nu(\text{C-O})$  1274;  $\delta(\text{OCIO})$  1178, 1149;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1107, 1047, 1009, 975, 909, 832, 735, 681;  $\gamma(\text{ClO})$  615. ESI-MS(+) m/z (%): 701 (100)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]^+$ . Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 1.24 (s, 9H), 4.16 (s, 3H), 6.58 (d, 1H), 6.86 (m, 1H), 7.01 (m, 2H), 7.10 (dd, 1H), 7.22 (m, 1H), 7.52 (d, 1H), 8.42 (s, 1H) ppm.

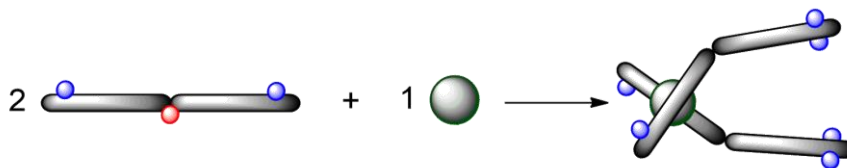


**Spectrum 4.** <sup>1</sup>H NMR of 9.



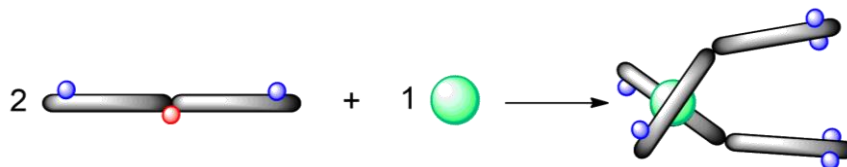
**Spectrum 5.** ESI-MS spectrum of **9** with theoretical prediction in red.

Complex (**10**)  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2](\text{ClO}_4)_3(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$



Yield: 58.5 mg, 43% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/*i*Pr<sub>2</sub>O system. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3434;  $\nu(\text{N-H})$  3140;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3039;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2950;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2863;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1653, 1611, 1560;  $\nu(\text{C=N})$  1488, 1445, 1361, 1227;  $\nu(\text{C-O})$  1272;  $\delta(\text{OCIO})$  1158, 1089;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1052, 1010, 973, 931, 826, 741, 686, 535;  $\gamma(\text{ClO})$  624. ESI-MS(+) *m/z* (%): 1143 (100)  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})(\text{ClO}_4)]^+$ ; 1043 (50)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})_2]^+$ . Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates.

Complex (**11**)  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_3$

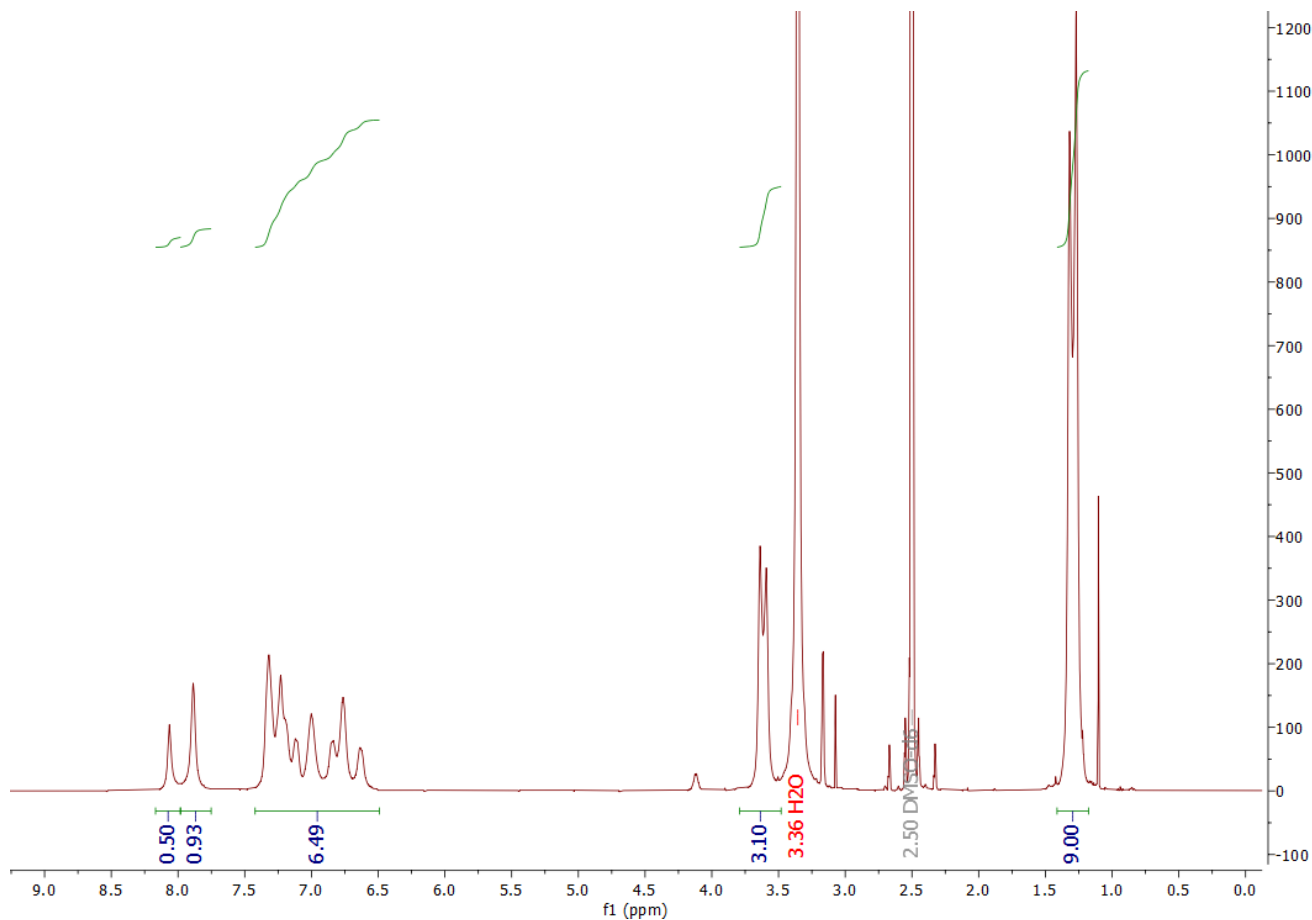


Yield: 78.8 mg, 68% based on ligand. Crystal suitable for X-ray analysis were obtained via slow diffusion methods in MeOH, MeCN/*t*BuOMe system. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{broad}}(\text{O-H})_{\text{methanol}}$  3474;  $\nu(\text{N-H})$  3158;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3094, 3051;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2953;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2862;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1630, 1599;  $\nu(\text{C=N})$  1467, 1439, 1378, 1361, 1217, 1146;  $\nu(\text{C-O})$  1274;  $\delta(\text{OCIO})$  1187, 1120;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1044, 1005, 931, 897, 823, 758, 736, 665, 608, 530, 483, 431;  $\gamma(\text{ClO})$  628. ESI-MS(+) *m/z* (%): 551 (18)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})]^+$ ; 1045 (10)  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{NH}})(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})]^+$ . Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates.

Complex (**12**)  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$

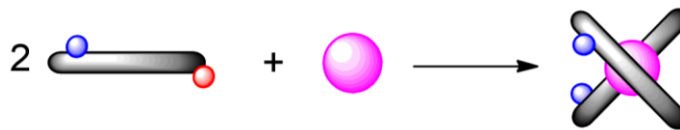


Yield: 87.0 mg, 79% based on ligand. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3035;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2964;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2902, 2864;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ : 1627, 1612, 1571,  $\nu(\text{C=N})$  1464, 1431, 1376, 1360,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ; 1306;  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  1269, 1254;  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ; 1180;  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  1026(s),  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1005(s), 938, 871, 846, 826, 757, 737, 675, 638, 614, 583, 513, 433. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 321 (100)  $[\text{H}_4\text{L}^2]^+$ , 301 (10)  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$ . Anal. calc. for  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (762.22): C, 59.88; H, 6.35; N, 14.70; found: C, 59.06; H, 5.64; N, 14.40%.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 1.29 (d, 9H), 3.61 (d, 3H), 6.96 (m, 6.5H), 7.88 (s, 1H), 8.06 (s, 0.5H) ppm.

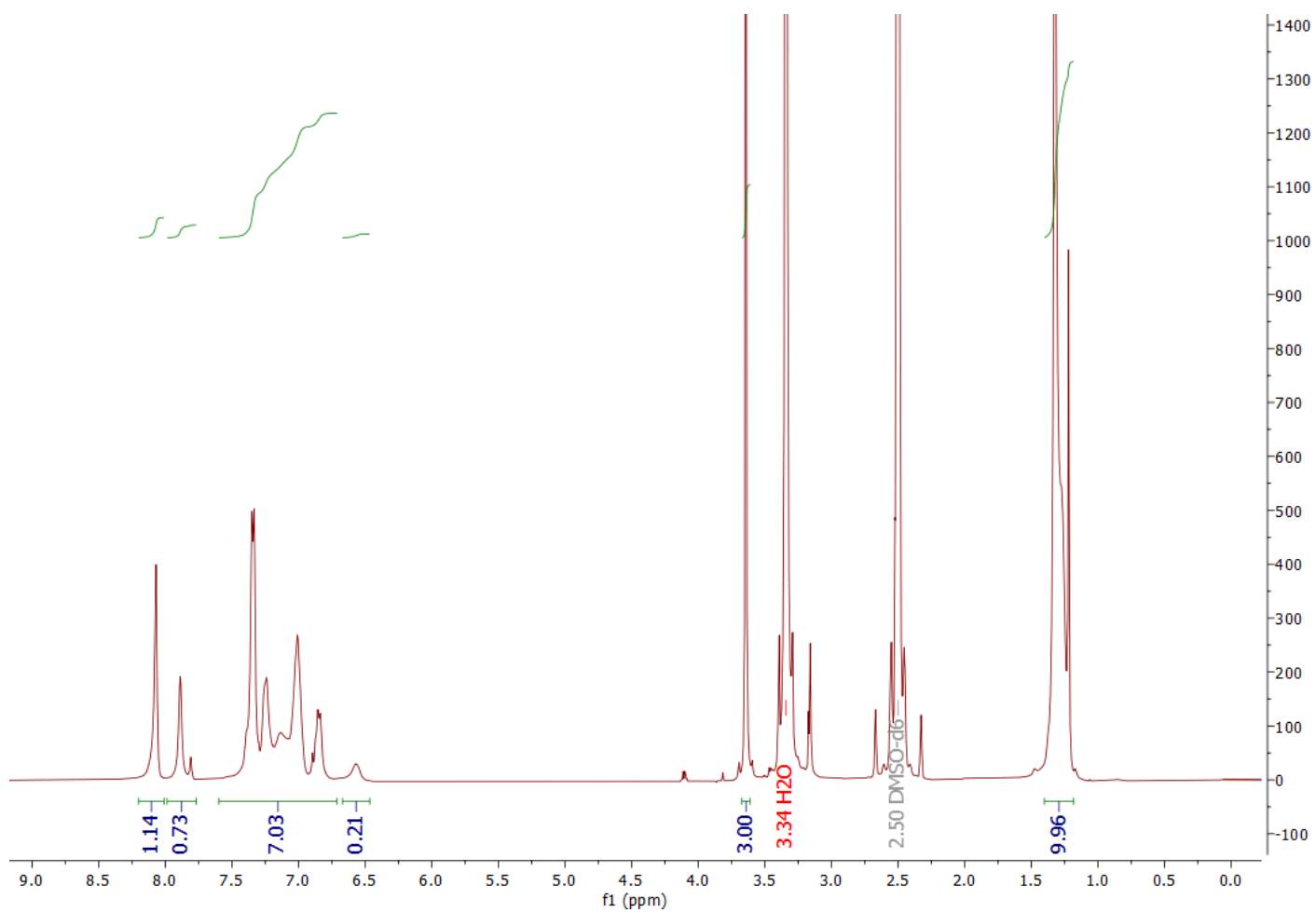


**Spectrum 6.**  $^1\text{H NMR}$  of **12**.

Complex (**13**)  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)_2]$



Yield: 88.1 mg, 75% based on ligand. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3275;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3059, 3024;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2962;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2906, 2869;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1630(s), 1609, 1578;  $\nu(\text{C=N})$  1488, 1471, 1431, 1394, 1372, 1362, 1291, 1222, 1183;  $\nu(\text{C-O})$  1261;  $\delta(\text{OCIO})$  1121, 1073;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1040, 1006, 957, 946, 920, 905, 824, 805, 756, 738;  $\gamma(\text{ClO})$  625. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 321 (50)  $[\text{H}_4\text{L}^2]^+$ , 421 (40)  $[(\text{H}_5\text{L}^2)(\text{ClO}_4^-)]^+$ , 645 (10)  $[\text{Cd}_2(\text{HL}^2)\text{ClO}_4]^+$ . Microanalysis was not carried out due to the explosive properties of perchlorates.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 1.33 (m, 10H), 3.63 (s, 3H), 6.55 (s, 0.21H), 7.16 (m, 7H), 7.89 (d, 0.73H), 8.06(d, 1.14H) ppm.



**Spectrum 7.**  $^1\text{H}$  NMR of 13.

### III. Crystallographic data

**X-ray crystallography** Diffraction data were collected by the  $\omega$ -scan technique, for **2**, **3**, **7**, **9** at 100(1) K, for **8** and **10** at 130(1) K, and for **4** and **6** at room temperature, on Agilent Technologies Xcalibur four-circle diffractometer with Eos CCD detector and graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.71069$  Å), and for **1**, **5** and **11** at 130(1) K and for H<sub>3</sub>L<sup>1</sup> at room temperature on Agilent Technologies SuperNova four-circle diffractometer with Atlas CCD detector and mirror-monochromated CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54178$  Å). The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects.<sup>4</sup> Precise unit-cell parameters were determined by a least-squares fit of reflections of the highest intensity, chosen from the whole experiment. The structures were solved with SIR92<sup>5</sup> and refined with the full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> by SHELXL-2013.<sup>6</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as ‘riding model’ with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl or hydroxyl groups) times U<sub>eq</sub> of appropriate carrier atoms. Positions of those hydrogen which cannot be reasonably placed by this procedure (water molecules, some hydroxyl groups) were calculated according to potential hydrogen bonds. The crystals of H<sub>3</sub>L<sup>1</sup> and **1** turned out to be twinned, (which was taken into account during both data reduction and refinement); the BASF factor, describing the content of one of the component<sup>6</sup> refined at 79.0(3)% for H<sub>3</sub>L<sup>1</sup> and at 78.0(7)% for **1**.

In almost all structures the solvent molecules were found. Additionally, in some of them (**2**, **5**, **7**, **8**, **10**, **11**) the large voids filled with diffused electron density were found; as the modellings of solvent molecules were in these cases unsuccessful, the SQUEEZE procedure<sup>7</sup> was applied.

Crystal data: [H<sub>3</sub>L<sup>1</sup>]<sup>2+</sup>: 2(C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O)<sup>2+</sup>·4(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·CH<sub>3</sub>OH, M<sub>r</sub>=1515.21, triclinic, P-1, a=11.4426(5) Å, b=13.0011(5) Å, c= 24.5126(10) Å,  $\alpha$ = 90.991(3)°,  $\beta$ = 91.953(4)°,  $\gamma$ = 92.005(4)°, V= 3641.7(3) Å<sup>3</sup>, Z=2, d<sub>x</sub>=1.38 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =2.16 mm<sup>-1</sup>, F(000)=1584. 25627 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 67.5°, 12871 symmetry independent, (R<sub>int</sub>=8.60%), 7644 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=10.20%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=23.13%, R[all refl.]=14.69%, wR2[all refl.]=26.03%, S=1.05, max/min  $\Delta\rho$  = 1.52/-0.58 e·Å<sup>-3</sup>.

**1**: C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>Cd<sub>2</sub>N<sub>16</sub>O<sub>2</sub>·2(ClO<sub>4</sub>), M<sub>r</sub>=1410.90, monoclinic, C2/c, a = 24.6186(15)Å, b = 11.8872(6) Å, c= 25.2254(19) Å,  $\beta$ = 117.853(9)°, V= 6526.9(9) Å<sup>3</sup>, Z=4, d<sub>x</sub>=1.44 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =6.52 mm<sup>-1</sup>, F(000)=2864. 48493 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 75.5°, 6604 symmetry independent (R<sub>int</sub>=8.60%), 6302 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=10.59%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=28.70%, R[all refl.]=11.03%, wR2[all refl.]=29.02%, S=1.08, max/min  $\Delta\rho$  = 2.91/-1.81 e·Å<sup>-3</sup>.

**2**: C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>16</sub>O<sub>2</sub>·2(NO<sub>3</sub>), M<sub>r</sub>=1221.08, monoclinic, C2/c, a= 22.6232(16) Å, b= 23.8721(19) Å, c= 11.7805(11) Å,  $\beta$ = 101.465(8)°, V= 6235.3(9)Å<sup>3</sup>, Z=4, d<sub>x</sub>=1.30 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =0.47 mm<sup>-1</sup>, F(000)=2536. 13702 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 50°, 5495 symmetry independent (R<sub>int</sub>=6.46%), 3285 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=7.85%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=19.56%, R[all refl.]=12.78%, wR2[all refl.]=21.76%, S=1.13, max/min  $\Delta\rho$  = 1.02/-0.56 e·Å<sup>-3</sup>.

**3**: C<sub>56</sub>H<sub>56</sub>Cd<sub>2</sub>N<sub>16</sub>O<sub>12</sub>·4(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)·2(CH<sub>3</sub>OH), M<sub>r</sub>=1642.58, monoclinic, C2/c, a= 26.597(3) Å, b= 10.8810(8) Å, c= 28.386(2) Å,  $\beta$ = 102.252(10)°, V= 8027.9(13) Å<sup>3</sup>, Z=4, d<sub>x</sub>=1.36 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =0.59 mm<sup>-1</sup>, F(000)=3408. 17410 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 28.3°, 8384 symmetry independent (R<sub>int</sub>=4.21%), 6602 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=6.08%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=15.90%, R[all refl.]=7.83%, wR2[all refl.]=17.46%, S=1.04, max/min  $\Delta\rho$  = 2.73/-1.84 e·Å<sup>-3</sup>.

**4**: C<sub>56</sub>H<sub>56</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>16</sub>O<sub>2</sub>·4(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)·2(CH<sub>3</sub>OH), M<sub>r</sub>=1527.66, monoclinic, C2/c, a= 26.9331(16) Å, b= 10.5896(6) Å, c= 28.319(3) Å,  $\beta$ = 103.216(7)°, V= 7863.0(11) Å<sup>3</sup>, Z=4, d<sub>x</sub>=1.29 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =0.38 mm<sup>-1</sup>, F(000)=3224. 15194 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 25°, 6904 symmetry independent (R<sub>int</sub>=3.17%), 5073 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=5.58%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=15.58%, R[all refl.]=8.42%, wR2[all refl.]=16.80%, S=1.12, max/min  $\Delta\rho$  = 1.36/-0.60 e·Å<sup>-3</sup>.

**5**: C<sub>56</sub>H<sub>59</sub>N<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>·3(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O·CH<sub>3</sub>OH, M<sub>r</sub>=1716.40, triclinic, P-1, a = 13.0126(3) Å, b = 14.8306(4) Å, c = 22.5212(5) Å,  $\alpha$  = 85.340(2)°,  $\beta$  = 81.718(2)°,  $\gamma$  = 76.453(2)°, V = 4176.16(18) Å<sup>3</sup>, Z=2, d<sub>x</sub>=1.37 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =2.15 mm<sup>-1</sup>, F(000)=1772. 40230 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 67.5°, 14994 symmetry independent (R<sub>int</sub>=3.95%), 13218 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=14.65%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=32.07%, R[all refl.]=15.48%, wR2[all refl.]=32.48%, S=1.04, max/min  $\Delta\rho$  = 3.84/-3.35 e·Å<sup>-3</sup>.

**6**: C<sub>62</sub>H<sub>72</sub>N<sub>18</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·4(ClO<sub>4</sub>)·4(CH<sub>3</sub>OH), M<sub>r</sub>=1776.76, monoclinic, P2<sub>1</sub>/c, a= 18.1687(4) Å, b= 24.4309(6) Å, c= 19.1441(4) Å,  $\beta$ = 111.448(3)°, V= 7909.2(3) Å<sup>3</sup>, Z=4, d<sub>x</sub>=1.49 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =0.70 mm<sup>-1</sup>, F(000)=3704. 33065 reflections collected up to 2 $\Theta$  = 26.67°, 15279 symmetry independent (R<sub>int</sub>=3.51%), 10196 with I>2 $\sigma$ (I). Final R[I>2 $\sigma$ (I)]=6.72%, wR2[I>2 $\sigma$ (I)]=16.29%, R[all refl.]=11.14%, wR2[all refl.]=18.90%, S=1.03, max/min  $\Delta\rho$  = 1.85/-1.10 e·Å<sup>-3</sup>.

**7**: C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>8</sub>O·Cl<sub>4</sub>Fe·CH<sub>3</sub>CN, M<sub>r</sub>=900.10, triclinic, P-1, a = 12.0163(16) Å, b = 12.469(2) Å, c = 15.283(3) Å,  $\alpha$  = 110.832(18)°,  $\beta$  = 106.727(15)°,  $\gamma$  = 101.067(13)°, V = 1935.7(6) Å<sup>3</sup>, Z=2, d<sub>x</sub>=1.54 g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ =1.21 mm<sup>-1</sup>, F(000)=918.

13535 reflections collected up to  $2\Theta = 25^\circ$ , 6810 symmetry independent ( $R_{\text{int}}=8.50\%$ ), 3300 with  $I>2\sigma(I)$ . Final  $R[I>2\sigma(I)]=8.99\%$ ,  $wR2[I>2\sigma(I)]=17.42\%$ ,  $R[\text{all refl.}]=18.10\%$ ,  $wR2[\text{all refl.}]=21.15\%$ ,  $S=1.06$ ,  $\text{max/min } \Delta\rho = 1.18/-0.79 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .

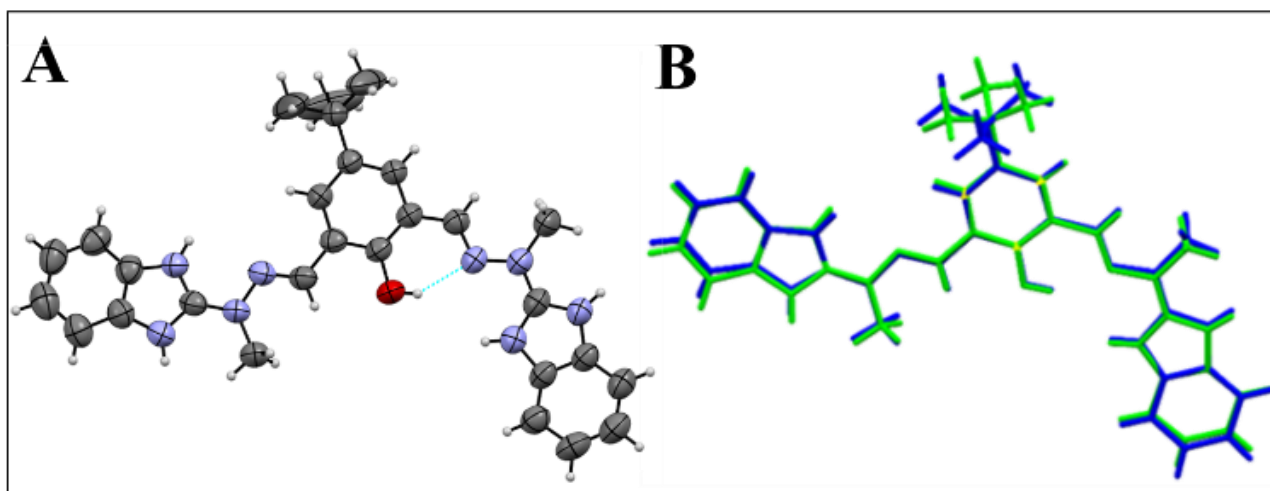
**8:**  $\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{Co}_4\text{N}_{17}\text{O}_7\cdot 4(\text{ClO}_4)\cdot \text{CH}_3\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r=1810.88$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.8757(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 29.4996(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.369(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.610(12)^\circ$ ,  $V = 7989.2(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $d_x=1.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.03 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=3716$ . 33667 reflections collected up to  $2\Theta = 25^\circ$ , 14030 symmetry independent ( $R_{\text{int}}=8.59\%$ ), 7973 with  $I>2\sigma(I)$ . Final  $R[I>2\sigma(I)]=11.48\%$ ,  $wR2[I>2\sigma(I)]=27.66\%$ ,  $R[\text{all refl.}]=16.49\%$ ,  $wR2[\text{all refl.}]=30.06\%$ ,  $S=1.34$ ,  $\text{max/min } \Delta\rho = 2.09/-0.92 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .

**9:**  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{CoN}_8\text{O}_2\cdot (\text{ClO}_4)\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M_r=923.33$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 14.5982(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.8618(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.7026(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.384(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4601.6(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $d_x=1.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.493 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=1944$ . 19246 reflections collected up to  $2\Theta = 25^\circ$ , 9852 symmetry independent ( $R_{\text{int}}=8.50\%$ ), 6080 with  $I>2\sigma(I)$ . Final  $R[I>2\sigma(I)]=8.68\%$ ,  $wR2[I>2\sigma(I)]=17.39\%$ ,  $R[\text{all refl.}]=14.26\%$ ,  $wR2[\text{all refl.}]=20.88\%$ ,  $S=1.04$ ,  $\text{max/min } \Delta\rho = 1.52/-1.05 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .

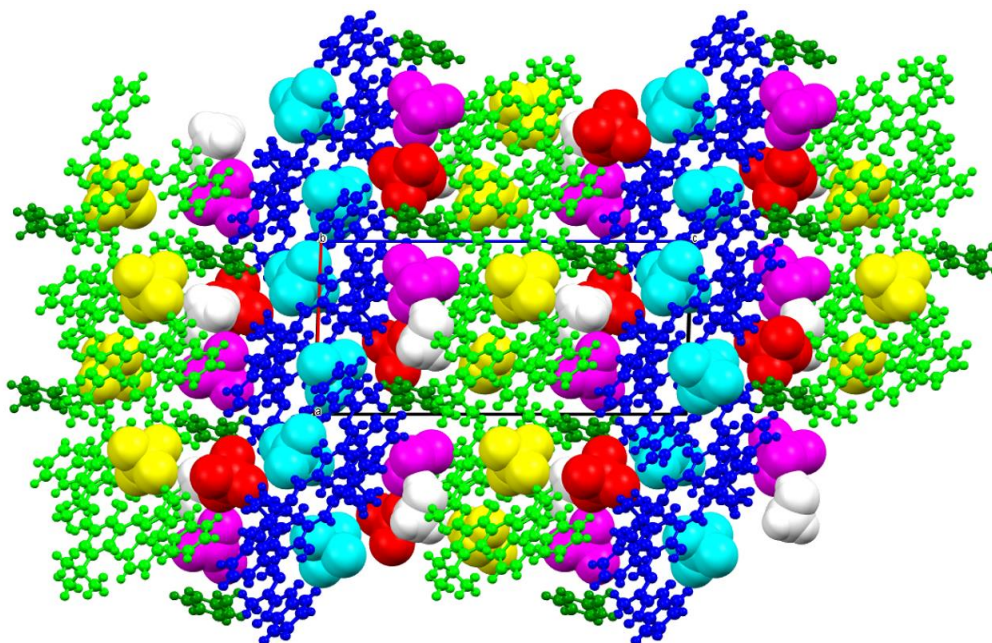
**10:**  $\text{C}_{56}\text{H}_{57}\text{CoN}_{16}\text{O}_2\cdot 3(\text{ClO}_4)\cdot 3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ ,  $M_r=1461.58$ , triclinic,  $P-1$ ,  $a = 14.9788(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.0390(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.7602(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99.992(5)^\circ$ ,  $\beta = 91.101(5)^\circ$ ,  $\gamma = 110.153(6)^\circ$ ,  $V = 4307.8(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $d_x=1.13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.36 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=1522$ . 25520 reflections collected up to  $2\Theta = 25^\circ$ , 15045 symmetry independent ( $R_{\text{int}}=6.60\%$ ), 5918 with  $I>2\sigma(I)$ . Final  $R[I>2\sigma(I)]=11.53\%$ ,  $wR2[I>2\sigma(I)]=26.15\%$ ,  $R[\text{all refl.}]=20.80\%$ ,  $wR2[\text{all refl.}]=29.15\%$ ,  $S=1.09$ ,  $\text{max/min } \Delta\rho = 1.43/-0.93 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .

**11:**  $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{NiO}_2\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})$ ,  $M_r=1308.86$ , hexagonal,  $P6_122$ ,  $a = 14.2268(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 57.828(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 10136.3(12) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=6$ ,  $d_x=1.22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.29 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=3906$ . 42204 reflections collected up to  $2\Theta = 67.5^\circ$ , 6088 symmetry independent ( $R_{\text{int}}=8.95\%$ ), 5452 with  $I>2\sigma(I)$ . Final  $R[I>2\sigma(I)]=8.77\%$ ,  $wR2[I>2\sigma(I)]=21.24\%$ ,  $R[\text{all refl.}]=8.77\%$ ,  $wR2[\text{all refl.}]=21.68\%$ ,  $S=1.13$ ,  $\text{max/min } \Delta\rho = 0.77/-0.28 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ .

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, Nos. CCDC-1482453-1482463 for compounds  $[\text{H}_5\text{L}^1](\text{ClO}_4)_2$ , **1** – **11**. Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK. Fax: +44(1223)336-033, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, or www: [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk).



**Figure S1.** (top left) Anisotropic ellipsoid representation of the molecule A of a cation  $(\text{H}_5\text{L}^1)^{2+}$ ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii, hydrogen bond is shown as thin blue line. (top right) Comparison of two symmetry-independent cations (fitting of the central rings).<sup>1</sup>



**Figure S2.** A crystal structure of  $[\text{H}_5\text{L}^1](\text{ClO}_4)_2$  as seen along b-direction. Anions and solvent molecules are shown in van der Waals spheres representation in order to visualize their filling-structure role.

**Table S1.** Relevant geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ). A, B, C, D, E – mean planes of subsequent planar fragments: A: N1 – N9; B: C2, N10, N12, C13, C14; C: C14, C15, C17, C18, C19, C24; D: C17, C25, N26, N27, C29; E: C30 – N37. The three (for c.n. 6) or two (c.n. 5) largest angles around metal ion are listed.

	$[\text{H}_5\text{L}^1]^{2+}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C-N	1.328	1.364	1.355	1.393	1.390	1.371	1.355	1.336	1.349	1.348(6)	1.346	1.362
	1.343	1.383	1.344	1.375	1.371	1.356	1.344	1.322	1.353	1.289(6)	1.360	1.335
	1.344		1.363			1.368	1.363		1.380		1.370	
	1.338		1.337			1.363	1.337		1.359		1.340	
N-N	1.389	1.376	1.394	1.374	1.369	1.393	1.394	1.400	1.393	1.407(5)	1.415	1.382
	1.392	1.393	1.387	1.383	1.388	1.375	1.387	1.395	1.382	1.404(5)	1.387	1.394
	1.397		1.390			1.368	1.390		1.388		1.383	
	1.396		1.389			1.371	1.389		1.387		1.382	
C=N	1.266	1.309	1.287	1.289	1.280	1.305	1.287	1.278	1.301	1.296(6)	1.310	1.282
	1.286	1.275	1.293	1.292	1.289	1.274	1.293	1.265	1.257	1.289(6)	1.279	1.281
	1.281		1.298			1.304	1.298		1.290		1.259	
	1.288		1.287			1.288	1.287		1.320		1.286	
C-O	1.347	1.328	1.340	1.324	1.320	1.314	1.340	1.312	1.373	1.322(5)	1.318	1.333
	1.352		1.342			1.336	1.342		1.354	1.337(6)	1.320	
C-N-C	108.6	<b>104.1</b>	<b>105.4</b>	<b>103.1</b>	<b>102.3</b>	<b>105.2</b>	<b>105.4</b>	<b>105.3</b>	<b>104.6</b>	107.1(4)	107.6	<b>105.2</b>
	110.3	108.4	106.8	102.7	102.1	107.3	106.8	106.4	105.1	106.6(4)	107.5	105.6
	109.0	<b>106.1</b>	107.6	105.9	106.5	107.6	107.6	<b>106.2</b>	105.2	105.9(4)	105.7	108.1

	108.0 109.1 108.7 109.0 109.1	<i>105.4</i> <b>102.0</b> <i>105.3</i>	108.2 <b>105.1</b> 106.5	<b>104.5</b>	<b>103.4</b>	<b>105.5</b> <b>103.2</b> 107.0 108.2 103.3	108.2 <b>105.1</b> 106.5 108.0 108.5	109.3	<b>106.5</b> <b>104.5</b> 106.3 107.9 <b>104.1</b>	105.3(4)	<b>106.5</b> 108.6 107.6 105.9 <b>106.4</b>	107.6
A/B	6.7 5.8	4.6	13.7 10.0	6.1	5.8	5.9 3.6	13.7 10.0	6.1	2.2 27.3		6.4 4.4	20.0
B/C	1.5 6.4	19.5	33.2 33.5	12.3	13.6	17.1 40.7	33.2 33.5	13.2	24.4 31.6		42.5 13.4	38.3
C/D	1.5 3.2	18.5	18.8 23.0	22.5	22.7	25.8 14.8	18.8 23.0	12.3	26.0 25.8		27.7 23.6	9.6
D/E	6.0 6.0	<i>4.3</i> <i>23.1</i>	6.4 4.9	2.5	3.4	0.2 23.0	6.4 4.9	1.9	12.6 14.7		20.0 22.4	15.9
A/E	13.5 10.2	<i>33.6</i> <i>12.2</i>	12.4 14.6	29.2	29.3	39.8 4.8	12.4 14.6	2.0	14.8 11.1		14.0 14.6	46.0
M-O16		2.248(7) 2.257(6)	2.111(3) 2.164(3)	2.239(3) 2.262(4)	2.131(2) 2.159(2)	1.989(5) 2.021(5) 2.084(5) 2.178(5)	2.027(3) 2.148(3) 2.020(3) 2.112(3)	1.899(5) 1.84(1)	2.115(6) 2.368(6) 2.071(6) 2.324(6)	1.897(3) 1.864(3)	1.869(4) 1.867(5)	2.037(5)
M-N		2.26(1) 2.27(9) 2.36(1) 2.41(8)	2.190(4) 2.202(4) 2.363(5) 2.364(4)	2.172(4) 2.262(4) 2.453(4) 2.463(4)	2.169(3) 2.233(3) 2.366(3) 2.366(3)	2.023(6) 2.238(6) 2.095(7) 2.237(6) 2.253(6)	2.020(4) 2.048(4) 2.054(4) 2.036(4) 2.043(4) 2.062(4)	2.038(7) 2.167(6) 2.15(1) 2.26(1)	2.052(8) 2.047(8) 2.058(7) 2.050(7) 2.088(8) 2.052(8) 2.066(7)	1.932(4) 1.906(4) 1.903(4) 1.917(4)	1.919(6) 1.923(6) 1.933(5) 1.959(6)	2.085(6) 2.088(5)
M-O(water)						2.010(6)			2.120(7) 2.081(7)			
M-O(methanol)							2.148(3) 1.118(3)		2.150(7)			
M-OH									2.071(6) 2.088(6) 1.995(5) 2.086(6) 2.019(6)			
M-N(CH3CN)									2.094(9)			
M-Cl								2.204(3)				

								2.277(3)				
								2.22(1)				
angles		161.4(2)	161.8(1)	163.1(1)	158.6(1)	150.7(3)	171.9(2)	151.2(2)	172.1(2)		176.4(3)	174.8(2)
		141.5(5)	140.9(1)	133.3(1)	13.7(1)	143.1(3)	169.6(2)	139.9(2)	168.4(3)		175.8(2)	162.7(2)
		126.3(5)	136.5(1)	133.3(1)	135.8(1)		166.8(1)		167.2(3)		175.4(2)	162.7(2)
						159.6(2)	173.0(2)	173.2(6)	173.5(2)			
						147.2(2)	168.1(1)	140.1(5)	166.4(3)			
						142.2(2)	167.9(1)		162.1(3)			
									172.0(3)			
									169.5(2)			
									165.1(3)			
									172.4(3)			
									170.8(3)			
									163.2(3)			

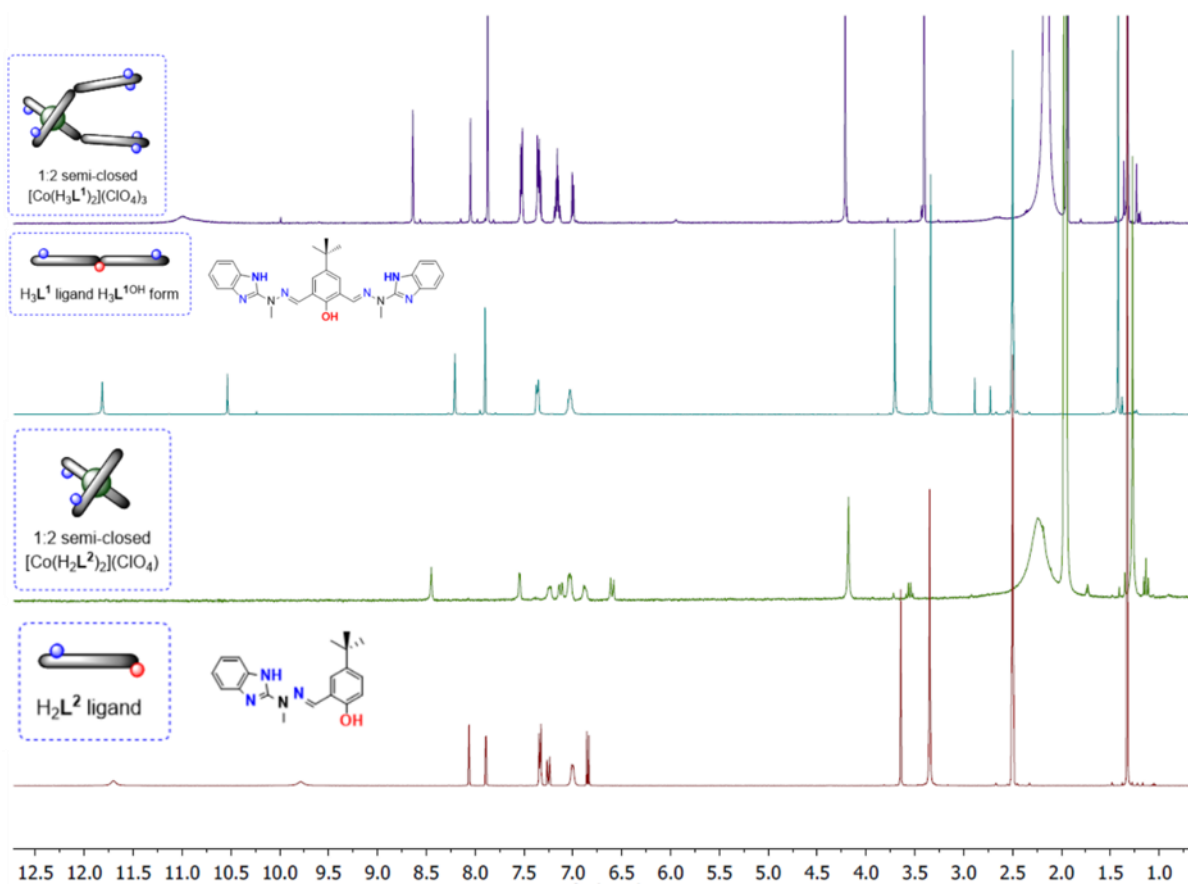
**Table S2.** Hydrogen bond data (Å, °)

D	H	A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
<b>(H<sub>5</sub>L<sup>1</sup>)<sup>2+</sup></b>						
N1A	H1A	O4C	0.86	2.02	2.87498)	170
N3A	H3A	O2D <sup>i</sup>	0.86	2.07	2.852(8)	151
O16A	H16A	N26A	0.82	2.00	2.722(6)	146
N30A	H30A	O1G	0.86	1.98	2.838(8)	176
N37A	H37A	O4D	0.86	1.97	2.754(7)	152
N1B	H1B	O4F	0.86	1.98	2.765(7)	152
N3B	H3B	O1C <sup>ii</sup>	0.86	2.10	2.883(8)	152
O16B	H16B	N12B	0.82	1.99	2.697(6)	144
N30B	H30B	O1F <sup>iii</sup>	0.86	2.11	2.853(8)	144
N37B	H37B	O3E	0.86	2.02	2.869(8)	169
O1G	H1G	O2E	0.82	2.06	2.873(10)	171
<b>1</b>						
N3A	H3A	O1 <sup>xi</sup>	0.86	2.06	2.889(16)	161
N37A	H37A	O1 <sup>xii</sup>	0.86	2.08	2.912(17)	164
N37B	H37B	O1 <sup>xii</sup>	0.86	1.92	2.744(16)	159
<b>2</b>						
N3A	H3A	O2C <sup>xiii</sup>	0.88	2.26	3.000(7)	142

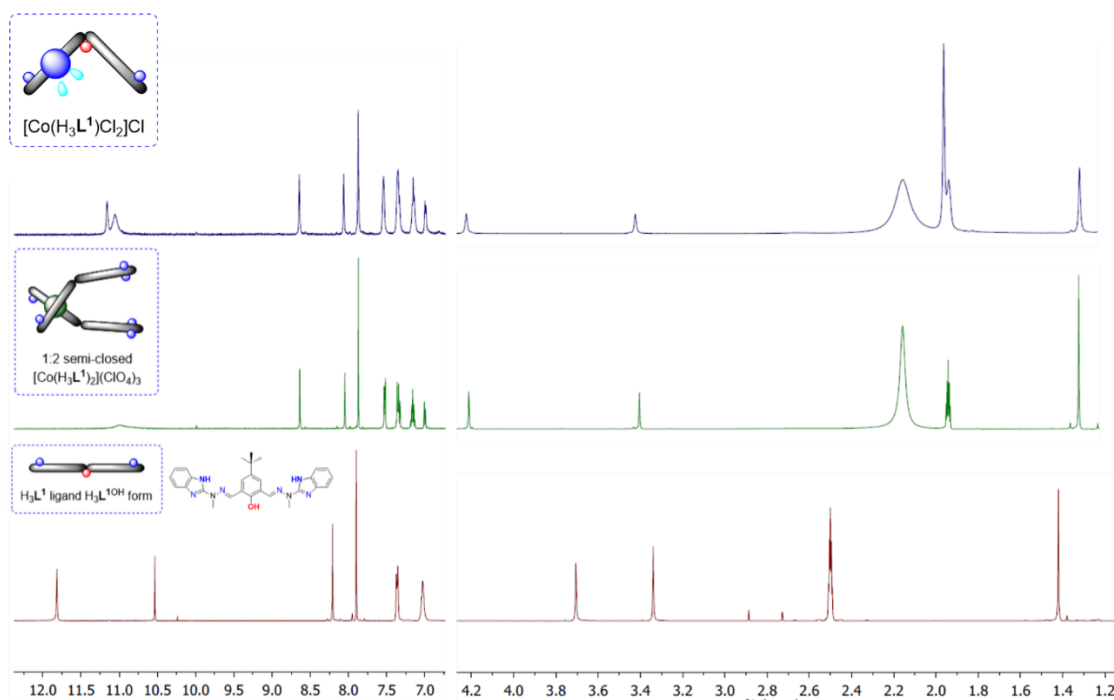
N3A	H3A	O3C <sup>xiii</sup>	0.88	2.23	3.054(6)	155
N3B	H3B	O3C <sup>xiv</sup>	0.88	1.99	2.856(6)	169
<b>3</b>						
N30A	H30A	O1B <sup>xv</sup>	0.88	1.83	2.685(5)	164
O1B	H1B	N3A <sup>xvi</sup>	0.84	1.86	2.683(5)	165
<b>4</b>						
N30A	H30A	O1B <sup>xv</sup>	0.86	1.86	2.703(3)	168
O1B	H1B	N3A <sup>xvi</sup>	0.82	1.88	2.689(3)	169
<b>5</b>						
N3A	H3A	O3E <sup>iv</sup>	0.88	1.98	2.857(9)	177
N30A	H30A	O1D <sup>i</sup>	0.88	1.94	2.742(14)	151
N3B	H3B	O1E <sup>v</sup>	0.88	1.99	2.846(9)	165
O1G	H1G	N30B	0.82	2.01	2.787(19)	156
O1W	H1W1	O1F	0.82	1.86	2.660(8)	165
O1W	H1W2	O2E	0.82	1.95	2.774(9)	175
<b>6</b>						
N3A	H3A	O3J <sup>vi</sup>	0.88	2.09	2.895(5)	152
N30A	H30A	O1L	0.88	1.91	2.711(6)	151
N37A	H37A	O1K	0.88	1.99	2.809(6)	155
N3B	H3B	O2H	0.88	1.98	2.838(6)	166
N30B	H30B	O1N	0.88	1.83	2.702(6)	169
N37B	H37B	O2J <sup>vi</sup>	0.88	2.10	2.885(7)	148
O1E	H1E	O2G <sup>vii</sup>	0.88	1.97	2.708(6)	140
O1E	H1E	O2G <sup>vii</sup>	0.88	2.01	2.884(7)	175
O1F	H1F	O1M	0.82	1.93	2.722(5)	164
O1K	H1K	O2H	1.00	1.89	2.870	165
O1L	H1L	O4J	1.00	1.74	2.740(6)	175
O1M	H1M	O1I	0.84	2.01	2.842(5)	171
O1N	H1N	O3H <sup>viii</sup>	1.00	2.25	3.003	131
O1N	H1N	O4H <sup>ix</sup>	1.00	2.36	3.014(9)	123
<b>7</b>						
N3A	H3A	C12B <sup>xxiii</sup>	0.88	2.50	3.378(7)	174
N37A	H37A	N1D <sup>xx</sup>	0.88	2.02	2.893(10)	171
<b>8</b>						
N3A	N3A	N3A	N3A	N3A	N3A	N3A
N30A	N30A	N30A	N30A	N30A	N30A	N30A
N3B	N3B	N3B	N3B	N3B	N3B	N3B
N30B	N30B	N30B	N30B	N30B	N30B	N30B
O1D	O1D	O1D	O1D	O1D	O1D	O1D
O1D	O1D	O1D	O1D	O1D	O1D	O1D

O1E	O1E	O1E	O1E	O1E	O1E	O1E
O1F	O1F	O1F	O1F	O1F	O1F	O1F
O1K	O1K	O1K	O1K	O1K	O1K	O1K
O1M	O1M	O1M	O1M	O1M	O1M	O1M
O1N	O1N	O1N	O1N	O1N	O1N	O1N
O1N	O1N	O1N	O1N	O1N	O1N	O1N
<b>9</b>						
N00A	N00A	N00A	N00A	N00A	N00A	N00A
<b>10</b>						
N1B	N1B	N1B	N1B	N1B	N1B	N1B
N3B	N3B	N3B	N3B	N3B	N3B	N3B
N30B	N30B	N30B	N30B	N30B	N30B	N30B
O1F	O1F	O1F	O1F	O1F	O1F	O1F
O1W	O1W	O1W	O1W	O1W	O1W	O1W
O2W	O2W	O2W	O2W	O2W	O2W	O2W
O2W	O2W	O2W	O2W	O2W	O2W	O2W
O2W	O2W	O2W	O2W	O2W	O2W	O2W
O3W	O3W	O3W	O3W	O3W	O3W	O3W
<b>11</b>						
N37A	H37A	O1D	0.88	2.19	2.945(8)	143
N30A	H30A	O1C <sup>viii</sup>	0.88	1.82	2.692(8)	173
O1C	H1C	O16A	0.84	1.75	2.592(8)	178

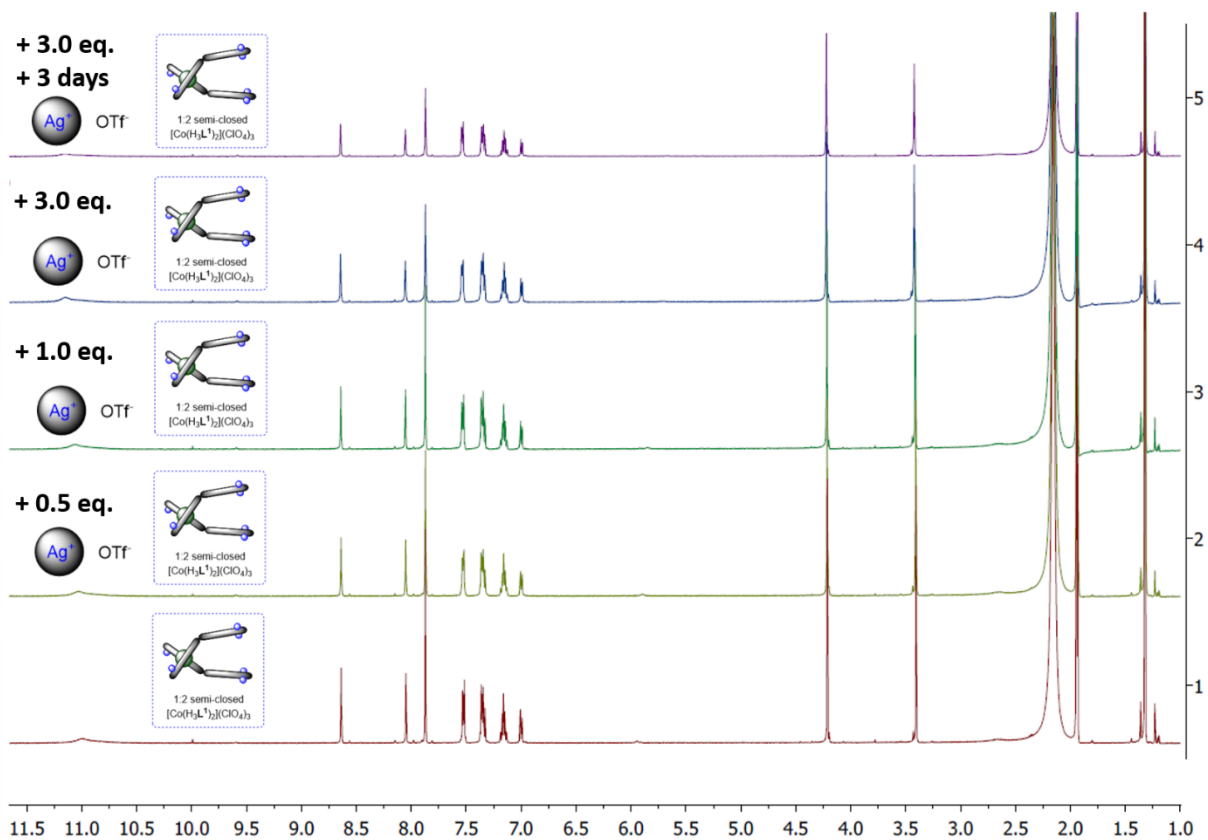
#### IV. $^1\text{H}$ NMR solution studies



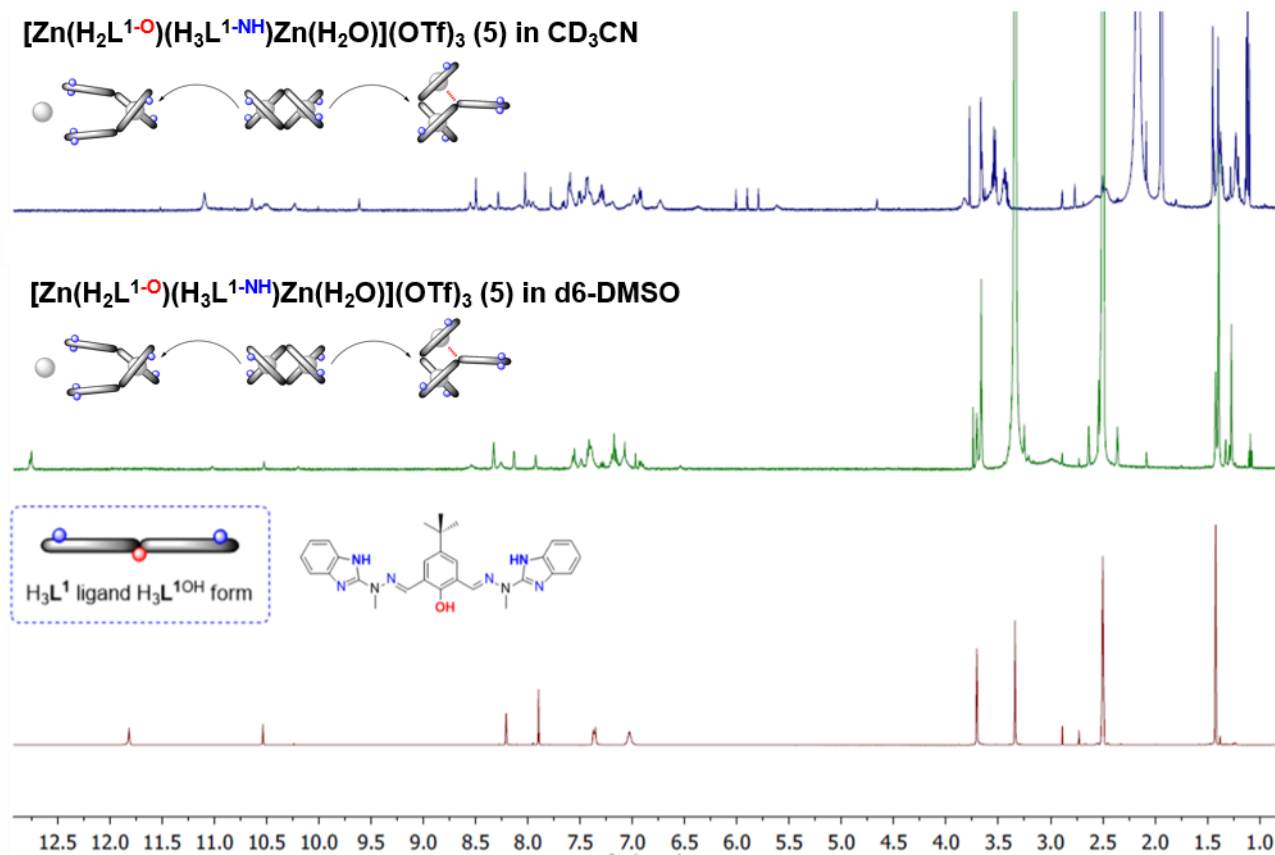
**Figure S3.** Comparison of  $\text{H}_3\text{L}^1$  and  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligands with their semi-closed 1:2 complexes with  $\text{Co}^{\text{III}}$  ions in the presence of perchlorate. Please note that solvent for ligands is  $\text{d}^6$ -DMSO, whereas for complexes it is  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



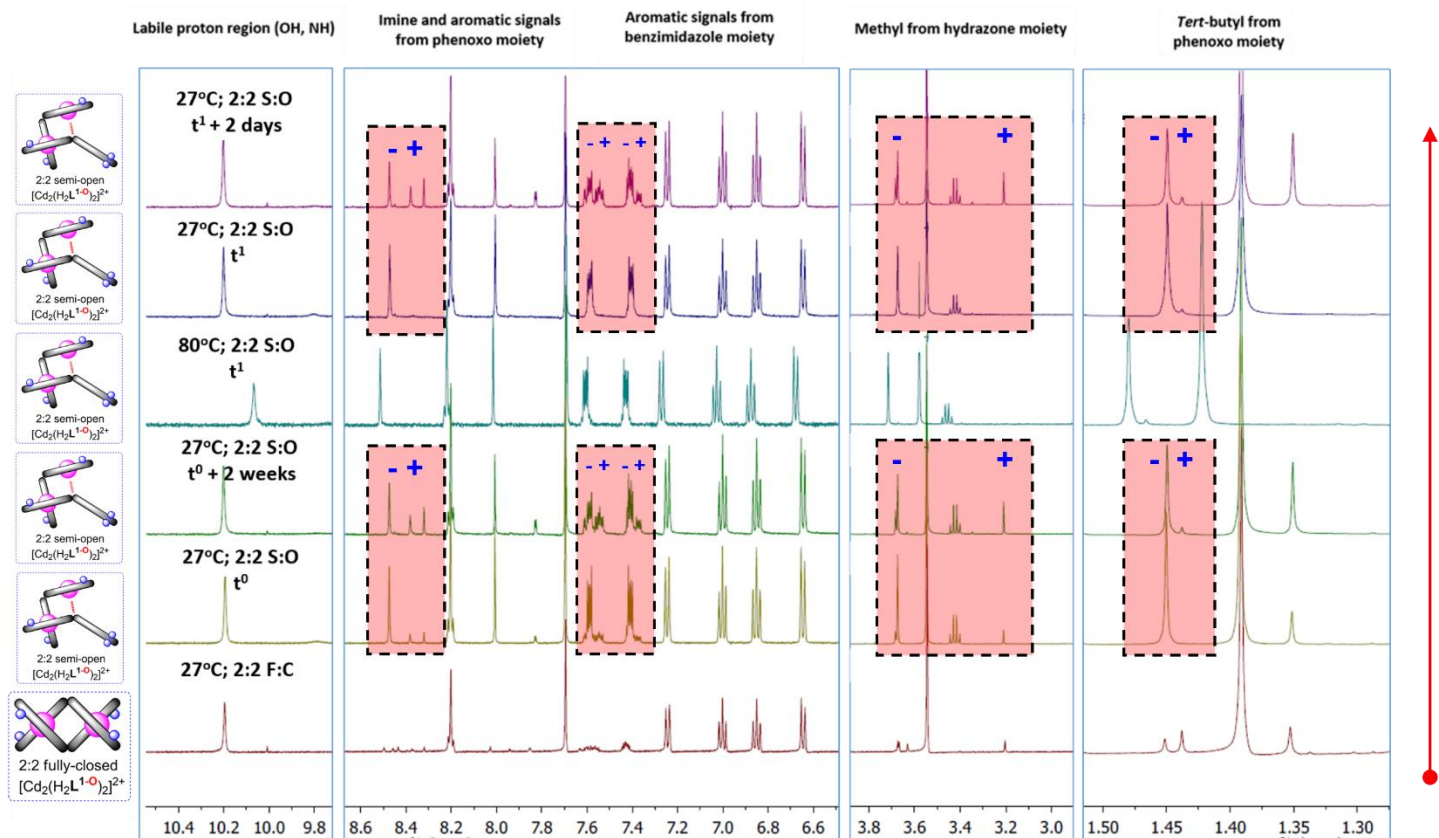
**Figure S4.** Comparison of  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand with semi-closed 1:2 and 1:1 complexes with  $\text{Co}^{\text{III}}$  ions in the presence of perchlorate and chloride anions. Please note that solvent for ligand is  $\text{d}^6$ -DMSO, whereas for complexes it is  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



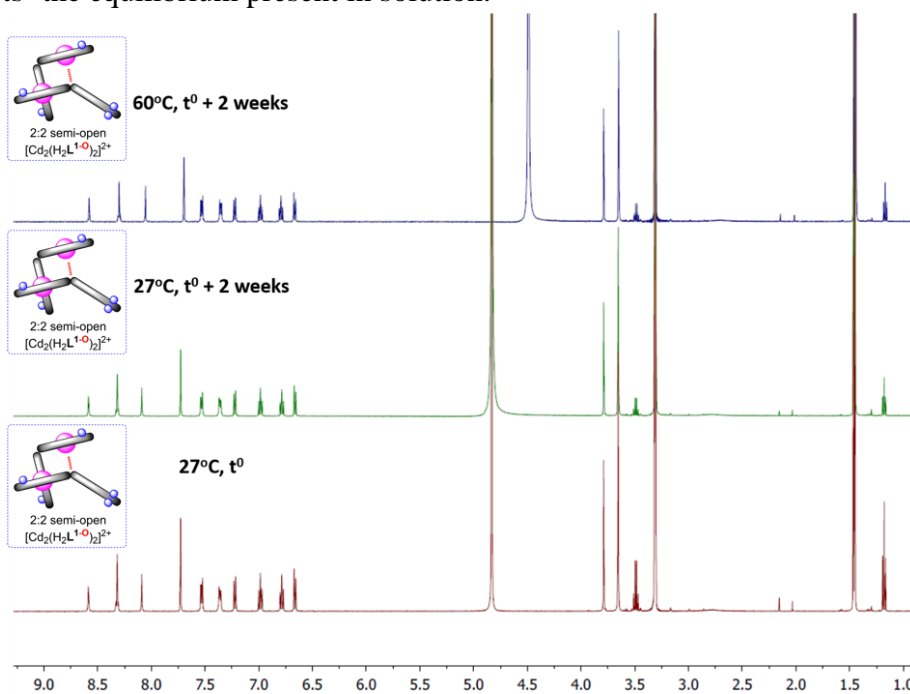
**Figure S5.** Titration of  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2](\text{ClO}_4)_3$  (**10**) with  $\text{AgOTf}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figure S6.** Comparison of  $\text{H}_3\text{L}^1$  ligand with semi-closed 2:2  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  complex **5** in deuterated acetonitrile and DMSO.

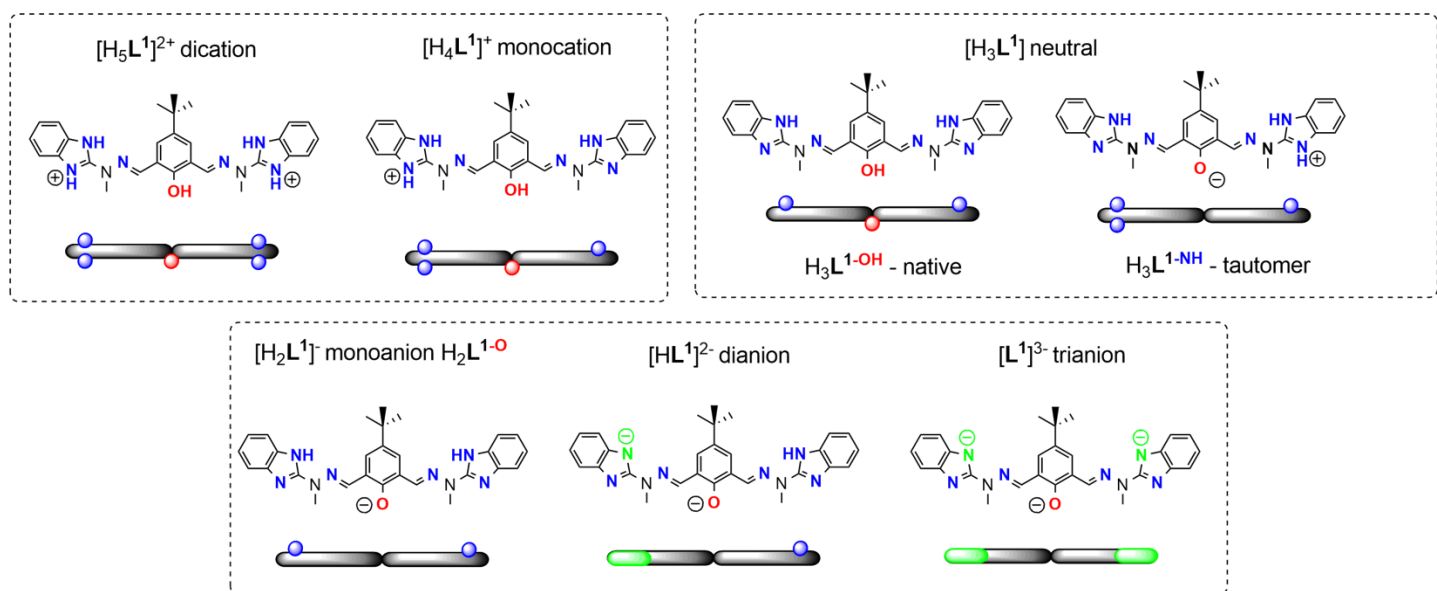


**Figure S7.** Time- and temperature dependent changes of the  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**1**) complex in  $\text{CD}_3\text{CN}$  solvent; F-C structure is obtained only upon immediate dissolution of crystals of **1** and measurement;  $t^0$  is the moment when strong signal of imine is observed, followed other changes in the spectrum marked with blue marks,  $t^1$  denotes heating to  $80^\circ\text{C}$ , which ‘resets’ the equilibrium present in solution.

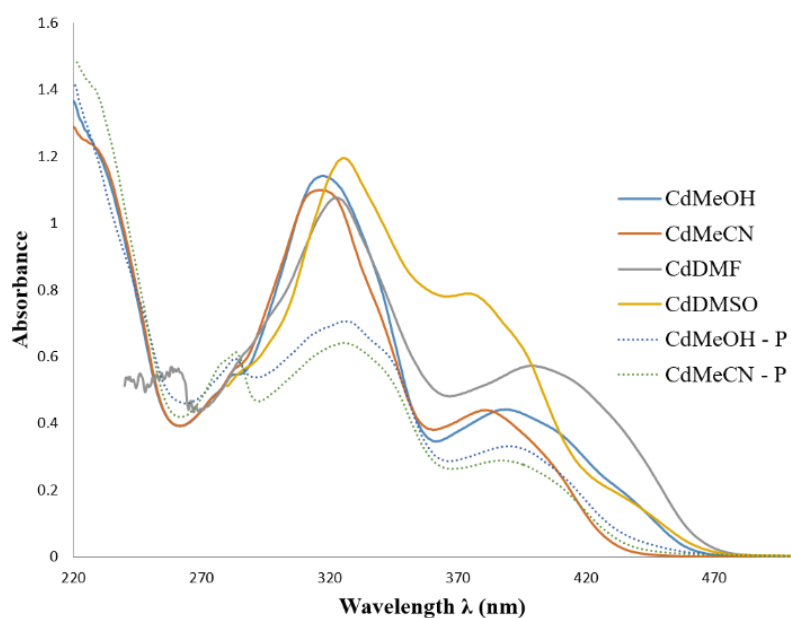


**Figure S8.** Time- and temperature dependent changes of the  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2](\text{ClO}_4)_2$ ; (**1**) complex in  $\text{CD}_3\text{OD}$  solvent;  $t^0$  is the moment when crystals of (**1**) are dissolved in solvent and the spectrum measured.

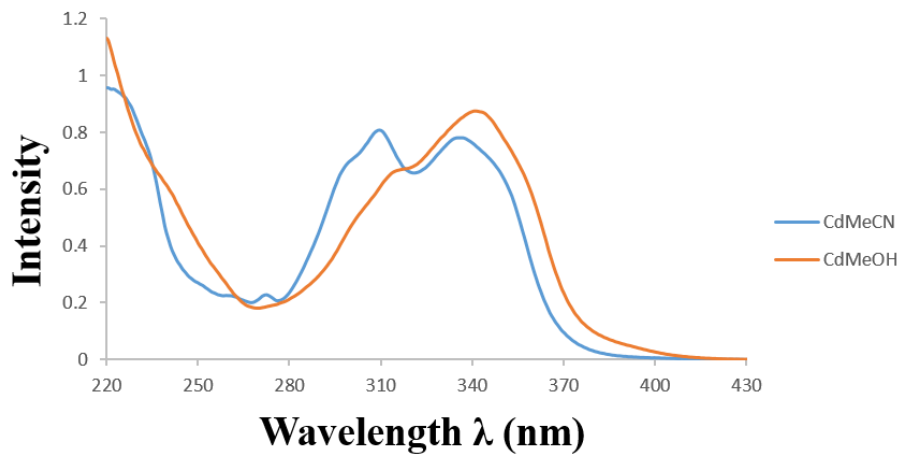
## V. Absorption and emission spectra



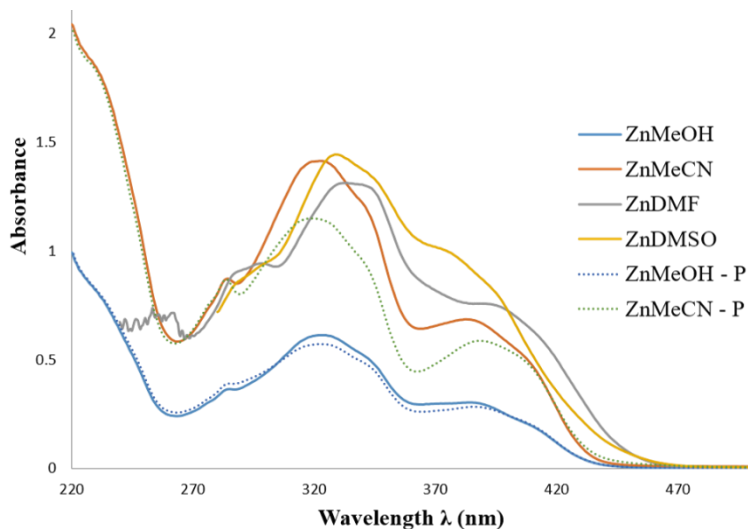
**Scheme S3.** Possible form of  $H_3L^1$  ligand in a function of their protonation and deprotonation.



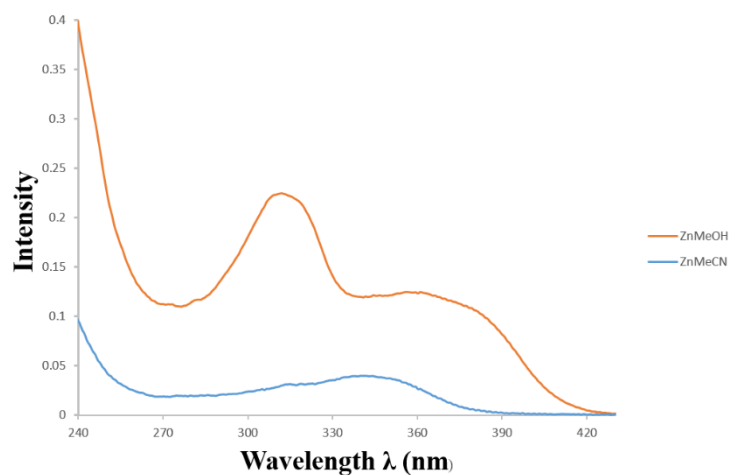
**Figure S9.** Absorption spectra of compound **1** in different solvents. P- measurement after 5 days of dissolution. All absorption spectra were recorded using solutions  $2 \times 10^{-5}$  M with respect to the metal ions. Extinction coefficients were presented in Table S3.



**Figure S10.** Absorption spectra of compound **13**. All absorption spectra were recorded using solutions  $2 \times 10^{-5}$  M with respect to the metal ions. Extinction coefficients are presented in Table S3.



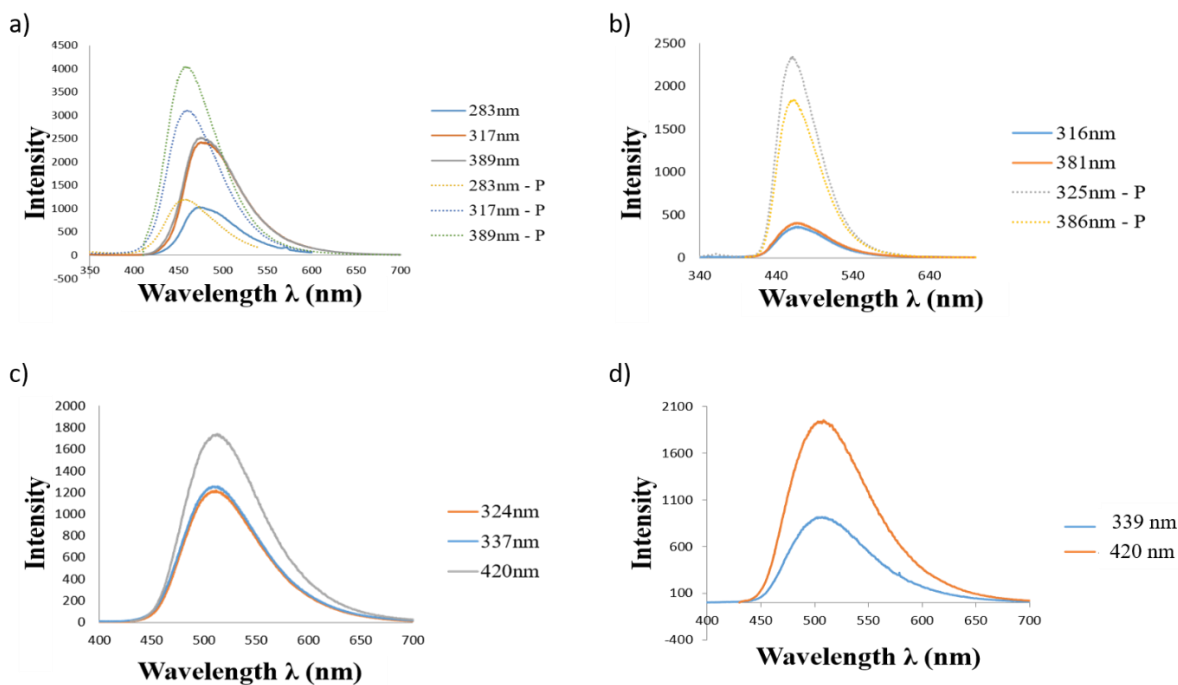
**Figure S11.** Absorption spectra of compound **5** in different solvents. P- measurement after 5 days of dissolution. All absorption spectra were recorded using solutions  $2 \times 10^{-5}$  M with respect to the metal ions. Extinction coefficients are presented in Table S3.

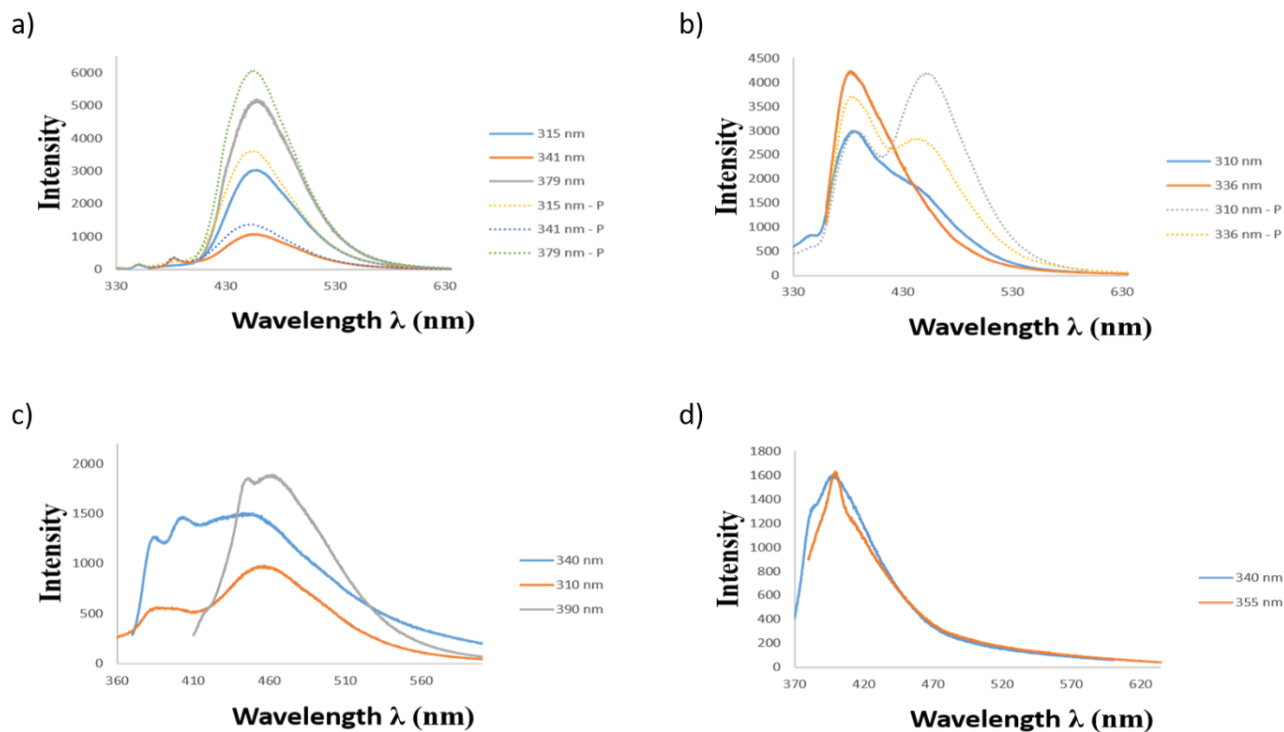


**Figure S12.** Absorption spectra of compound **12** in methanol and acetonitrile. All absorption spectra were recorded using solutions  $2 \times 10^{-5}$  M with respect to the metal ions. Extinction coefficients are presented in Table S3.

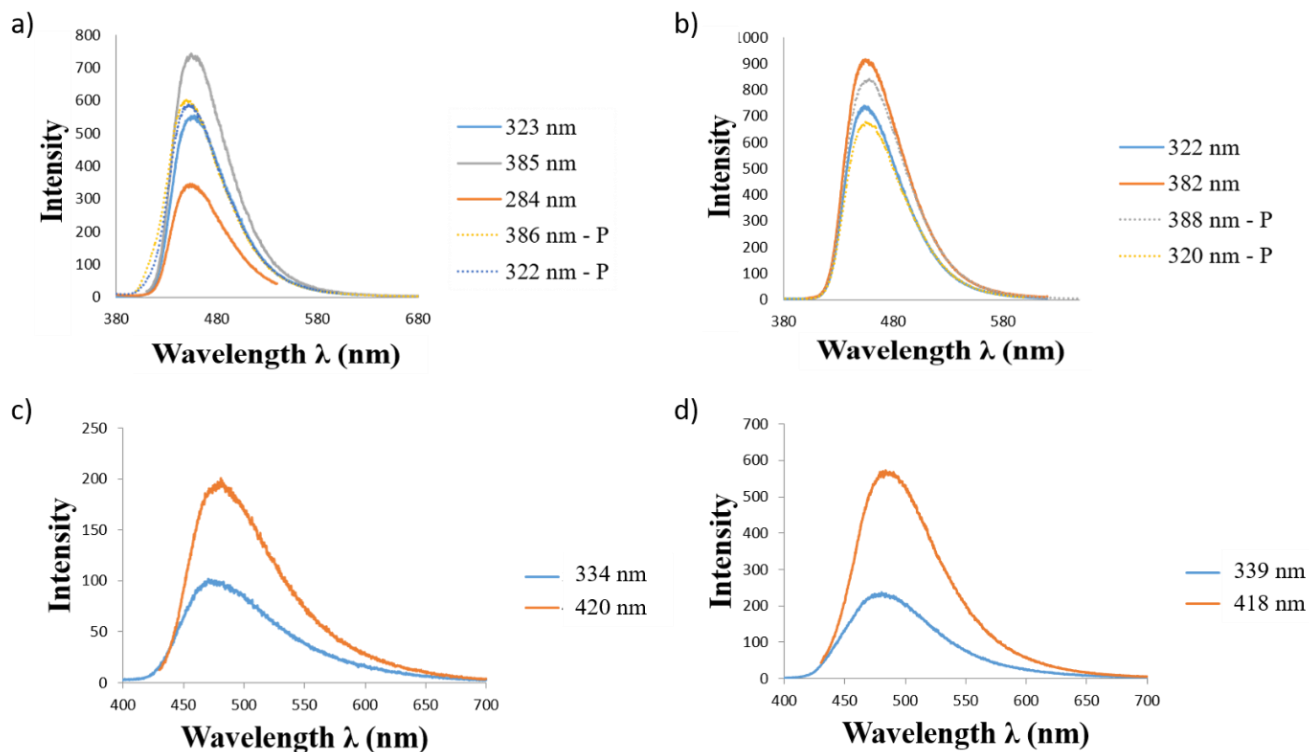
**Table S3.** Molar extinction coefficients for compounds **1**, **5**, **12**, **13**.

Compound	Solvent	Absorbance	Absorbance maximum (nm)	Molar extinction coefficient (cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	MeOH	1.146	317	57 300
<b>1</b>	MeCN	1.106	316	55 300
<b>1</b>	DMF	1.081	323	54 050
<b>1</b>	DMSO	1.201	325	60 050
<b>1 - P</b>	MeOH	0.712	326	35 600
<b>1 - P</b>	MeCN	0.649	326	32 450
<b>5</b>	MeOH	0.621	322	31 050
<b>5</b>	MeCN	1.415	321	70 750
<b>5</b>	DMF	1.318	333	65 900
<b>5</b>	DMSO	1.444	329	72 200
<b>5 - P</b>	MeOH	0.578	322	28 900
<b>5 - P</b>	MeCN	1.152	321	57 600
<b>12</b>	MeOH	0.223	314	11 150
<b>12</b>	MeCN	0.038	346	1 900
<b>13</b>	MeOH	0.875	341	43 750
<b>13</b>	MeCN	0.808	310	40 400

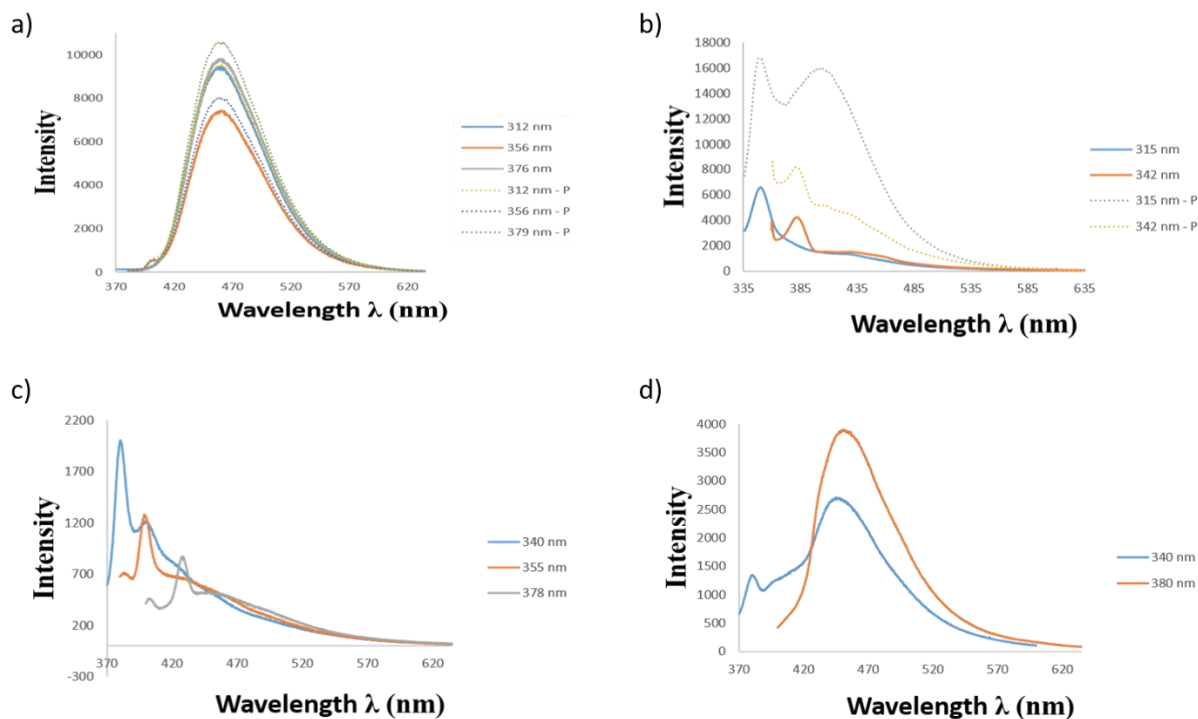
**Figure S13.** Emission spectra of compound **1** in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution; wavelength values denote the excitation wavelengths.



**Figure S14.** Emission spectra of compound **13** in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution; wavelength values denote the excitation wavelengths.

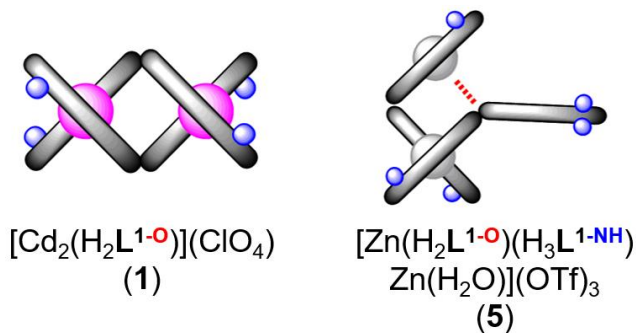


**Figure S15.** Emission spectra of compound **5** in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution; wavelength values denote the excitation wavelengths.

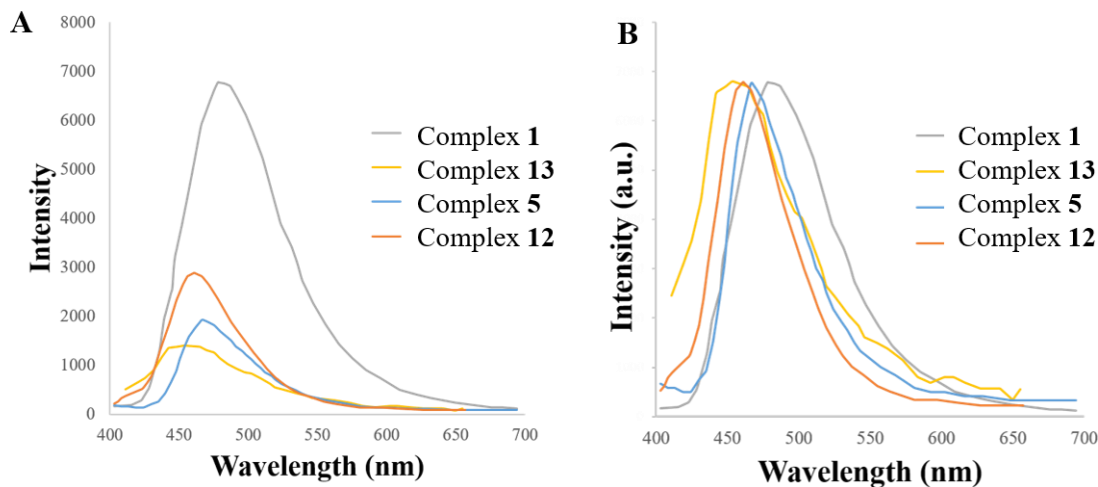


**Figure S16.** Emission spectra of compound **12** in: a) methanol, b) acetonitrile, c) dimethylformamide, d) dimethylsulfoxide. P- measurement after 5 days of dissolution; wavelength values denote the excitation wavelengths.

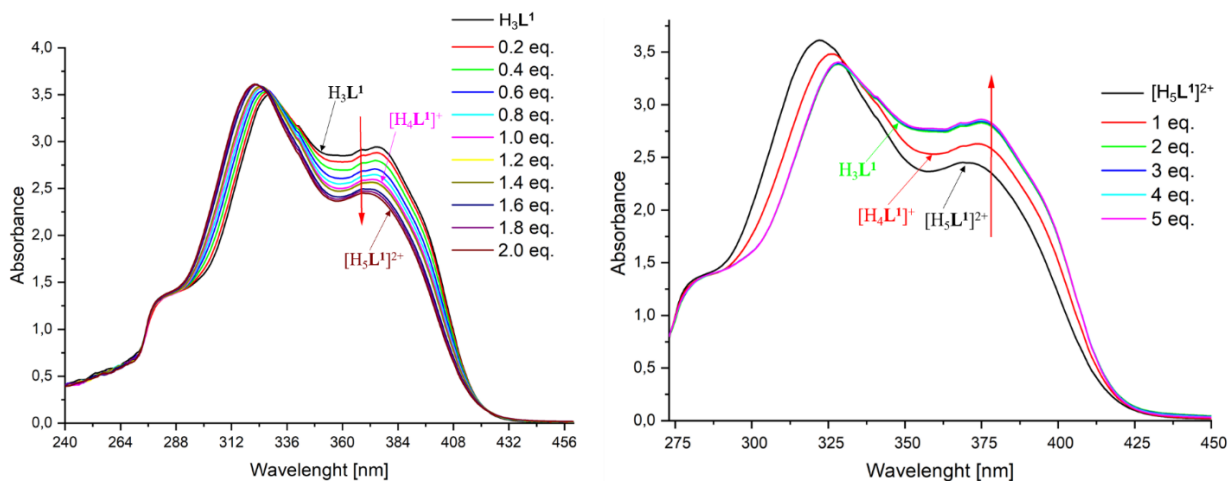
**Table S4.** Collected results of quantum yields for complexes **1** and **5** with schematic representation.



Compound	Solvent	Quantum yield [%]
FLUORESCCEIN		
1	MeOH	1.12
5	MeOH	0.66
1	MeCN	0.46
5	MeCN	0.55
QUININE SULFATE		
1	DMF	2.74
5	DMF	0.96
1	DMSO	0.73
5	DMSO	3.15



**Figure S17.** (A) Solid state emission spectra for compounds **1**, **5**, **12**, **13**. (B) Normalized solid state emission spectra for compounds **1**, **5**, **12**, **13**.



**Figure S18.** Absorption spectra of titration of ligand  $H_3L^1$  (up) with acid - HCl and (bottom) with base – triethylamine ( $c = 2 \cdot 10^{-5}$  M in methanol).

Spectra show two bands, whose absorption maxima are at  $\lambda = 328$  nm and  $\lambda = 378$  nm. During titration with acid, the absorption intensity decreases and a slight hypochromic shift (blueshift) is present. As the first acid equivalent is added, a proportional decrease in absorbance were observed. This indicates the formation of another protonated form of the ligand, respectively  $H_3L^1 \rightarrow [H_4L^1]^+$  after the addition of 1 equivalent, and  $[H_4L^1]^+ \rightarrow [H_5L^1]^{2+}$  after addition of second equivalent of acid, no further changes were observed at UV spectra, which means that we were able to protonate the ligand to form  $[H_3L^1]^{2+}$  (with two additional protons on N atom from imidazole ring – compare with X-ray in Section 2.1.1.). The base titration of the protonated form of the ligand  $[H_5L^1]^{2+}$  illustrates its deprotonation with the addition of subsequent base equivalents and the transition, respectively, from the form of  $[H_5L^1]^{2+} \rightarrow [H_4L^1]^+ \rightarrow H_3L^1$ . Further addition of triethylamine did not cause any change in the in absorbance intensity, indicating that triethylamine is too weak a base to yield more deprotonated forms of the ligand ( $[H_2L^1]^-$ ,  $[HL^1]^{2-}$ ,  $[L^1]^{3-}$ ).

## VI. Literature

- 1 Gorczyński, A., Kubicki, M., Szymkowiak, K., Łuczak, T. & Patroniak, V. Utilization of a new gold/Schiff-base iron(III) complex composite as a highly sensitive voltammetric sensor for determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid. *RSC Adv.* **6**, 101888-101899, doi:10.1039/C6RA22028B (2016).
- 2 Loos, M., Gerber, C., Corona, F., Hollender, J. & Singer, H. Accelerated isotope fine structure calculation using pruned transition trees. *Anal. Chem.* **87**, 5738-5744 (2015).
- 3 Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A. & Murray, K. S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *J. Comput. Chem.* **34**, 1164-1175 (2013).
- 4 Technologies, A. (Agilent Technologies Ltd, 2011).
- 5 Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 343-350 (1993).
- 6 Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C. Struct. Chem.* **71**, 3-8 (2015).
- 7 Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr. C. Struct. Chem.* **71**, 9-18 (2015).

# Trityl-Based Lanthanide-Supramolecular Assemblies Exhibiting Slow Magnetic Relaxation

Dawid Marcinkowski,<sup>[a]</sup> Maciej Kubicki,<sup>[a]</sup> Violetta Patroniak,<sup>[a]</sup> Tadeusz Muzioł,<sup>[b]</sup> Szymon Chorazy,<sup>[c]</sup> Le Shi,<sup>[c]</sup> Mikołaj Zychowicz,<sup>[c]</sup> Anna M. Majcher-Fitas,<sup>[d]</sup> Robert Podgajny,<sup>\*,[c]</sup> and Adam Gorczyński<sup>\*,[a]</sup>

The triphenylmethane (trityl) group has been recognized as a supramolecular synthon in crystal engineering, molecular machine rotors and stereochemical chirality inductors in materials science. Herein we demonstrate for the first time how it can be utilized in the domain of molecular magnetic materials through shaping of single molecule magnet (SMM) properties within the lanthanide complexes in tandem with other non-covalent interactions. Trityl-appended mono- (HL<sup>1</sup>) and bis-compartmental (HL<sup>2</sup>) hydrazone ligands were synthesized and complexed with Dy(III) and Er(III) triflate and nitrate salts to generate four monometallic (1–4) and two bimetallic (5, 6) complexes. The static and dynamic magnetic properties of 1–6

were investigated, revealing that only ligand HL<sup>1</sup> induces assemblies (1–4) capable of showing SMM behaviour, with Dy(III) congeners (1, 2) able to exhibit the phenomenon also under zero field conditions. Theoretical *ab initio* studies helped in determination of Dy(III) energetic levels, magnetic anisotropic axes and corroborated magnetic relaxation mechanisms to be a combination of Raman and quantum tunnelling in zero *dc* field, the latter being cancelled in the optimum non-zero *dc* field. Our work represents the first study of magneto-structural correlations within the trityl Ln-SMMs, leading to generation of slowly relaxing zero-field dysprosium complexes within the hydrogen-bonded assemblies.

## Introduction

Various future applications like molecular spintronics<sup>[1]</sup> quantum information processing<sup>[2]</sup> and high-density information storage<sup>[3]</sup> has rendered Single Molecule Magnets (SMMs) a thoroughly studied domain of a priority importance. Along this line, numerous studies were performed to understand and predict unique properties of these systems, magnetic hysteresis below their blocking temperature ( $T_B$ ) and magnetic bi-stability that rely on the effective energy barrier to spin reversal ( $U_{\text{eff}}$ ),<sup>[4]</sup> all of them controlled by relaxation of magnetization. The first example of a SMM was a dodecanuclear manganese cluster

synthesized by Lis<sup>[5]</sup> and magnetically characterized after 11 years by Caneschi et al., which exhibits  $U_{\text{eff}} = 60$  K and  $T_B = 3$  K.<sup>[6]</sup> That discovery gave birth to SMMs magnetochemistry and launched the worldwide search for a holy grail of molecular magnetism: an SMM system with a  $T_B$  above room temperature. The interests towards this field currently focuses on f-block elements,<sup>[7]</sup> with the highest  $T_B$  reported by Guo et al.<sup>[8]</sup> for organometallic Dy(III) complex displaying magnetic hysteresis at temperatures reaching liquid nitrogen. Gould et al. reported that metal-metal bonding can enhance coercivity, which results in an ultrahard Ln SMM exhibiting giant coercive fields of 14 T below 60 K.<sup>[9]</sup> The current molecular design criteria for such systems are partially established, with anisotropy barriers over 2000 K,<sup>[8,10]</sup> and *ab initio* methodologies for predictive design and understanding of novel SMMs are becoming indispensable.<sup>[11]</sup> Apart from appropriate LnL<sub>n</sub> composition towards stronger crystal field splitting of electronic excited states, engineering of molecular vibrational modes so that they are off-resonance with electronic transitions is important.<sup>[11a]</sup> At the same time, spin-phonon coupling mechanisms beyond the first coordination sphere of the metal ion need to be considered due to electrostatic polarization effects.<sup>[11b]</sup>

The design of the second coordination sphere of coordination complexes towards the optimization of potential SMM behaviour goes straight in line with the domains of crystal engineering and supramolecular chemistry.<sup>[12]</sup> Utilization of non-covalent interactions will be inherently responsible for the crystal packing effects but also for the above noted phonon interactions that can adversely influence the magnetic relaxation phenomenon. It is important to identify molecular synthons that can be easily implemented into the molecular platform and reliably used when other interactions for example

[a] D. Marcinkowski, Prof. M. Kubicki, Prof. V. Patroniak, Dr. A. Gorczyński  
Faculty of Chemistry  
Adam Mickiewicz University  
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań (Poland)  
E-mail: adam.gorczynski@amu.edu.pl  
Homepage: <https://patroniakgroup.web.amu.edu.pl/>

[b] Dr. T. Muzioł  
Nicolaus Copernicus University in Torun  
Faculty of Chemistry  
Jurija Gagarina 11, 87-100 Toruń (Poland)

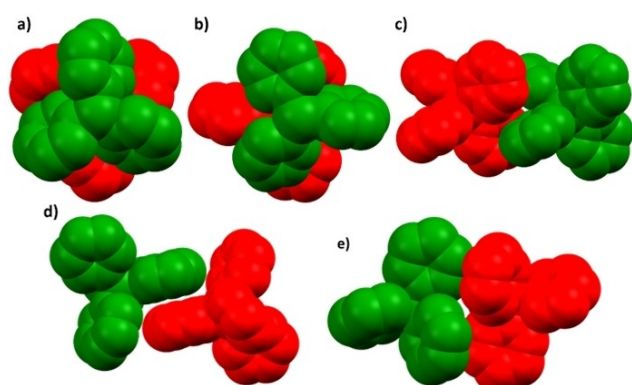
[c] Prof. S. Chorazy, Dr. L. Shi, M. Zychowicz, Prof. R. Podgajny  
Faculty of Chemistry  
Jagiellonian University  
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków (Poland)  
E-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl  
Homepage: [https://znm.chemia.uj.edu.pl/en\\_US/wham\\_badan](https://znm.chemia.uj.edu.pl/en_US/wham_badan)

[d] Dr. A. M. Majcher-Fitas  
Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science  
Jagiellonian University  
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków (Poland)

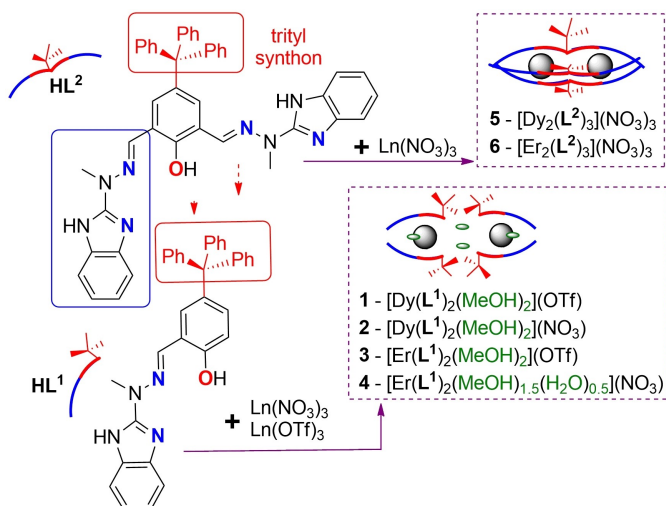
Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202300695>

hydrogen-bonds or coordination bonding are present. We therefore put our attention to the triphenylmethane (trityl) group,<sup>[13]</sup> which was demonstrated in the past to exhibit the so called 'trityl embraces',<sup>[14]</sup> which encompass simultaneous edge-to-face C–H- $\pi$  interactions of different degree, leading to symmetric or offset embraces of six-fold or descending symmetries (Figure 1).

This aromatic moiety is also of interest as protecting group,<sup>[15]</sup> molecular gyroscopes and machine rotors<sup>[16]</sup> and stereochemical chirality inductors or sensors.<sup>[17]</sup> Its chemistry can also lead to tunable optoelectronic characteristics due to the possibility to form highly stable radicals in variety of molecular systems,<sup>[18]</sup> of practical use as EPR in vivo probes or spin labels in biomacromolecules.<sup>[19]</sup> Trityl tripods were also demonstrated as systems amenable for deposition on surfaces,<sup>[20]</sup> including successful incorporation within high-



**Figure 1.** Representative spacefill views of a typical phenyl embraces: (a) six-fold phenyl embrace (6PE); (b) offset phenyl embrace (OPE); (c) orthogonal fourfold phenyl embrace (O4PE); (d) parallel fourfold phenyl embrace (P4PE). Hydrogen atoms were omitted for clarity; (e) Similar view of an orthogonal fourfold phenyl embrace (O4PE), which is observed in our study. Based on Dance et al.<sup>[13c,14]</sup>



**Figure 2.** Structural representation of trityl-appended ligands used in this study and their Ln(III) coordination assemblies; removal of one benzimidazole arm leads to effective exposition of the trityl group, which results in fine-tuning and shaping of the orientation of the Ln(III) complexes and their intermolecular contacts.

performance macrocyclic SMMs.<sup>[21]</sup> Herein, we demonstrate for the first time how trityl groups appended on ligand platform (Figure 2) can influence formation of lanthanide assemblies towards generation of single molecule magnets.

## Results and Discussion

### Strategy, synthesis and stability

Schiff-base ligands HL<sup>1</sup> and HL<sup>2</sup> were designed so as to determine the extent to which the trityl synthon can alter the molecular composition of Ln(III) assemblies in the presence of varying number of coordinating ligand arms (HL<sup>1</sup> – one; HL<sup>2</sup> – two). Their synthesis was based on the condensation protocol from the respective benzimidazole-hydrazine and (di)aldehyde; the more detailed information is provided in Section II in Supporting Information.

Complexation of Dy(III) and Er(III) ions with HL<sup>1</sup> under ambient conditions in the presence of triethylamine results in efficient formation of mononuclear supramolecular architectures [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (1); [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (2); [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (3) and [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>](NO<sub>3</sub>) (4). The complexation of HL<sup>2</sup> results in efficient formation of dinuclear helical supramolecular architectures [Dy<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5) and [Er<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (6). Using the different ligand to metal ratio did not cause changes in the obtained supramolecular architectures, affecting the yield only, so we can observe the tendency of HL<sup>1</sup> to form mononuclear compounds with 2:1 (ligand:metal) ratio and HL<sup>2</sup> to form dinuclear helicates with 3:2 (ligand:metal) ratio. The purity of samples in the solid state was also confirmed by elementary analysis, FTIR spectroscopy, powder diffraction, and thermal studies (see, Section II in Supporting Information, Figures S15–S22). DTA analysis showed differences in thermal stability of all supramolecular architectures. Complexes with CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>−</sup> (1, 3) ion reveal very good thermal stability up to 330 °C, which is around 50 °C higher than for the rest of compounds with NO<sub>3</sub><sup>−</sup> (2, 4–6). TG curves (1, 3) indicate a two-step degradation: (i) desorption of solvent molecules (endothermic peak in the 25–150 °C; HF<sub>max</sub> = 71 °C); (ii) gradual degradation of the molecular architecture (1, 3 – above 330 °C; 5–6 – above 280 °C). TG curves (2, 4) indicate a three-step degradation: (i) desorption of solvent molecules (endothermic peak in the 25–130 °C; HF<sub>max</sub> = 84 °C); (ii) desorption of solvent molecules (endothermic peak in the 150–260 °C; HF<sub>max</sub> = 206 °C); (iii) gradual degradation of the molecular architecture above 280 °C. The structures of compounds 1–6 were unambiguously established with the single crystal X-ray diffraction techniques and are described in structural X-ray characterization of Ln(III) complexes section. Integrity of observed assemblies under electrospray ionization conditions Supporting Information MS) was also demonstrated (see, Section II in Supporting Information, Figures S9–S14). The successful complexation of Dy(III) and Er(III) cations by HL<sup>1</sup> and HL<sup>2</sup> ligands into new coordination environment provides good opportunity to expand the knowledge about trityl-based architectures as Single Molecule Magnets.

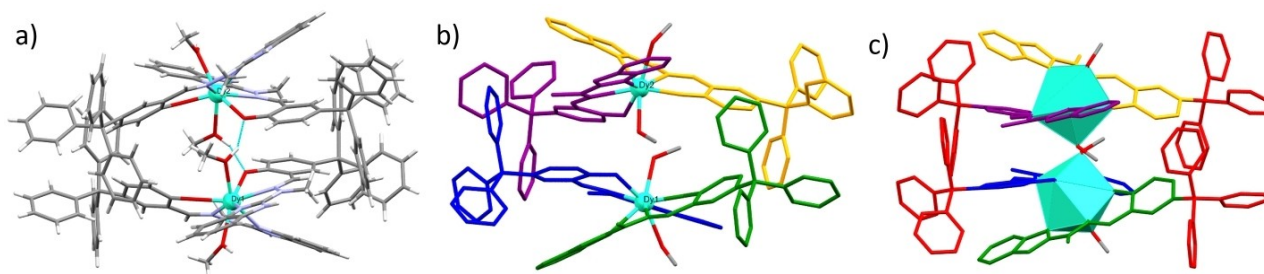
### Structural X-ray characterization of Ln(III) complexes

The starting point to the current study is based on our previous experience and results for bimetallic helical *t*-Bu derivatives of ligand HL<sup>2</sup> exhibiting field-induced SMM behavior with Er(III) cations.<sup>[22]</sup> Herein, the application of trityl derivatives was anticipated to increase our understanding of weakly directing organic groups on crystal engineering and consequently on magnetic properties. It is also worthy of note that CSD search revealed that such Ln(III) analogues with trityl groups were not published yet. Perspective view of the molecules **1**, **4** and **5** are shown in Figures 3, 4 and 6 as representative examples of obtained supramolecular architectures.

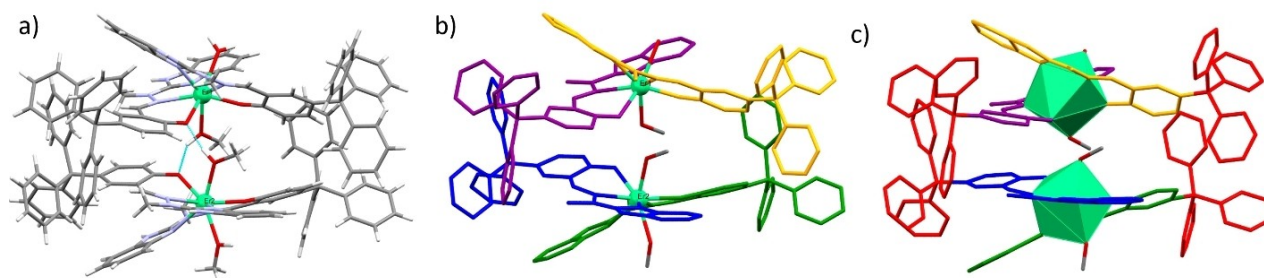
Displacement ellipsoid representations of all complexes can be found in the Section III in Supporting Information (Figures S23–S28). In general, mono-compartmental ligand HL<sup>1</sup> tends to form one-centered complexes, while the bis-compartmental HL<sup>2</sup> supports the self-assembly towards dinuclear  $\mu^2$ -phenoxo-bridged clusters. In the structures **1–4** the complexes have general formulae  $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2]^+$  (**1–3**) or similar assembly  $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^+$  (**4**) is formed, and the metal ions are eight-coordinated ( $\text{N}_4\text{O}_4$ ), in distorted square antiprismatic geometry or triangular dodecahedron (see, Table S1 for relevant geometrical parameters and Table S4 for SHAPE analysis). In **1** and **2**, despite some differences imposed by different anions (see, Section II in Supporting Information) the two neighbouring complex molecules form the OH...O hydrogen-bonded (methanol...methanol) pseudo-dinuclear aggregates of approximate or exact  $C_2$ -symmetry (Figure 3). The similar supramolecular motifs are also observed in the structures of **3** and **4** (Figure 4),

although in these cases two different complexes are involved, one with the second methanol molecule and the other with the coordinated water molecule protruding outside the aggregate in the direction opposite to the inner hydrogen bond systems. For the latter case (**4**),  $[\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]^+$  can be more accurately described as  $[\text{Er}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2][\text{Er}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Interestingly, in all cases the “outer” OH groups (either from methanol or water) are not involved in any hydrogen bonds. Table S2 lists the geometries of hydrogen bonds, both complex...complex and complex...counterion. The intricate differences in the Ln(III) coordination spheres appear to be dependent on the chosen counterion (**1**, **3** – OTf; **2**, **4** – NO<sub>3</sub>), which will have consequences on the magnetic relaxation mechanisms (see, dynamic magnetic properties, theoretical calculations and magneto-structural correlations sections). In addition, the negatively charged  $^-\text{O}_{\text{phe}}$  phenoxo groups establish the closest (donor atom)-Ln(III) distances, which is important from the standpoint of the influence of electrostatic potential along the direction of Ln(III) 4f electronic density.<sup>[23]</sup> Together with the O–Ln–O angles (110–115 deg), these are crucial factors related to the existence of slow magnetic relaxation phenomenon observed later (see, dynamic magnetic properties, theoretical calculations and magneto-structural correlations sections).

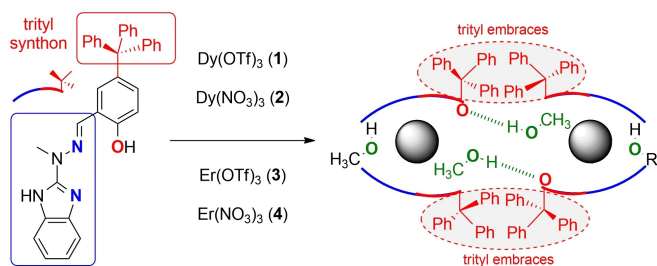
Apart from the hydrogen bonding, the fourfold trityl embraces also seem to be the driving force towards generation of essentially isostructural dinuclear assemblies (Ln...Ln~5.8 Å; **1** – 5.848 Å, **2** – 5.815 Å, **3** – 5.796 Å, **4** – 5.807 Å) (Figure 5). The structures of the two-centered complexes **5** and **6**  $[\text{Ln}_2(\text{L}^2)_3]^{3+}$  are quite similar to those reported previously for *t*-Bu derivatives.<sup>[22]</sup> The trivalent cations are approximately  $C_3$ -sym-



**Figure 3.** (a) Perspective view of the hydrogen-bonded dimer of cationic complexes in **1**; hydrogen bonds are shown as blue dashed lines; (b) Perspective view of the complex in **1**, ligands are marked in color for clarity; (c) Perspective view of the complex in **1**, with exposed coordination polyhedra, trityl groups are marked in red.



**Figure 4.** (a) Perspective view of the hydrogen-bonded dimer of cationic complexes in **4**; hydrogen bonds are shown as blue dashed lines; (b) Perspective view of the complex in **4**, ligands marked in color for clarity; (c) Perspective view of the complex in **4**, with exposed coordination polyhedra, trityl groups are marked in red.



**Figure 5.** Formation of dimers towards compounds 1–4 through H-bonding and trityl embraces. Green dashed lines indicate hydrogen bonding.

metrical (Figure 6) with the pseudo-three-fold axis running along Ln...Ln direction). The metal ions are nine-coordinated ( $N_6O_3$ ), which involves three bridging oxygen atoms of the phenoxo groups and six nitrogen atoms, two from each of three different ligand molecules. The flexibility of the  $HL^2$  ligand molecule allows for a more compact positioning of the coordinated atoms, which leads to a closer Ln...Ln contacts (Er...Er 3.4864(3)Å; Dy...Dy 3.5270(6)Å – Table S1) compared to the ones observed for *t*-Bu derivative (Er...Er 3.5101(5)Å; Dy...Dy 3.5249(6)Å).<sup>[22]</sup> The coordination can be described as a face-sharing tricapped trigonal prism (see, Table S5) and the charge is balanced by three nitrate anions. For bis-compartmental ligand  $HL^2$ , the trityl groups only participate in generation of three-dimensional crystal lattice without the trityl-trityl interactions, unlike in the case of monocompartmental ligand  $HL^1$ . Due to the relatively loose packing observed in all structures (huge voids in the crystal structures, filled with diffused electron density) four out of nine phenyl rings were found in two alternative orientations, actually quite different ones. Interestingly, the qualitatively comparable disorder is observed in both structures.

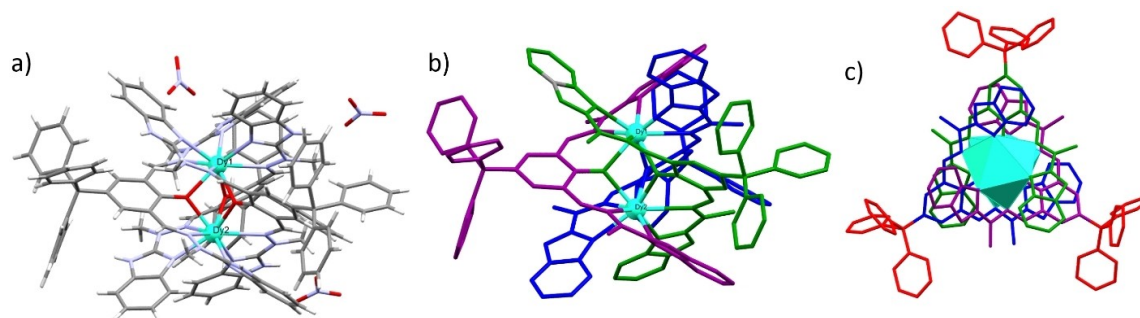
### SHAPE analysis and symmetry considerations

To gain a better insight into the polyhedral symmetry features and their role in magneto-structural correlations the continuous shape measures (CSHM)<sup>[24]</sup> method was applied for complexes 1–6 (Section IV in Supporting Information) using the SHAPE software.<sup>[25]</sup> The results shown in Table S4 (1–4) indicate that

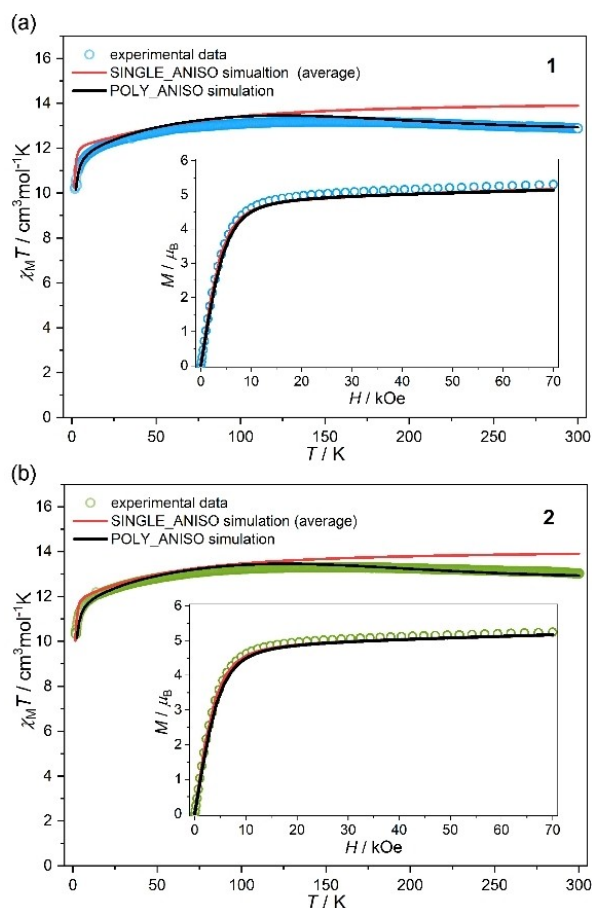
compounds 1–4 are best described as distorted square antiprism ( $D_{4d}$  symmetry), except for one Er(III) center from 4 with coordinated  $H_2O$  molecule, where triangular dodecahedron ( $D_{2d}$  symmetry) is a more accurate representation. Note that neither of the compounds perfectly match the idealized reference polyhedra, though the obtained values are between the chemically significant distortions ( $CSHM > 0.1$ ) and the structurally severe distortions ( $CSHM > 3$ ).<sup>[24]</sup> Importantly, the presence of pseudo-dinuclear aggregates requires consideration of two different coordination polyhedra, except for compound 3, where two symmetry equivalent molecules are generated. When different counterions ( $OTf^-$  vs  $NO_3^-$ ) are compared (1/3 vs 2/4), higher *S* values are obtained for the former ones, which might contribute to the differences observed in QTM contribution (see, dynamic magnetic properties and theoretical calculations sections). The results shown in Table S5 (5, 6) indicate that both Ln(III) polyhedra found in dinuclear helicates are best described as tricapped trigonal prisms ( $D_{3h}$  symmetry – *S* values from ca. 1.7 to 1.9) and each cationic centre within the molecule of the complex retains high level of similarity. Er(III) analogue 6 exhibits lower *S* values than Dy(III) complex 5, most plausibly related to the lanthanide contraction phenomenon.

### Static magnetic properties

Variable-temperature *dc* magnetic susceptibility of the properly protected (see, experimental section) ground crystal samples of 1–6 was measured under an applied magnetic field  $H_{dc} = 1000$  Oe, whereas the field dependence of magnetization was measured at  $T = 1.8$  K. The experimental curves for the most interesting compounds 1 and 2 together with the related *ab initio* simulations (see the details in the Theoretical calculations section) are presented in Figure 7, whereas the data for samples 3–6 are shown in Figure S29 and Figure S30. Representative values at chosen temperatures for all curves are presented in Table 1. In general, in the high-temperature region, the  $\chi_M T(T)$  curves show small changes with increasing  $T$ , and the  $\chi_M T$  values at the high-temperature limit (300 K) are lower than the related values for the free ions (14.12  $cm^3 K mol^{-1}$  per one Dy(III) for  $J = 15/2$  and  $g_J = 4/3$ , crystal-field split ground multiplet  ${}^6H_{15/2}$ ; 11.49  $cm^3 K mol^{-1}$  per one Er(III) ion for  $J = 15/2$ ,  $g_J = 1.2$ ,



**Figure 6.** (a) Perspective view of the complex in 5; (b) as in a) without H atoms, ligands marked in color for clarity. (c) View along Dy...Dy direction, trityl groups are marked in red.



**Figure 7.** Temperature dependences of the magnetic susceptibility-temperature product,  $\chi_M T$  gathered at  $H_{dc} = 1000$  Oe for 1 (a) and 2 (b). The insets contain the field dependences of molar magnetization collected at  $T = 1.8$  K shown for the respective compounds. The coloured points represent the experimental data while the solid lines show the simulated curves obtained from the ab initio calculations considering the isolated Dy(III) complexes (SINGLE\_ANISO calculations, the red solid lines represent the average results for two crystallographically different Dy(III) complexes) or the dinuclear  $\{Dy_2\}$  units based on hydrogen bonds (POLY\_ANISO calculations, the black solid lines) (see the Theoretical calculations section for details).

**Table 1.** Selected values of  $\chi_M T$  representing the  $\chi_M T(T)$  curves at  $H_{dc} = 1000$  Oe (a) and selected values of  $M$  representing the  $M(H)$  curves at  $T = 1.8$  K (b) for compounds 1–6.

	1	2	3	4	5	6
(a) $\chi_M T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$						
$\chi_M T_{\text{exp}}$ (HT)	12.88	13.03	11.06	11.12	26.74	20.38
$\chi_M T_{\text{theor}}$ (HT)	14.12 <sup>[a]</sup>	14.12 <sup>[a]</sup>	11.49 <sup>[a]</sup>	11.49 <sup>[a]</sup>	28.24 <sup>[b]</sup>	22.98 <sup>[b]</sup>
$\chi_M T_{\text{exp}}$ (50 K)	12.72	12.82	9.34	9.15	21.58	16.48
$\chi_M T_{\text{exp}}$ (1.8 K)	10.19	10.33	6.03	5.96	18.02	13.45 12.27 <sup>[c]</sup>
(b) $M / \mu_B$						
$M_{\text{exp}}$ (satur.)	5.31 <sup>[d]</sup>	5.24 <sup>[d]</sup>	4.35 <sup>[d]</sup>	4.19 <sup>[d]</sup>	11.05 <sup>[e]</sup>	8.57 <sup>[e]</sup>

[a] Expected for one Ln(III) centre according to the isolated ion model. [b] Expected for two Ln(III) centres according to the isolated ion model. [c] Local minimum at  $T = 5.5$  K. [d] Measured at  $H = 70$  kOe. [e] Measured at  $H = 50$  kOe.

crystal-field split ground multiplet  $^4I_{15/2}$ ). Upon cooling, the  $\chi_M T$  for the Dy(III) compounds 1 and 2 increase slowly down to ca. 100 K, further slowly decrease in the 100–30 K range, and below this point, the depletion becomes more abrupt to reach minimum LT value at 1.8 K.

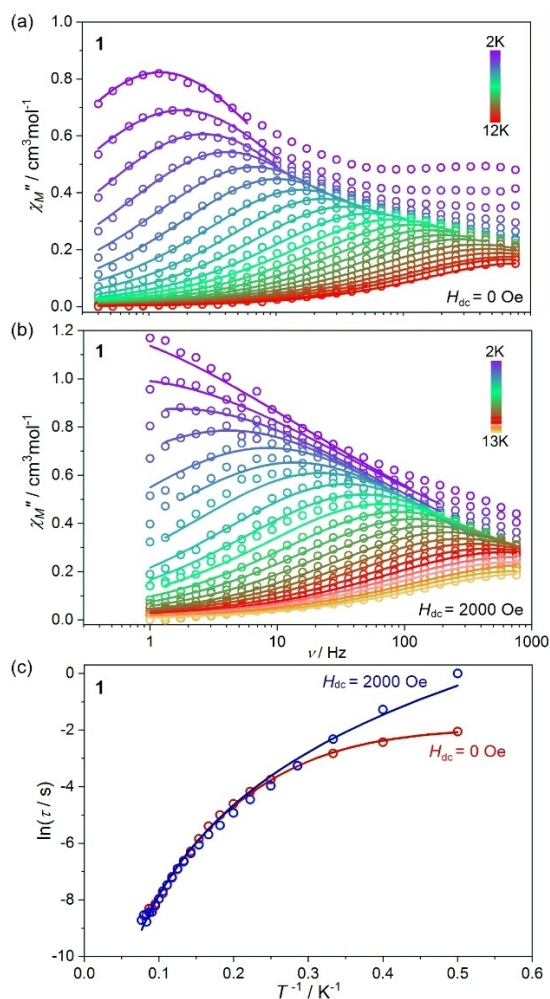
The  $\chi_M T(T)$  curves for the Er(III) compounds 3 and 4 decrease slowly down to ca. 50 K, then this tendency is only slightly intensified down to LT limit. The  $\chi_M T(T)$  curves for the Dy(III) compound 5 and for the Er(III) compound 6 show very similar shapes to those of 1 and 2, and those of 3 and 4, respectively. Only at  $T = 5.5$  K  $\chi_M T(T)$  for 6 reaches the minimum of  $12.27 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  and increases to  $13.43 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  at 1.8 K. The systematic variation of the  $\chi_M T$  at high temperatures can be attributed to the thermal depopulation of excited states in the crystal-field split ground multiplet of Dy(III) ion or Er(III) ion. The course of  $\chi_M T(T)$  curves at low temperatures can be attributed to the systematic depopulation of the  $m_j$  levels within the respective ground multiplets; however, the contributions from dipole-dipole interactions within the dinuclear  $\{Ln_2\}$  units based on hydrogen bonds (Figures 2, 3 and 4) in 1–4 as well as magnetic exchange within the dinuclear  $\{Ln_2\}$  molecules based on bridging ligands (Figures 5 and 6) needs to be considered, too.

The presence of dipolar interactions in 1 and 2 was confirmed by the ab initio calculations which were performed on the isolated Dy(III) centres (SINGLE\_ANISO simulation) and the dinuclear  $\{Dy_2\}$  units formed by hydrogen bonds (POLY\_ANISO simulation, see the Theoretical calculations section for details). The latter approach gives a better reproduction of the *dc* data (Figure 7) indicating the presence of non-negligible dipolar interactions for these compounds. The  $M(H)$  curves exhibit a steep increase along with the increasing magnetic field at low fields up to ca. 11 kOe, and then a much slower linear increase to the maximum values of the field. No saturation of the signals was achieved up to 70 kOe which is the result of the substantial magnetic anisotropy of the systems.

## Dynamic magnetic properties

Dynamic alternate-current (*ac*) magnetic measurements were preliminarily tested for all compounds 1–6 to probe their SMM properties. Only the mononuclear Dy(III) compounds of 1 and 2 exhibited clear and strong frequency- and temperature-dependences of the in-phase  $\chi_M'(T)$  and out-of-phase  $\chi_M''(T)$  magnetic susceptibility enabling the reasonable analysis of the relaxation processes. The Er(III) mononuclear complexes 3 and 4 did show some  $\chi_M'(T)$  and  $\chi_M''(T)$  characteristics only under the applied  $H_{dc}$  field, however their onset character (3) or strongly composed shape within a narrow temperature range (4) did not allow any reliable analysis. Neither of the two dinuclear compounds 5 and 6 showed any reasonable  $\chi_M''(T)$  signals.

The  $\chi_M'(T)$  and  $\chi_M''(T)$  magnetic susceptibility signals for 1 and 2 were observed at  $H_{ac} = 2$  Oe with  $H_{dc} = 0$  Oe in the corresponding frequency and temperature range for both complexes (Figures 8a, 9a, S31, and S32), which indicates slow

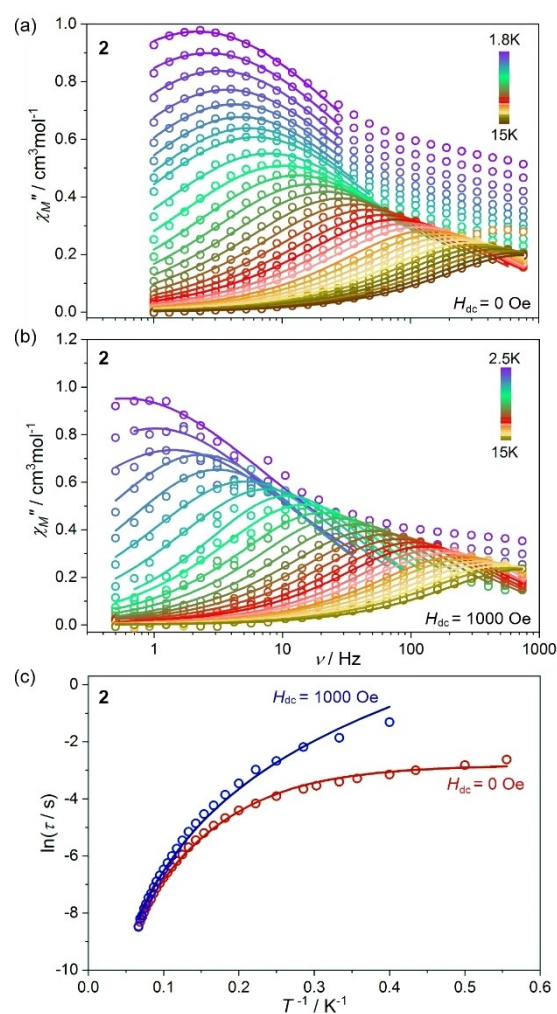


**Figure 8.** Representative dynamic (*ac*) magnetic properties of **1**, including the frequency-dependences of the out-of-phase magnetic susceptibility,  $\chi''$  ( $H_{ac} = 2$  Oe) at the  $H_{dc}$  fields of 0 Oe (a) and 2000 Oe (b) at the indicated temperatures, and the related temperature dependences of relaxation time (c). In (a) and (b), the coloured points represent the experimental data while the solid lines show the best fits according to the generalized Debye model. In (c), the coloured points are the relaxation times obtained in (a) and (b) whereas the solid lines represent the best fit following the equation (1) using the Raman and QTM contributions (for  $H_{dc} = 0$  Oe) or the Raman process only (for  $H_{dc} = 2000$  Oe). The best-fit parameters are gathered in Table 2.

relaxation of the magnetization attributable to SMM properties. As can be seen from these figures, the peaks of out-of-phase  $\chi_M''(\nu)$  signal shift toward low frequency with a decreasing temperature. At the lowest examined temperatures, the  $\chi_M''$  maxima of **1** only slightly shift in the lowest frequencies region, and those of **2** practically does not show the change of their positions, which suggests the fast-magnetic relaxation rate resulted from quantum tunneling of magnetization (QTM) for both complexes. As the QTM phenomenon can be suppressed by applying an appropriate *dc* field, the field-dependences of *ac* susceptibility were measured at 4.0 K for **1** (Figure S33) and 6.0 K for **2** (Figure S34). The relaxation time  $\tau$  extracted from the *ac* magnetic data demonstrates that the relaxation rate comes down to a minimum under 2000 Oe and 1000 Oe *dc* field for **1** and **2** (Figure S33c and Figure S34c), respectively. Therefore,

further *ac* susceptibility measurements were carried out under these optimal fields (Figures 8b, 9b, S35, and S36). At these conditions, the maxima on the  $\chi_M''(\nu)$  plots smoothly shift toward higher frequencies upon increasing temperature, when compared with the zero-*dc*-field *ac* data, suggesting the *dc*-field-induced weakening of the QTM effect (Figures 8 and 9).

It is worth stressing that **1** and **2** show inconspicuous second tails of the  $\chi_M''(\nu)$  in the higher frequency region at low temperatures, which can be attributed to the disturbing influence of dipolar interactions. Therefore, the *T*-variable *ac* magnetic susceptibilities of two complexes were fitted under zero and optimal-field using the single relaxation generalized Debye model with limited frequencies to extract the relaxation time  $\tau$  and its distribution factor  $\alpha$ . The fitting of the *ac* magnetic data was realized using the simultaneous fit of the



**Figure 9.** Representative dynamic (*ac*) magnetic properties of **2**, including the frequency-dependences of the out-of-phase magnetic susceptibility,  $\chi''$  ( $H_{ac} = 2$  Oe) at the  $H_{dc}$  fields of 0 Oe (a) and 1000 Oe (b) at the indicated temperatures, and the related temperature dependences of relaxation time (c). In (a) and (b), the coloured points represent the experimental data while the solid lines show the best fits according to the generalized Debye model. In (c), the coloured points are the relaxation times obtained in (a) and (b) whereas the solid lines represent the best fit following the equation (1) using the Raman and QTM contributions (for  $H_{dc} = 0$  Oe) or the Raman process only (for  $H_{dc} = 1000$  Oe). The best-fit parameters are gathered in Table 2.

$\chi_M'(\nu)$  and  $\chi_M''(\nu)$  curves within the dedicated relACs software.<sup>[26]</sup> The relaxation time was plotted as a function of  $T^{-1}$ , as depicted in Figures 8c and 9c for **1** and **2**, respectively. One can see that the  $\ln(\tau)$  versus  $T^{-1}$  plots of **1** and **2** strongly deviate from linearity indicative for the Orbach relaxation with the Arrhenius-type thermal energy barrier, typically observed for best-performance SMMs. This implies the presence of under-barrier mechanisms of the Raman and QTM processes which can contribute to magnetic relaxation of SMM systems.

Hence, the  $\ln(\tau)$  versus  $T^{-1}$  curves were generally analyzed using the following equation:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/T) + C_{\text{Raman}}T^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (1)$$

where the first term models the Orbach relaxation process, the second is for the Raman relaxation process, and the third is from the QTM process which is temperature independent. In the first approach, to avoid over-parameterization in such an equation containing five free variables, the effective energy barrier ( $U_{\text{eff}}$ ) of Orbach relaxation process was obtained from the *ab initio* calculations (see below). In addition, as the Orbach relaxation occurs in the high temperature region and QTM dominates mainly at the low temperature, identical values of  $U_{\text{eff}}$  are fixed at zero and optimal applied  $dc$  fields. For **1**, the value of  $U_{\text{eff}}$  was fixed at 131.36 K (91.3  $\text{cm}^{-1}$ ) according to the results obtained using a small basis (see below), and the curves of the temperature dependences of the relaxation times for both zero and optimal  $dc$  field were fitted simultaneously. However, the results showed a very poor fitting and unreasonable parameters following the equation (1), the used value of  $U_{\text{eff}}$  being simply too large. Therefore, only Raman and QTM relaxation processes were considered which resulted in the good-quality fit and the reasonable best-fit parameters (Table 2). The best fit was performed separately for the zero- $dc$ -field curve indicating the presence of Raman and QTM processes dominating at higher and lower temperature, respectively (Figures 8c and S31d). On the contrary, the  $\ln(\tau)$  versus  $T^{-1}$  curve for the optimal  $dc$  field was successfully fitted using only the Raman contribution indicating the expected cancelling of the QTM by the applied  $dc$  field. The Raman process was found to be only weakly field-dependent (Table 2) showing the related  $n$  powers of 4.62(7) and 4.61(6) for  $H_{\text{dc}}$  of 0 and 2000 Oe, respectively; they are within the expected range of 2–9 for Dy(III) SMMs. We repeated the analogous procedure for **2**, using firstly the thermal energy barrier of 88.7 K (61.65  $\text{cm}^{-1}$ ) of an Orbach relaxation suggested by the *ab initio*

calculations (see below). Similar to **1**, the satisfactory fit could not be achieved using the Orbach contribution. On the other hand, the zero- $dc$ -field  $\ln(\tau)$  versus  $T^{-1}$  curve was successfully described by the combined Raman and QTM processes, while, at the optimal  $dc$  field, the Raman process alone well represent the experimental data (Figures 9c, S32d, and S36d). This indicates the cancelling of the QTM by the applied  $dc$  field in **2** even that the QTM for the zero  $dc$  field was stronger in this compound than in **1** (as represented by the smaller  $\tau_{\text{QTM}}$ , Table 2). The Raman contribution was found to be stronger dependent on the applied  $dc$  field, changing the power  $n$  from 3.74(6) to 4.16(5) upon the shift from the zero  $dc$  field to the optimal  $dc$  field of 1000 Oe (Table 2).

## Theoretical calculations

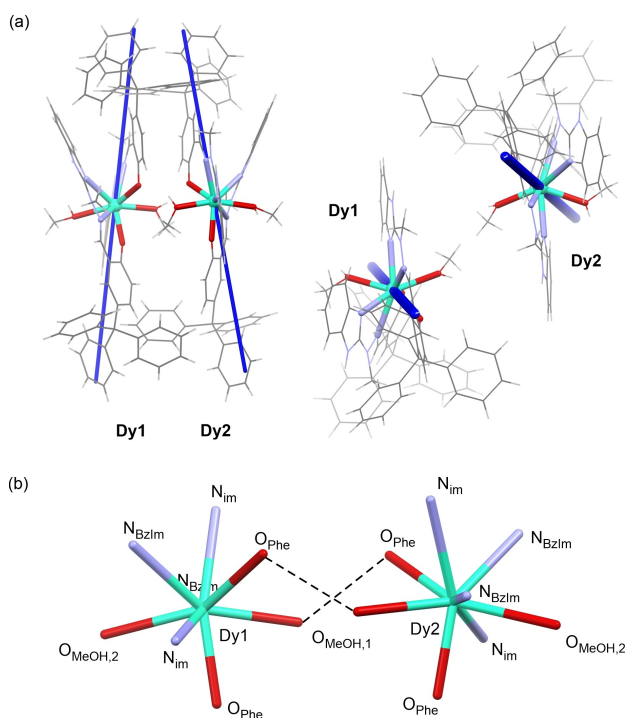
To further understand the magnetic behaviour of **1** and **2**, complete-active-space self-consistent field (CASSCF) *ab initio* calculations on individual Dy(III) centres based on X-ray diffraction determined geometries have been carried out with MOLCAS 8.2. In the first approach, the isolated Dy centres were considered and the SINGLE\_ANISO program was used (Figure 10a, Figure S37, see the details in the Supporting Information). Two models with different basis sets (small basis, S model; large basis, L model) were employed. The energy levels ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $g$  ( $g_x, g_y, g_z$ ) tensors, and the lowest Kramers doublets (KDs) of individual Dy(III) centers for two complexes are shown in Table S6.

Herein, the magnetic anisotropy axes ( $g_z$ ) of the ground doublets for the four Dy(III) centers are deviating from the corresponding pseudo- $S_8$  axes of the  $D_{4d}$  geometry (Figure S37). Such mismatch indicates that the  $D_{4d}$  geometry cannot significantly reduce the transverse anisotropy in the considered moieties. Although the  $g_z$  values of the ground states are close to the Ising limit of 20 for all four Dy(III) centers, indicating a strong magnetic anisotropy of Dy(III) and supporting their typical SMM behavior, the non-negligible transverse magnetic anisotropic components ( $g_x$  and  $g_y$ ) at ground states should lead to a notable quantum tunnelling (Table S7 and Table S8). The  $g_x$  and  $g_y$  of the ground Kramers doublets are relatively higher for **2** than for **1** which agree well with the experimental  $ac$  data showing the stronger QTM effect for compound **2** (Table 2). Furthermore, the calculated corresponding magnetization blocking barriers (small basis and large basis) of the Dy(III) centers for **1** and **2** are shown in Figure 11 and Figure S38.

Although the transversal magnetic moment in the ground state doublets are relatively high (between  $10^{-1}$  and  $10^{-2} \mu_B$ ), it is much smaller than that of the first excited doublets, so quantum tunnelling through the barrier can take place at the first excited doublets for a sufficiently high temperature. As long as the Orbach-type pathway is concerned the slow magnetic relaxation is expected to occur through the first excited states in **1** and **2**. The energy splitting of the lowest-lying Kramers is larger in Dy(III) complexes of **1** than in those of **2** which leads to the higher expected energy barrier of the

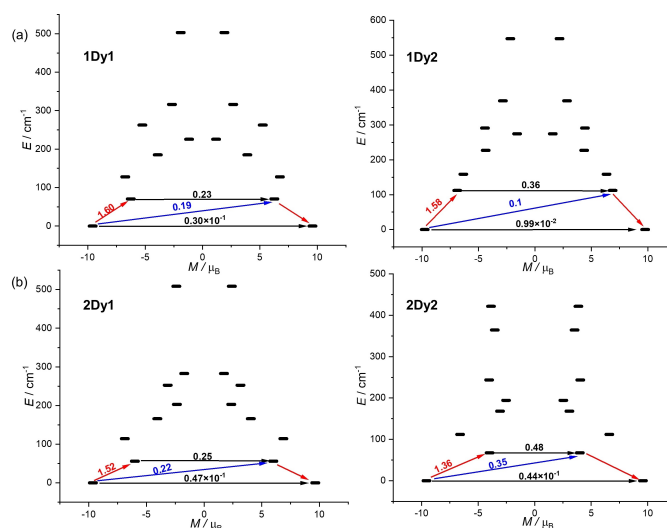
**Table 2.** Summary of the best-fit parameters of the magnetic relaxation for **1** and **2** under zero and optimal applied  $dc$  field, obtained using the selected contributions (Raman process and/or QTM) from the Equation (1).

parameters	Compound 1		Compound 2	
$H_{\text{dc}}/\text{Oe}$	0	2000	0	1000
$C_{\text{Raman}}/\text{s}^{-1}\text{K}^{-n}$	0.061(9)	0.063(7)	0.17(2)	0.048(5)
$n$	4.62(7)	4.61(6)	3.74(6)	4.16(5)
$\tau_{\text{QTM}}/\text{s}$	0.15(2)	–	0.063(3)	–



**Figure 10.** (a) Ab initio magnetic anisotropy axis of the ground states of Dy(III) fragments in **2** (also qualitatively representative for **1**); the projection on the left corresponds to the exact intermolecular contacts in the crystal structure, while the individual projections rotated of 90 deg were separated for the clarity sake. The thick blue lines indicate the magnetic anisotropy axes of the Dy(III) moieties. (b) The coordination spheres of two Dy(1) and Dy(2) moieties contacted by the hydrogen bonds  $O_{\text{Phe}} \cdots O_{\text{MeOH},1}$  involving the description of coordinated atoms; for the detailed corresponding metric parameters refer Table 3 and discussion in the text. Abbreviations:  $O_{\text{Phe}}$  – phenolate O atoms;  $O_{\text{MeOH},1}$  – methanol O atom involved in the inter-cluster  $O_{\text{Phe}} \cdots O_{\text{MeOH},1}$  hydrogen bond;  $O_{\text{MeOH},2}$  – methanol O atom coordinated at the opposite direction to the above hydrogen bond;  $N_{\text{BzIm}}$  – benzimidazole N atoms;  $N_{\text{Im}}$  – imine N atoms.

Orbach process in **1**. Therefore, the magnetic relaxation is expected to be slower in **1**; however, the Orbach relaxation is not visible in the experimental data in both **1** and **2**, when using the energy barriers suggested by the energy positions of the first excited  $m_j$  levels (see above). This indicates the dominance of the under-barrier Raman relaxation which is not directly related to the calculated magnetic anisotropy being more sensitive to the phonon modes of the crystal lattice. The related calculations are beyond the scope of this work.<sup>[27]</sup> As both **1** and **2** contain two crystallographically distinguishable Dy(III) complexes closely attached by hydrogen bonds, it is expected that the dipolar interactions will play a non-negligible role in their magnetism. This conclusion appears also from the comparison of the experimental  $dc$  magnetic curves, in particular the  $\chi_M T(T)$  curves, with the respective dependencies calculated using the ab initio SINGLE\_ANISO approach (Figure 7). There are visible discrepancies between the SINGLE\_ANISO simulation and the experiment curve both in **1** and **2**. Therefore, we employed the POLY\_ANISO module that is implemented in MOLCAS 8.2 software and used to describe the dipolar and/or exchange interactions within the polynuclear magnetic molecules.<sup>[28]</sup> In this approach, we are considering the



**Figure 11.** Magnetization blocking barriers for the individual Dy(III) centers obtained using the small basis (S model) in complexes **1** and **2**. The thick black lines represent the Kramer doublets of the individual Dy(III) centers as a function of their magnetic moment along the magnetic axis. The black lines correspond to diagonal matrix elements of the transversal magnetic moment; the blue lines represent Orbach relaxation processes. The red arrows corresponding to the most probable path for magnetic relaxation. The numbers at each arrow stand for the mean absolute values of the corresponding matrix element of transition magnetic moment.

dinuclear Dy1-Dy2 unit taking the information about the single-ion anisotropy of these two centres from the SINGLE\_ANISO calculations while taking into account the respective positions of two complexes from the crystal structure. We consider the dipolar interactions only as they are expected to dominate over the exchange ones for two Dy(III) centres linked only by weak hydrogen bonds (Figure 3 and 5). These dipolar interactions are calculated explicitly in this approach; thus, no fitting was necessary. As the result, we obtained the energy splitting scheme for the two-Dy-centre unit which is now the non-Kramer system consisting of the series of dipolar states (pseudo-doublets) with the characteristic tunnelling gaps (Tables S9 and S10). We found that this approach much better represents the experimental data, as illustrated by the  $\chi_M T(T)$  curves (Figure 7). The ground pseudo-doublets both in **1** and **2** reveal the very small tunnelling gaps of ca.  $10^{-6}$  which agrees well with the observation of the zero-dc-field slow magnetic relaxation. Interestingly, the energy gaps remain tiny up to the excited dipolar states with the energies of ca. 240 and 200  $\text{cm}^{-1}$  for **1** and **2**, respectively. This suggests that thanks to the dipolar interactions, the expected thermal energy barriers of the Orbach relaxation can be even higher than indicated by the SINGLE\_ANISO approach; thus, they are even less suitable for the fitting of the  $ac$  magnetic data in **1** and **2** which supports the dominance of the Raman relaxation process in both compounds.

### Magneto-structural correlations

To discuss the observed schemes in the slow relaxation of the magnetization one needs to compare the crystal structures of **1** and **2**. The major difference between the structures of **1** and **2** is the peripheral counter anion being OTf<sup>−</sup> for **1**, and NO<sub>3</sub><sup>−</sup> for **2**. Such differences in crystal structure might be expected to generate a different crystal field due to different bond distances and bond angles. Indeed, despite the overall topological similarity of non-covalent intermolecular contacts Dy(1)⋯Dy(2), involving a cyclic Dy(1)(−O<sub>Phe</sub>⋯O<sub>MeOH,1</sub>)<sub>2</sub>Dy(2) trityl-induced hydrogen bond synthon, notable differences in the first coordination spheres are observed (Figure 10b, Table 3). According to the results of the magnetic easy axis determination, the atoms of the inner sphere of Dy(III) centers in **1** and **2** can be classified into two groups. The axial ones consist of two oxygen O<sub>Phe</sub> atoms of the negatively charged phenolate groups, one nitrogen N<sub>im</sub> atom of the imine fragment and one nitrogen N of the benzimidazole fragment, all located relatively close to the easy axis. The equatorial ones comprise two oxygen O<sub>MeOH</sub> atoms of coordinated MeOH and another pair of nitrogen N<sub>im</sub> and N<sub>Bzim</sub> atoms. Such an arrangement satisfies to the point the axial distribution of ligands negative electrostatic potential along the direction of Dy(III) 4*f* electronic density compression, being an important condition in shaping the SMM behavior in the case of oblate Dy(III) ions.<sup>[13c]</sup> This is realized by the shortest Dy–O distances and corresponding O–Dy–O angles involving the negatively charged phenolate groups, with very short Dy–O mean distances of 2.15 Å in **1** and 2.18 Å in **2**, comparable with the most of high performance Dy(III)-based SMMs.<sup>[29]</sup> The shorter distance in **1** might be decisive for the larger energy splitting of the ground multiplet as observed in the ab initio calculations. However, the corresponding O–Dy–O bond angles deviate severely from linearity (here 110.63 deg and 113.39 deg for **1**, and 109.41 deg and 114.79 deg for **2**), which, by such short Dy–O bond distances, can results in rather a limited

effectiveness in creating strong axial crystal fields. This is also consistent with the relatively low calculated energy gaps between ground KD doublets and first excited KD doublets in **1** and **2**. In addition, the energy gaps in **1** are still higher than those in **2**, which indicates that the shorter Dy–O distance are more pronounced for the formation of a stronger axial crystal field in a similar coordination sphere. Several recent works have also shown that the magnetic behavior of dysprosium-based SMMs is not only related to the inner sphere of Dy(III), but the outer sphere also has a strong influence.<sup>[11a,b, 30]</sup> In **1** and **2**, anions and guests have a strong contact with ligand through the non-covalent interactions (e.g. anion⋯H–N<sub>Bzim</sub> contacts), which may be responsible for the difference of quantum tunneling contributions at low temperature. Compared to the nitrate anion in **2**, the triflate with electron-withdrawing effect in **1** may lead to a reduction of the charge on the nitrogen atoms close to the equatorial position. This charge reduction results in a weaker transverse ligand field in **1**, implying smaller quantum tunneling contributions. As a result, the contribution of QTM is more pronounced in **2**, which is also consistent with the fact that experimental observations demonstrate.

The absence of reasonable ac characteristics for mononuclear Er(III) complexes **3** and **4** could be attributed to the prolate character of this ion, which harmonizes very weakly with the axially distributed negative electrostatic potential provided by the coordinated ligands set. As far as the dinuclear **5** and **6** complexes are concerned, the possible SMM properties were most probably disabled by the intramolecular exchange interactions, disfavoring coordination spheres or incompatible anisotropy axes. Interestingly, structurally similar ligand with –C(*t*Bu)<sub>3</sub> group instead of CPh<sub>3</sub> was previously published by us<sup>[22]</sup> and from the isostructural group of dinuclear helicates (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), only the Er(III) analogue demonstrated somewhat weak field-induced SMM behavior therein. This shows how seemingly unimportant organic groups can influence the observed magnetic outcomes.

To better assess and understand the effect of the triphenylmethane moiety on the observed magnetic properties of trityl-Ln assemblies, one can envision its role to be of indirect and direct origin, which is related to the crystal engineering (A) and magnetization relaxation aspects (B), respectively.

(A) The structural design features for high-performance molecule nanomagnets based on aryloxy/alkoxy compounds are mostly associated with ligand donor atoms and exertion of strong axial crystal fields,<sup>[31]</sup> therefore the effect of –C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> group would be indirect in the sense that it modulates the crystal packing of the molecules in the solid state (see Figure 1) to aid in meeting the prerequisite metal ion-ligand geometries. Dance et al. demonstrated the utility of the ‘trityl embraces’<sup>[14]</sup> but exploration of those in the context of Ln supramolecular architectures is almost unexplored.<sup>[32]</sup> Comparison of structures **1–6** presented in the paper allows to establish the following conclusions: (i) the number of the coordination pockets in the ligand translates to the presence or lack of the specific trityl-trityl interactions – self-assembly of the Ln(III) ions with bis-compartmental ligand HL<sup>2</sup> leads to helical [Ln<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> architecture and no trityl embraces, whereas with mono-compartmental

**Table 3.** The most important structural parameters of the first coordination sphere of Dy(III) in **1** and **2**. Compare Figure 9b.

Dy(III) fragment	1Dy1	1Dy2	2Dy1	2Dy2
CShM/SAPR-8	1.381	1.224	1.284	1.340
Dy–O <sub>Phe</sub> /Å <sup>[a]</sup>	2.152	2.154	2.190	2.172
	2.254	2.268	2.267	2.251
<sub>Phe</sub> O–Dy–O <sub>Phe</sub> /deg <sup>[a]</sup>	110.63	113.39	109.41	114.79
Dy–O <sub>MeOH,1</sub> /Å <sup>[b]</sup>	2.395	2.405	2.358	2.405
<sub>Phe</sub> O⋯H–O <sub>MeOH,1</sub> /Å <sup>[b]</sup>	2.630	2.656	2.646	2.641
Dy–O <sub>MeOH,2</sub> /Å <sup>[c]</sup>	2.442	2.454	2.415	2.457
Dy–N <sub>Bzim</sub> /Å <sup>[d]</sup>	2.421	2.437	2.429	2.430
	2.470	2.457	2.450	2.484
Dy–N <sub>im</sub> /Å <sup>[e]</sup>	2.562	2.565	2.530	2.584
	2.553	2.561	2.542	2.519

Abbreviations: [a] O<sub>Phe</sub> – phenolate O atoms; [b] O<sub>MeOH,1</sub> – methanol O atom involved in the intramolecular hydrogen bond; [c] O<sub>MeOH,2</sub> – methanol O atom coordinated at the opposite direction to the above hydrogen bond; [d] N<sub>Bzim</sub> – benzimidazole N atoms; [e] N<sub>im</sub> – imine N atoms.

ligand HL<sup>1</sup> leads to [Ln(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2-x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>+</sup> assemblies and the fourfold phenyl embrace motif is observed; (ii) the trityl-trityl motif is co-responsible for the transformation of the noted monometallic complexes 1–4 into the curious example of pseudo-dimeric assemblies [Ln(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>][Ln(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2-x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>](Y)<sub>2</sub> (see Figure 5), which in the case of Dy(III) (1, Y=OTf, x=0; 2, Y=NO<sub>3</sub>, x=0) exhibit zero-field SMM behavior. Through the indirect manner, bulky character of the phenyl embraces is responsible for elongation of the Ln–Ln distances (ca. 5.8 Å in 1–4 vs ca. 3.5 Å in 5, 6) and weakened Ln–Ln dipolar interactions, which accounts for the differences in magnetic behavior between groups 1–4 and 5,6. In addition, when structurally similar mono-compartmental NNO ligands without the –(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> appendage coordinated Ln(III) ions, Ln–O–Ln bimetallic helical entities were obtained.<sup>[33]</sup> In general alkoxide/aryloxide ligands have the tendency to form bi- and oligometallic complexes with Ln(III) ions, which is hard to control in a predictable manner,<sup>[31]</sup> therefore utilization of trityl moieties could provide a useful tool in terms of the prevention of Ln–O–Ln bridge formation.

(B) From the direct point of view, trityl is an organic molecule that endows the system with C–C, C=C and C–H vibrations. One could expect the latter one to be the most contributing for Raman relaxation pathways, a consequence of the spin-phonon interactions associated with vibrations of light hydrogen atoms.<sup>[11a,34]</sup> That is the plausible reason why the trityl moiety has not been studied in detail before in SMM chemistry, since Raman relaxation would artificially decrease/diminish the effective reversal magnetization barrier U<sub>eff</sub> below the real U inscribed in the m<sub>j</sub> state ladder.<sup>[35]</sup> Since fluorination of ligands was recently demonstrated to effectively reduce the anharmonic phonon-assisted Raman relaxation processes<sup>[36]</sup> and minimize the QTM,<sup>[37]</sup> utilization of the per-fluorinated/chlorinated trityl analogue –(C<sub>6</sub>(F/Cl)<sub>5</sub>)<sub>3</sub> for improved SIMs/SMMs characteristics is a viable alternative and is currently being pursued by us. Please note that Dance and co-workers did demonstrate that there are no major differences between the supramolecular motifs and energies of perfluorinated- and hydro-aromatics<sup>[38]</sup> therefore construction motifs showed in this paper should still be valid for –(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> moiety through the perfluorophenyl embraces.<sup>[39]</sup>

## Conclusions and Perspectives

In this study we have demonstrated the extent to which the trityl group can influence the formation of SMMs based on lanthanides and hydrazone ligands that differ with the number of coordination binding pockets. Oblate (Dy(III) – 1, 2, 5) and prolate (Er(III) – 3, 4, 6) representatives of lanthanides were complexed with two structurally related hydrazone ligands to generate six crystallographically characterized coordination compounds, with a high level of isostructurality observed via the given ligand class and chosen counterions (triflate vs nitrate). While the effect of trityl moieties on the generation of dinuclear helicates 5, 6 in bis-compartmental ligand HL<sup>2</sup> is marginal, in mono-compartmental ligand HL<sup>1</sup> they work in

tandem with hydrogen bonding to transform monometallic Ln(III) complexes 1–4 into the pseudo-dimeric assemblies. Dysprosium analogues 1 and 2 thus represent the first examples of zero-field trityl-Ln single molecule magnets of properties dependent on the choice of the counterion. Theoretical ab initio studies aided in establishing magneto-structural correlations, which demonstrate that the differences in magnetic behaviour originates from different degree of matching between the 4f electronic density distribution and rather axial-like character of negative electrostatic potential provided by the ligands, rather than the symmetry. From the crystal engineering standpoint,<sup>[40]</sup> we provide design principles that could utilize trityl moiety for further modulation of the SMM properties, since even zero-field characteristic was observed with Dy(III) species. Perhalogenated analogues of the trityl group can also aid in mitigation of phonon-based relaxation events from highly energetic C–H vibrations. Since the noted moiety is chiral, it can be utilized for surface confinement<sup>[41]</sup> and/or generation of persistent radicals,<sup>[17–18]</sup> therefore multifunctional magnetic materials<sup>[42]</sup> can also be envisaged. A few examples, which are being currently pursued by us include stereochemical sensors,<sup>[43]</sup> pseudocontact shift agents (PCS tags)<sup>[44]</sup> or photo-responsive systems,<sup>[45]</sup> which the trityl moiety could inherently modulate.

## Experimental Section

### Materials and methods

**All chemicals:** the metal salts, organic compounds and solvents were supplied by Merck Chemical Company or POCH as analytical grade and used without further purification. All manipulations were performed under aerobic conditions unless otherwise stated. The synthesis of 2-hydroxy-5-tritylbenzaldehyde (a) was performed following a previously published procedure.<sup>[46]</sup> FTIR spectra were obtained with a Bruker IFS 66v/S spectrophotometer. Microanalyses were performed using a PerkinElmer 2400 CHN microanalyser. ESI-MS mass spectra were determined by a Waters Micromass ZQ (1–4) and Waters Maldi Q-ToF Premiere (5–6) spectrometer. Nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) were recorded on a Mercury-plus-400 MHz spectrometer and calibrated against the residual protonated solvent signals DMSO: δ = 2.5 given in ppm. Thermogravimetry analysis were conducted on TGA 4000 PerkinElmer apparatus. PXRD analyses were performed using Bruker AXS D8 Advance diffractometer in a quartz zero-background plate. The direct current (DC) and alternating current (AC) magnetic measurements were performed using Quantum Design MPMS-3 Evercool magnetometer and QD MPMS 5 XL magnetometer. Freshly crystallized samples were ground and immersed in the silicon oil and loaded into a gel capsule. The capsule was fit into a long plastic straw with two 3 cm delrin rods above and below. Alternative sample preparation method involving the packing of sample into the sealed plastic bag did not affect the results. The data of magnetic susceptibility was carefully corrected for the diamagnetic contributions of the sample holder setups and the diamagnetism of the samples using Pascal constants.

## Synthesis of ligands

Synthesis of ligands HL<sup>1</sup> and HL<sup>2</sup> was performed under argon atmosphere. For HL<sup>1</sup> 2-(1-methylhydrazinyl)-1Hbenzo[d]imidazole<sup>[47]</sup> (64.6 mg, 0.4 mmol) and 2-hydroxy-5-tritylbenzaldehyde (145.7 mg, 0.4 mmol); for HL<sup>2</sup> 2-(1-methylhydrazinyl)-1Hbenzo[d]imidazole (129.2 mg, 0.8 mmol) and 2-hydroxy-5-tritylisophthalaldehyde (156.9 mg, 0.4 mmol) were transferred to two-necked round bottom flask equipped with the reflux condenser that was previously flushed with argon. 10 mL of absolute ethanol was added via syringe and the mixture was stirred on magnetic stirrer, resulting in formation of transparent yellow solution. The mixture was heated for a few hours under reflux what followed precipitation of yellow solid. The content was cooled to room temperature, left to stir overnight and the precipitate was subsequently filtered and washed with ethyl alcohol resulted in microcrystalline yellow solid that was dried under vacuum.

## Synthesis of complexes

(1) Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); (2) [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>); (3) [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); (4) [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>](NO<sub>3</sub>)

The 1–4 complexes were obtained in the same manner with a constant 2:1 (ligand:metal) ratio. Ligand HL<sup>1</sup> (100.0 mg, 0.20 mmol) was placed in a 100 mL round-bottom flask and dissolved in the mixture methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (30 mL). The appropriate metal salt was added to the solution: Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (44.3 mg, 0.1 mmol) (1), Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (45.7 mg, 0.1 mmol) (2), Er(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (61.4 mg, 0.1 mmol) (3), Dy(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (60.9 mg, 0.1 mmol) (4) dissolved in a mixture of methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (15 mL). Triethylamine (20.2 mg, 27.8 μL, 0.20 mmol) was then added to the mixture.

(5) [Dy<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; (6) [Er<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

The 5–6 complexes were obtained in the same manner with a constant 3:2 (ligand:metal) ratio. Ligand HL<sup>2</sup> (205.0 mg, 0.30 mmol) was placed in a 100 mL round-bottom flask and dissolved in the mixture methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (30 mL). The appropriate metal salt was added to the solution: Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (91.3 mg, 0.2 mmol) (5), Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (88.7 mg, 0.2 mmol) (6) dissolved in a mixture of methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (15 mL). Triethylamine (30.3 mg, 41.7 μL, 0.30 mmol) was then added to the mixture.

For all other experimental details see Supporting Information.

## Supporting Information

Additional references cited within the Supporting Information.<sup>[46–54][46–48][x–z][49–54]</sup>

Deposition Number(s) 1957465 (for 1), 2092824 (for 2), 1957466 (for 3), 1957464 (for 4), 1582119 (for 5), 1579581 (for 6) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service. Author Information.

## Acknowledgements

This work was supported by: SONATA grant UMO-2020/39/D/ST4/01182 (PI: A.G.) and OPUS grant No. 2019/35/B/ST5/01481 (PI: R.P.) from National Science Centre, Poland; from the budget

for science in 2018–2021, as a part of the Polish Ministry of Science and Higher Education project; (PI: D.M.); Grant No. 0088/DIA/2018/47 in the frame of the “Diamond Grant” programme; A.G. is a scholarship holder of the Polish Ministry of Education and Science for outstanding young scientists. D.M. is a scholarship holder of the Adam Mickiewicz University Foundation for the academic year 2021/2022. We would also like to thank the reviewers for their thoughtful comments and suggestions, which helped us to improve our manuscript. Magnetic measurements were performed using equipment funded by Polish Ministry of Science and Higher Education in the framework of Large Research Infrastructure Fund (decision no. 6350/IA/158/2013.1). The maintenance and service costs of the SQUID magnetometer has been supported by a grant of the Faculty of Chemistry under the Strategic Programme Excellence Initiative at Jagiellonian University.

## Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Keywords:** lanthanides · single ion magnets · slow magnetic relaxation · supramolecular complexes · trityl-embraces

- [1] a) E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 87–104; b) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186; c) K. Katoh, H. Ishiki, T. Kameda, M. Yamashita, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1154–1169; d) A. Aliabadi, B. Büchner, V. Kataeva, T. Rüffer, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2245–2256.
- [2] a) A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill, E. Coronado, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 301–309; b) M. Atzori, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11339–11352; c) A. Gaita-Ariño, H. Prima-García, S. Cardona-Serra, L. Escalera-Moreno, L. E. Rosaleny, J. J. Baldoví, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 568–577; d) K. S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, S. Piligkos, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5801–5804.
- [3] a) M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737; b) D. Fritsch, K. Koepfner, M. Richter, H. Eschrig, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2210–2219.
- [4] a) R. Marin, G. Brunet, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1728–1746; b) J.-J. Hu, Y. Peng, S.-J. Liu, H.-R. Wen, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 15473–15487; c) A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco, E. Colacio, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213984; d) C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism: From transition metals to lanthanides*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2015**, 195–249; e) R. A. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and actinides in molecular magnetism*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2015**, 27–86.
- [5] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2042–2046.
- [6] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [7] a) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289*, 379–392; b) A. B. Canaj, S. Dey, E. R. Martí, C. Wilson, G. Rajaraman, M. Murrie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14146–14151; c) Z. H. Li, Y. Q. Zhai, W. P. Chen, Y. S. Ding, Y. Z. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16219–16224; d) Y. S. Ding, N. F. Chilton, R. E. Winpenny, Y. Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071–16074.
- [8] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400–1403.

- [9] a) C. A. Gould, K. R. McClain, D. Reta, J. G. C. Kragoskow, D. A. Marchiori, E. Lachman, E.-S. Choi, J. G. Analytis, R. D. Britt, N. F. Chilton, B. G. Harvey, J. R. Long, *Science* **2022**, *375*, 198–202; b) Z. Zhu, J. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9469–9481; c) Z. Zhu, J. Tang, *Natl. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwac194.
- [10] a) C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439–442; b) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445–11449; c) F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18844–18844.
- [11] a) D. Reta, J. G. C. Kragoskow, N. F. Chilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5943–5950; b) M. Briganti, F. Santanni, L. Tesi, F. Totti, R. Sessoli, A. Lunghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13633–13645; c) T. G. Ashebr, H. Li, X. Ying, X.-L. Li, C. Zhao, S. Liu, J. Tang, *ACS Mater.* **2022**, *4*, 307–319.
- [12] R. Rabelo, S.-E. Stiriba, D. Cangussu, C. L. M. Pereira, N. Moliner, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Faus, Y. Journaux, M. Julve, *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 69.
- [13] a) A. Duong, A. Lévesque, C. Homand, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4026–4035; b) J. Lacour, G. Bernardinelli, V. Russell, I. Dance, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 165–170; c) G. R. Lewis, I. Dance, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *306*, 160–167; d) M. Scudder, I. Dance, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 329–344; e) B. Kahr, R. L. Carter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *219*, 79–100; f) P. M. van der Werff, S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubarak, K. S. Murray, E. H. K. Tan, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1129–1138; g) I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1039–1040; h) T. Steiner, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 137–142; i) H. D. Arman, E. R. Rafferty, C. A. Bayse, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4315–4323; j) M. Scudder, I. Dance, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2909–2915.
- [14] I. Dance, M. Scudder, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2233–2247.
- [15] P. G. Wuts, T. W. Greene, *Greene's protective groups in organic synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [16] a) T.-A. V. Khuong, J. E. Nuñez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413–422; b) R. Arcos-Ramos, B. Rodríguez-Molina, M. Romero, J. M. Méndez-Stivalet, M. E. Ochoa, P. I. Ramírez-Montes, R. Santillan, M. A. Garcia-Garibay, N. Farfán, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6887–6894; c) A. Ehnborn, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3701–3750.
- [17] I. Ratera, J. Vidal-Gancedo, D. MasPOCH, S. T. Bromley, N. Crivillers, M. Mas-Torrent, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10610–10623.
- [18] Z. X. Chen, Y. Li, F. Huang, *Chem* **2021**, *7*, 288–332.
- [19] a) N. Fleck, C. A. Heubach, T. Hett, F. R. Haeger, P. P. Bawol, H. Baltruschat, O. Schiemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9767–9772; b) Y. Yang, B.-B. Pan, X. Tan, F. Yang, Y. Liu, X.-C. Su, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1141–1147; c) J. J. Jassoy, A. Berndhäuser, F. Duthie, S. P. Kühn, G. Hagelueken, O. Schiemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 177–181; d) I. Alcón, R. Santiago, J. Ribas-Arino, M. Deumal, I. d. P. R. Moreira, S. T. Bromley, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1705.
- [20] a) M. Lindner, M. Valášek, J. Homberg, K. Edelmann, L. Gerhard, W. Wulfhekel, O. Fuhr, T. Wächter, M. Zharnikov, V. Kolivoška, L. Pospíšil, G. Mészáros, M. Hromadová, M. Mayor, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13218–13235; b) V. Kolivoška, J. Šebera, T. Sebechlebská, M. Lindner, J. Gasior, G. Mészáros, M. Mayor, M. Valášek, M. Hromadová, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3351–3354; c) M. Lindner, M. Valášek, M. Mayor, T. Fraunhammer, W. Wulfhekel, L. Gerhard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8290–8294.
- [21] Z. Zhu, C. Zhao, T. Feng, X. Liu, X. Ying, X.-L. Li, Y.-Q. Zhang, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10077–10082.
- [22] A. Gorczyński, M. Kubicki, D. Pinkowicz, R. Pełka, V. Patroniak, R. Podgajny, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16833–16839.
- [23] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem.* **2011**, *2*, 2078–2085.
- [24] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.
- [25] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708.
- [26] M. Liberka, M. Zychowicz, W. Zychowicz, S. Chorazy, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6381–6384.
- [27] S. Mondal, A. Lunghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22965–22975.
- [28] a) L. F. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4194–4197; b) L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1224–1230.
- [29] a) S. Bala, G.-Z. Huang, Z.-Y. Ruan, S.-G. Wu, Y. Liu, L.-F. Wang, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9939–9942; b) S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem.* **2016**, *7*, 5181–5191.
- [30] a) I. F. Díaz-Ortega, J. M. Herrera, S. Dey, H. Nojiri, G. Rajaraman, E. Colacio, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 689–699; b) L. Sun, S. Zhang, C. Qiao, S. Chen, B. Yin, W. Wang, Q. Wei, G. Xie, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10587–10596; c) J. Wu, O. Cador, X.-L. Li, L. Zhao, B. Le Guennic, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11211–11219; d) S. Liu, J. Lu, X.-L. Li, Z. Zhu, *J. Tang, Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12372–12379; e) J. Wu, J. Jung, P. Zhang, H. Zhang, J. Tang, B. Le Guennic, *Chem.* **2016**, *7*, 3632–3639.
- [31] V. S. Parmar, D. P. Mills, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7625–7645.
- [32] A. Datcu, N. Roques, V. Jubera, D. MasPOCH, X. Fontrodona, K. Wurst, I. Imaz, G. Mouchaham, J.-P. Sutter, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 152–162.
- [33] a) A. B. Canaj, M. Siczek, M. Otręba, T. Lis, G. Lorusso, M. Evangelisti, C. J. Milios, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18591–18602; b) S. Roy, P. Shukla, P. Prakash Sahu, Y.-C. Sun, N. Ahmed, S. Chandra Sahoo, X.-Y. Wang, S. Kumar Singh, S. Das, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202100983; c) I. Pośpiesznica-Markiewicz, M. A. Fik-Jaskółka, Z. Hnatejko, V. Patroniak, M. Kubicki, *Molecules* **2022**, *27*, 8390.
- [34] a) K.-X. Yu, J. G. C. Kragoskow, Y.-S. Ding, Y.-Q. Zhai, D. Reta, N. F. Chilton, Y.-Z. Zheng, *Chem* **2020**, *6*, 1777–1793; b) L. Escalera-Moreno, N. Suaud, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1695–1700; c) A. Lunghi, F. Totti, S. Sanvito, R. Sessoli, *Chem.* **2017**, *8*, 6051–6059; d) A. Lunghi, F. Totti, R. Sessoli, S. Sanvito, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14620; e) L. Escalera-Moreno, J. J. Baldoví, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *Chem.* **2018**, *9*, 3265–3275.
- [35] A. Castro-Alvarez, Y. Gil, L. Llanos, D. Aravena, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2478–2486.
- [36] Y. Ma, Y.-Q. Zhai, Q.-C. Luo, Y.-S. Ding, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206022.
- [37] J. Long, A. O. Tolpygin, D. M. Lyubov, N. Y. Rad'kova, A. V. Cherkasov, Y. V. Nelyubina, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 8487–8496.
- [38] S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 295–304.
- [39] G. Campillo-Alvarado, R. J. Liu, D. W. Davies, Y. Diao, *Cryst. Growth. Des.* **2021**, *21*, 3143–3147.
- [40] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.
- [41] A. Caneschi, D. Gatteschi, F. Totti, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 357–378.
- [42] S.-D. Zhu, J.-J. Hu, L. Dong, H.-R. Wen, S.-J. Liu, Y.-B. Lu, C.-M. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 16032–16041.
- [43] J. Ściebura, P. Skowronek, J. Gawronski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7069–7072.
- [44] F. S. Santana, M. Perfetti, M. Briganti, F. Sacco, G. Poneti, E. Ravera, J. F. Soares, R. Sessoli, *Chem.* **2022**, *13*, 5860–5871.
- [45] J. T. Husband, Y. Xie, T. R. Wilks, L. Male, M. Torrent-Sucarrat, V. G. Stavros, R. K. O'Reilly, *Chem.* **2021**, *12*, 10550–10557.
- [46] M. Mastalerz, I. M. Opper, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5971–5980.
- [47] M. Povstyanoi, V. Kruglenko, E. Fedosenko, N. Klyuev, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *26*, 891–893.
- [48] M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5738–5744.
- [49] A. Technologies, Agilent Technologies Ltd, **2011**.
- [50] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [51] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 9–18.
- [52] L. F. Chibotaru, L. Ungur, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112.
- [53] I. Fdez Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 5925–5964.
- [54] L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3708–3718.

Manuscript received: March 3, 2023  
Accepted manuscript online: July 5, 2023  
Version of record online: August 21, 2023

# Chemistry–A European Journal

Supporting Information

## **Triptyl-Based Lanthanide-Supramolecular Assemblies Exhibiting Slow Magnetic Relaxation**

Dawid Marcinkowski, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorazy,  
Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny,\* and Adam Gorczyński\*

**Table of contents:**

<b>I</b>	<b>General information</b>	<b>S4</b>
<b>II</b>	<b>Experimental section</b>	<b>S5</b>
Figure S1	Synthesis of HL <sup>1</sup>	S5
Figure S2	<sup>1</sup> H NMR of HL <sup>1</sup>	S6
Figure S3	<sup>13</sup> C NMR of HL <sup>1</sup>	S6
Figure S4	ESI-MS spectrum of ligand HL <sup>1</sup>	S7
Figure S5	Synthesis of HL <sup>2</sup>	S7
Figure S6	<sup>1</sup> H NMR of HL <sup>2</sup>	S8
Figure S7	<sup>13</sup> C NMR of HL <sup>2</sup>	S8
Figure S8	ESI-MS spectrum of ligand HL <sup>2</sup>	S9
Figure S9	(up) ESI-MS spectrum of complex <b>1</b> , (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Dy(III) ions in red.	S10
Figure S10	(up) ESI-MS spectrum of complex <b>2</b> , (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Dy(III) ions in red.	S11
Figure S11	(up) ESI-MS spectrum of complex <b>3</b> , (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Er(III) ions in red.	S12
Figure S12	(up) ESI-MS spectrum of complex <b>4</b> , (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Er(III) ions in red.	S13
Figure S13	(up) ESI-MS spectrum of complex <b>5</b> , (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Dy(III) ions in red.	S14
Figure S14	(up) ESI-MS spectrum of complex <b>6</b> , (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Er(III) ions in red.	S15
Figure S15	Thermogravimetric analysis for compound <b>1</b>	S16
Figure S16	Thermogravimetric analysis for compound <b>2</b>	S16
Figure S17	Thermogravimetric analysis for compound <b>3</b>	S17
Figure S18	Thermogravimetric analysis for compound <b>4</b>	S17
Figure S19	Thermogravimetric analysis for compound <b>5</b>	S18
Figure S20	Thermogravimetric analysis for compound <b>6</b>	S18
Figure S21	XRD patterns for compounds a) <b>1</b> ; b) <b>2</b> ; c) <b>3</b> ; d) <b>4</b> . Comparison of XRD patterns for compounds e) <b>1/3</b> and b) <b>2/4</b> .	S19
Figure S22	XRD patterns for <b>5-6</b> compounds	S20
<b>III</b>	<b>Crystallographic Data</b>	<b>S21</b>
Figure S23	Anisotropic ellipsoid representation of the complex <b>1</b> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii	S21
Figure S24	Anisotropic ellipsoid representation of two complex molecules in <b>2</b> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii	S22

Figure S25	Anisotropic ellipsoid representation of the complex <b>3</b> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii	S22
Figure S26	Anisotropic ellipsoid representation of two complex molecules in <b>4</b> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii	S22
Figure S27	Anisotropic ellipsoid representation of the complex <b>5</b> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii	S23
Figure S28	Anisotropic ellipsoid representation of the complex <b>6</b> ; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii	S23
Table S1	Relevant geometrical parameters (Å, °) with su's in parentheses	S23
Table S2	Hydrogen bond data (Å, °)	S24
Table S3	Crystal data, data collection and structure refinement	S26
<b>IV</b>	<b>SHAPE</b>	<b>S27</b>
Table S4	SHAPE analysis for lanthanide complexes, which assumes coordination number 8 for Er(III) and Dy(III) central metal ion. The lowest values of CShM are highlighted in red colour	S27
Table S5	SHAPE analysis for lanthanide complexes, which assumes coordination number 9 for Dy(III) and Er(III) central metal ion. The lowest values of CShM are highlighted in red colour	S29
<b>V</b>	<b>Magnetic Measurements</b>	<b>S31</b>
Figure S29	Temperature dependence of $\chi_M T$ vs. $T$ plots at 1 kOe, between 1.8 and 300 K for <b>3-6</b> .	S32
Figure S30	Plots of $M(H)$ dependence plots for <b>3-6</b> at 2 K	S33
Figure S31	Complete $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of <b>1</b> under $H_{ac} = 2$ Oe, $H_{dc} = 0$ Oe: the frequency dependences of $\chi''$ (a) and $\chi'$ (b) at indicated temperatures from the 2–12 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time, $\tau$ (d).	S34
Figure S32	Complete $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of <b>2</b> under $H_{ac} = 2$ Oe, $H_{dc} = 0$ Oe: the frequency dependences of $\chi''$ (a) and $\chi'$ (b) at indicated temperatures from the 1.8–15 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time, $\tau$ (d).	S35
Figure S33	The field-dependences of $ac$ magnetic susceptibility of <b>1</b> for $H_{ac} = 2$ Oe at $T = 4.0$ K: frequency dependences of in-phase ( $\chi'$ ) and out-of-phase ( $\chi''$ ) components in various indicated $dc$ fields (a), the related Argand plots (b), and the resulting field dependence of magnetic relaxation time, $\tau$ (c).	S36
Figure S34	The field-dependences of $ac$ magnetic susceptibility of <b>2</b> for $H_{ac} = 2$ Oe at $T = 6.0$ K: frequency dependences of in-phase ( $\chi'$ ) and out-of-phase ( $\chi''$ ) components in various indicated $dc$ fields (a), the related Argand plots (b), and the resulting field dependence of magnetic relaxation time, $\tau$ (c).	S37
Figure S35	Complete $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of <b>1</b> under $H_{ac} = 2$ Oe, $H_{dc} = 2000$ Oe: the frequency dependences of $\chi''$ (a) and $\chi'$ (b) at	S38

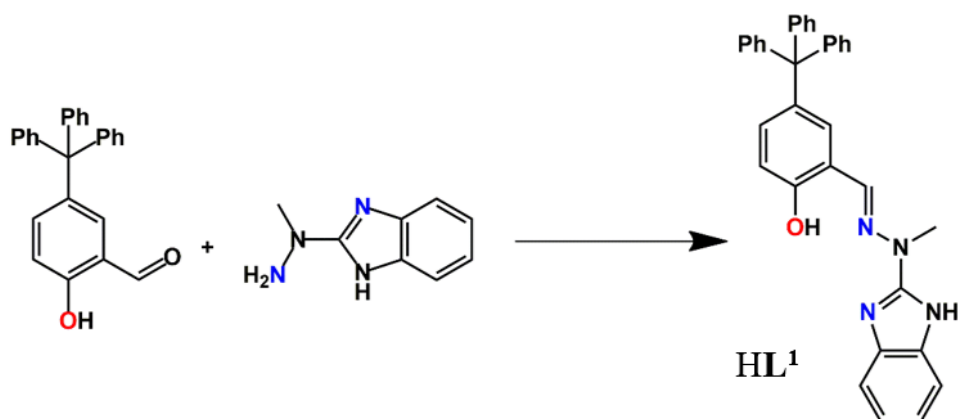
	indicated temperatures from the 2–13 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time, $\tau$ (d).	
Figure S36	Complete $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of <b>2</b> under $H_{ac} = 2$ Oe, $H_{dc} = 1000$ Oe: the frequency dependences of $\chi''$ (a) and $\chi'$ (b) at indicated temperatures from the 2.5–15 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time, $\tau$ (d).	S39
<b>VI</b>	<b>Computational details</b>	<b>S40</b>
Figure S37	(a) <i>Ab initio</i> magnetic anisotropy axis of the ground states of Dy(1)(III) and Dy(2)(III) fragments in <b>1</b> and <b>2</b>	S41
Table S6	Description and contractions of the basis sets (two models: S - smaller, L - larger) employed in <i>ab initio</i> calculations of the Dy <sup>III</sup> crystal field in <b>1</b> and <b>2</b>	S41
Table S7	<i>Ab initio</i> calculated energies (cm <sup>-1</sup> ) in <b>1</b> obtained by using the small basis sets and large basis sets. The $g$ -tensors components ( $g_x, g_y, g_z$ ) of 8 ground Kramers doublets and their composition were presented	S41
Table S8	<i>Ab initio</i> calculated energies (cm <sup>-1</sup> ) in <b>2</b> obtained by using the small basis sets and large basis sets. The $g$ -tensors components ( $g_x, g_y, g_z$ ) of 8 ground Kramers doublets and their composition were presented	S43
Figure S38	Magnetization blocking barriers for individual Dy <sup>III</sup> centers to a large basis (L model) in complexes <b>1</b> and <b>2</b> . The thick black lines represent the Kramers doublets of the individual Dy <sup>III</sup> centers as a function of their magnetic moment along the magnetic axis. The black lines correspond to diagonal matrix elements of the transversal magnetic moment; the blue lines represent Orbach relaxation processes. The red arrows corresponding to the most probable path for magnetic relaxation. The numbers at each arrow stand for the mean absolute value of the corresponding matrix element of transition magnetic moment	S44
Table S9	The list of lowest-lying pairs of dipolar states with the respective energy gaps and the values of the main $g$ factor ( $g_z$ ), obtained by the <i>ab initio</i> calculations of the dinuclear {Dy1–Dy2} units based on hydrogen bonds of <b>1</b> using the POLY_ANISO module taking into account the intrinsic <i>ab-initio</i> calculated anisotropy of the respective centers with the dipolar interaction between them.	S45
Table S10	The list of lowest-lying pairs of dipolar states with the respective energy gaps and the values of the main $g$ factor ( $g_z$ ), obtained by the <i>ab initio</i> calculations of the dinuclear {Dy1–Dy2} units based on hydrogen bonds of <b>2</b> using the POLY_ANISO module taking into account the intrinsic <i>ab-initio</i> calculated anisotropy of the respective centers with the dipolar interaction between them.	S46
<b>VII</b>	<b>Literature</b>	<b>S47</b>

## I. General Information

All chemicals: the metal salts, organic compounds and solvents were supplied by Merck Chemical Company or POCH as analytical grade and used without further purification. All manipulations were performed under aerobic conditions unless otherwise stated. The synthesis of 2-hydroxy-5-tritylbenzaldehyde (**a**) was performed following a previously published procedure.<sup>[46]</sup> FT-IR spectra were obtained with a Bruker IFS 66v/S spectrophotometer and peak positions are reported in  $\text{cm}^{-1}$ . Samples were prepared on a KBr pellet. Microanalyses were performed using a PerkinElmer 2400 CHN microanalyser. ESI-MS mass spectra were determined by a Waters Micromass ZQ (**1** – **4**) and Waters Maldi Q-Tof Premiere (**5** - **6**) spectrometer in methanolic solutions with concentrations  $c = \sim 10^{-4}$  M. Simulations of mass spectra were conducted with enviPat programme<sup>[47]</sup>. Nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) were recorded on a Mercury-plus-400 MHz spectrometer and calibrated against the residual protonated solvent signals DMSO:  $\delta = 2.5$  given in *ppm*. Thermogravimetry analysis was conducted for powdered samples of compounds on TGA 4000 PerkinElmer apparatus. Samples were placed in open corundum crucible and measured with a heating rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ . The measurement was performed in the temperature range of 10–1000°C in  $\text{N}_2$  atmosphere. PXRD analyses were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer in a quartz zero-background plate. The direct current (DC) and alternating current (AC) magnetic measurements were performed using Quantum Design MPMS-3 Evercool magnetometer and QD MPMS 5 XL magnetometer. Freshly crystallized samples were ground and immersed in the silicon oil and loaded into a gel capsule. The capsule was fit into a long plastic straw with two 3 cm delrin rods above and below. Alternative sample preparation method involving the packing of sample into the sealed plastic bag did not affect the results. The data of magnetic susceptibility was carefully corrected for the diamagnetic contributions of the sample holder setups and the diamagnetism of the samples using Pascal constants.

## II. Experimental section

### Synthesis of ligand HL<sup>1</sup>



**Figure S1.** Synthesis of HL<sup>1</sup>.

Synthesis of new Schiff-base ligand HL<sup>1</sup> was performed under argon atmosphere. 2-(1-methylhydrazinyl)-1H-benzo[d]imidazole (64.6 mg, 0.4 mmol)<sup>[48]</sup> and 2-hydroxy-5-tritylbenzaldehyde (145.7 mg, 0.4 mmol) were transferred to two-necked round bottom flask equipped with the reflux condenser that was previously flushed with argon. 10 ml of absolute ethanol was added via syringe and the mixture was stirred on magnetic stirrer, resulting in formation of transparent yellow solution. The mixture was heated for a few hours under reflux what followed precipitation of yellow solid. The content was cooled to room temperature, left to stir overnight and the precipitate was subsequently filtered and washed with ethyl alcohol resulted in microcrystalline yellow solid that was dried under vacuum. Yield: 175.0 mg (86.0 %) <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 3.58 (s, 3H), 6.88 (m, 2H), 7.01 (dd, 2H), 7.19 (m, 9H), 7.30 (ddd, 8H), 7.60 (s, 1H), 7.98 (s, 1H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 32.0, 63.8, 115.5, 119.3, 120.5, 126.0, 127.7, 129.7, 130.6, 133.4, 137.2, 137.4, 146.6, 153.5, 153.8 ppm. ESI-MS(+) m/z (%): 509 (100) [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(O-H) 3628, ν(N-H) 3454; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3083, 3052, 3025; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2963, 2925; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2870, 2807; ν(C=C)<sub>ar</sub>, ν(C=N) 1625, 1597, 1558, 1491, 1458, 1445, 1411, 1377, 1356, 1323; ν(C-O) 1270; γ(C-H)<sub>ar</sub>, ρ(C-H)<sub>ar</sub> 1206, 1153, 1129, 1106, 1081, 1035, 1005, 944, 920, 901, 827, 742, 723, 702, 649, 611.

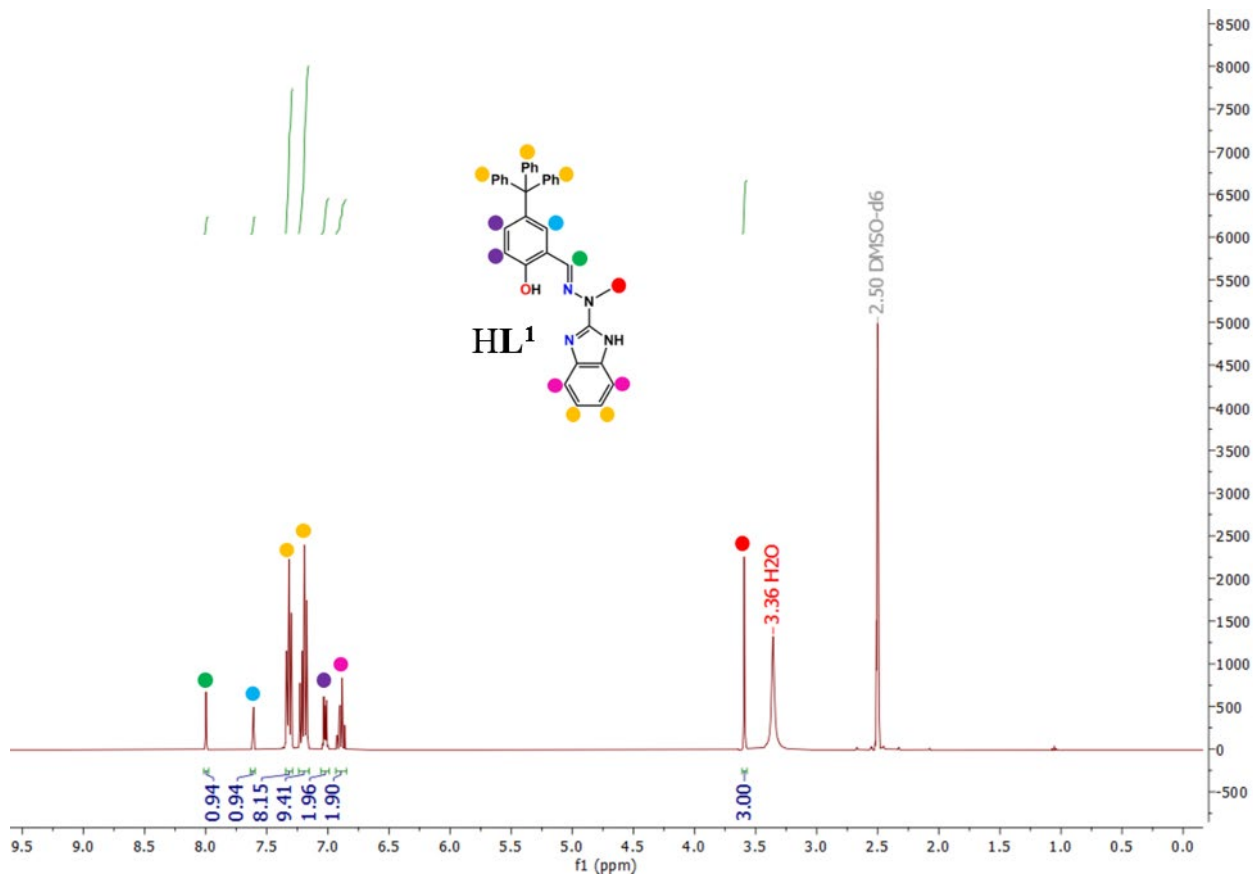


Figure S2. <sup>1</sup>H NMR of HL<sup>1</sup>.

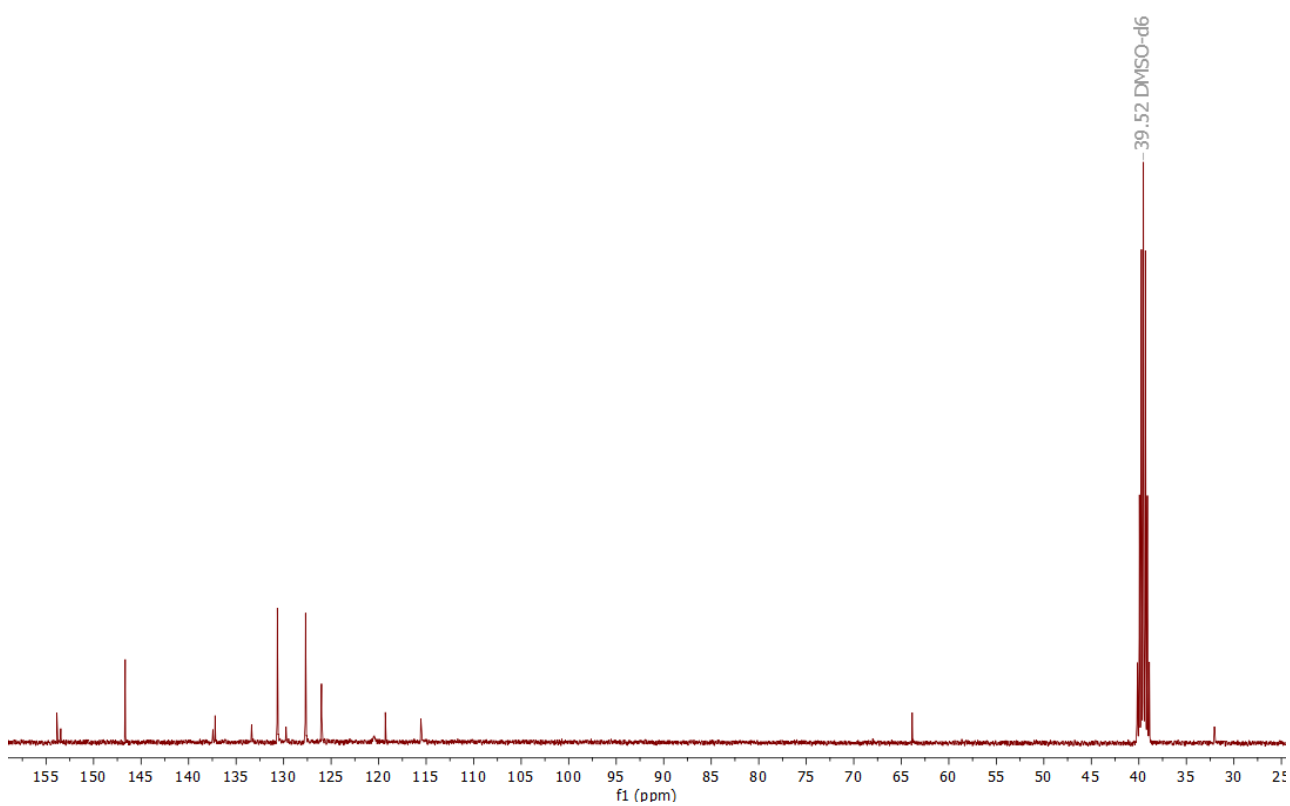


Figure S3. <sup>13</sup>C NMR of HL<sup>1</sup>.

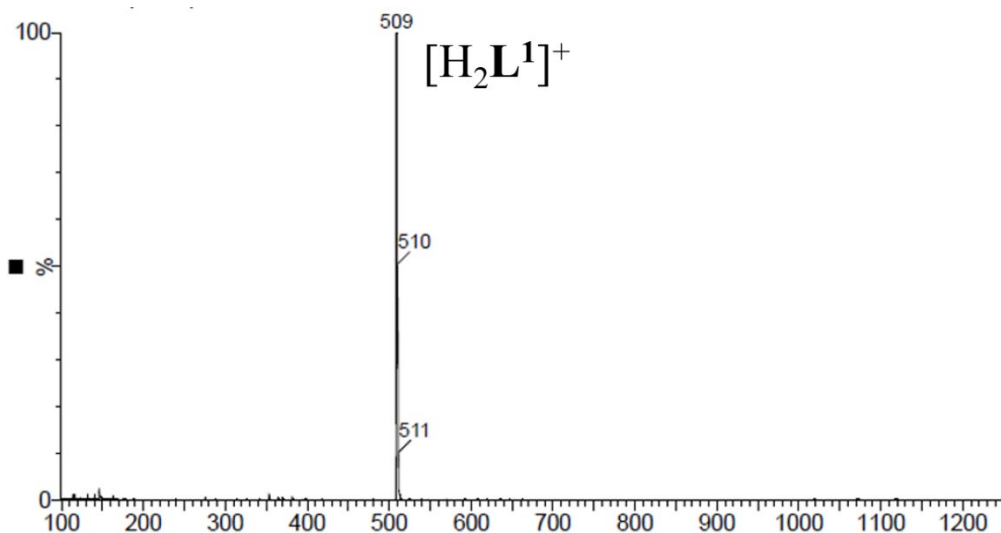


Figure S4. ESI-MS spectrum of ligand HL<sup>1</sup>.

### Synthesis of ligand HL<sup>2</sup>

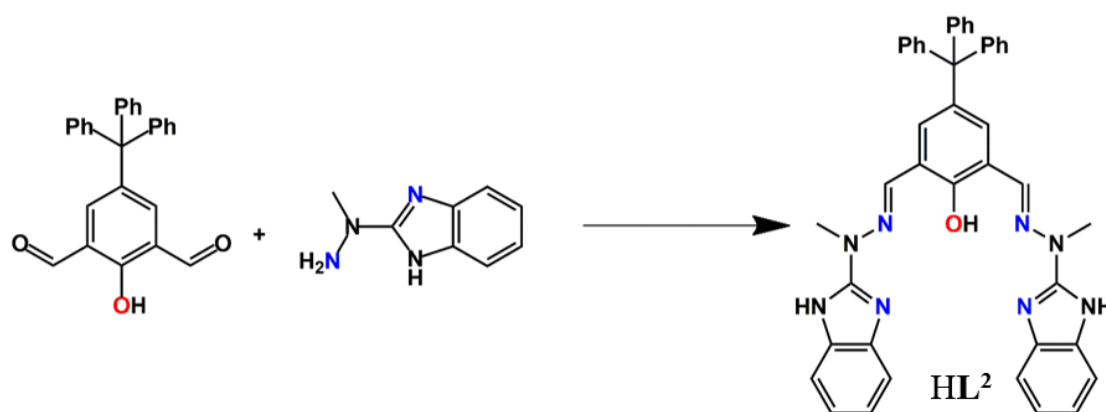


Figure S5. Synthesis of HL<sup>2</sup>.

Synthesis of new Schiff-base ligand HL<sup>2</sup> was performed under argon atmosphere. 2-(1-methylhydrazinyl)-1Hbenzo[d]imidazole (129.2 mg, 0.8 mmol)<sup>[48]</sup> and 2-hydroxy-5-tritylisophthalaldehyde (156.9 mg, 0.4 mmol) were transferred to two-necked round bottom flask equipped with the reflux condenser that was previously flushed with argon. 10 ml of absolute ethanol was added via syringe and the mixture was stirred on magnetic stirrer, resulting in formation of deep yellow solution. The mixture was heated for a few hours under reflux what followed precipitation of yellow solid. The content was cooled to room temperature, left to stir overnight and the precipitate was subsequently filtered and washed with ethyl alcohol resulted in microcrystalline yellow solid that was dried under vacuum. Yield: 234.0 mg (82.0 %) <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 3.63 (s, 6H), 7.24 (m, 9H), 7.36 (ddt, 10H), 7.61 (s, 2H), 8.10 (s, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 32.0, 63.9, 109.9, 116.3, 120.1, 120.9, 126.1, 127.7, 130.8, 131.4, 134.1, 136.7, 137.4, 142.6, 146.4, 153.4 ppm. ESI-MS(+) m/z (%): 537 (60) [HL<sup>2</sup>-(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, 681 (80) [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]<sup>+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(O-H) 3606, ν(N-H) 3458; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3081, 3050, 3026; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2952, 2921; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2870, 2853; ν(C=C)<sub>ar</sub>, ν(C=N) 1625, 1596, 1557, 1490, 1481, 1457, 1445, 1410, 1377, 1356, 1311, 1302, 1279; ν(C-O) 1265; γ(C-H)<sub>ar</sub>, ρ(C-H)<sub>ar</sub> 1249, 1202, 1155, 1134, 1122, 1086, 1044, 1036, 1003, 941, 911, 894, 869, 824, 802, 752, 740, 705, 660, 620, 601, 580, 567, 538, 518, 499, 450, 442.

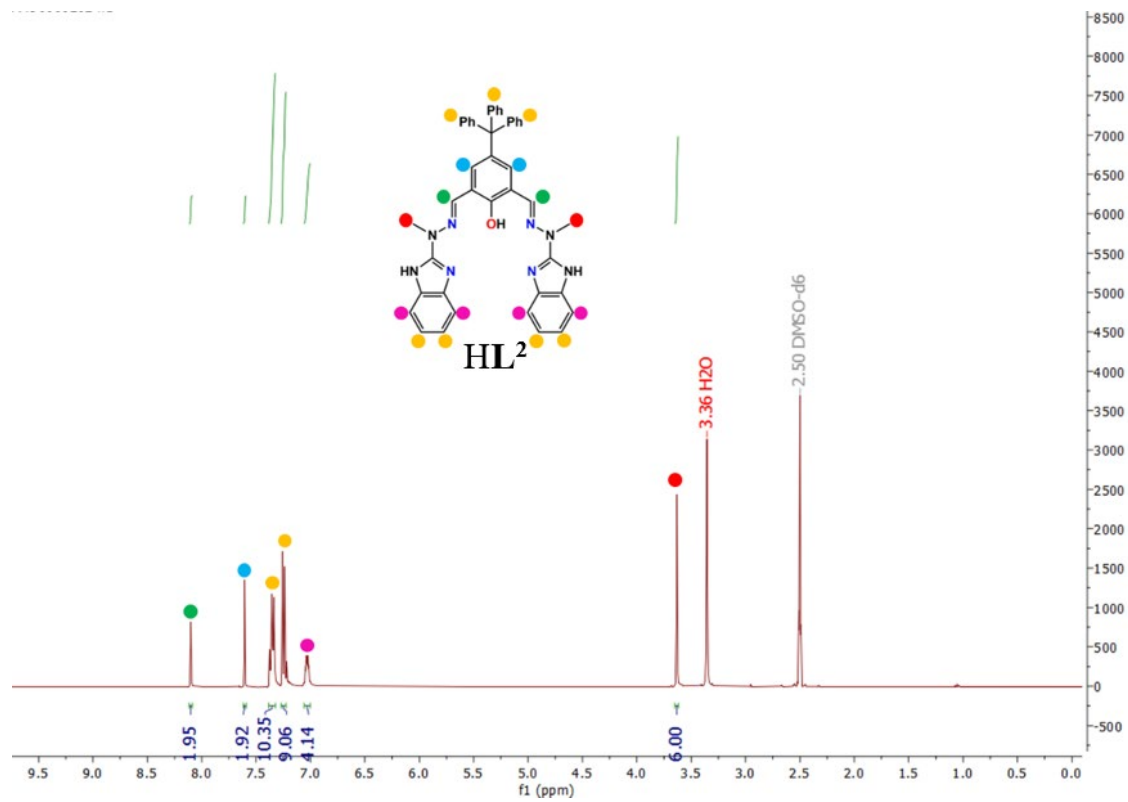


Figure S6. <sup>1</sup>H NMR of HL<sup>2</sup>.

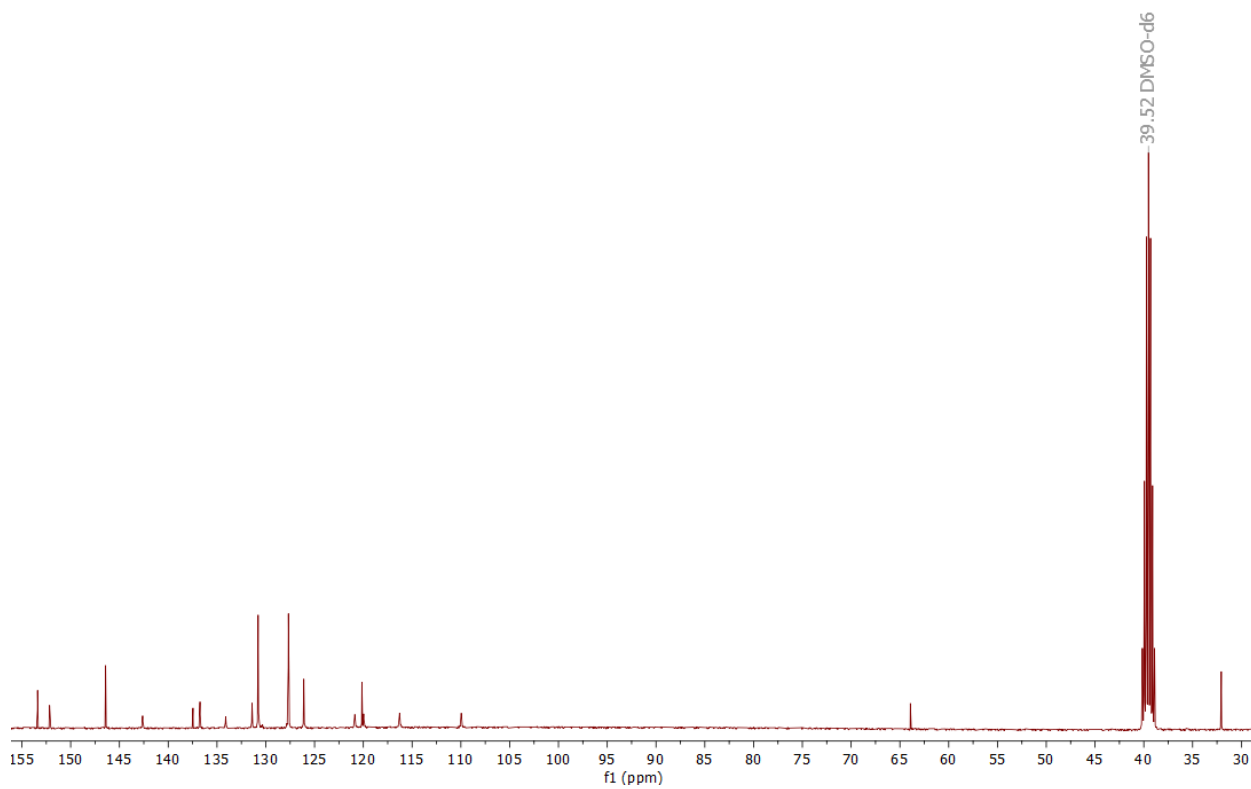
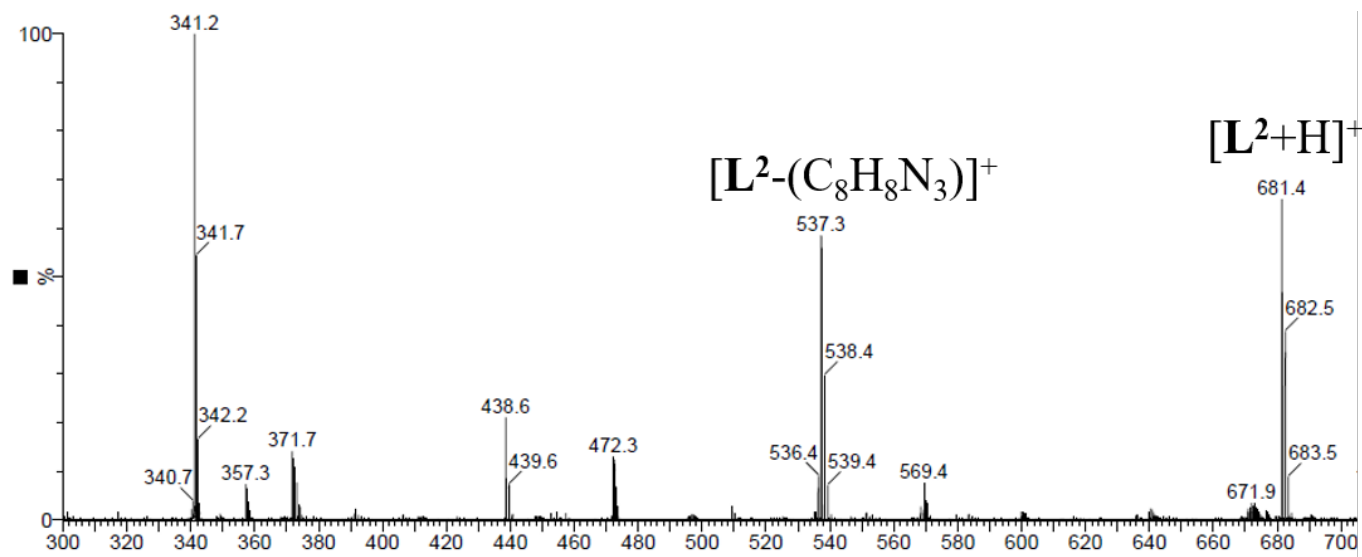


Figure S7. <sup>13</sup>C NMR of HL<sup>2</sup>.



**Figure S8.** ESI-MS spectrum of ligand HL<sup>2</sup>.

### Preparation of complexes 1-4

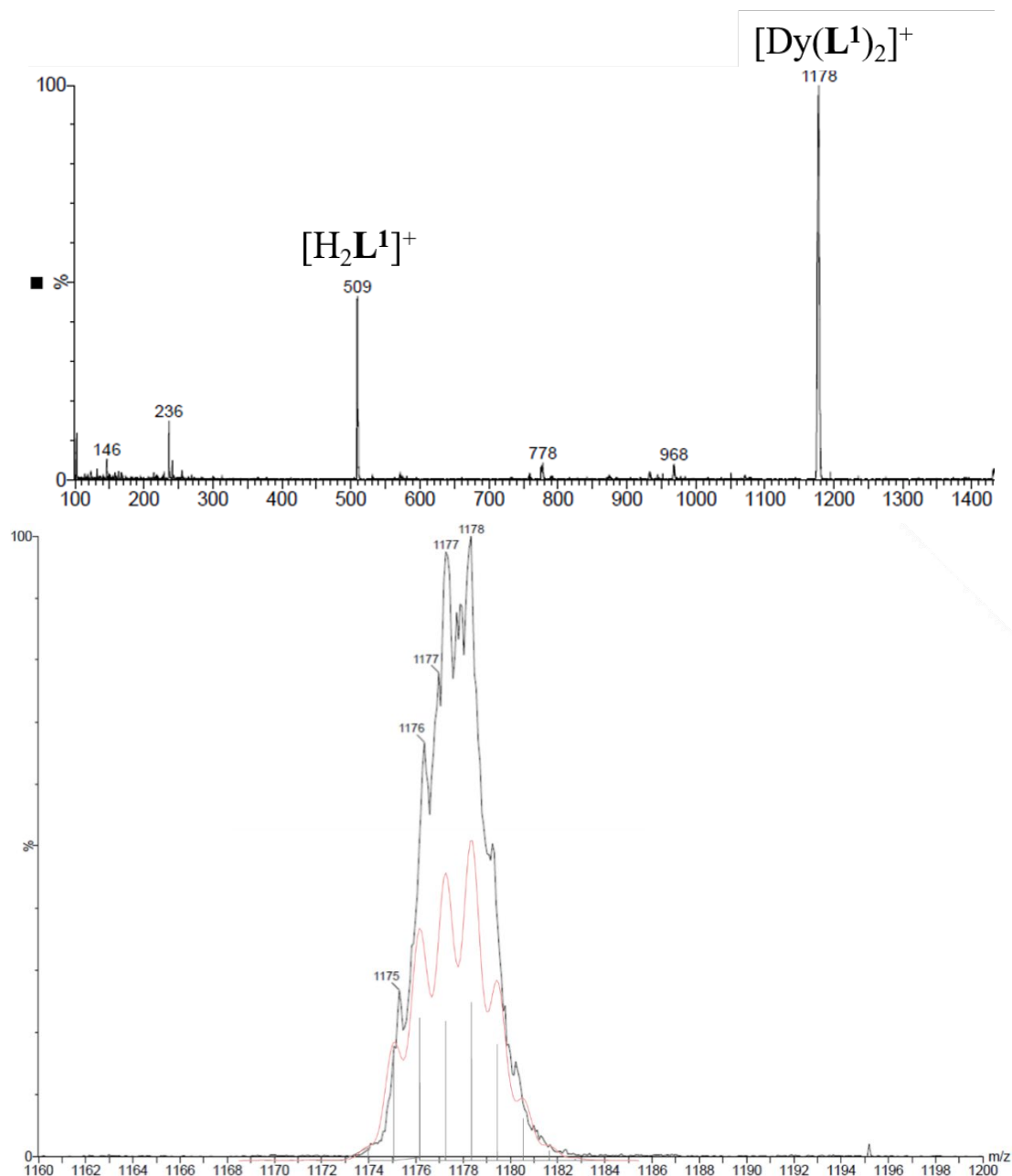
The **1-4** complexes were obtained in the same manner with a constant 2:1 (ligand:metal) ratio. Ligand HL<sup>1</sup> (100.0 mg, 0.20 mmol) was placed in a 100 mL round-bottom flask and dissolved in the mixture methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (30 ml). The appropriate metal salt was added to the solution: Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (44.3 mg, 0.1 mmol) (**1**), Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (45.7 mg, 0.1 mmol) (**2**), Er(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (61.4 mg, 0.1 mmol) (**3**), Dy(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (60.9 mg, 0.1 mmol) (**4**) dissolved in a mixture of methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (15 ml). When the salt was added to the ligand solution, the color changes immediately from transparent to yellow. Triethylamine (20.2 mg, 27,8 µl, 0.20 mmol) was then added to the mixture, resulting in an increase in the intensity of yellow color. The resulting mixture was stirred for 24 hours at room temperature. After this time, the reaction mixture was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue in the flask was dissolved in a minimal amount of methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (about 1 ml) and precipitated by the addition of excess diethyl ether (approx. 30 ml). The resulting yellow precipitate was filtered off with suction and dried in a vacuum. Yellow solid residue was recrystallized by slow evaporation of MeOH/MeCN solution of complex in presence of toluene at lowered temperature (see Section 3 in SI).

### Preparation of complexes 5-6

The **5-6** complexes were obtained in the same manner with a constant 3:2 (ligand:metal) ratio. Ligand HL<sup>2</sup> (205.0 mg, 0.30 mmol) was placed in a 100 mL round-bottom flask and dissolved in the mixture methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (30 ml). The appropriate metal salt was added to the solution: Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (91.3 mg, 0.2 mmol) (**5**), Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (88.7 mg, 0.2 mmol) (**6**) dissolved in a mixture of methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (15 ml). When the salt was added to the ligand solution, the color changes immediately from transparent to yellow. Triethylamine (30.3 mg, 41,7 µl, 0.30 mmol) was then added to the mixture, resulting in an increase in the intensity of yellow color. The resulting mixture was stirred for 24 hours at room temperature. After this time, the reaction mixture was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue in the flask was dissolved in a minimal amount of methanol/acetonitrile (1:1, v:v) (about 1 ml) and precipitated by the addition of excess diethyl ether (approx. 30 ml). The resulting yellow precipitate

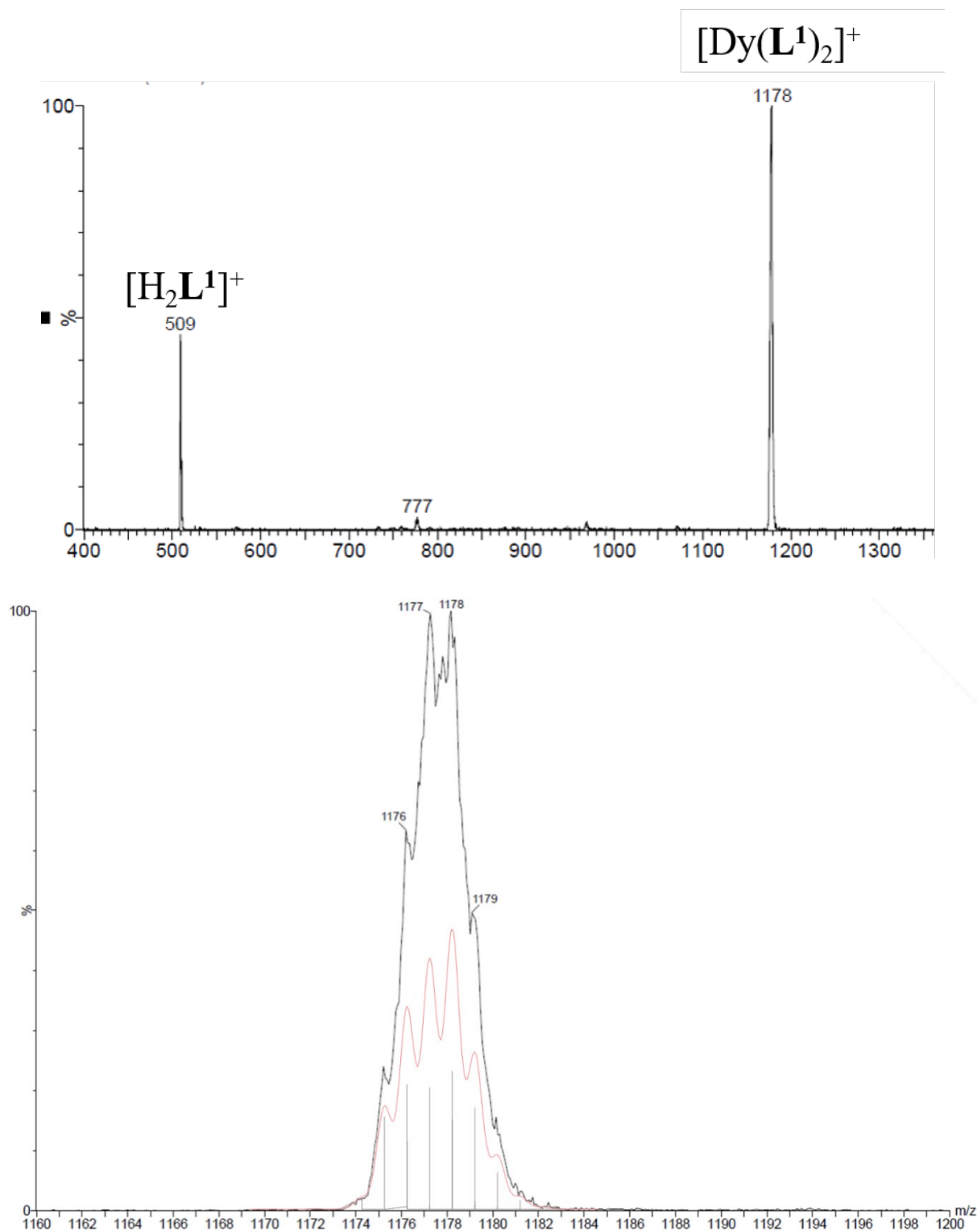
was filtered off with suction and dried in a vacuum. Yellow solid residue was recrystallized by slow evaporation of MeOH/MeCN solution of complex in presence of toluene at lowered temperature (see Section 3 in SI).

**[Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (1)**: Yield: 109.4 mg, 80% based on ligand. Elemental analysis calc. for [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) · 0.5PhMe · 3H<sub>2</sub>O (1490.98): C, 60.01; H, 4.87; N, 7.52; found: C, 60.01; H, 5.20; N, 7.53 %. ESI-MS(+) m/z (%): 509 (80) [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>+</sup>, 1178 (100) [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N-H</sub> 3415; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3084, 3052, 3028; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2971; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2921; ν(C=C)<sub>ar</sub> 1629, 1608, 1581, 1535; ν(C=N) 1488, 1471, 1447, 1373, 1316, 1283, 1268; ν<sub>as</sub>(SO<sub>3</sub>) 1289, ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>) 1242, 1225; ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>) 1173; ν<sub>s</sub>(SO<sub>3</sub>) 1029; γ(C-H)<sub>ar</sub> 1083, 1008, 974, 948, 878, 832, 745.



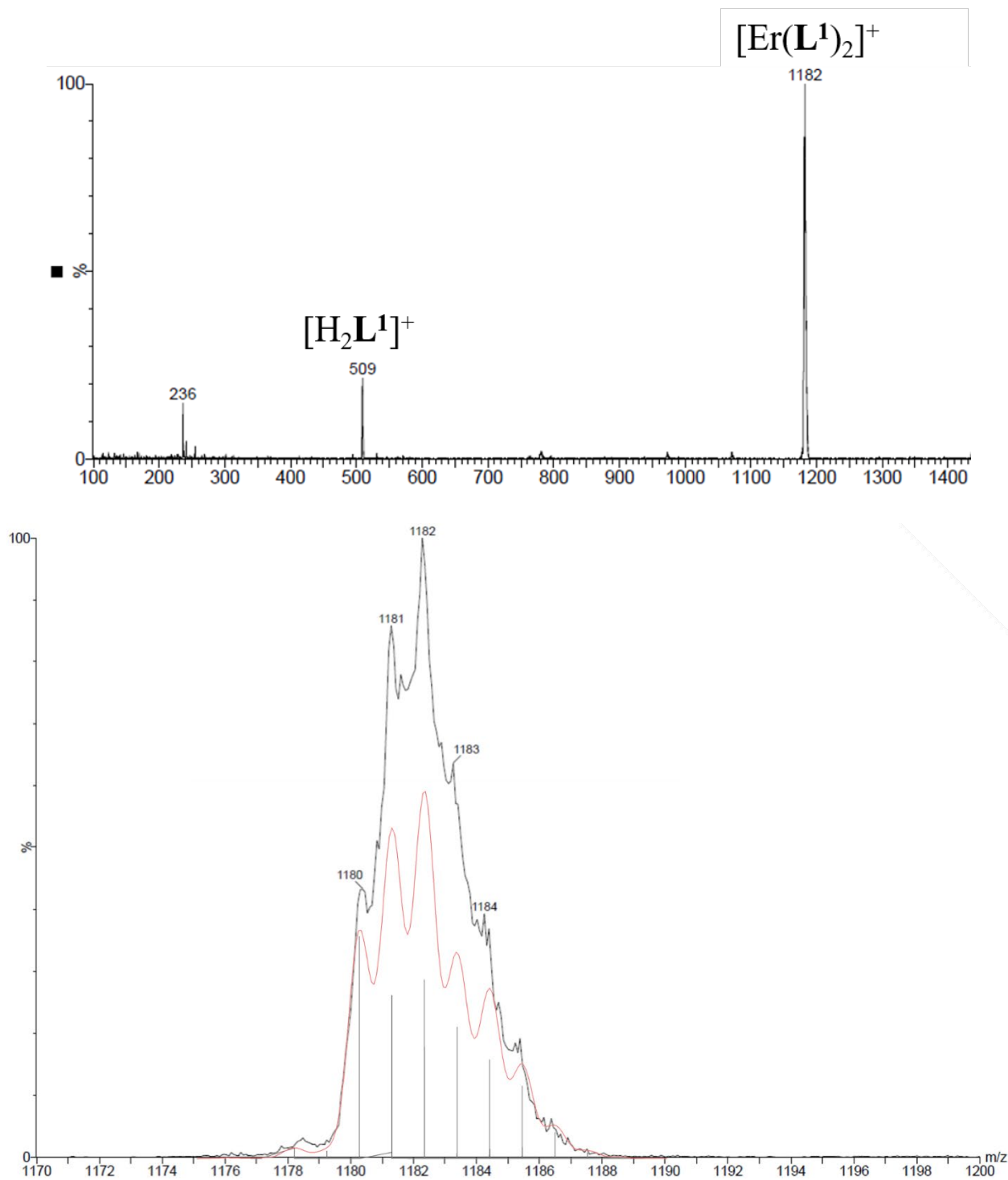
**Figure S9.** (up) ESI-MS spectrum of complex **1**, (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Dy(III) ions in red.

**[Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (2):** Yield: 114.1 mg, 89% based on ligand. Elemental analysis calc. for [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) · PhMe · 10H<sub>2</sub>O (1638.09): C, 56.46; H, 5.54; N, 8.55; found: C, 56.91; H, 4.43; N, 8.20 %. ESI-MS(+) m/z (%): 509 (80) [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>+</sup>, 1178 (100) [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N-H</sub> 3389; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3064, 3052, 3028; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2963; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2922; ν(C=C)<sub>ar</sub> 1627, 1608, 1576, ν(C=N) 1490, 1321, 1272, 1208; ν(NO<sub>2</sub>) 1467, 1446; ν(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 1383; γ(C-H)<sub>ar</sub> 1184, 1156, 1137, 1083, 1034, 1006, 975, 948, 829, 744.



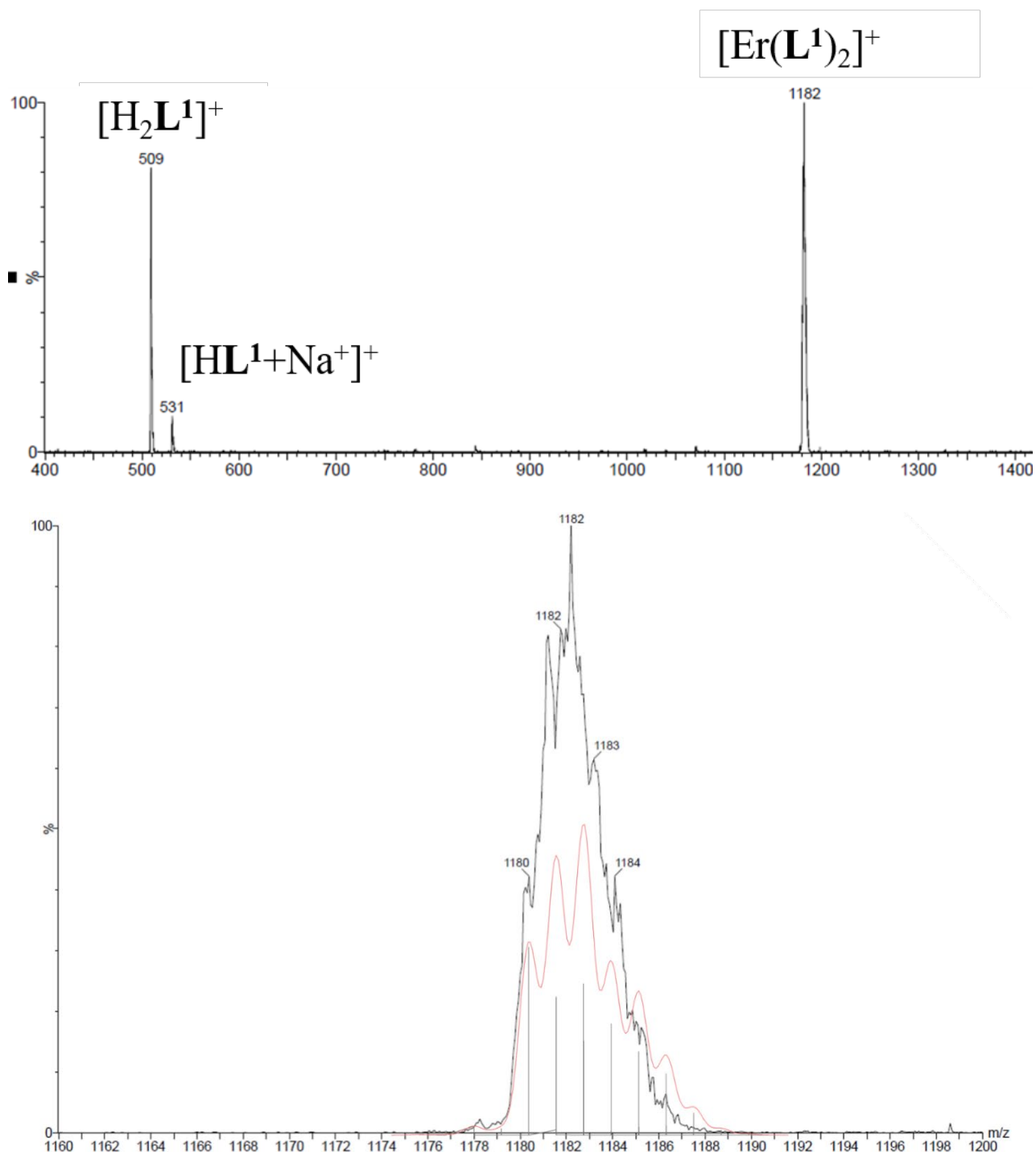
**Figure S10.** (up) ESI-MS spectrum of complex **2**, (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Dy(III) ions in red.

**[Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (3)**: Yield: 112.5 mg, 82% based on ligand. Elemental analysis calc. for [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) · 3PhMe · 4MeCN (1836.24): C, 65.41; H, 5.38; N, 9.15; found: C, 65.92; H, 5.32; N, 9.08 %. ESI-MS(+) m/z (%): 509 (80) [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>+</sup>, 1182 (100) [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N-H</sub> 3389; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3082, 3052, 3027; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2961; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2925; ν(C=C)<sub>ar</sub> 1628, 1608, 1579, 1534; ν(C=N) 1488, 1468, 1446, 1383, 1321, 1208; ν<sub>as</sub>(SO<sub>3</sub>) 1274, ν<sub>as</sub>(CF<sub>3</sub>) 1242, 1225; ν<sub>s</sub>(CF<sub>3</sub>) 1184; ν<sub>s</sub>(SO<sub>3</sub>) 1034; γ(C-H)<sub>ar</sub> 1142, 1137, 1082, 1007, 974, 948, 832, 745.



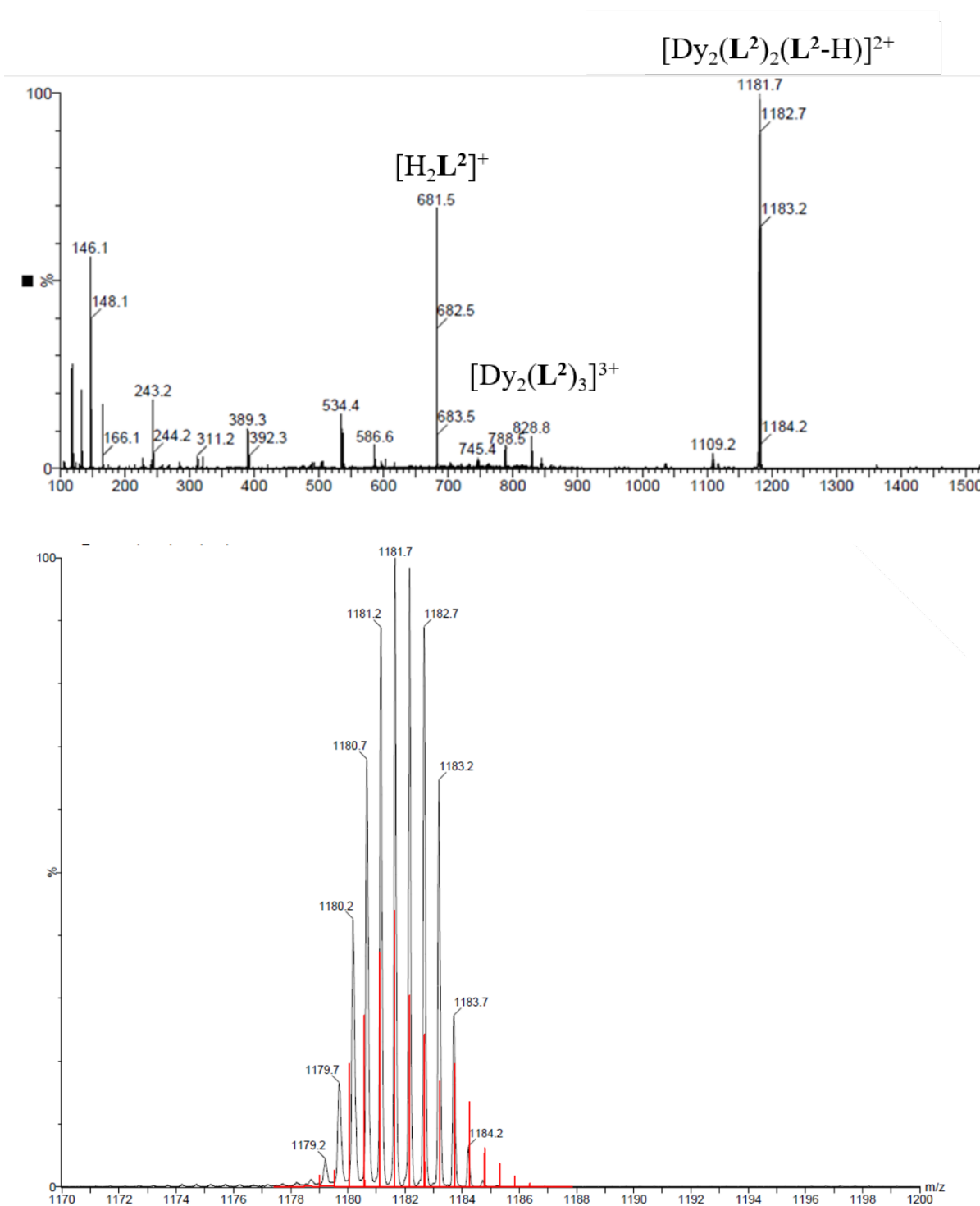
**Figure S11.** (up) ESI-MS spectrum of complex **3**, (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Er(III) ions in red.

**[Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>][Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**):** Yield: 111.8 mg, 87% based on ligand. Elemental analysis calc. for [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>][Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2PhMe (2774.34): C, 65.80; H, 4.98; N, 9.09; found: C, 65.92; H, 5.32; N, 9.08 %. ESI-MS(+) m/z (%): 509 (80) [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]<sup>+</sup>, 531 (10) [HL<sup>1</sup>+Na]<sup>+</sup>, 1182 (100) [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>N-H</sub> 3401; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3083, 3053, 3024; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2962; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2918; ν(C=C)<sub>ar</sub> 1628, 1609, 1580, 1534; ν(C=N) 1487, 1322, 1281, 1263, 1209; ν(NO<sub>2</sub>) 1467, 1446; ν(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 1383; γ(C-H)<sub>ar</sub> 1184, 1137, 1082, 1034, 1006, 948, 832, 745.



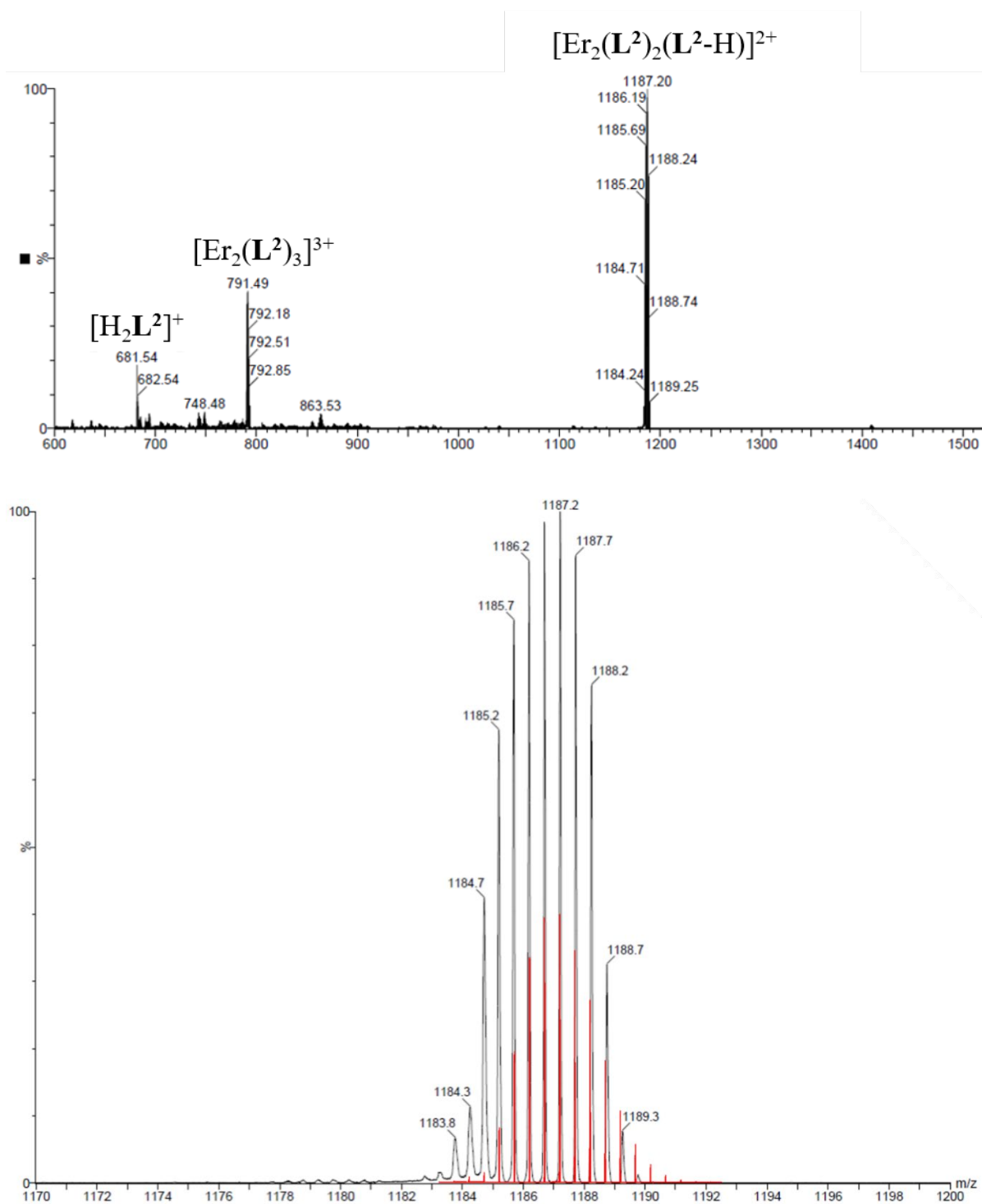
**Figure S12.** (up) ESI-MS spectrum of complex **4**, (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Er(III) ions in red.

**[Dy<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (5):** Yield: 168.6 mg, 90% based on ligand. Elemental analysis calc. for [Dy<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O · MeOH (2600.44): C, 60.04; H, 4.30; N, 14.54; found: C, 59.92; H, 3.88; N, 14.08 %. ESI-MS(+) m/z (%): 681 (80) [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]<sup>+</sup>, 788 (20) [Dy<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, 1181 (100) [Dy<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>-H)]<sup>2+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(O-H) 3628, ν(N-H) 3375; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3084, 3052, 3027; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2968, 2931; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2870, 2839; ν(C=C)<sub>ar</sub>, ν(C=N) 1626, 1608, 1571, 1489, 1466, 1453, 1429, 1385, 1325, 1307; ν(C-O) 1264; γ(C-H)<sub>ar</sub>, ρ(C-H)<sub>ar</sub> 1240, 1217, 1196, 1182, 1155, 1139, 1108, 1075, 1033, 1008, 946, 901, 873, 831, 774, 710, 660, 625, 595, 563, 530, 475, 436.



**Figure S13.** (up) ESI-MS spectrum of complex 5, (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Dy(III) ions in red.

**[Er<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (6):** Yield: 165.3 mg, 88% based on ligand. Elemental analysis calc. for [Er(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2559.89): C, 60.52; H, 4.13; N, 14.77; found: C, 60.92; H, 4.31; N, 14.28 %. ESI-MS(+) m/z (%): 681 (20) [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]<sup>+</sup>, 791 (50) [Er<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, 1187 (100) [Er<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>-H)]<sup>2+</sup>. Selected IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(O-H) 3630, ν(N-H) 3370; ν(C-H)<sub>ar</sub> 3083, 3052, 3025; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2966, 2925; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2869, 2853; ν(C=C)<sub>ar</sub>, ν(C=N) 1626, 1610, 1571, 1487, 1467, 1455, 1429, 1383, 1329; ν(C-O) 1264; γ(C-H)<sub>ar</sub>, ρ(C-H)<sub>ar</sub> 1240, 1218, 1201, 1182, 1153, 1139, 1107, 1078, 1034, 1008, 947, 903, 872, 854, 831, 774, 745, 712, 659, 625, 595, 563, 532, 478, 437.



**Figure S14.** (up) ESI-MS spectrum of complex **6**, (bottom) zoom per peak of complex with simulated isotopic distribution for Er(III) ions in red.

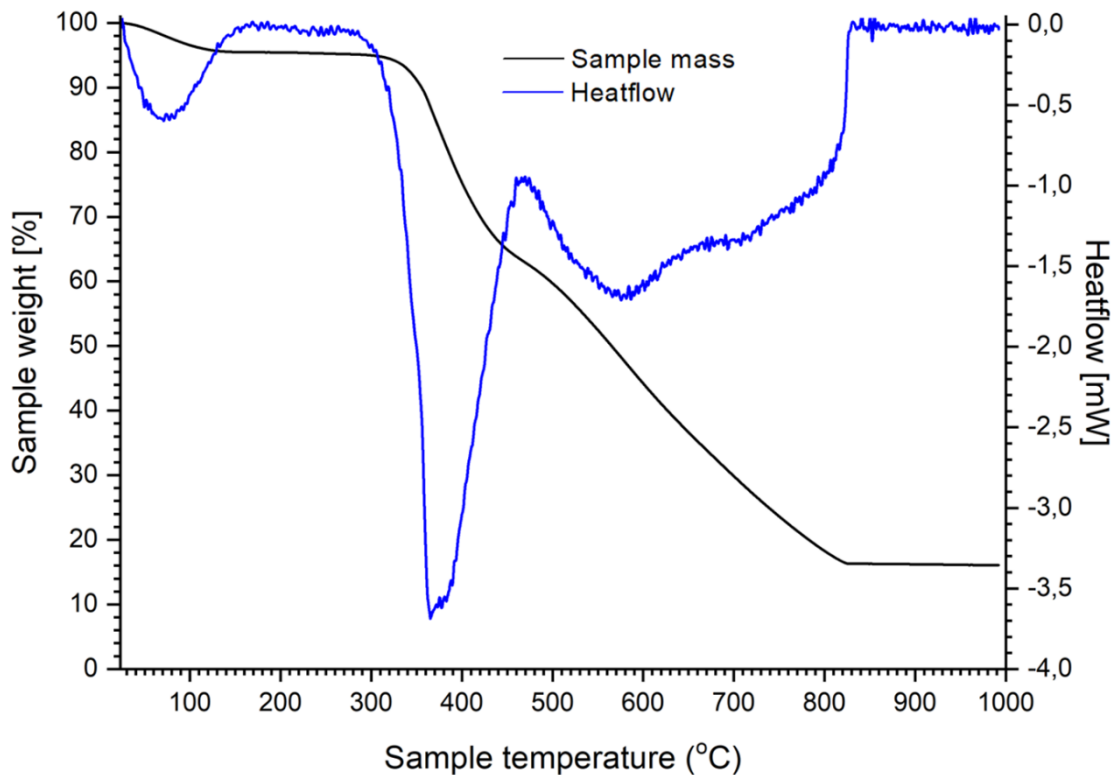


Figure S15. Thermogravimetric analysis for compound 1.

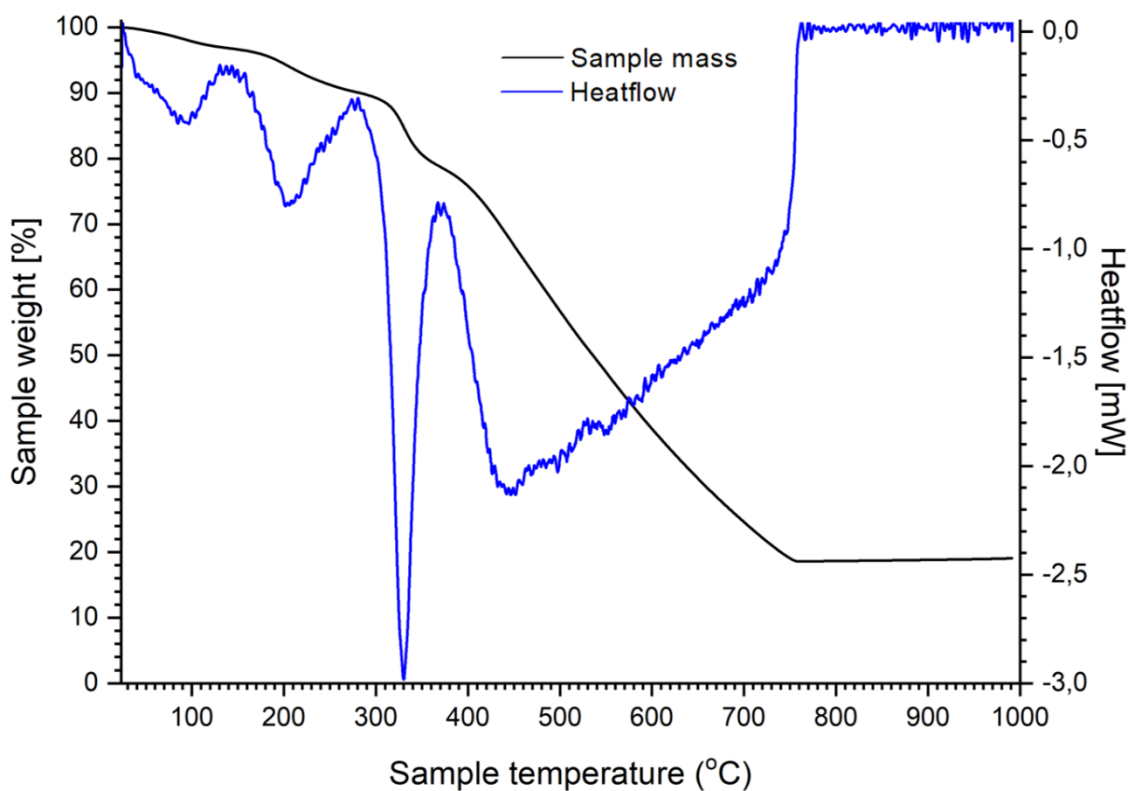


Figure S16. Thermogravimetric analysis for compound 2.

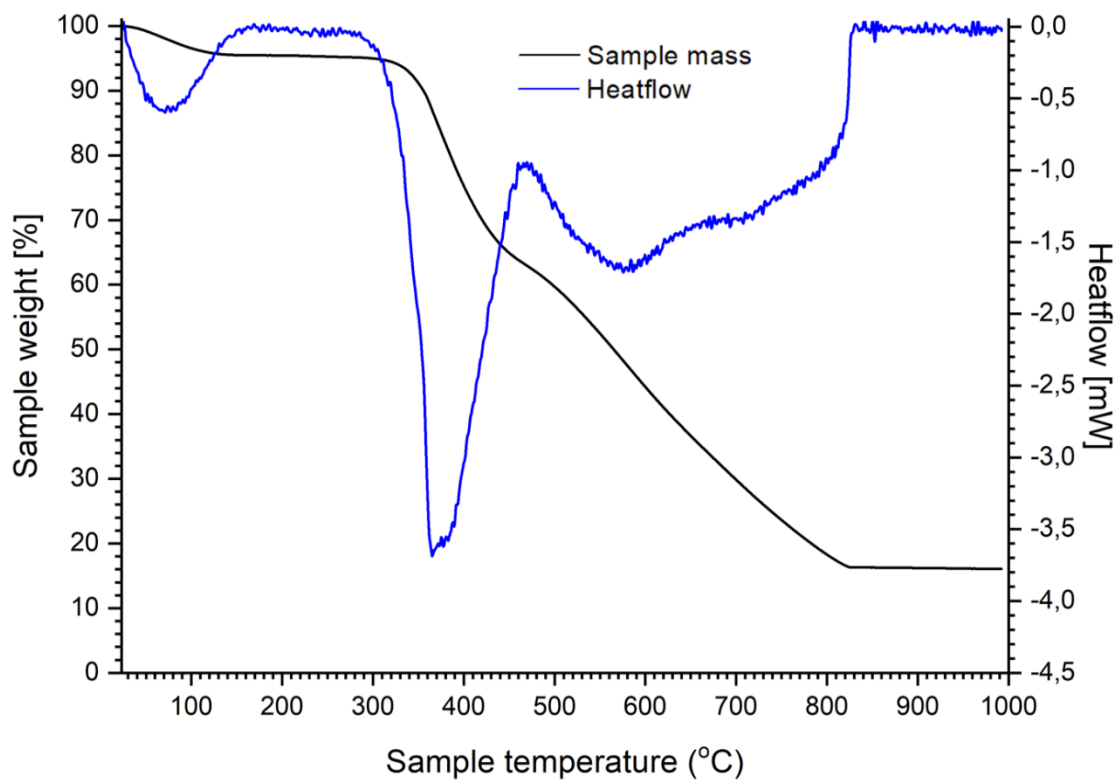


Figure S17. Thermogravimetric analysis for compound 3.

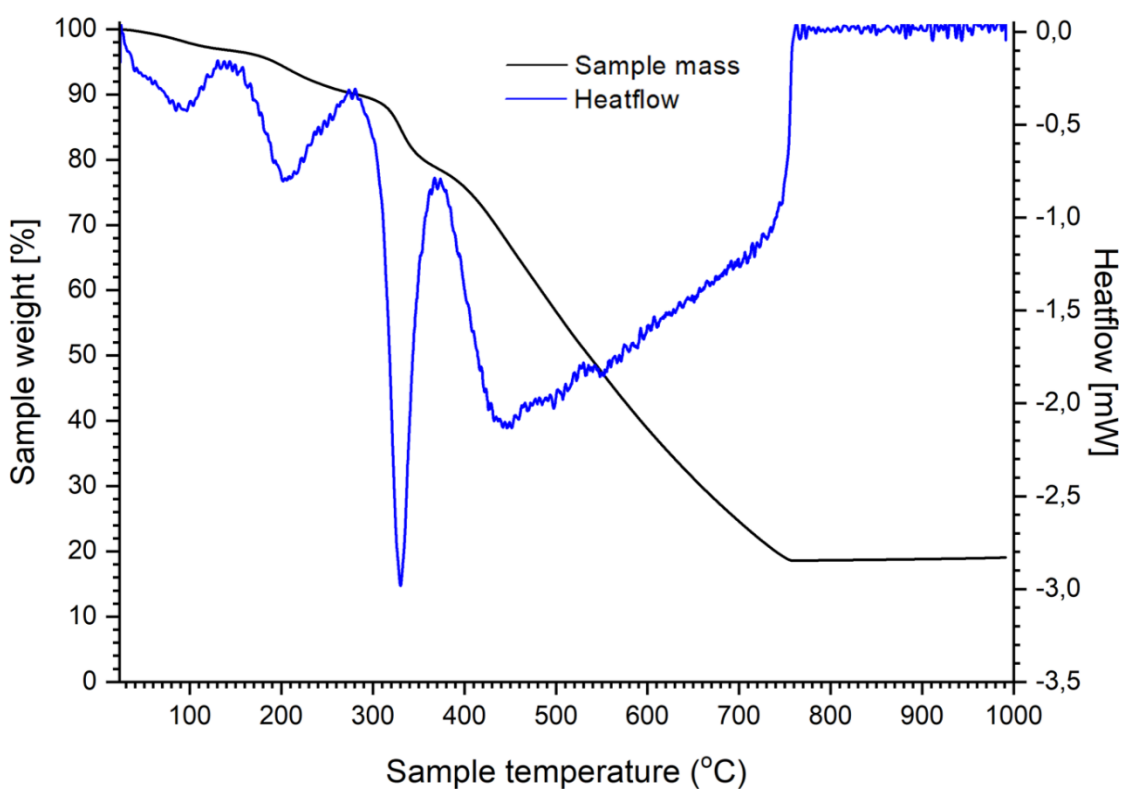


Figure S18. Thermogravimetric analysis for compound 4.

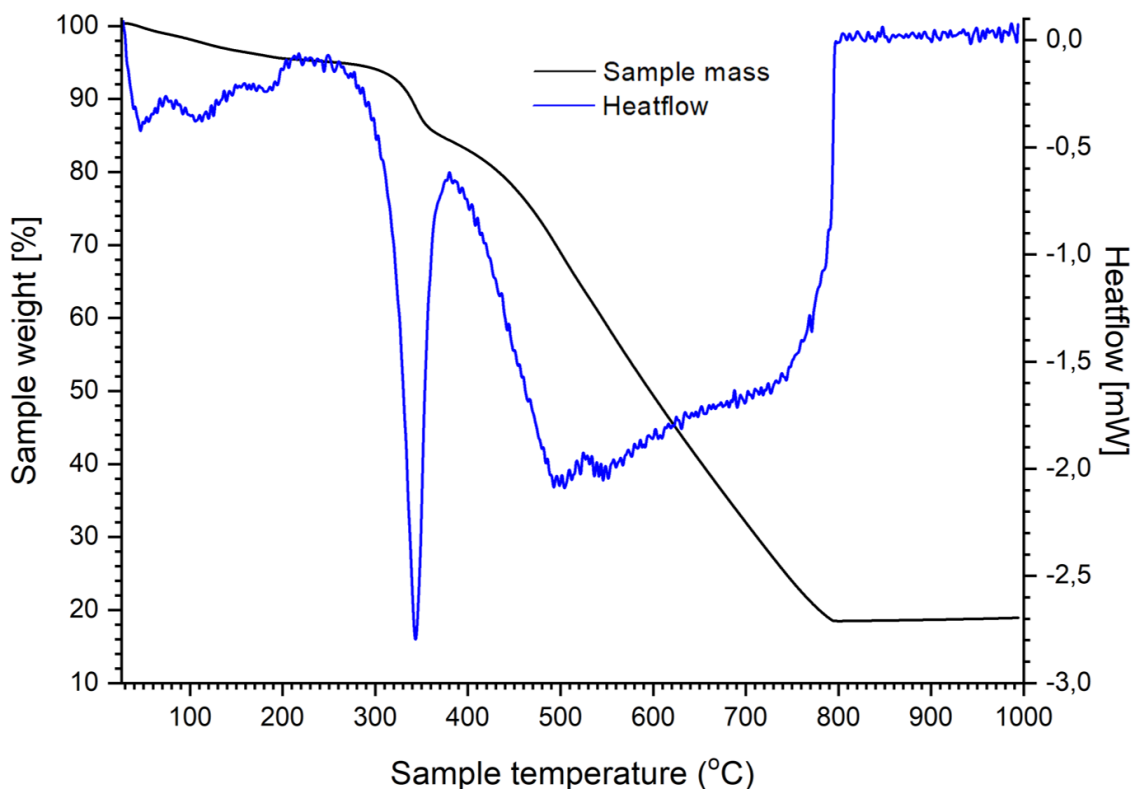


Figure S19. Thermogravimetric analysis for compound 5.

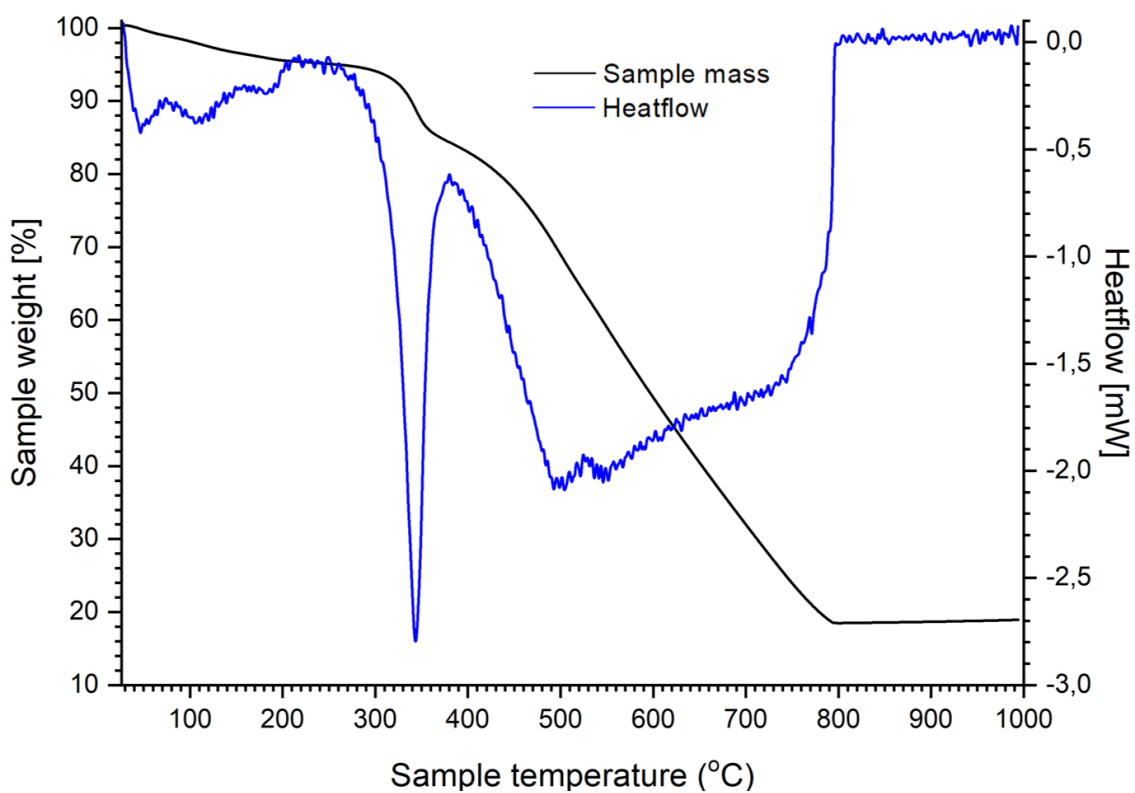


Figure S20. Thermogravimetric analysis for compound 6.

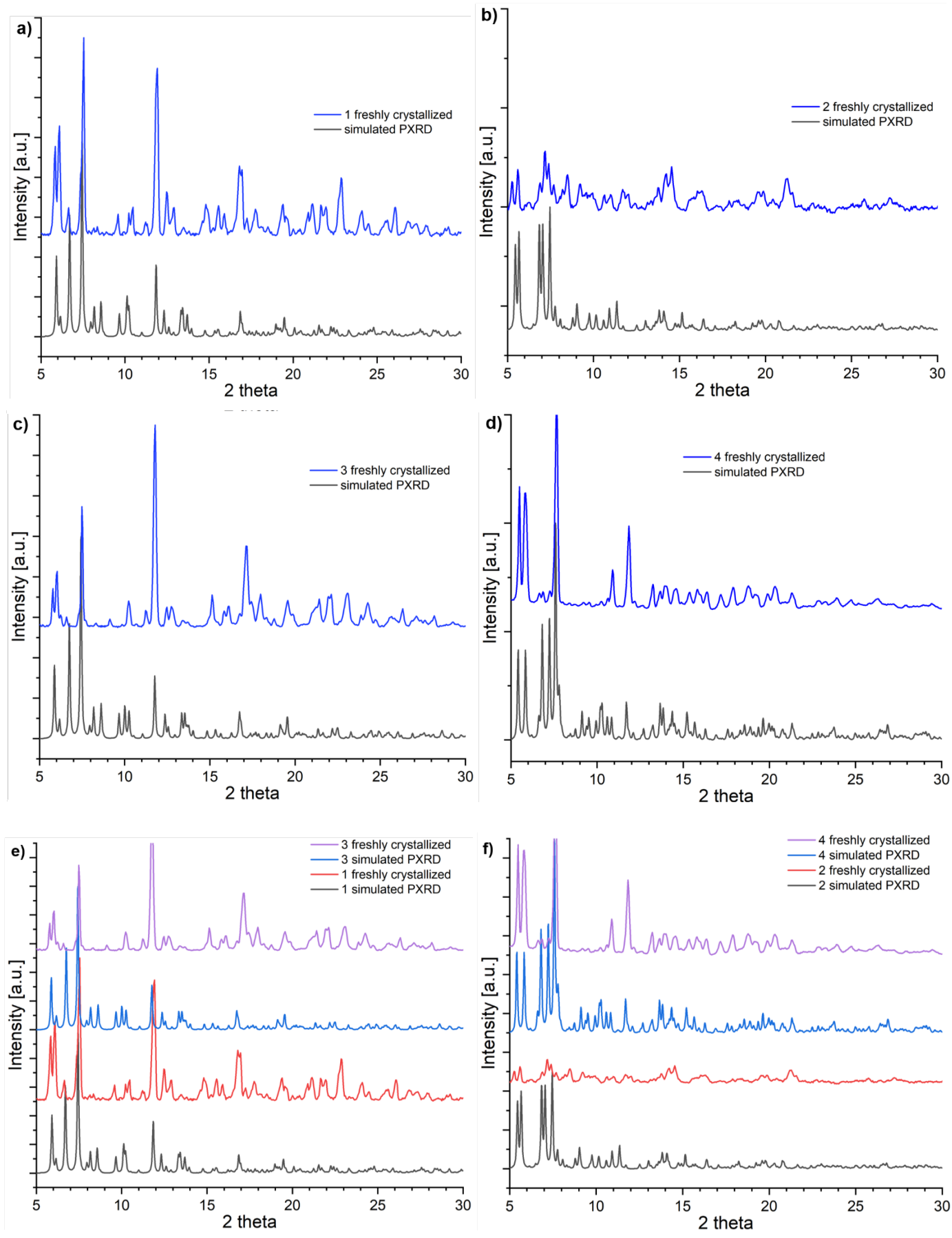


Figure S21. XRD patterns for compounds a) 1; b) 2; c) 3; d) 4. Comparison of XRD patterns for compounds e) 1/3 and b) 2/4.

Differences between the intensity of signals of simulated and measured PXRD diffractograms are associated with the poor X-ray diffraction of samples, which is associated with their inherent nature (note that for compound **2**, the synchrotrone radiation source had to be used for measurement of the scXRD). In addition, upon prolonged exposition to air, samples gradually lose crystallinity, but we ensured that these do not affect the measured magnetic data by treating freshly crystallized samples according to the procedure described in Materials and methods.

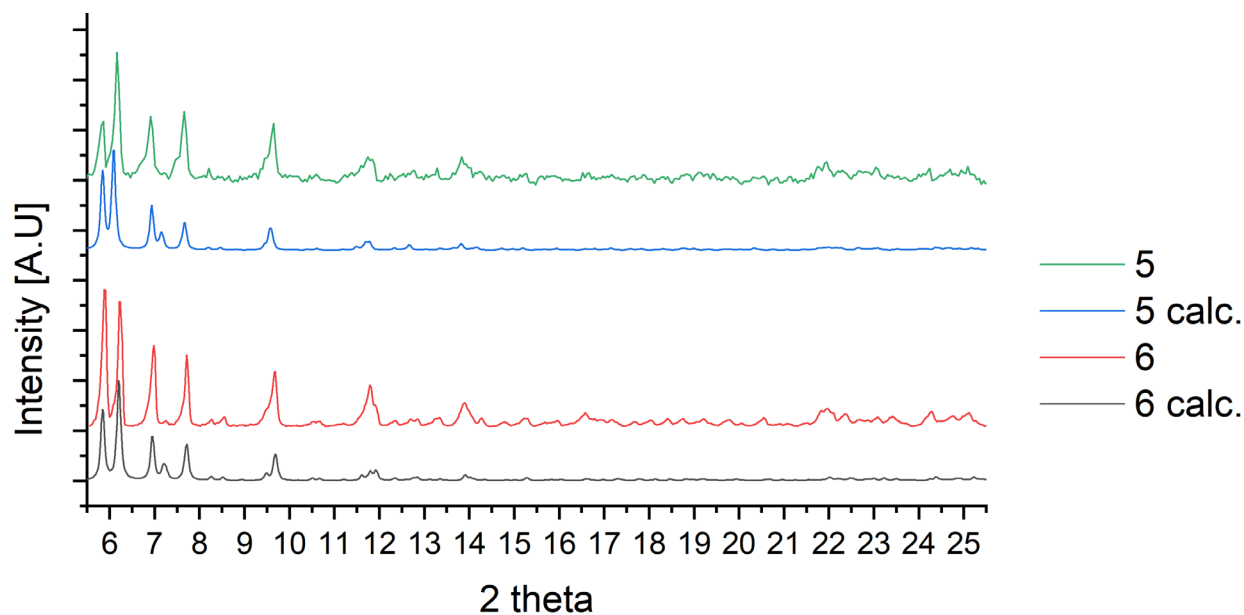


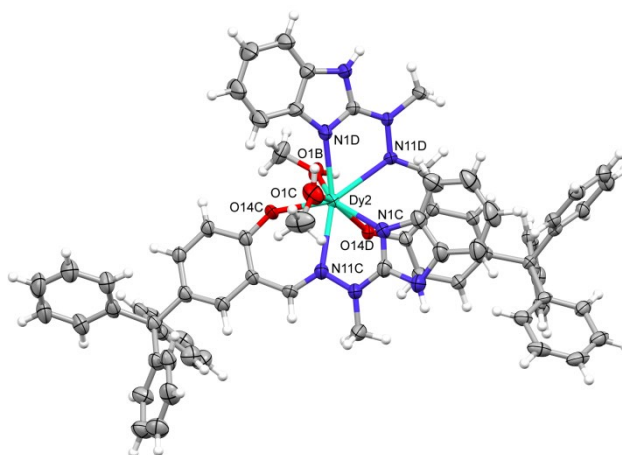
Figure S22. XRD patterns for 5-6 compounds.

### III. Crystallographic Data

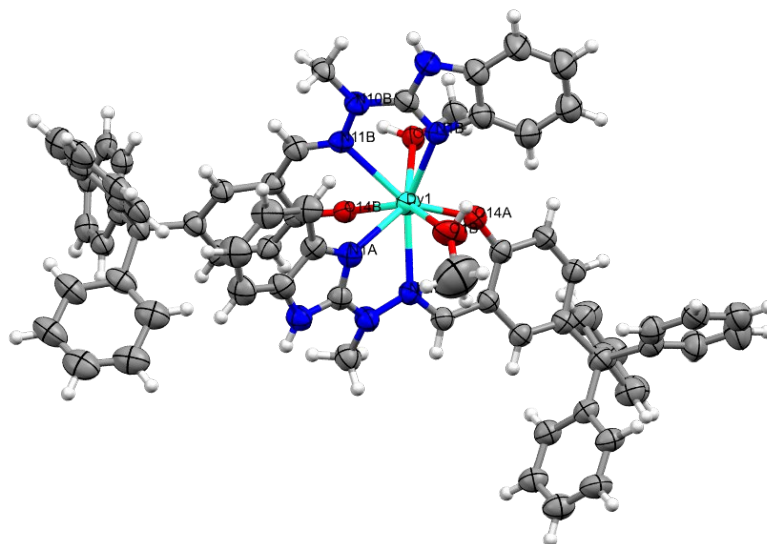
#### *X-ray crystallography*

Diffraction data were collected for **1** and **3** - **6** at 130(1) K by the  $\omega$ -scan technique on Rigaku SuperNova four-circle diffractometer with Atlas CCD detector, equipped with Nova microfocus CuK $\alpha$  radiation source ( $\lambda = 1.54178$  Å). The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects<sup>[49]</sup>. The diffraction data for **2**, because of the extremely small crystals, were collected at the MX14-2- beamline, Bessy II synchrotron, HZB, Berlin ( $\lambda = 0.82656$  Å), by the spindle axis rotation technique. The structures were solved with SHELXT<sup>[50]</sup> and refined with the full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> by SHELXL-2013<sup>[50]</sup>. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as ‘riding model’ with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl groups) times  $U_{eq}$  of appropriate carrier atoms. In all cases the restraints were used for both the geometry and displacement parameters, especially for the counterions. Moreover, the structure contains diffused electron density which fills the voids – this were taken into account by means of SQUEEZE procedure<sup>[51]</sup>. The relevant crystallographic data together with the details of structure refinement are listed in Table S1 and S3.

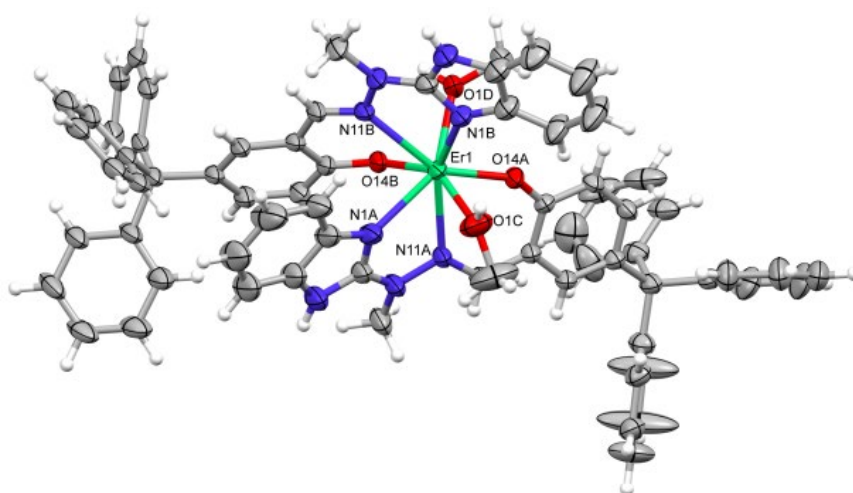
The pair of similar Dy/Er structures **1** – **3** makes an interesting example. Both the structures can be refined in two unit cells: P2<sub>1</sub>/n with b parameter of more than 50Å and two symmetry independent molecules in the asymmetric part of the unit cell, and P2/n with one symmetry-independent molecule and the b parameter two times shorter. Interestingly, structure **1** refines better in the previous unit cell (the second alternative leads to highly eccentric displacement ellipsoids), while **3** in the smaller unit cell behaves quite properly, while the other possibility results in large residual electron densities (ca. 8 e $\cdot$ Å<sup>-3</sup>) in the vicinity of the metal ions. So, in principle the structures are highly isostructural although the descriptions of them differ substantially. The next pairs, **2** – **4** and **5** – **6** in turn, are highly isostructural as they have similar dimensions of the unit cells in the identical space groups, and the positions of atoms are almost identical (isostructurality indices are around 99%). It should be noted that in case of complex **4** there are two molecules in the structure, which differ in coordinated solvent molecules **4a** coordinated by two molecules of methanol and **4b** coordinated by one molecule of methanol and one molecule of water. **4a** is highly isostructural with **2** and **4b** is very similar, but differ with coordinated solvent as mentioned above.



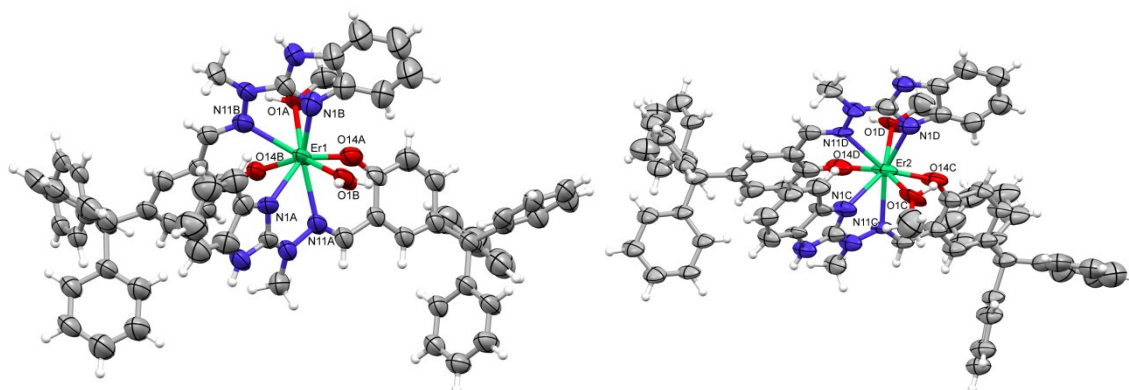
**Figure S23.** Anisotropic ellipsoid representation of the complex **1**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.



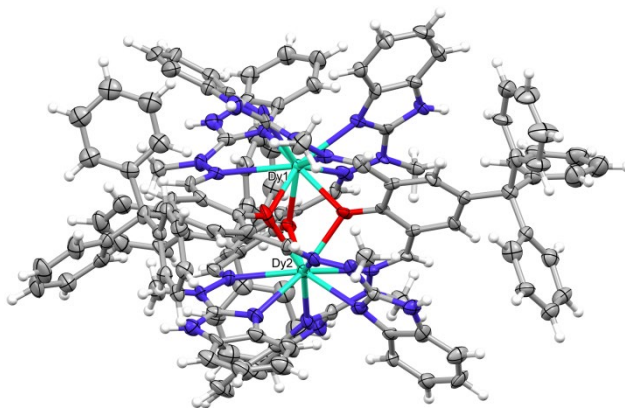
**Figure S24.** Anisotropic ellipsoid representation of complex molecule in **2**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.



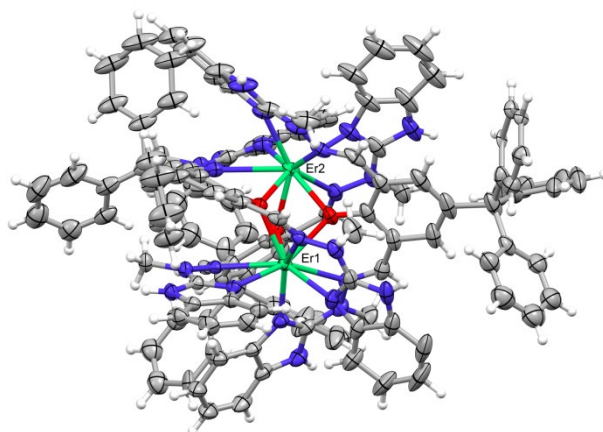
**Figure S25.** Anisotropic ellipsoid representation of the complex **3**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.



**Figure S26.** Anisotropic ellipsoid representation of two complex molecules in **4**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.



**Figure S27.** Anisotropic ellipsoid representation of the complex **5**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.



**Figure S28.** Anisotropic ellipsoid representation of the complex **6**; ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

**Table S1.** Relevant geometrical parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) with su's in parentheses

	<b>1 (Ln=Dy)</b>	<b>2 (Ln=Dy)</b>	<b>3 (Ln=Er)</b>	<b>4 (Ln=Er)</b>
Ln-N1A	2.470(5)	2.485(7)	2.400(3)	2.393(18)
	2.459(5)	2.426(6)		2.449(13)
Ln-N1B	2.423(5)	2.433(7)	2.440(3)	2.478(15)
	2.435(5)	2.451(7)		2.467(15)
Ln-N11A	2.549(5)	2.519(7)	2.533(3)	2.515(16)
	2.554(5)	2.530(7)		2.516(13)
Ln-N11B	2.566(4)	2.587(7)	2.547(3)	2.541(16)
	2.568(4)	2.542(7)		2.525(13)
Ln-O14A	2.153(4)	2.172(5)	2.138(2)	2.074(14)
	2.154(4)	2.192(5)		2.166(12)
Ln-O14B	2.253(4)	2.251(5)	2.236(3)	2.237(12)
	2.266(9)	2.267(5)		2.300(15)
Ln-O1(m)	2.437(5)	2.408(5)	2.373(2)	2.404(11)

	2.454(4)	2.430(7)		2.339(16)
Ln-O2(m)	2.396(4) 2.406(4)	2.448(6)	2.407(3)	2.459(11)
Ln-O2(w)		2.378(5)		2.330(11)

	<b>5 (Ln=Dy)</b>	<b>6 (Ln=Er)</b>		<b>5 (Ln=Dy)</b>	<b>6 (Ln=Er)</b>
Ln1-O14A	2.308(3)	2.344(7)	Ln2-O14A	2.324(3)	2.329(9)
Ln1-O14B	2.308(3)	2.334(6)	Ln2-O14B	2.293(2)	2.314(6)
Ln1-O14C	2.285(3)	2.309(6)	Ln2-O14C	2.307(3)	2.352(6)
Ln1-N20A	2.712(3)	2.701(8)	Ln2-N1A	2.450(4)	2.463(8)
Ln1-N22A	2.461(3)	2.480(8)	Ln2-N11A	2.585(3)	2.620(9)
Ln1-N20B	2.631(3)	2.660(9)	Ln2-N1B	2.448(4)	2.503(8)
Ln1-N22B	2.466(3)	2.494(7)	Ln2-N11B	2.667(4)	2.677(8)
Ln1-N1C	2.471(3)	2.485(9)	Ln2-N20C	2.665(4)	2.717(8)
Ln1-N11C	2.648(3)	2.677(7)	Ln2-N22C	2.451(4)	2.488(9)

**Table S2.** Hydrogen bond data (Å, °)

<b>1</b>						
N3A	H3A	O3F <sup>i</sup>	0.88	1.98	2.819(9)	159
N3B	H3B	O2F <sup>ii</sup>	0.88	2.02	2.901(10)	174
O1B	H1B	O14B	0.95	1.75	2.651(5)	157
N3C	H3C	O1E <sup>iii</sup>	0.88	2.01	2.815(11)	151
N3D	H3D	O3E <sup>iv</sup>	0.88	1.96	2.824(8)	169
O1D	H1D	O14D	0.95	1.75	2.622(5)	151
<b>2</b>						
O1A	H1A	O14D	0.95	1.76	2.642(7)	153
N3A	H3A	O1E <sup>v</sup>	0.88	1.99	2.760(13)	146
N3B	H3B	O3E <sup>vi</sup>	0.88	1.96	2.836(11)	171
O1D	H1D	O14B	0.95	1.68	2.591(7)	159
N3C	H3C	O3F	0.88	1.98	2.773(13)	150
N3D	H3D	O2F <sup>vii</sup>	0.88	1.98	2.852(12)	173
<b>3</b>						
N3A	H3A	O1E <sup>viii</sup>	0.88	2.12	2.900(7)	147
N3B	H3B	O3E	0.88	1.98	2.843(4)	168
O1D	H1D	O14B <sup>ix</sup>	0.95	1.75	2.624(4)	152
<b>4</b>						
O1A	H1A	O14D	0.95	1.86	2.681(18)	143
N3A	H3A	O1E <sup>v</sup>	0.88	2.55	3.153(15)	126

N3A	H3A	O2E <sup>v</sup>	0.88	2.42	3.255(18)	159
N3B	H3B	O3E <sup>vi</sup>	0.88	1.88	2.714(18)	157
O1D	H1D	O14B	0.95	1.65	2.57(2)	161
N3C	H3C	O3F	0.88	1.87	2.702(15)	157
N3D	H3D	O1F <sup>vii</sup>	0.88	2.33	3.068(15)	162
<b>5</b>						
N3A	H3A	O2D <sup>x</sup>	0.88	2.13	2.904(11)	146
N24A	H24A	O3D	0.88	1.97	2.816(11)	162
N3B	H3B	O3E	0.88	2.05	2.850(12)	151
N24B	H24B	O2E <sup>vii</sup>	0.88	2.03	2.775(11)	142
N3C	H3C	O1F	0.88	2.22	2.806(14)	124
<b>6</b>						
N3A	H3A	O2D <sup>x</sup>	0.88	2.15	2.913(6)	145
N24A	H24A	O3D	0.88	1.95	2.802(5)	161
N3B	H3B	O3E	0.88	2.04	2.832(7)	149
N24B	H24B	O2E <sup>vii</sup>	0.88	2.02	2.790(5)	145
N3C	H3C	O1F	0.88	2.36	3.027(9)	132

<sup>i</sup>  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; <sup>ii</sup>  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ ; <sup>iii</sup>  $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$ ; <sup>iv</sup>  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; <sup>v</sup>  $x-1, y+1, z$ ; <sup>vi</sup>  $x, y+1, z$ ; <sup>vii</sup>  $x-1, y, z$ ; <sup>viii</sup>  $x+1, y, z$ ; <sup>ix</sup>  $-x+3/2, y, -z+1/2$ ;

**Table S3.** Crystal data, data collection and structure refinement.

Compound	1	2	3	4	5	6
Empirical formula	C71 H62 Dy F3 N8 O7 S	C70 H62 Dy N10 O10	C71 H62 Er F3 N8 O7 S	C69 H60 Er N10 O10	C129 H104 Dy2 N27 O12	C129 H104 Er2 N27 O12
Formula weight	1390.84	1365.80	1395.60	1356.53	2549.39	2549.83
Temperature (K)	130(1)	100(1)		130(1)	100(1)	130(1)
Wavelength (Å)	1.54184	0.82656	1.54184	1.54184	0.71073	1.54184
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	Pī	P2/n	Pī	P21/c	P21/c
a(Å)	14.8928(2)	14.401(3)	14.7781(2)	14.2918(9)	16.7275(5)	16.73889(16)
b(Å)	57.4317(7)	19.600(4)	28.6069(6)	19.4439(15)	24.6250(9)	24.4746(2)
c(Å)	17.5525(2)	27.204(5)	17.7476(3)	26.8712(19)	31.9798(14)	31.3639(3)
$\alpha$ (°)	90	87.56(3)	90	85.272(6)	90	90
$\beta$ (°)	95.402(1)	87.88(3)	95.5890(14)	85.765(6)	98.963(4)	99.3514(9)
$\gamma$ (°)	90°	87.38(3)	90	87.974(6)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	14946.3(3)	7659(3)	7467.2(2)	7418.2(9)	13012.1(8)	12678.3(2)
Z	8	2	4	2	4	4
D <sub>x</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.236	1.165	1.241	1.248	1.301	1.336
F(000)	5672.0	2752	2844.0	2860	5180	5160
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.102	1.527	2.844	2.551	1.207	2.946
Reflections:						
collected	68322	27447	55048	16422	51780	120586
unique (R <sub>int</sub> )	30596 (0.099)	27447	13485	9194	22881	25691
with I>2 $\sigma$ (I)	22575	21533	10936	7422	14465	23028
R(F) [I>2 $\sigma$ (I)]	0.0798	0.0800	0.0468	0.1000	0.0868	0.0591
wR(F <sup>2</sup> ) [I>2 $\sigma$ (I)]	0.1554	0.2115	0.1264	0.2515	0.1960	0.1623
R(F) [all data]	0.0987	0.0931	0.0589	0.1139	0.1388	0.0638
wR(F <sup>2</sup> ) [all data]	0.1650	0.2199	0.1344	0.2631	0.2201	0.1668
Goodness of fit	1.058	1.007	1.136	1.008	0.894	1.031
max/min $\Delta\rho$ (e·Å <sup>-3</sup> )	5.77/-2.21	2.21/-2.32	1.10/-1.21	1.35/-0.84	2.87/-1.57	3.19/-1.26

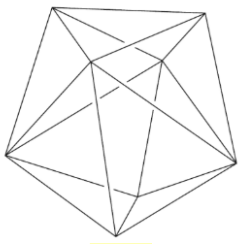
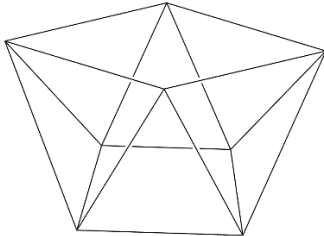
#### IV. SHAPE analysis for lanthanide complexes

**Table S4.** SHAPE analysis for lanthanide complexes, which assumes coordination number 8 for Er(III) and Dy(III) central metal ion. The lowest values of CShM are highlighted in red colour.

Shape	Symmetry	1		2		3	4	
		Dy1	Dy2	Dy1	Dy2	Er1	Er1 (H <sub>2</sub> O)	Er2 (MeOH)
<b>Snub diphenoid (J84)</b>	<b>D<sub>2d</sub></b>	4.115	4.268	4.443	5.298	6.548	3.090	5.603
<b>Biaugmented trigonal prism</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	2.401	2.567	2.171	2.972	2.889	2.007	2.625
<b>Biaugmented trigonal prism (J50)</b>		2.401	2.502	2.244	2.969	4.415	1.989	3.110
<b>Johnson elongated triangular bipyramid (J14)</b>	<b>D<sub>3h</sub></b>	24.146	23.904	24.282	25.272	26.645	24.169	26.576
<b>Johnson gyrobifastigium (J26)</b>	<b>D<sub>2d</sub></b>	13.675	13.883	13.332	13.107	15.193	13.599	13.877
<b>Triangular dodecahedron</b>		1.893	2.111	2.208	2.581	3.138	<b>1.327</b>	1.692
<b>Square antiprism</b>	<b>D<sub>4d</sub></b>	<b>1.381</b>	<b>1.224</b>	<b>1.284</b>	<b>1.340</b>	<b>2.132</b>	1.772	<b>1.252</b>
<b>Cube</b>	<b>O<sub>h</sub></b>	7.421	7.652	8.000	6.582	9.559	8.276	6.675
<b>Hexagonal bipyramid</b>	<b>D<sub>6h</sub></b>	13.648	14.076	13.657	12.737	15.162	13.789	13.516

<b>Heptagonal pyramid</b>	<b>C<sub>7v</sub></b>	22.299	22.148	22.354	22.993	22.076	22.881	22.286
<b>Octagon</b>	<b>D<sub>8h</sub></b>	29.780	29.322	30.034	29.907	31.083	30.275	29.889

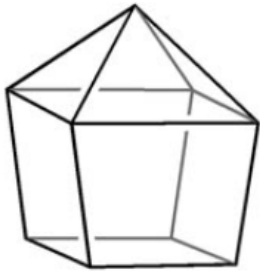
The S parameter is an indicator of the ideal geometry and possible deviations. Note that when S = 0 it corresponds to a perfect polyhedron; the larger value, the greater deviation from the ideal geometry.

	
<b>Triangular dodecahedron</b>	<b>Square antiprism</b>
<b>4-Er1</b>	<b>1-Dy1-Dy2</b>
	<b>2-Dy1-Dy2</b>
	<b>3-Er1</b>
	<b>4-Er2</b>

**Table S5.** SHAPE analysis for lanthanide complexes, which assumes coordination number 9 for Dy(III) and Er(III) central metal ion. The lowest values of CShM are highlighted in red colour.

Shape	Symmetry	5		6	
		Dy1	Dy2	Er1	Er2
Muffin	C <sub>s</sub>	2.896	2.865	2.940	2.924
Hula-hoop	C <sub>2v</sub>	11.864	12.061	11.751	11.962
Tridiminished icosahedron J63	C <sub>3v</sub>	10.802	11.057	11.029	10.846
Spherical tricapped trigonal prism	D <sub>3h</sub>	2.311	2.038	2.229	1.950
Tricapped trigonal prism J51		<b>1.897</b>	<b>1.738</b>	<b>1.810</b>	<b>1.715</b>
Spherical capped square antiprism	C <sub>4v</sub>	2.382	2.293	2.356	2.258
Capped square antiprism J10		2.807	2.726	2.772	2.661
Spherical-relaxed capped cube		9.260	9.723	9.419	9.613
Capped cube J8		9.808	10.242	9.977	10.349
Johnson triangular cupola J3	C <sub>3v</sub>	9.799	10.188	9.841	10.275
Heptagonal bipyramid	D <sub>7h</sub>	18.393	19.328	18.644	19.629
Octagonal pyramid	C <sub>8v</sub>	24.504	24.581	24.434	24.391
Enneagon	D <sub>9h</sub>	32.997	33.422	32.982	33.492

The S parameter is an indicator of the ideal geometry and possible deviations. Note that when S = 0 it corresponds to a perfect polyhedron; the larger value, the greater deviation from the ideal geometry.



r-CCU  
capped cube



J-CSAPR  
capped square  
antiprism



J-TCTPR  
tricapped  
trigonal prism



s-TCTPR  
tricapped  
trigonal prism



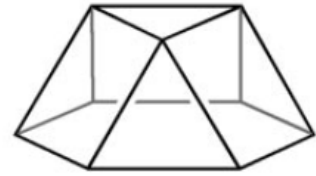
J-TDIC  
tridiminished  
icosahedron



MFF  
muffin



HH  
hula hoop



J-TC  
triangular  
cupola

## V. Magnetic Measurements

The direct current (DC) and alternating current (AC) magnetic measurements for two samples were performed using Quantum Design MPMS-3 Evercool magnetometer and QD MPMS 5 XL magnetometer. Each sample was ground to a powder, immersed in the silicon oil and loaded into a gel capsule. The capsule was fit into a long plastic straw with two 3 cm delrin rods above and below the bag. The data of magnetic susceptibility were corrected for the diamagnetic contributions of the sample holder and the diamagnetism of the samples using Pascal constants. To fit the frequency dependences of the ac magnetic susceptibilities,  $\chi_M'$  and  $\chi_M''$  of **1** and **2** at the indicated temperatures and dc magnetic fields, the generalized Debye model for a single relaxation process were used with the following equations (e1) and (e2):

$$\chi'(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{e1})$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{e2})$$

where

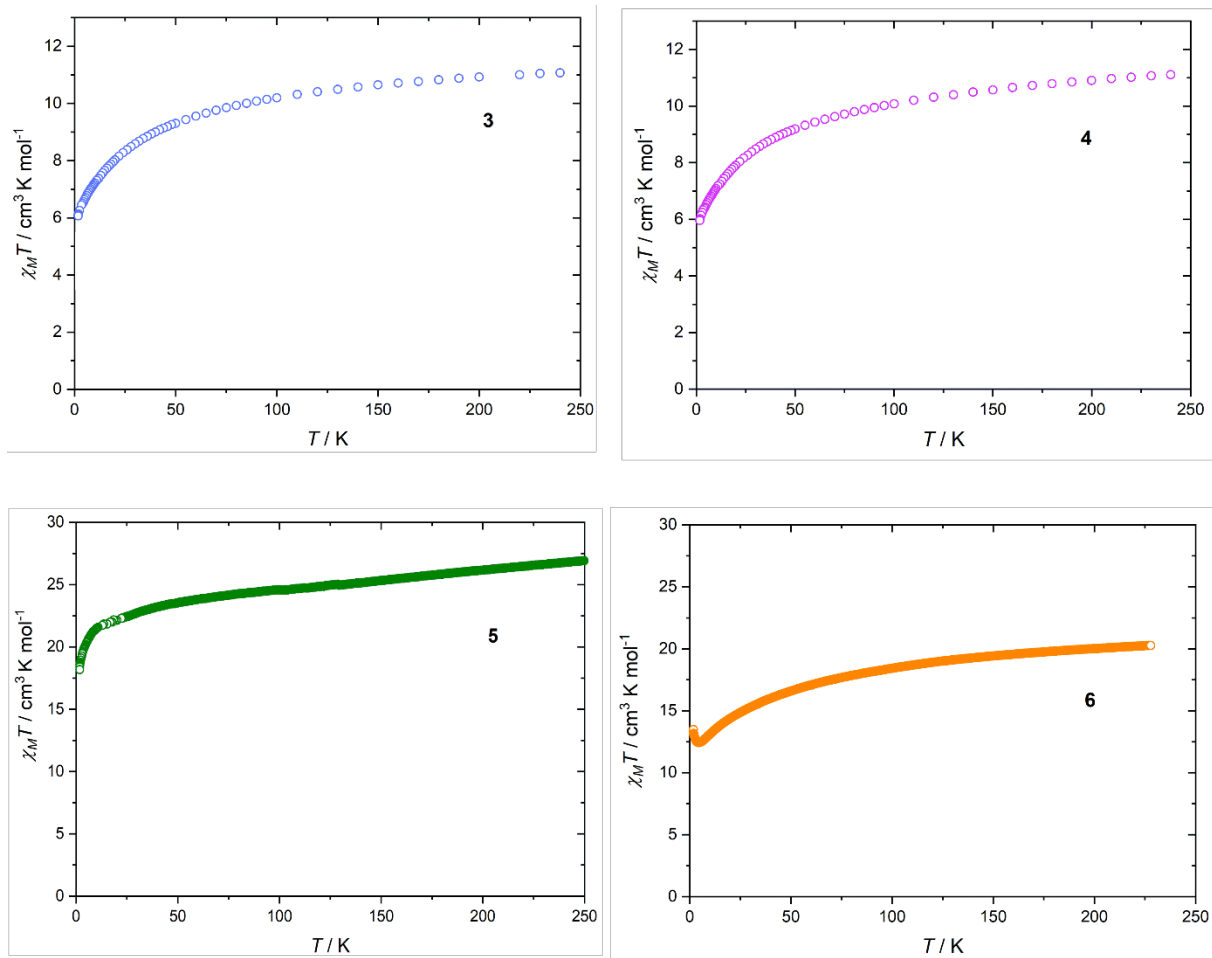
$\chi_S$  = the adiabatic susceptibility (at the infinitely high frequency of ac field),

$\chi_T$  = the isothermal susceptibility (at the infinitely low frequency of ac field),

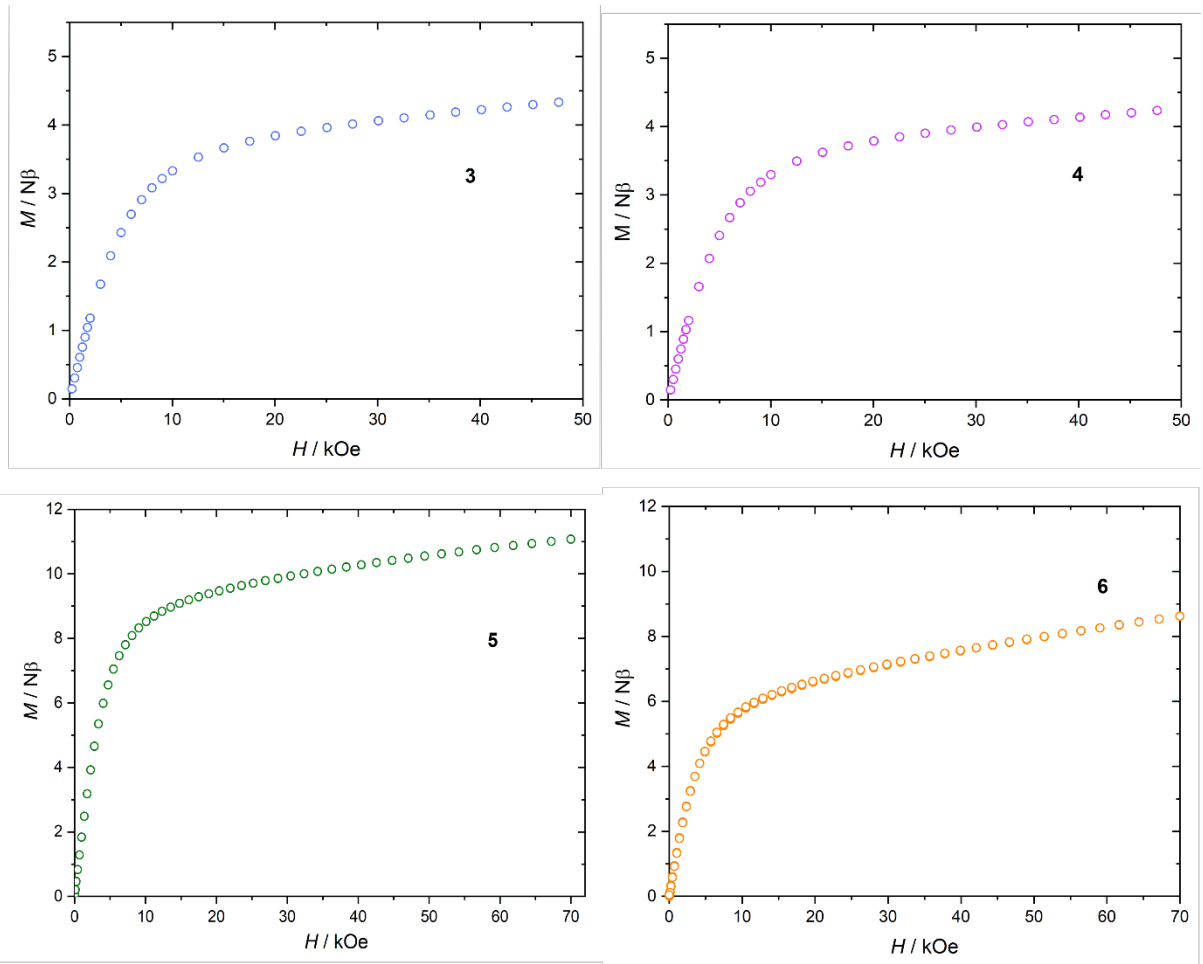
$\tau$  = the relaxation time,

$\alpha$  = the distribution (Cole-Cole) parameter,

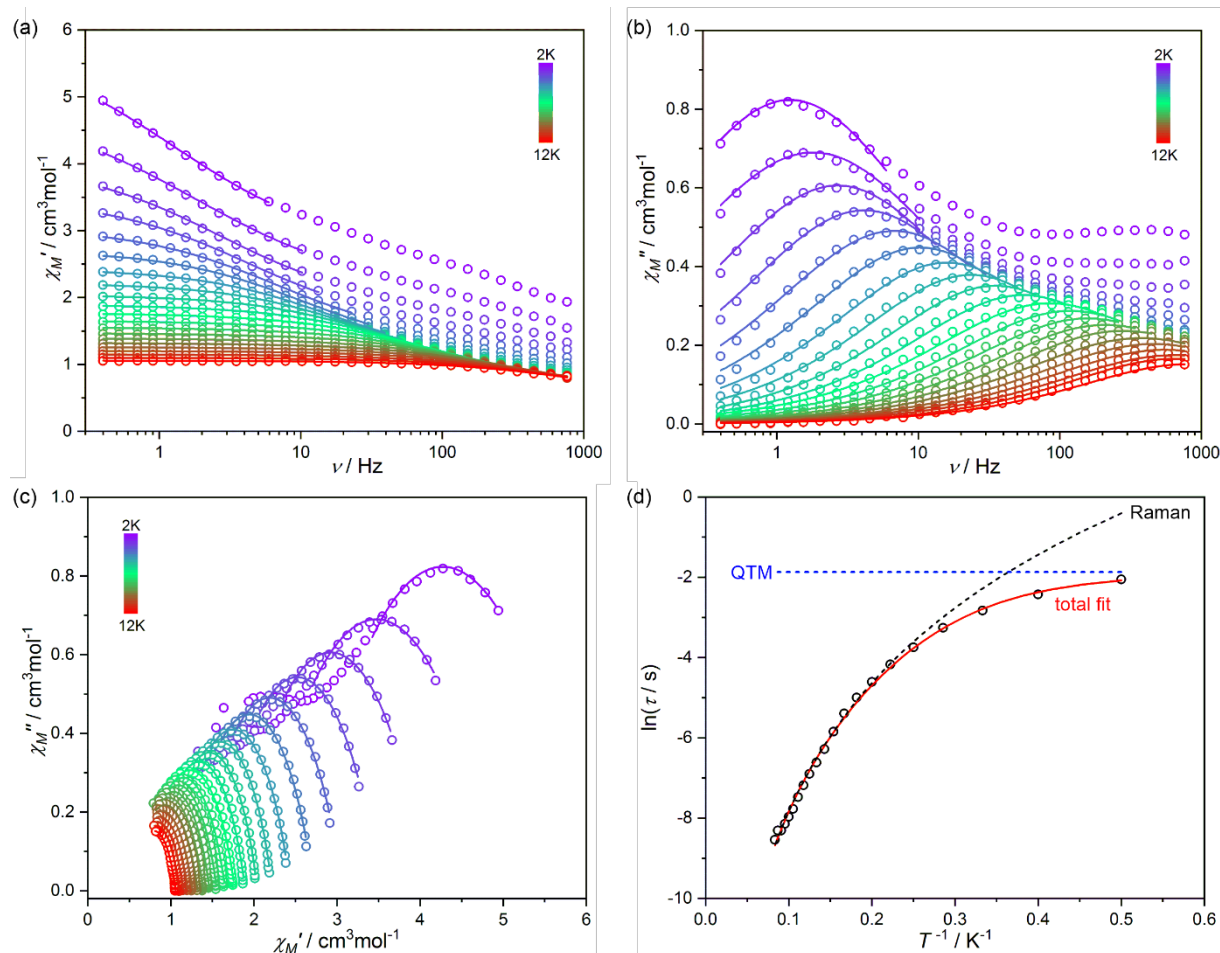
and  $\omega$  is an angular frequency, that is  $\omega = 2\pi\nu$ , with  $\nu$  being for the linear frequency in [Hz] units. The fitting of  $\ln(\tau)(T^{-1})$  curves was performed involving the data obtained in the  $H_{dc}$  field and in the non-zero optimum  $H_{dc}$  field *simultaneously* both for **1** and **2**.



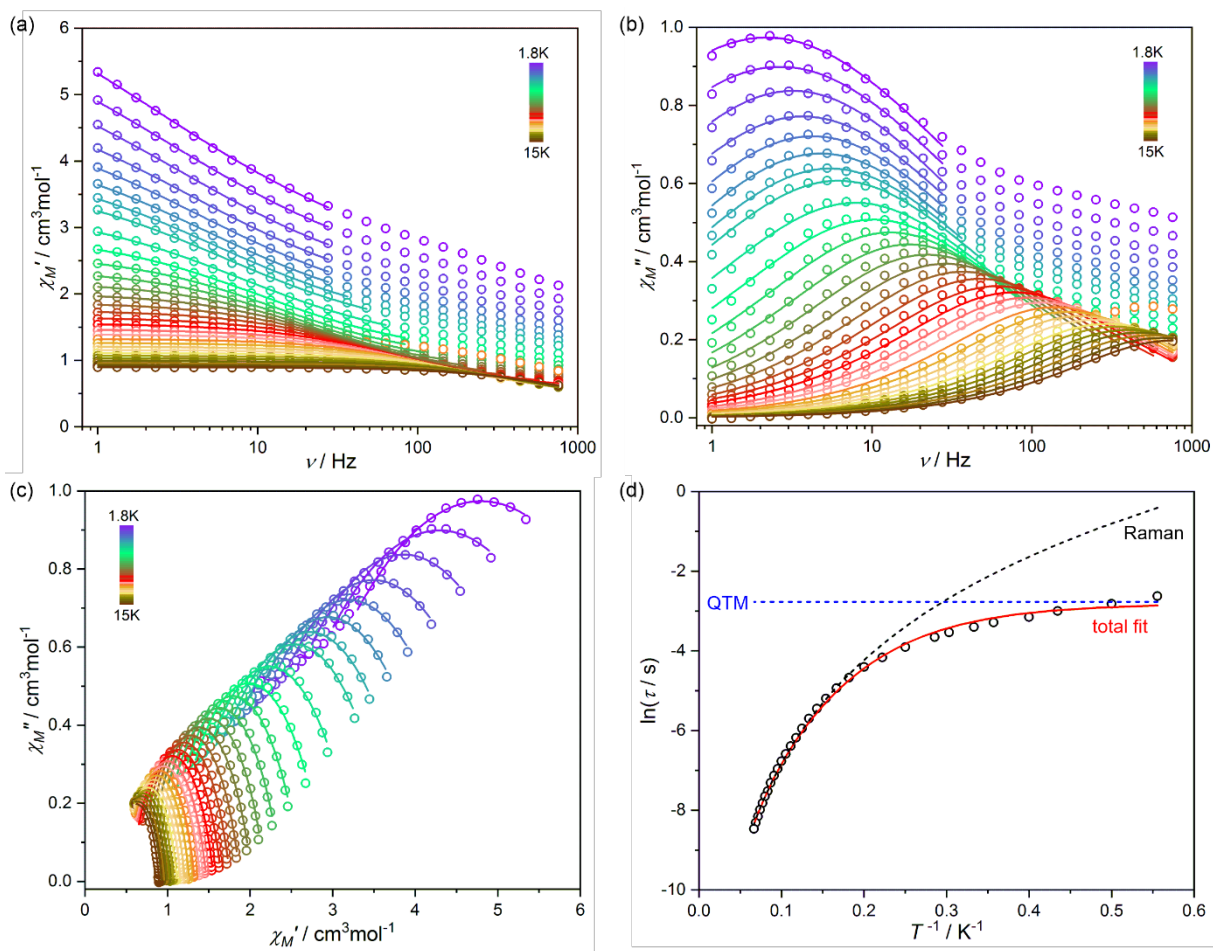
**Figure S29.** Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs.  $T$  plots at 1 kOe, between 1.8 and 300 K for **3-6**.



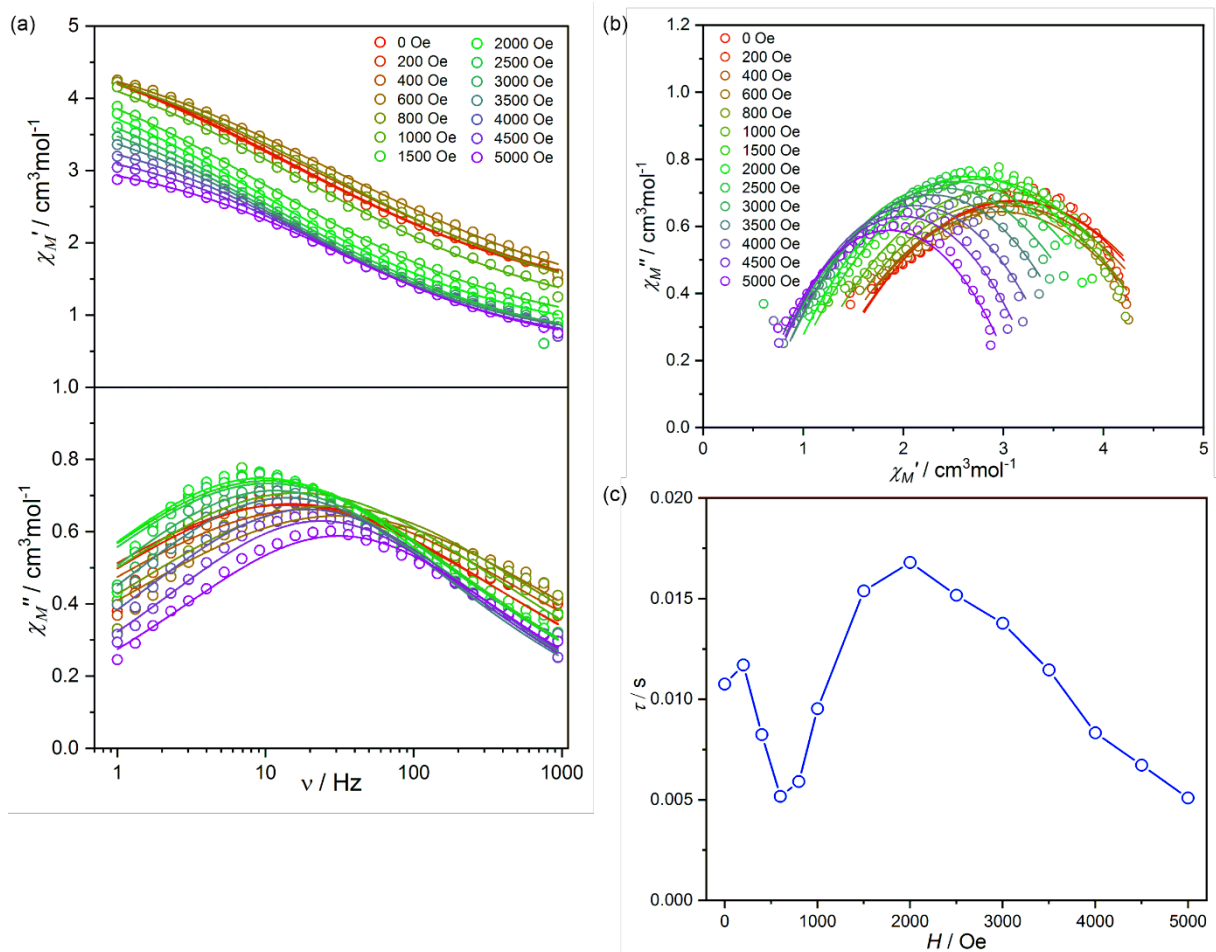
**Figure S30.** Plots of  $M(H)$  dependence plots for 3-6 at 2 K.



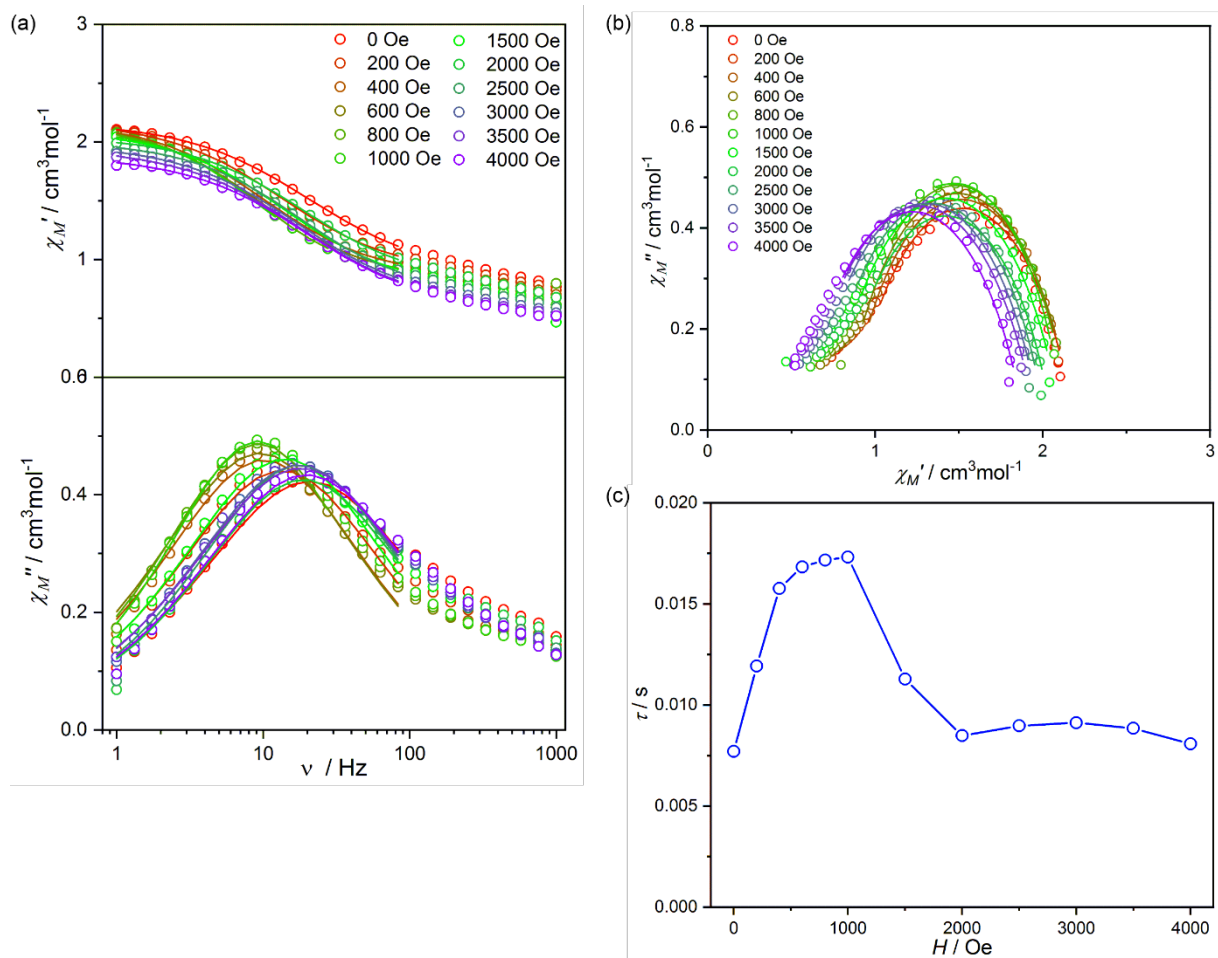
**Figure S31.** Complete  $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of **1** under  $H_{ac} = 2$  Oe,  $H_{dc} = 0$  Oe: the frequency dependences of  $\chi''$  (a) and  $\chi'$  (b) at indicated temperatures from the 2–12 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time,  $\tau$  (d). The solid lines in (a), (b) and (c) represent the best fits using the generalized Debye model. The solid red line in (d) shows the best fit of the relaxation times taking into account the quantum tunneling of magnetization (QTM) and the Raman process. The best-fit parameters were listed in Table 2. Each contribution to the overall relaxation is depicted by a dashed line.



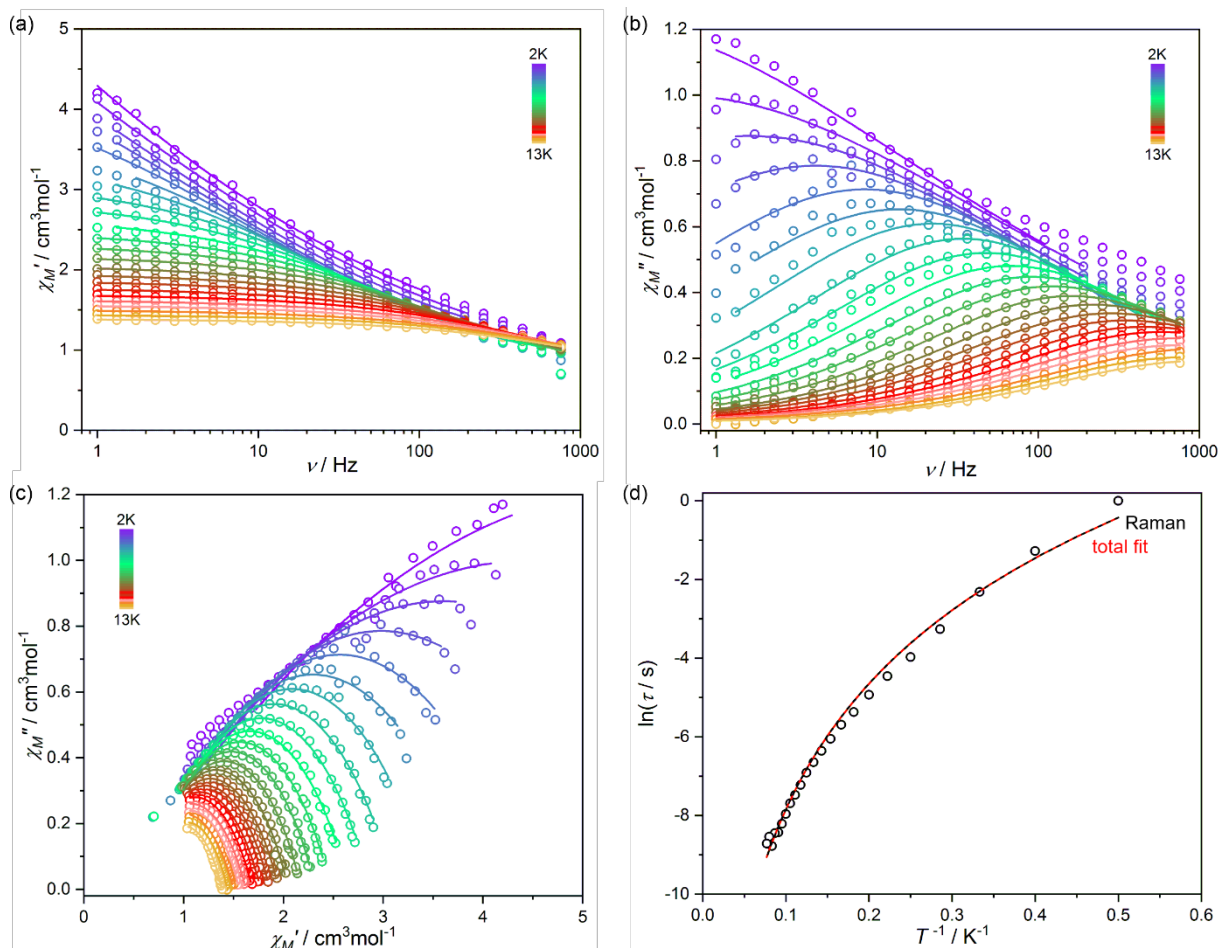
**Figure S32.** Complete  $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of **2** under  $H_{ac} = 2$  Oe,  $H_{dc} = 0$  Oe: the frequency dependences of  $\chi''$  (a) and  $\chi'$  (b) at indicated temperatures from the 1.8–15 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time,  $\tau$  (d). The solid lines in (a), (b) and (c) represent the best fits using the generalized Debye model. The solid red line in (d) shows the best fit of the relaxation times taking into account the quantum tunneling of magnetization (QTM) and the Raman process. The best-fit parameters were listed in Table 2. Each contribution to the overall relaxation is depicted by a dashed line.



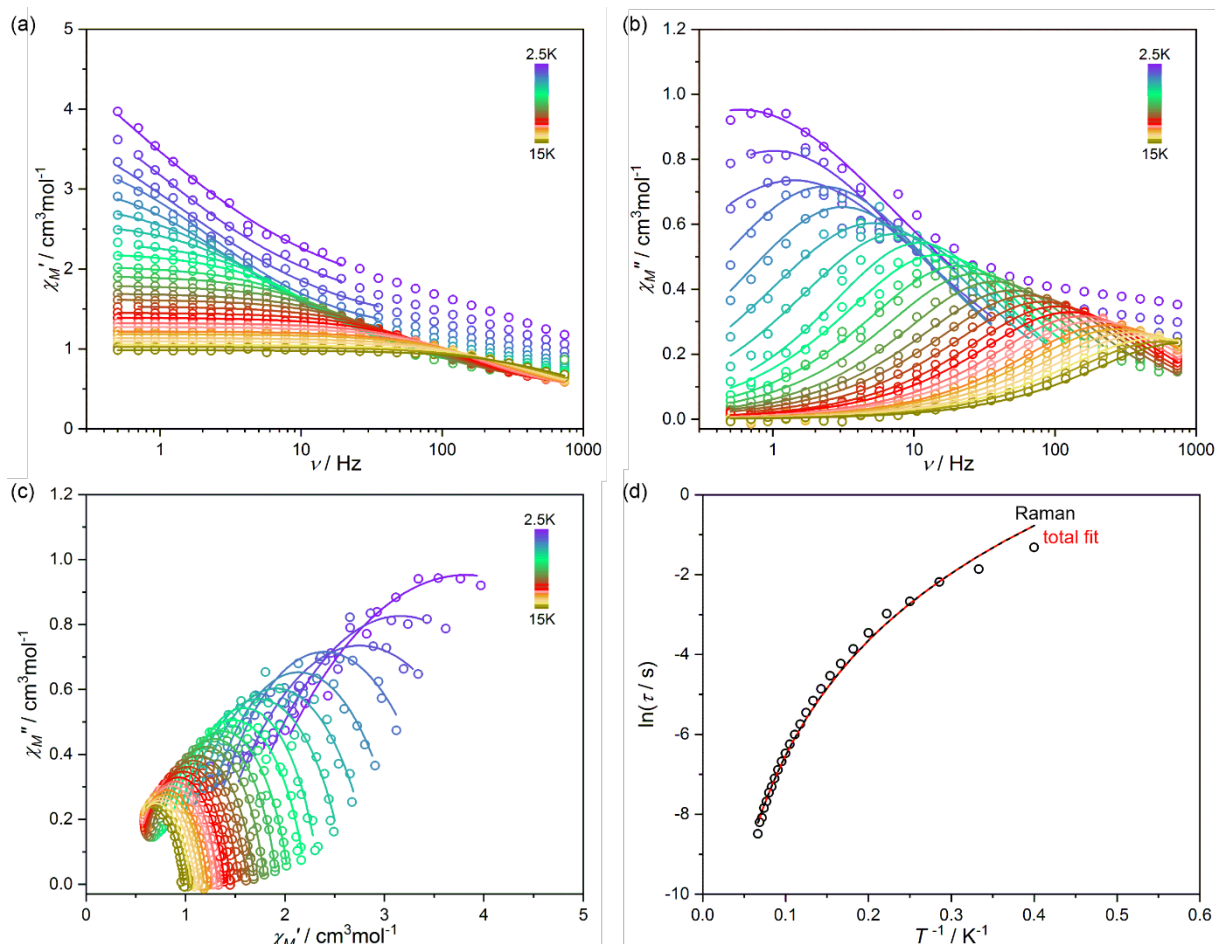
**Figure S33.** The field-dependences of *ac* magnetic susceptibility of **1** for  $H_{ac} = 2$  Oe at  $T = 4.0$  K: frequency dependences of in-phase ( $\chi'$ ) and out-of-phase ( $\chi''$ ) components in various indicated *dc* fields (a), the related Argand plots (b), and the resulting field dependence of magnetic relaxation time,  $\tau$  (c). Solid lines in (a) and (b) represent the best fits to the generalized Debye model providing the relaxation times presented in (c).



**Figure S34.** The field-dependences of *ac* magnetic susceptibility of **2** for  $H_{ac} = 2$  Oe at  $T = 6.0$  K: frequency dependences of in-phase ( $\chi'$ ) and out-of-phase ( $\chi''$ ) components in various indicated *dc* fields (a), the related Argand plots (b), and the resulting field dependence of magnetic relaxation time,  $\tau$  (c). Solid lines in (a) and (b) represent the best fits to the generalized Debye model providing the relaxation times presented in (c).



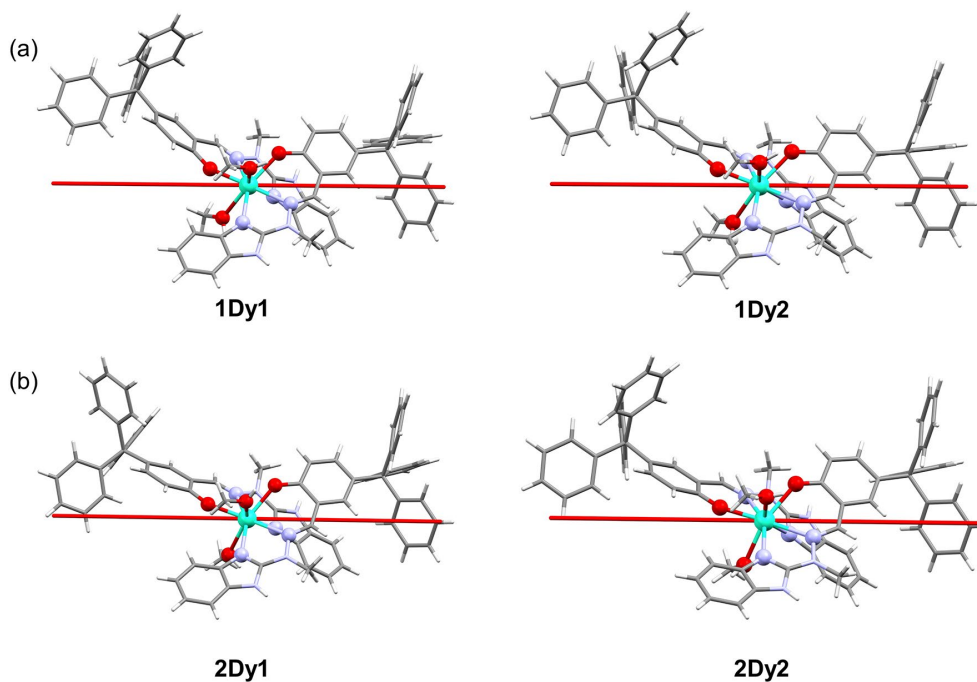
**Figure S35.** Complete  $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of **1** under  $H_{ac} = 2$  Oe,  $H_{dc} = 2000$  Oe: the frequency dependences of  $\chi''$  (a) and  $\chi'$  (b) at indicated temperatures from the 2–13 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time,  $\tau$  (d). The solid lines in (a), (b) and (c) represent the best fits using the generalized Debye model. The solid red line in (d) shows the best fit of the relaxation times taking into account the Raman process. The best-fit parameters were listed in Table 2. The contribution of the Raman process (which is identical to the total fit in this case) to the overall relaxation is also depicted by a dashed line.



**Figure S36.** Complete  $T$ -variable alternate-current ( $ac$ ) magnetic susceptibility characteristics of **2** under  $H_{ac} = 2$  Oe,  $H_{dc} = 1000$  Oe: the frequency dependences of  $\chi''$  (a) and  $\chi'$  (b) at indicated temperatures from the 2.5–15 K range; the related Argand plots (c), and the temperature dependence of the relaxation time,  $\tau$  (d). The solid lines in (a), (b) and (c) represent the best fits using the generalized Debye model. The solid red line in (d) shows the best fit of the relaxation times taking into account the Raman process. The best-fit parameters were listed in Table 2. The contribution of the Raman process (which is identical to the total fit in this case) to the overall relaxation is also depicted by a dashed line.

## VI. Computational details

Ab initio calculations of CASSCF/RASSI/SINGLE\_ANISO<sup>[52]</sup> type were carried out using the OpenMolcas quantum chemistry software package.<sup>[53]</sup> They were performed on the experimental geometry taken from single-crystal X-ray diffraction analysis without optimization. Two crystallographically non-equivalent molecular clusters denoted as **1Dy1/2Dy1** and **1Dy2/2Dy2** of **1** and **2** respectively were considered. They consist of Dy<sup>3+</sup> complexes with all ligands in the first coordination sphere omitting counter ions. The fragments of crystal structure employed for analysis together with calculated main quantization axes (z) of the ground doublets are presented in Figure S37. Two models with different basis sets were used: **S** - smaller with VDZP basis function quality for Dy<sup>3+</sup> central ion and VDZ for other atoms and **L** – larger with VTZP basis for Dy<sup>3+</sup> and VDZP for atoms in the first coordination sphere. Table S6 contains contractions and labels of basis sets **S** and **L** for all the atoms. Scalar relativistic effects were taken into account by employing second order DKH (Douglas-Kroll-Hess) Hamiltonian and relativistic basis sets of an ANO-RCC type. In order to save disk space Cholesky decomposition of ERI-s (electron repulsion integrals) was used with the  $1.0 \cdot 10^{-8}$  threshold. In the first step of employed procedure a state average multi-configurational self-consistent field (SA-CASSCF) calculation for 21 sextets, 224 quartets, and 490 doublets rising from different possible electron distributions for 4f<sup>9</sup> configuration is performed. The active space was composed of 7 f-orbitals with 9 active valence electrons – CAS(9in7). In the next step, all sextets, 128 quartets, and 130 doublets optimized as spin-free states in CASSCF step were mixed by the spin-orbit coupling within RASSI (Restricted Active Space State Interaction Program) using mean-field spin-orbit (SO) integrals (AMFI) resulting in 898 spin-orbit states. In the final step, a SINGLE\_ANISO module was used to decompose spin-orbit states into states with a definite projection of the total momentum on the located quantization axis and to extract three components of the pseudo-g-tensor for eight ground Kramers doublets.<sup>[54]</sup> The obtained energy splitting of the J = 15/2 manifold, together with the  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  components of the pseudo-g-tensors within the basis of each doublet ( $\tilde{S} = 1/2$ ) and decomposition of the ground state into states with definite angular momentum on the quantization axis are presented in Tables S7 and Table S8. Magnetic transition probabilities between states are visualized in Figure 11 and Figure S38. A comparison of simulated  $M(H)$  and  $\chi T(T)$  dependencies with experimental ones can be found in Figure 7. As the distinct discrepancies between the calculated and experimental curves were found, we expanded the theoretical approach employing the POLY\_ANISO module. In this approach, we performed the calculations for the dinuclear Dy1–Dy2 units consisting of two Dy(III) centers linked by hydrogen bonds (Figures 3 and 5). The single-ion anisotropies of the respective centres were taken from the results of the SINGLE\_ANISO approach; thus, in the POLY\_ANISO module, we additionally take into account their respective positions in the crystal lattice and the dipolar interactions between them. The details on these calculations with the proper references can be found in the main manuscript (Theoretical calculations sections) while the results of these calculations are presented in Tables S9 and S10.



**Figure S37.** (a) *Ab initio* magnetic anisotropy axis of the ground states of Dy(1)(III) and Dy(2)(III) fragments in **1** and **2**.

**Table S6.** Description and contractions of the basis sets (two models: S - smaller, L - larger) employed in *ab initio* calculations of the Dy<sup>III</sup> crystal field in **1** and **2**.

Basis set "S"	Basis set "L"
Dy.ANO-RCC-VDZP 7S6P4D2F1G	Dy.ANO-RCC-VTZP 8S7P5D3F2G1H
N.ANO-RCC-VDZ 3S2P	N.ANO-RCC-VDZP 3S2P1D (first coordination sphere) N.ANO-RCC-VDZ 3S2P (others)
O.ANO-RCC-VDZ 3S2P	O.ANO-RCC-VDZP 3S2P1D
C.ANO-RCC-VDZ 3S2P	C.ANO-RCC-VDZ 3S2P
H.ANO-RCC-VDZ 2S	H.ANO-RCC-VDZ 2S

**Table S7.** *Ab initio* calculated energies (cm<sup>-1</sup>) in **1** obtained by using the small basis sets and large basis sets. The *g*-tensors components (*g<sub>x</sub>*, *g<sub>y</sub>*, *g<sub>z</sub>*) of 8 ground Kramers doublets and their composition were presented.

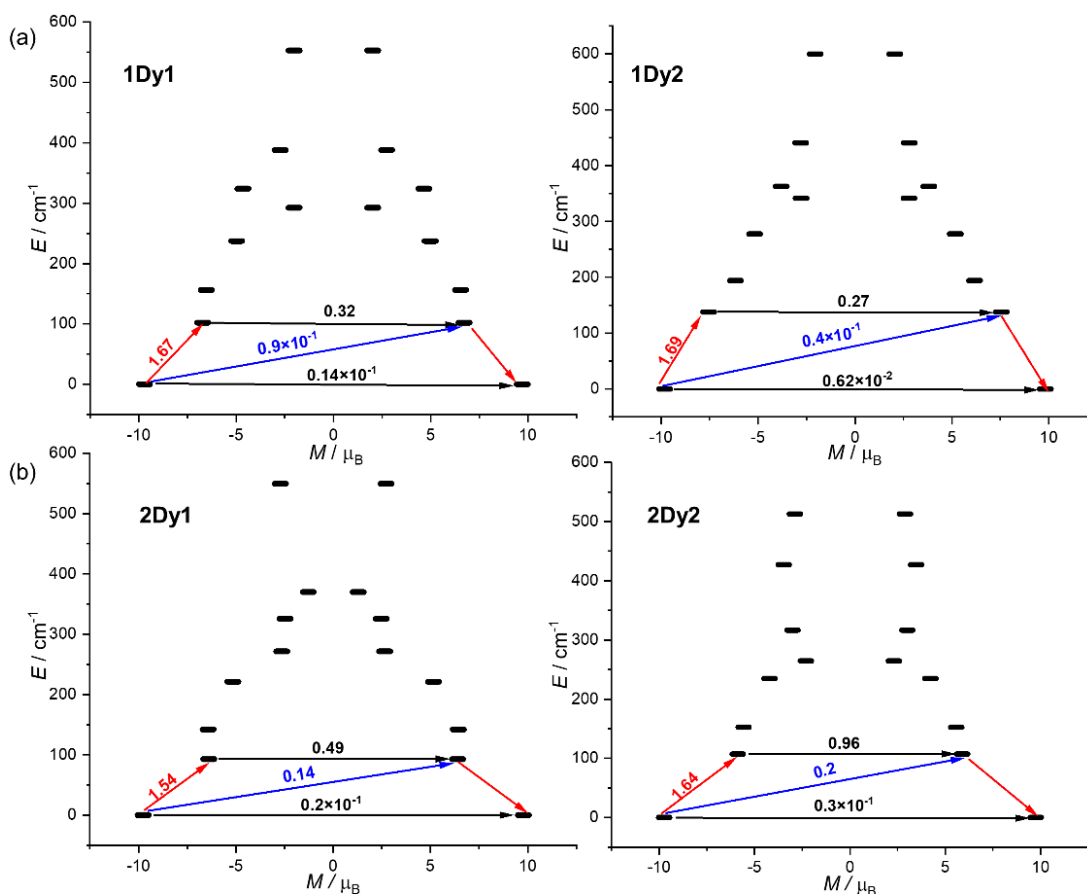
Dy <sup>III</sup> ions	Basis sets	KDs	Energy / cm <sup>-1</sup>	Pseudo- <i>g</i> -tensor components			Composition of the ground Kramers doublet in the   <i>m<sub>J</sub></i> ⟩ basis on the quantization axis within J = 15/2 manifold
				<i>g<sub>x</sub></i>	<i>g<sub>y</sub></i>	<i>g<sub>z</sub></i>	
		KD <sub>0</sub>	0.000	0.0398	0.1412	19.1680	89.0%   - 15/2⟩

<b>IDy1</b>	<b>S</b>	KD <sub>1</sub>	70.453	0.4851	0.6703	17.0487	8.5%   - 11/2) 1.1%   - 5/2) 0.6%   - 13/2) 0.5%   - 9/2)
		KD <sub>2</sub>	127.745	0.2457	0.8387	13.8358	
		KD <sub>3</sub>	184.975	4.8192	6.0570	8.2975	
		KD <sub>4</sub>	225.570	1.3614	3.4489	12.7955	
		KD <sub>5</sub>	262.530	0.3297	1.2322	17.4174	
		KD <sub>6</sub>	316.205	0.0552	0.4177	17.7427	
		KD <sub>7</sub>	502.932	0.0093	0.0242	19.5212	
	<b>L</b>	KD <sub>0</sub>	0.000	0.0186	0.0624	19.4282	65.2%   - 15/2) 27.8%   + 15/2) 3.9%   - 11/2) 1.7%   + 11/2) 0.4%   - 5/2) 0.3%   - 9/2)
		KD <sub>1</sub>	102.190	0.5119	1.1404	16.1824	
		KD <sub>2</sub>	156.194	0.1665	1.3069	13.1853	
		KD <sub>3</sub>	237.339	1.997	3.7156	10.1696	
		KD <sub>4</sub>	292.430	4.0094	4.9637	11.2975	
		KD <sub>5</sub>	324.004	0.2409	0.6790	17.2881	
		KD <sub>6</sub>	387.940	0.3035	0.5112	18.0614	
<b>IDy2</b>	<b>S</b>	KD <sub>0</sub>	0.000	0.0149	0.0446	19.5176	82.7%   + 15/2) 11.8%   - 15/2) 3.9%   + 11/2) 0.6%   - 11/2) 0.4%   + 5/2) 0.3%   + 9/2)
		KD <sub>1</sub>	112.150	0.5430	1.2475	16.2603	
		KD <sub>2</sub>	158.695	0.5902	1.0981	12.7642	
		KD <sub>3</sub>	227.139	4.4931	5.3697	9.1312	
		KD <sub>4</sub>	274.581	1.2155	5.3713	9.9683	
		KD <sub>5</sub>	291.025	0.8801	3.2550	14.3778	
		KD <sub>6</sub>	369.131	0.0851	0.2518	18.2176	
	<b>L</b>	KD <sub>7</sub>	547.395	0.0107	0.0294	19.5167	
		KD <sub>0</sub>	0.000	0.0106	0.0267	19.6374	95.6%   + 15/2) 0.7%   - 15/2) 2.9%   + 11/2) 0.3%   + 9/2) 0.3%   + 5/2)
		KD <sub>1</sub>	138.014	0.4233	1.0583	15.8198	
		KD <sub>2</sub>	194.173	0.0042	1.1687	12.9192	
		KD <sub>3</sub>	277.603	1.9851	3.6298	10.4827	
		KD <sub>4</sub>	341.537	8.2804	6.1772	3.4180	
		KD <sub>5</sub>	362.680	1.2700	2.3375	15.7759	
KD <sub>6</sub>	440.791	0.2759	0.4222	18.2796			
KD <sub>7</sub>	599.969	0.0081	0.0411	19.4325			

**Table S8.** *Ab initio* calculated energies (cm<sup>-1</sup>) in **2** obtained by using the small basis sets and large basis sets. The *g*-tensors components (*g<sub>x</sub>*, *g<sub>y</sub>*, *g<sub>z</sub>*) of 8 ground Kramers doublets and their composition were presented.

Dy <sup>III</sup> ions	Basis sets	KDs	Energy / cm <sup>-1</sup>	Pseudo- <i>g</i> -tensor components			Composition of the ground Kramers doublet in the   <i>m<sub>J</sub></i> ) basis on the quantization axis within J = 15/2 manifold
				<i>g<sub>x</sub></i>	<i>g<sub>y</sub></i>	<i>g<sub>z</sub></i>	
<b>2Dy1</b>	<b>S</b>	KD <sub>0</sub>	0.000	0.0796	0.2017	19.2839	60.7%  + 15/2) 30.6%  − 15/2) 4.2%  + 11/2) 2.3%  − 11/2) 0.7%  + 5/2) 0.4%  − 5/2)
		KD <sub>1</sub>	55.969	0.5080	0.6897	17.5458	
		KD <sub>2</sub>	114.288	0.0058	1.1107	14.4412	
		KD <sub>3</sub>	165.873	8.3493	6.4798	2.4548	
		KD <sub>4</sub>	202.864	8.8974	4.9750	0.4489	
		KD <sub>5</sub>	252.415	0.8135	4.2448	13.4262	
		KD <sub>6</sub>	282.713	1.3327	2.1113	16.8768	
		KD <sub>7</sub>	508.312	0.0066	0.0164	19.6776	
	<b>L</b>	KD <sub>0</sub>	0.000	0.0368	0.0833	19.5483	94.8%  + 15/2) 3.5%  + 11/2) 0.6%  + 5/2) 0.5%  − 15/2)
		KD <sub>1</sub>	92.886	0.7738	1.6434	16.5192	
		KD <sub>2</sub>	142.080	0.3545	1.7585	13.0790	
		KD <sub>3</sub>	221.128	0.1317	2.3853	10.4321	
		KD <sub>4</sub>	271.622	3.7483	5.8168	10.3490	
		KD <sub>5</sub>	325.645	0.8139	2.8161	15.0088	
KD <sub>6</sub>		369.850	0.8290	1.2224	18.0092		
KD <sub>7</sub>		549.543	0.0024	0.0206	19.6054		
<b>2Dy2</b>	<b>S</b>	KD <sub>0</sub>	0.000	0.0266	0.2346	19.1445	78.0%  + 15/2) 13.0%  − 15/2) 3.8%  + 11/2) 1.7%  + 9/2) 1.0%  + 5/2) 0.6%  + 7/2) 0.5%  − 11/2)
		KD <sub>1</sub>	67.333	0.6391	1.0588	17.1362	
		KD <sub>2</sub>	111.883	1.3271	2.5303	13.6332	
		KD <sub>3</sub>	168.169	2.3555	4.2855	10.3629	
		KD <sub>4</sub>	194.299	3.8591	4.6905	11.9246	
		KD <sub>5</sub>	243.583	1.0362	1.6583	14.6149	
		KD <sub>6</sub>	364.458	0.1293	0.1850	18.0971	
		KD <sub>7</sub>	421.771	0.0898	0.2973	18.7168	
	<b>L</b>	KD <sub>0</sub>	0.000	0.0480	0.1272	19.4836	87.0%  + 15/2) 7.9%  − 15/2) 2.6%  + 11/2)
		KD <sub>1</sub>	107.382	1.3298	3.6252	14.5427	
		KD <sub>2</sub>	152.651	0.9900	3.4008	11.1884	

	KD <sub>3</sub>	234.936	2.1214	3.5956	8.7581	1.1%   + 9/2)
	KD <sub>4</sub>	264.523	1.9223	4.3002	12.8674	0.6%   + 5/2)
	KD <sub>5</sub>	316.710	2.5097	2.6638	14.2183	
	KD <sub>6</sub>	427.259	0.0578	0.1676	18.6853	
	KD <sub>7</sub>	512.767	0.0413	0.1281	19.2965	



**Figure S38.** Magnetization blocking barriers for individual Dy<sup>III</sup> centers to a large basis (L model) in complexes **1** and **2**. The thick black lines represent the Kramer's doublets of the individual Dy<sup>III</sup> centers as a function of their magnetic moment along the magnetic axis. The black lines correspond to diagonal matrix elements of the transversal magnetic moment; the blue lines represent Orbach relaxation processes. The red arrows corresponding to the most probable path for magnetic relaxation. The numbers at each arrow stand for the mean absolute value of the corresponding matrix element of transition magnetic moment.

**Table S9.** The list of lowest-lying pairs of dipolar states with the respective energy gaps and the values of the main  $g$  factor ( $g_z$ ), obtained by the *ab initio* calculations of the dinuclear {Dy1–Dy2} units based on hydrogen bonds of **1** (Table S7) using the POLY\_ANISO module taking into account the intrinsic *ab-initio* calculated anisotropy of the respective centers with the dipolar interaction between them.

Number of the pair of dipolar states (pseudo-doublets)	Energies of the states / $\text{cm}^{-1}$	Energy gap (tunnelling gap) / $\text{cm}^{-1}$	Values of the of the main $g$ factor ( $g_z$ )
1	0.0; 0.0	$2.4757 \cdot 10^{-6}$	9.31429
2	0.423; 0.423	$3.0619 \cdot 10^{-6}$	37.93979
3	102.251; 102.251	$3.94172 \cdot 10^{-5}$	18.39678
4	102.551; 102.551	$5.84548 \cdot 10^{-5}$	30.90255
5	138.059; 138.059	$6.50893 \cdot 10^{-5}$	13.89787
6	138.39; 138.39	$9.67941 \cdot 10^{-5}$	32.58458
7	156.259; 156.259	$7.13717 \cdot 10^{-5}$	9.67821
8	156.552; 156.552	$6.68511 \cdot 10^{-5}$	32.02413
9	194.248; 194.248	$1.33677 \cdot 10^{-4}$	13.75693
10	194.521; 194.521	$1.32688 \cdot 10^{-4}$	29.99627
11	237.437; 237.437	$1.73986 \cdot 10^{-4}$	11.56653
12	237.664; 237.665	$2.21398 \cdot 10^{-4}$	29.04102
13	240.273; 240.274	$5.77276 \cdot 10^{-4}$	20.26833
14	240.555; 240.557	0.00167	24.75482
15	277.698; 277.699	$3.80839 \cdot 10^{-4}$	11.15118
16	277.93; 277.93	$4.67939 \cdot 10^{-4}$	29.14734
17	292.588; 292.588	$1.70481 \cdot 10^{-4}$	17.67012
18	292.695; 292.695	$3.82916 \cdot 10^{-4}$	23.5395
19	294.298; 294.301	0.00271	10.89327
20	294.535; 294.537	0.00216	26.97647

**Table S10.** The list of lowest-lying pairs of dipolar states with the respective energy gaps and the values of the main  $g$  factor ( $g_z$ ), obtained by the *ab initio* calculations of the dinuclear {Dy1–Dy2} units based on hydrogen bonds of **2** (Table S8) using the POLY\_ANISO module taking into account the intrinsic *ab-initio* calculated anisotropy of the respective centers with the dipolar interaction between them.

Number of the pair of dipolar states (pseudo-doublets)	Energies of the states / $\text{cm}^{-1}$	Energy gap (tunnelling gap) / $\text{cm}^{-1}$	Values of the of the main $g$ factor ( $g_z$ )
1	0.0; 0.0	$7.3508 \cdot 10^{-6}$	6.09989
2	0.424; 0.424	$1.5463 \cdot 10^{-5}$	38.55179
3	92.954; 92.954	$8.85106 \cdot 10^{-5}$	17.30414
4	93.24; 93.241	$3.21156 \cdot 10^{-4}$	31.64743
5	107.465; 107.465	$2.31684 \cdot 10^{-4}$	15.63071
6	107.723; 107.723	$4.80912 \cdot 10^{-4}$	30.44865
7	142.147; 142.147	$3.92932 \cdot 10^{-4}$	8.88314
8	142.436; 142.436	$3.44316 \cdot 10^{-4}$	31.98416
9	152.74; 152.741	$5.69487 \cdot 10^{-4}$	10.1673
10	152.986; 152.986	$4.6939 \cdot 10^{-4}$	30.20446
11	200.35; 200.351	$7.70186 \cdot 10^{-4}$	22.51672
12	200.605; 200.613	0.00789	21.27741
13	221.225; 221.225	$4.28277 \cdot 10^{-4}$	10.87845
14	221.455; 221.456	$4.03182 \cdot 10^{-4}$	29.29874
15	235.059; 235.06	$4.96758 \cdot 10^{-4}$	12.07795
16	235.235; 235.236	$6.89492 \cdot 10^{-4}$	27.70381
17	245.646; 245.656	0.01065	15.53624
18	245.842; 245.85	0.00774	22.9671
19	249.565; 249.576	0.01079	12.6081
20	249.773; 249.783	0.01003	24.40699

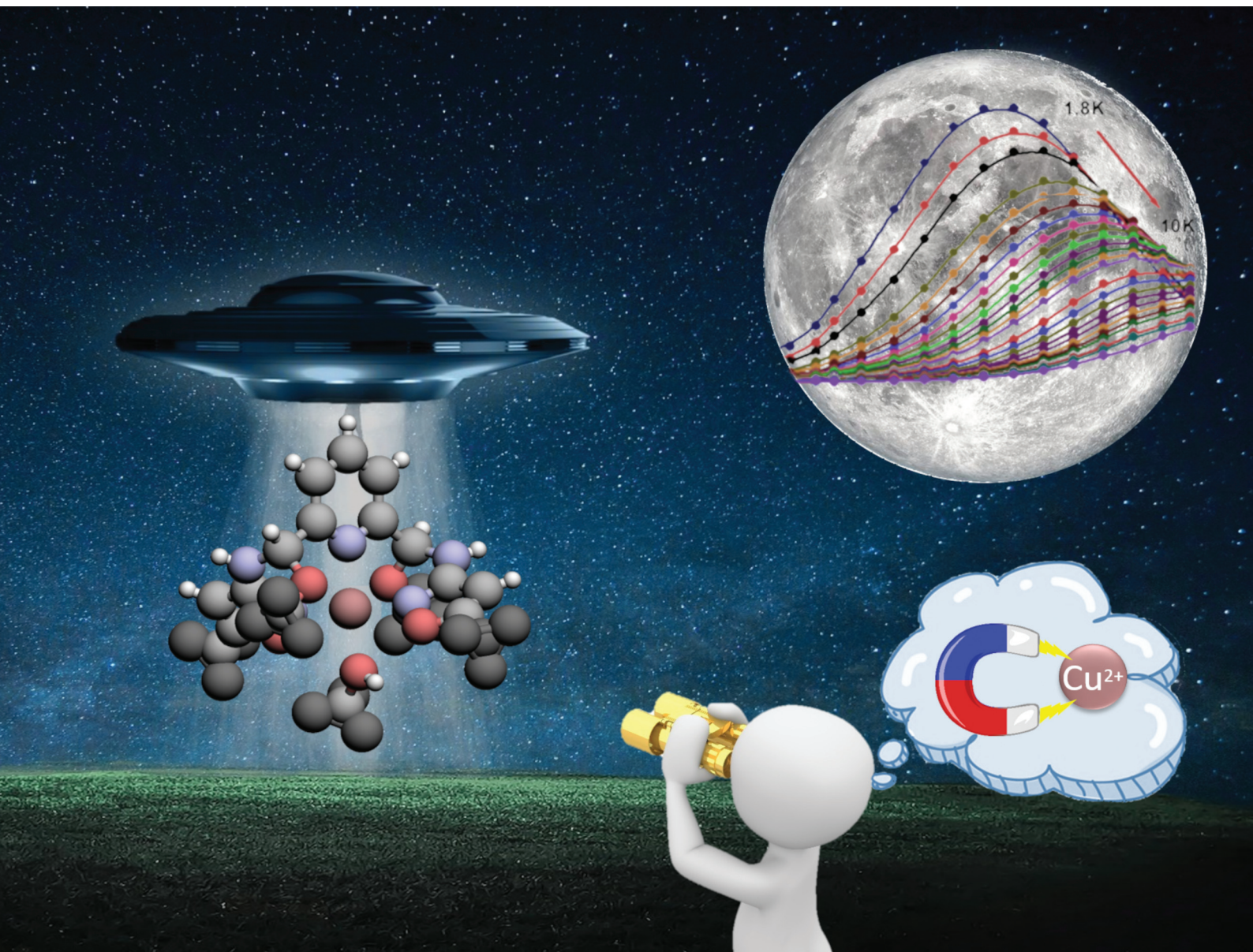
## VII. Literature

- [46] M. Mastalerz, I. M. Opiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 5971-5980.
- [47] M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 5738-5744.
- [48] M. Povstyanoi, V. Kruglenko, E. Fedosenko, N. Klyuev, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 891-893.
- [49] A. Technologies, Agilent Technologies Ltd, **2011**.
- [50] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, 71, 3-8.
- [51] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. C* **2015**, 71, 9-18.
- [52] L. F. Chibotaru, L. Ungur, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 064112.
- [53] I. Fdez. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 5925-5964.
- [54] L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Chem.-Eur. J* **2017**, 23, 3708-3718.

# Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry

rsc.li/dalton



ISSN 1477-9226

**PAPER**

Adam Gorczyński, Maria Korabik *et al.*  
Understanding the effect of structural changes on slow  
magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(II)  
complexes

Cite this: *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 12041

# Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(II) complexes†

Dawid Marcinkowski,<sup>†a</sup> Ariel Adamski,<sup>†a</sup> Maciej Kubicki,<sup>†a</sup> Giuseppe Consiglio,<sup>b</sup> Violetta Patroniak,<sup>†a</sup> Tomasz Ślusarski,<sup>a,c</sup> Muhammed Açıkgöz,<sup>d</sup> Daria Szeliga,<sup>e</sup> Nahir Vadra,<sup>†a,f</sup> Mirosław Karbowski,<sup>†e</sup> Ireneusz Stefaniuk,<sup>g</sup> Czesław Rudowicz,<sup>†a</sup> Adam Gorczyński<sup>†a\*</sup> and Maria Korabik<sup>\*e</sup>

Current advances in molecular magnetism are aimed at the construction of molecular nanomagnets and spin qubits for their utilization as high-density data storage materials and quantum computers. Mononuclear coordination compounds with low spin values of  $S = \frac{1}{2}$  are excellent candidates for this endeavour, but knowledge of their construction *via* rational design is limited. This particularly applies to the single copper(II) spin center, having been only recently demonstrated to exhibit slow relaxation of magnetisation in the appropriate octahedral environment. We have thus prepared a unique organic scaffold that would allow one to gain in-depth insight into how purposeful structural differences affect the slow magnetic relaxation in monometallic, transition metal complexes. As a proof-of-principle, we demonstrate how one can construct two, structurally very similar complexes with isolated Cu(II) ions in an octahedral ligand environment, the magnetic properties of which differ significantly. The differences in structural symmetry effects and in magnetic relaxation are corroborated with a series of experimental techniques and theoretical approaches, showing how symmetry distortions and crystal packing affect the relaxation behaviour in these isolated Cu(II) systems. Our unique organic platform can be efficiently utilized for the construction of various transition-metal ion systems in the future, effectively providing a model system for investigation of magnetic relaxation *via* targeted structural distortions.

Received 19th May 2022,  
Accepted 21st June 2022  
DOI: 10.1039/d2dt01564a

rsc.li/dalton

## 1. Introduction

Molecular nanomagnets (MNMs) are a research focus of scientists due to a variety of potential applications,<sup>1–4</sup> including molecular spintronics,<sup>1,5,6</sup> high-density information storage,<sup>7–9</sup> quantum information processing or sensing.<sup>10–16</sup> These systems display magnetic hysteresis below their blocking temperature ( $T_B$ ) and are magnetically bi-stable, exhibiting an energy barrier to spin reversal ( $U_{\text{eff}}$ ),<sup>17–22</sup> ultimately manifested by macroscopic quantum tunneling of magnetization (QTM) and slow relaxation of magnetization. The discovery of the highest  $T_B$  by Guo *et al.*,<sup>23</sup> for an organometallic Dy(III) complex displaying magnetic hysteresis at temperatures reaching 80 K, could facilitate development of high-temperature SIM devices. In addition, studies of various Dy(III) congeners of this family<sup>24–26</sup> indicate the importance of understanding the magnetization relaxation mechanisms and magneto-structural correlations.<sup>4,27–33</sup> Still, similar level of performance for d-block MNMs is yet to be achieved.

Prerequisites for utilization of 3d complexes as molecular nanomagnets are well-established.<sup>3,34</sup> Importantly, the  $S = \frac{1}{2}$

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland. E-mail: adam.gorczynski@amu.edu.pl

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, I-95125 Catania, Italy

<sup>c</sup>Institute of Spintronics and Quantum Information, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Poland

<sup>d</sup>Department of Science, The State University of New York (SUNY) Maritime College, New York 10465, USA

<sup>e</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland. E-mail: maria.korabik@chem.uni.wroc.pl

<sup>f</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física and CONICET – Universidad de Buenos Aires, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Buenos Aires C1428EGA, Argentina

<sup>g</sup>College of Natural Sciences, University of Rzeszów, Rejtana 16a, 35-310 Rzeszów, Poland

†Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental synthetic details, part of magnetic, spectroscopic and theoretical details. CCDC 1965451, 1965452 and 2150965. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d2dt01564a>

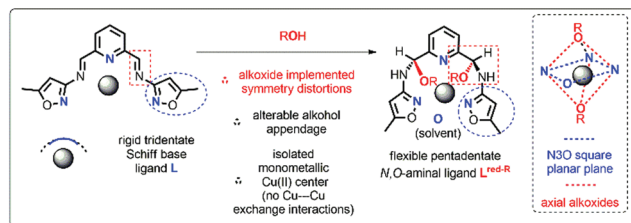
\*Dawid Marcinkowski and Ariel Adamski contributed equally.



systems are excellent candidates for construction of molecular qubits.<sup>35,36</sup> Chosen examples based on V(IV),<sup>37–41</sup> Fe(V),<sup>42,43</sup> Mn(IV),<sup>44</sup> Ni(III)<sup>45</sup> or Ni(I)<sup>46,47</sup> metal ions show how the choice of ligand, electronic configuration of the metal ion and the observed symmetry distortions all affect the magnetic relaxation and its mechanisms, which include combined phonon, direct and Raman processes.<sup>48,49</sup> The above compounds are important contributions, nonetheless they are usually pretty unstable at room temperature, which would limit their potential applications. Copper(II) ion on the other hand forms very stable complexes and was demonstrated to be of interest for molecular magnetism studies. Notable examples of  $S = \frac{1}{2}$ ,  $d^9$  Cu(II) systems were proposed to act as potential spin qubits with phthalocyanines,<sup>50,51</sup> porphyrines<sup>52–55</sup> acetylacetonates or dithiocatecholates ligating species.<sup>56–58</sup> Recent record value of 1.4 ms coherence time was demonstrated by Dai *et al.*<sup>56</sup> for a  $(PPh_4)_2[Cu(mnt)_2]$  (where  $mnt^{2-}$  is maleonitriledithiolate), after dilution in isostructural diamagnetic Ni(II) matrix and utilization of dynamic decoupling technique. As for the SIM behavior, the examples of compounds with experimentally determined field-induced slow magnetic relaxation with single  $d^9$  Cu(II) ion are rather scarce,<sup>59–64</sup> whereas its origin is only partially understood.<sup>48,49</sup>

To achieve the desired molecular magnetic behavior in  $S = \frac{1}{2}$  coordination systems, the following molecular design were proposed: (i) square planar coordination geometry; (ii) coordinating atoms devoid of nuclear spin; (iii) rigidification of the molecular architecture; (iv) minimization of the protons influence above a certain radius from the metal (the concept of spin diffusion barrier).<sup>14,54,65,66</sup> Nevertheless, yet undiscovered features may also be important, which can be established through meticulous magneto-structural correlation studies. These can be facilitated by employing modular organic platforms, since they may provide possible predictions of magnetic parameters based on the structure alone.<sup>48</sup>

Herein, we present a unique example of system, which is suitable for construction of monometallic transition metal complexes, the structure of which can be carefully altered within the ascertained symmetry regime. Stereospecific addition of alcohol to imine ligand leads to pentadentate ligands, which readily coordinate Cu(II) ion to form octahedral complexes (Scheme 1).



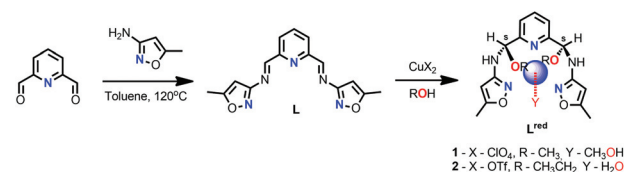
**Scheme 1** Rationale behind the modular organic platform designed and implemented in the present studies for monometallic magneto-structural correlations.

This framework is close to the  $N_3O$  square plane, whereas symmetry distortions are then applied through the axial alkoxide moieties. Alterable alcohol appendage and single Cu(II) ionic centre with blocked intermetallic exchange interactions make this platform a suitable starting point for better understanding of relaxation mechanisms and establishing magneto-structural correlations. The effect of the surrounding ligands and symmetry of the polyhedron on the static and dynamic magnetic properties of Cu(II) ions in two systems is investigated. To rationalize our experimental results extensive computational studies are carried out utilizing SHAPE analysis, density functional theory (DFT)/*ab initio* and semiempirical approaches. This combined strategy enables to draw conclusions on magnetization relaxation mechanisms, magneto-structural correlations, the role of structural distortions, and usefulness of the proposed organic platform for designing new Cu(II) SIMs/qubits.

## 2. Results and discussion

### 2.1 Synthesis

Schiff base ligand **L** was synthesized *via* condensation of 2,6-pyridinedicarboxaldehyde with 3-amino-5-methylisoxazole as presented in Scheme 2. Although **L** was isolated and characterized (see Section II in ESI<sup>†</sup>), its complexation with  $CuX_2$  salts in the presence of alcohols leads to unexpected structural transformations. Reactions of **L** with  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (**1**) and  $Cu(OTf)_2$  (**2**) lead to the asymmetric addition of MeOH (**1**) or EtOH (**2**) to the imine bond, resulting in the formation of chiral *N,O*-aminal  $L^{red-1/2}$ , which is unambiguously established *via* X-ray crystallography of isolated coordination compounds **1** and **2** (Table S1<sup>†</sup> and Section 2.2). Whereas reduction of the parent ligand **L** is most plausibly facilitated by the template effect of Cu(II) ions, it is yet to be determined if such reaction is diastereospecific or one of the chiral isomers (here *S,S*) crystallized in the preferential manner. The solvent as well as the counter ions  $OTf^-$  and  $ClO_4^-$  does not seem to affect the type of the isomer obtained in both structures. Such chiral *N,O*-aminal motif is found in a number of natural, pharmaceutical products and valuable synthetic precursors.<sup>67–69</sup> Therefore, the development of effective and effortless methods for their synthesis has attracted considerable research effort.<sup>70,71</sup> This report is the first on the formation of aldimine-derived *N,O*-aminals, without the need of applying the external chiral catalyst. Interestingly, only three studies<sup>70,72,73</sup> on the use of metal-



**Scheme 2** Synthetic pathway leading to Schiff base ligand **L** and its copper(II) complexes; blue sphere represents Cu(II) ion.



lic catalysts in the formation of *N,O*-aminals from related ketimines were reported so far. Altogether, our approach can be used to form chiral molecules with the *N,O*-aminals, strategically placed at the 2,6-positions of pyridine, for potential use in construction of more complex systems, particularly of biological or magnetic relevance.

## 2.2 Structural characterization of Cu(II) complexes

Fig. 1a and b shows the perspective views of molecules **1** (a) and **2** (b) together with the numbering schemes. Table S2† lists the relevant geometrical parameters. Structures were refined for the perchlorate analogue at room- (**1**) and liquid nitrogen-temperature (**1'**) to unambiguously exclude phase-transition changes. Pentadentate ligands  $L_{red}^1$  ( $ClO_4^-$ ; MeOH) and  $L_{red}^2$  ( $OTf^-$ , EtOH) wrap around copper(II) ions and differ by either methoxy (**1**) or ethoxy (**2**) groups attached to the stereogenic center, as a result of the unexpected addition of alcohol to the imine bond (Scheme 2).

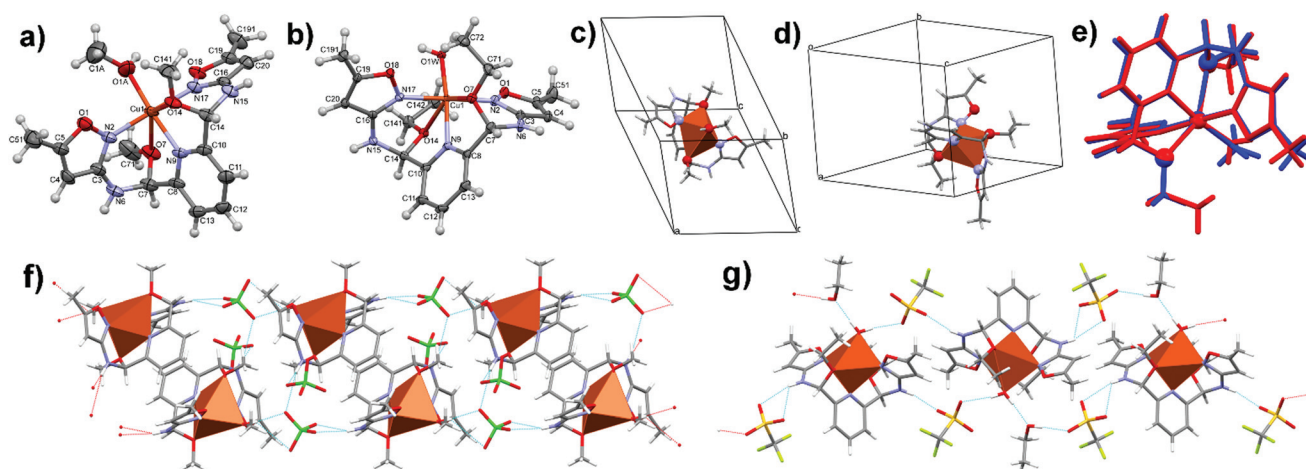
In both crystal structures complexes exist as dicationic, with two perchlorate (**1**) or triflate (**2**) anions balancing the charge. Cu(II) centers are six-coordinated in distorted octahedral fashion (Fig. 1c). Due to the structure of the ligand the octahedra are elongated along one direction (O7...O14), and this elongation is as large as 25% in **1** and slightly smaller in **2** (Fig. 1c and d). Such a geometry is related to the conformation of ligand molecules, in which the ring planes are almost perpendicular one to another (Table S2†). This also results in a nearly square tetradentate plane formed by three nitrogen atoms of the  $L_{red-1/2}$  ligand and the oxygen atom from the solvent molecule (see SHAPE analysis in Section 2.3). Both compounds crystallize in the triclinic crystal system and  $P\bar{1}$  space group, with two molecules of Cu(II) complex in a unit cell. In the crystal structure of **1**, they symmetrically interact with each other through the pyridine-pyridine  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions ( $C_2$  relation, smallest Cu...Cu distance *ca.* 8 Å). These form infinite chains of alternate cations and anions con-

nected by the hydrogen bonds, with the second anion threaded to this chain (Fig. 1f and Table S3†). In **2**, the main structural motif is a cluster of hydrogen bonded structural fragments: two cations ( $C_2$  relation, smallest Cu...Cu distance *ca.* 9.7 Å), four triflate anions, and two solvent-ethanol molecules (Fig. 1g). These principal motifs are connected to form three-dimensional crystal structure by means of electrostatic interactions and weak intermolecular van der Waals forces, thus lacking of the degree of organization present in **1**.

## 2.3 SHAPE analysis and symmetry considerations

To gain more insight into the local site-symmetry in **1** and **2**, calculations using SHAPE software<sup>74,75</sup> were performed, which utilize the continuous shape measurements (CShM)<sup>76</sup> method. *S* parameter is therefore introduced, which corresponds to the degree of deviations from the perfect polyhedron with *S* = 0 corresponding to ideal geometry. Results shown in Table S4† clearly indicate that **1** and **2**, as well as magnetically relevant Cu(II) system studied by Boča<sup>60</sup> show significant deviations from the octahedral geometry, classified as structurally severe distortions (*S* > 3).<sup>74</sup> Please note that the chemically significant differences were classified to be visible from 0.1 value changes.<sup>74</sup>

Given that investigated systems are heterotopic in terms of ligands nature (N and O donor atoms), we performed additional analysis regarding square planar planes present in the studied octahedra. The aim was to understand: (i) which part of the ligands architecture is responsible for structural anisotropy of relevance to magnetic properties and (ii) why do the observed magnetic properties differ in **1** and **2**. Results are gathered in Table S5.† One can discriminate three planes: (A) (N2-N9-N17-MeOH/H<sub>2</sub>O) which is dependent on the monodentate MeOH (**1**) or H<sub>2</sub>O (**2**) solvent molecules; (B) (MeOH/H<sub>2</sub>O-N9-O7-O14) and (C) (N2-N17-O7-O14) which are mostly affected by the O7-O14, distortions. Unexpectedly, it appears that plane (A) alone exhibits significantly larger distortions in



**Fig. 1** Perspective views of dicationic complexes **1** (a) and **2** (b). Ellipsoids are drawn at the 50% probability level, hydrogen atoms are shown as spheres of arbitrary units; the orientations of long axis of the coordination octahedron in **1** (c) and **2** (d); (e) superimposed structures of dicationic complexes **1** (blue) and **2** (red); crystal lattice packing and hydrogen-bond motifs in **1** (f) and **2** (g); hydrogen bonds are shown as blue dashed lines.



complex **2** ( $S$ -value **2** = 0.308 vs.  $S$ -value **1** = 0.077). This could be also dependent on the H-bonding pattern with the perchlorate (**1**) or triflate (**2**) counterions.  $S$ -Values in planes ( $B$ ) and ( $C$ ) favour stronger distortions in **1** than in **2**, ascribed to the plane formed by isoxazole/alkoxide moieties.

## 2.4 DC magnetic properties

The magnetic properties of powdered microcrystalline samples **1** and **2** were studied by measuring the thermal dependence of the magnetic susceptibility in the temperature range of 1.8–300 K and magnetic field of 0.5 T. The field dependences of the magnetization from 0 to 5 T for **1** and **2** were measured at 2 K. In DC magnetic field both compounds show similar properties, typical for non-interacting  $S = \frac{1}{2}$  spin system (Fig. S2†). The  $\chi_m T$  product values ( $0.373 \pm 0.005 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \pm 0.01 \text{ B.M.}$ ) are practically constant in the whole measured temperature range 1.8–300 K. The  $1/\chi_m$  versus  $T$  plots obeys the Curie–Weiss law with Curie constant  $C = 0.384$  and  $0.393 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  and Weiss constant  $\theta = -0.1$  and  $-0.3 \text{ K}$  for **1** and **2**, respectively. Simulation of magnetic susceptibility curves using molecular field correction:<sup>77,78</sup>

$$\chi_m = \frac{\chi}{\left(\frac{2zJ'}{Ng^2\beta^2}\right)\chi} \quad (1)$$

incorporated in the PHI program<sup>79</sup> yields very low parameters:  $zJ' = -0.05$  and  $-0.10 \text{ cm}^{-1}$  for **1** and **2**, respectively. The goodness of agreement factor  $R$ , defined as:

$$R = \sum_{i=1}^n \frac{(\chi_i^{\text{exp}} T - \chi_i^{\text{calc}} T)^2}{(\chi_i^{\text{exp}} T)^2} \quad (2)$$

was obtained as:  $R = 4.43 \times 10^{-6}$  and  $2.02 \times 10^{-6}$  for **1** and **2**, respectively. This finding confirms that Cu(II) centers are practically magnetically isolated in both compounds, in accordance with determined X-ray structures (see Section 2.2). Hence the effect of exchange interactions between Cu(II) ions may be excluded. Magnetically isolated Cu(II) ions in the crystal structure of **1** and **2** are also confirmed by magnetization versus field measurements measured at 2 K (Fig. S3†). Experimental points agree with the Brillouin function for  $S = \frac{1}{2}$  and  $g = 2$ .

## 2.5 AC magnetic properties

Measurements were made at  $3 \times 10^{-4} \text{ T}$  oscillating field for 16 frequencies, in the temperature range 1.8–10 K. An external magnetic DC field of 0.1 T was chosen from the maximum of out of phase susceptibility  $\chi''$  versus magnetic field relation (Fig. S4 and S5†). Please notice that much stronger field must be applied for complex **2** than for **1**, which also correlates with more pronounced character of slow magnetic relaxation in AC field for the latter one (*vide infra*). The out of phase component  $\chi''$  of **1** and **2** is silent at zero DC field, which indicates that the magnetization relaxation time ( $\tau$ ) is much shorter than  $\frac{1}{2}\pi\nu$  of the AC field. Measurements done under 0.1 T DC field reveal differences in properties of complexes **1** and **2**. The in-phase  $\chi'$  (Fig. 2a) and out-of-phase  $\chi''$  (Fig. 2b and c) susceptibilities show temperature and frequency dependence with characteristic maxima in **1**, indicating slow magnetic relaxation phenomenon. Different types of relaxation mechanisms can be potentially involved in molecular system: Orbach, direct, Raman, and QTM components, respectively.<sup>60,61</sup>

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) + aT + bT^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (3)$$

In the literature, one can find different approaches to the Arrhenius equation:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (4)$$

performed in AC magnetic field studies for the relaxation processes observed for coordination compounds with spin  $S = \frac{1}{2}$ . Some authors suggest that  $\tau$  does not follow the Arrhenius behavior, because of lack of magnetic states besides  $m_S = \pm\frac{1}{2}$  doublet that can be thermally populated providing a path for the multiphonon Orbach mechanism of relaxation. Consequently, they propose to use Raman and direct mechanisms, which dominate at high and low temperature respectively.<sup>35,37,39</sup> Other authors, such as Boca *et al.*,<sup>60</sup> use Arrhenius-like plot to determine activation energy of the relaxation process  $U/k_B$  and  $\tau_0$ , admitting that effective energy barrier due to the zero-field splitting (ZFS) of the ground term does not exist in the Cu(II) system. It results in elimination of the Orbach mechanism in relaxation process in  $S = \frac{1}{2}$  com-

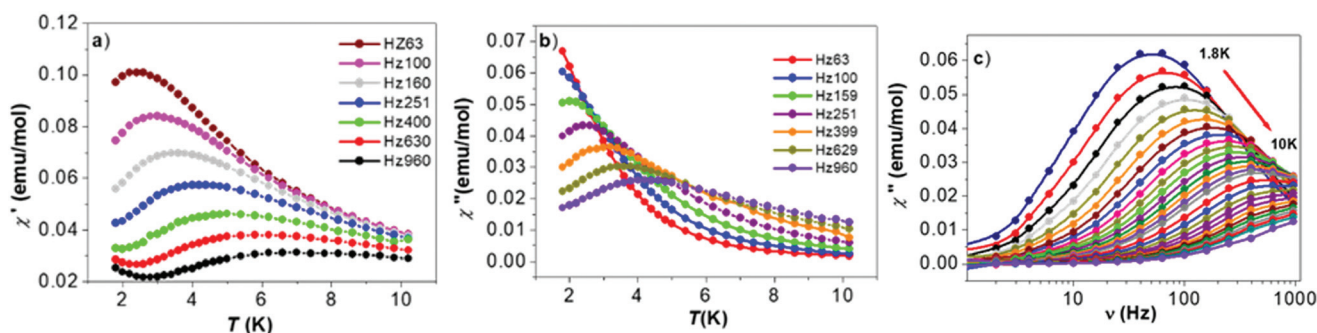


Fig. 2 Temperature dependence of: (a) the in-phase  $\chi'$ , (b) the out-of-phase  $\chi''$  susceptibility and (c)  $\chi''$  vs. frequency for complex **1**.



pounds. In the Raman process, relaxation follows through a virtual state. The direct process describes relaxation from  $-\frac{1}{2}$  to  $+\frac{1}{2}$  states with emission of a single lattice phonon. Relaxation through QTM is facilitated by the systems transverse anisotropy.<sup>60,64</sup>

The analysis of the relaxation processes in **1** was carried out using Raman, direct and QTM relaxation mechanisms. The fact that Raman mechanism plays a dominant role in  $S = \frac{1}{2}$  system<sup>37</sup> and that the  $\ln \tau$  vs.  $\ln T$  dependence is almost linear (Fig. S6†), suggests that direct relaxation mechanism cannot be ignored.<sup>37</sup> A linear fit to the equation  $\ln \tau = b_0 + b_1 \ln T$  was used to determine direct process parameters, which are  $b_0 = -4.50$  and  $b_1 = -2.07$  and they are comparable to that recently obtained for Cu(II)  $S = 1/2$  system.<sup>20</sup> We have also attempted to extract the direct process term from field dependence of  $\tau^{-1}$ .

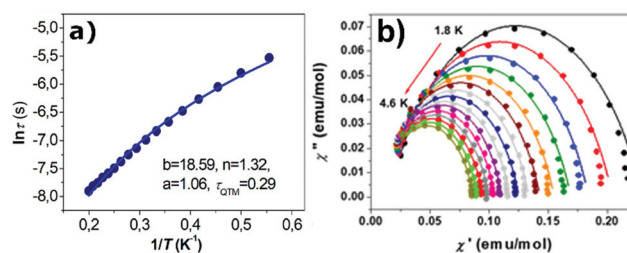
The direct spin relaxation mechanism can be expressed by the following equation:<sup>80,81</sup>

$$\tau^{-1} = AH^4T \quad (5)$$

where  $A$  is an adjustable parameter,  $H$  is the external DC field,  $T$  is the temperature. The value of  $H(\text{DC}) = 0.1$  T was used to determine the value of  $A$  for the direct mechanism and  $1649 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-4} \text{ K}^{-1}$  was obtained. The fitting results are shown in Table 1 and Fig. 3a. Calculations taking into account Raman, direct, and QTM mechanisms gave the respective parameters as:  $b = 18.59 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1.32}$ ,  $n = 1.32$ ;  $a = 1.06$  and QTM equal 0.29. These values are similar to those found for  $S = \frac{1}{2}$  spins in Cu(II) complexes.<sup>61</sup> It is worth to note that all relaxation parameters obtained by us are comparable with those published by Cui *et al.*<sup>61</sup> for five coordinate Cu(II) complex.

The Cole–Cole plots from the AC magnetic susceptibility data of **1** (Fig. 3b) were fitted by the generalized Debye model (Table S6†).<sup>82,83</sup> The  $\alpha$  parameters describing the distribution of the relaxation times in a magnetic system were extracted. The limiting value of  $\alpha = 0$  describes a single relaxation process, whereas  $\alpha = 1$  corresponds to an infinitely wide distribution of the relaxation times. The wider the distribution of the relaxation times, the larger the value of  $\alpha$ .<sup>82</sup> A small value of the distribution coefficient  $\alpha$  (0.16 at 4.4 K to 0.25 at 1.8 K) for complex **1** indicates that the relaxation process has a narrow distribution of relaxation time. The  $\tau$  parameters were extracted from the Debye model (Fig. S6†), with  $\tau = 3.97$  ms at 1.8 K. Similar temperature relations and values were presented for vanadium(IV)-based compounds, with  $S = \frac{1}{2}$ .<sup>38</sup>

AC susceptibility measurements of complex **2** differ from **1**, with no phase shift maxima present in the in-phase  $\chi'$  vs.  $T$  dependencies (Fig. 4a) and only the slight onset of the out-



**Fig. 3** (a) Magnetization relaxation time  $\ln(\tau)$  in a function of reciprocal temperature  $T^{-1}$  of **1**. The effect of using Raman + direct + QTM in fitting procedure is presented in the form of a continuous line; (b) Cole–Cole plots for **1** under 0.15 T DC field. The solid lines are the best fits to the experiments with the generalized Debye model.

of-phase signals  $\chi''$  vs.  $T$  (Fig. 4b and c) under high external magnetic field frequencies. Despite high structural resemblance of the Cu(II) coordination environment, the properties of **1** and **2** differ significantly and this precluded us from determination of the relaxation parameters for the latter compound.

## 2.6 CW-EPR

Continuous wave electron paramagnetic resonance (CW-EPR) spectra were recorded in X and Q band frequencies to corroborate magnetic phenomena (Sections 2.4 and 2.5) with structural studies (Sections 2.2 and 2.3). For experimental details see EPR Section III in the ESI.† CW-EPR spectra of complexes **1** and **2** in liquid nitrogen (X-band) and helium (Q-band) temperatures with fitting protocols are shown in the ESI (Fig. S7–S16†) with representative ones in Fig. 5. The spectroscopic splitting factors  $g_{\perp}$  and  $g_{\parallel}$  for all spectra are presented in Table 2 and prove their axial character type ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ). Transition energy levels at the resonance field  $B_{\text{res}}$  are presented in Tables S7 and S8† and their graphical representation in Fig. S17 and S18.† Room temperature X-band EPR spectra of **1** and **2** (Fig. 5a and b) are temperature-independent down to 77 K. For **1** the axial type spectrum is partially, but clearly resolved with the  $g$ -factors  $g_{\perp} = 2.06$ ,  $g_{\parallel} = 2.28$  and parallel hyperfine splitting parameter  $A_{\parallel} = 175$  G, resulting from the interaction of the unpaired electron of Cu(II) with the spin of copper nucleus  $I = 3/2$ . It is identical for both natural isotopes of  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{65}\text{Cu}$ , so eight hyperfine levels can be expected with four allowed transitions:  $\Delta M_S = \pm 1$  and  $\Delta M_I = 0$  (Fig. S19†).<sup>84</sup> The axial EPR spectrum of complex **2** exhibits similar values of the  $g$ -factors:  $g_{\perp} = 2.06$  and  $g_{\parallel} = 2.25$  but with no hyperfine structure.

**Table 1** Fitting of different relaxation parameters of complex **1** determined from AC studies based on Fig. 3a

Relaxation mechanism: Raman + direct + QTM	$a$ ( $\text{s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	$A^a$ ( $\text{s}^{-1} \text{ T}^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{s}^{-1} \text{ K}^n$ )	$n$	$\tau_{\text{QTM}}$ , $\text{s}^{-1}$	Ref.
DC field 0.15 T	0.93	1838.51(9)	8.31(3)	3.10(2)	0.02	61
DC field 0.10 T	1.06(2)	1649.32(1)	18.59(2)	1.32(1)	0.29(2)	This work

<sup>a</sup> Calculated from field dependence of  $\tau^{-1}$ .



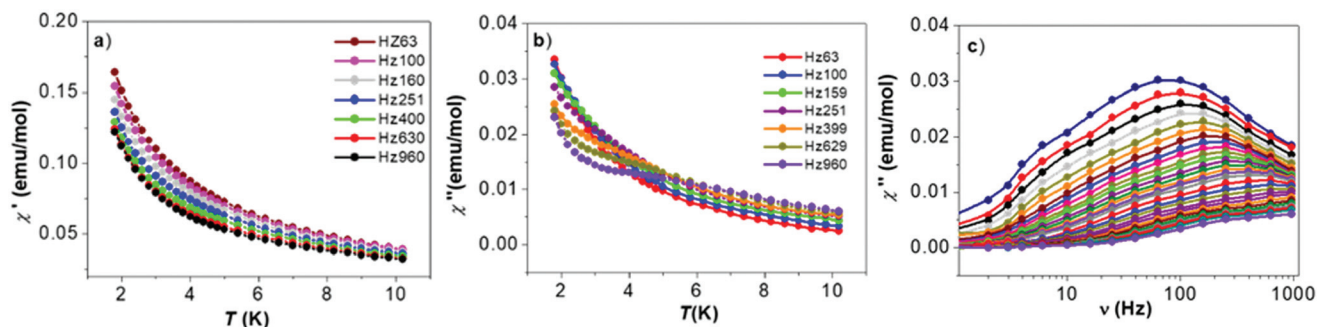


Fig. 4 Temperature dependence of: (a) the in-phase  $\chi'$ , (b) the out-of-phase  $\chi''$  susceptibility and (c)  $\chi''$  vs. frequency dependence of the complex 2.

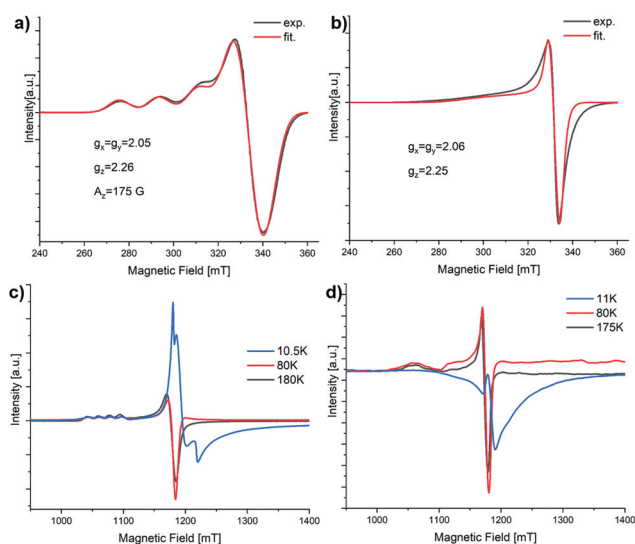


Fig. 5 X-band EPR spectra of **1** (a) and **2** (b) at RT; solid red line shows temperature independent simulated spectra with parameters presented. The same type of spectrum with the same parameters was observed at 77 K; superposition of Q-band spectra of **1** (c) and **2** (d) at chosen temperature intervals: simulated spectra are in the ES!†

From spectra in Q-band (Fig. 5c and d) valuable information can be obtained, because the hyperfine structures are more pronounced for both compounds and it can be also observed for complex **2**, which was not the case for X-band frequencies.

Down in helium temperatures, formation of a bimodal peak is observed for complex **1** in the range of 1200–1300 mT magnetic field. The second line is an image of transitions in the perpendicular direction (*i.e.*  $xy||B$ ), this effect is clearly observed for sample **1**, while for sample **2** it is less apparent due to larger line widths. This phenomenon is even more visible in temperature-dependent EPR spectra (Fig. S7 and S8†). In addition, the LFMA (low field microwave absorption) line, which is an indicator of ferromagnetic interactions, does not occur even up to helium temperatures for both tested samples. This means ferromagnetic interactions are not present in **1** and **2**, which is consistent with the DC susceptibility studies (see Section 2.4). While the nature of this phenomenon is yet to be unambiguously established, purity of synthesized samples and the fact that it is manifested in both compounds **1** and **2** (although to a different extent, *i.e.* sharp

Table 2 The fitted SH parameters: Zeeman factors ( $g_i$ ; dimensionless), hyperfine interaction ( $A_i$ ; in  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) and spectral parameters for complexes **1** and **2**

Cmpd	1					2				
	Q <sup>a</sup>		Q <sup>a</sup>			Q <sup>a</sup>		Q <sup>a</sup>		
EPR band	X	Q	X	(i)	(ii)	X	Q	X	Q	
$T$ [K]	300	180	90	10.5	10.5	300	300	91	11	
$g_1$	2.029	2.048	2.035	1.950	2.000	2.059	2.053	2.060	2.012	
$g_2$	2.071	2.040	2.063	2.029	2.032	2.059	2.053	2.062	2.067	
$g_3$	2.259	2.258	2.258	2.289	2.267	2.32	2.307	2.185	2.349	
$[g_3 - g_1]$	0.230	0.210	0.223	0.339	0.267	0.261	0.254	0.125	0.337	
$A_1$	-4.79	2.739	-3.33	23.34	23.35	-1.756	-0.0002	-0.0002	36.69	
$A_2$	-0.37	-25.47	$3.2 \times 10^{-5}$	-0.116	0.0001	-0.232	0.0034	0.0002	-60.04	
$A_3$	179.73	184.5	187.52	206.8	206.8	128.7	141.7	102.80	240.2	
Lwpp [mT]	10.022	12.21	10.98	15.98	13.19	6.35	8.95	6.39	18	
RMSD <sup>b</sup>	0.005	0.011	0.010	0.056	0.07	0.031	0.032	0.028	0.11	

<sup>a</sup> The SH parameters fitted to Q-band spectra at 10.5 K for: (i) a bimodal signal without constraints yielding the  $g_1$  value lower than 2.000 and (ii) for a monomodal signal with constraint of minimum  $g_1$  value set at 2.000. For explanations, see text. <sup>b</sup> All fittings were performed several times for each case, starting from different input data, and as a result, similar final values were obtained with an accuracy of 3%. Hence, the final results were selected taking into account the best fits, *i.e.* those with the lowest RMSD value.



vs. broad signal, respectively) excludes the existence of unintentional impurities. Also, the reversibility of this signal can be observed only at very low temperatures (*ca.* below 25 K). In addition, values of the  $g$ -factors below 2.00 (from 1.86–1.99 from 4.5–12.5 K) might suggest formation of radical of different nature *i.e.*, not associated with the Cu(II) ion. Literature survey suggests that this signal may be due to the formation of Cu(I)-NO nitrosyl complexes, which were considered both theoretically and experimentally in zeolite matrices and small molecule complexes.<sup>85–88</sup> Formation of small fractions of Cu(I)NO species can be tentatively explained, when we assume that the isoxazole coordinating arms can participate in the Cu(II)  $\rightarrow$  Cu(I) electron transfer. Graphical representation of the origin of the presumed Cu(I)NO nitrosyl-related radicals is depicted in Scheme S1.† Note that electronic structure calculations (Section 2.9.1) also suggest that existence of closely lying states of Cu(I) species may be feasible.

In the  $S = \frac{1}{2}$  systems, where the ZFS parameters, *e.g.* the axial  $D$ , are not allowed, the magnetic anisotropy is due only to the anisotropy of the  $g$ -factors, *i.e.* the  $[g_z - g_x]$  difference.<sup>60</sup> The values (Table 2) for **1** and **2** are three times higher than for the related system presented in the literature, which indicates that it can be exploited in quantifying the magnetic anisotropy. Nevertheless, since at liquid helium temperatures  $[g_z - g_x]$  values are similar for **1** and **2**, it is not the only parameter that should be considered to explain the magnetic behavior (with magnetic relaxation being much longer for **1** than in **2**). One can also observe that temperature significantly affects the  $g_{\text{eff}}$  factor (Fig. S20†) and the EPR line width  $B_{\text{pp}}$  (Fig. S21†) for both compounds down to the liquid helium temperatures.

## 2.7 Theoretical calculations of spin Hamiltonian parameters

Using PHI program<sup>79</sup> we simulated EPR spectra and variation of electronic levels with external magnetic field for complex **1**. To simulate Cu(II) ion we set spin  $S$  as  $\frac{1}{2}$  and orbital quantum number  $L$  as 2. Spin Hamiltonians (SH) parameters (Section 2.9) were calculated using MOLCAS<sup>89</sup> and we take  $g_x = 2.0660$ ,  $g_y = 2.0920$ ,  $g_z = 2.3810$  from NEVPT2 calculations (Section 2.9). Temperature was set at 300 K, field frequency at 10 GHz (X-band), field was swept from 0.25 to 0.4 Tesla and was directed along the  $x$ -,  $y$ -, and  $z$ -axis of  $g$ -tensor as well as powder integration was used. We used anisotropic spectra line widths to get better resemblance to experimental fits. Observed anisotropic broadening (Fig. S23 and S24†) might correspond to unresolved spectral features such as hyperfine coupling<sup>90,91</sup> and correlates with the experimentally observed structures.

## 2.8 Optical spectroscopy

To gain more insight into the electronic levels of **1** and therefore the nature of observed slow magnetic relaxation, optical spectroscopy and superposition model (SPM) calculations (Section 2.10) were performed. Fig. S25† shows the absorption spectrum measured at RT for complex **1**. The intense bands observed in the range of 22 000–50 000  $\text{cm}^{-1}$  are associated with ligand-centered transitions. Electronic transitions of Cu

(II) ions are much less intense than those associated with ligand absorption. They appear clearly for a more concentrated sample (blue line) and are observed in the range of 12 000–21 000  $\text{cm}^{-1}$ . Fig. 6 (top) shows the absorption spectrum recorded in the range of Cu(II) electronic transitions at 4.2 K. Two bands at approximately 14 600  $\text{cm}^{-1}$  and 17 300  $\text{cm}^{-1}$  and a shoulder at approximately 12 600  $\text{cm}^{-1}$  are clearly visible. Based on the above reasoning (details are in Section IV in ESI†) and the results of *ab initio* calculations (Section 2.9) the following energy level sequence can be proposed for Cu(II) in **1** assuming approximate  $C_2$  symmetry:  ${}^2A_2(d_{x^2-y^2} + d_{z^2}) < {}^2A(d_{z^2} + d_{x^2-y^2}) < {}^2A(d_{xy}) < {}^2B(d_{xz} + d_{y,z}) < {}^2B(d_{xz} + d_{y,z}) < {}^2B(d_{xz} + d_{y,z})$  (Fig. 6 (bottom)). Accordingly, to the proposed energy levels structure four bands are expected in absorption spectrum of **1**. Deconvolution of the experimental spectrum using four Gaussian functions is presented in the inset in Fig. 6 (top). The obtained bands with maxima at 12 743, 14 441, 17 073 and 18 056  $\text{cm}^{-1}$  correspond to transitions from the ground  ${}^2A_2(d_{x^2-y^2} + d_{z^2})$  level to the  ${}^2A(d_{z^2} + d_{x^2-y^2})$ ,  ${}^2B(d_{xz} + d_{y,z})$ ,  ${}^2B(d_{xz} + d_{y,z})$  and  ${}^2A(d_{xy})$  excited levels. The value of  $Dq$  in the  $O_h$  approximation can be estimated as the difference between the average energy of levels arising from  $T_{2g}(O_h)$  and  $E_g(O_h)$  states. This yields a value of  $Dq \sim 1015 \text{ cm}^{-1}$ , which seems to be reasonably acceptable. For complex **2** the RT absorption spectrum is practically the same as for complex **1** (Fig. S28†). Therefore, for the purpose of present analysis we

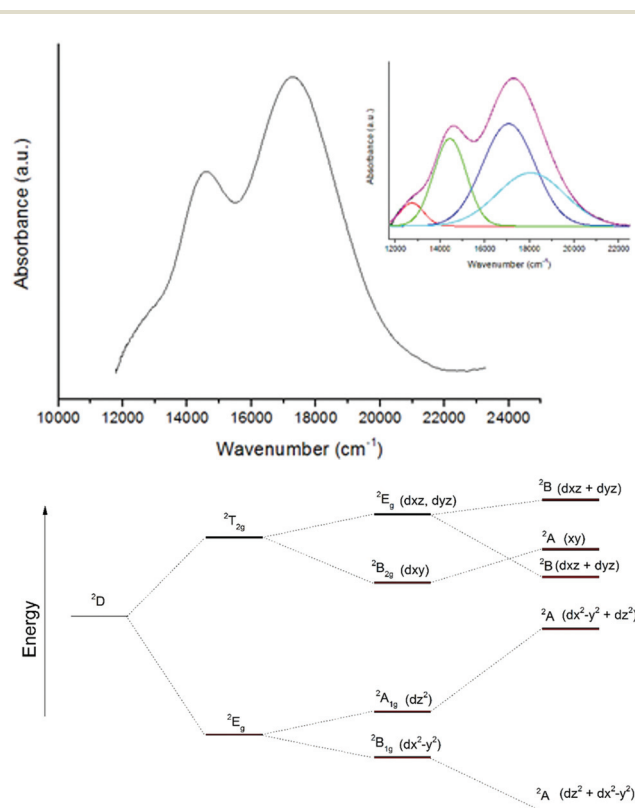


Fig. 6 (top) Absorption spectrum of **1** in the range of Cu(II) electronic transitions at 4.2 K; (bottom) energy level diagrams for Cu(II) ion as a function of symmetry changes.



accepted the same energy level structure for complexes **1** and **2**. The determined limiting values of  $Dq$ , *i.e.* 1015 and 1285  $\text{cm}^{-1}$  were used in SPM analysis (Section 2.10).

## 2.9 Computations using *ab initio* methods

The *ab initio* methods cannot explain or provide direct information on magnetic relaxation processes or specific chemical aspects. However, there is a rationale for carrying out the *ab initio* computations due to three advantages. (1) They may assure that the predicted electronic structure of complexes **1** and **2** as well as so-computed spin Hamiltonian and/or ligand (crystal) field Hamiltonian parameters are compatible with those obtained by other methods. (2) The *ab initio* computed spin Hamiltonian (SH) parameters (*e.g.* the *g*-tensor components) and the crystal/ligand field (CF/LF) ones may be used as starting parameters for fitting of various experimental data. (3) The *ab initio* computed CF/LF parameters may serve as input for independent modelling of the energy levels and thus SH parameters. Below we present only key results, whereas details of *ab initio* computations carried out using several methods are provided in Section VI in ESI.†

**2.9.1 Electronic structure calculations.** B3LYP solutions of total spin  $S = \frac{1}{2}$  of Cu(II) ions of relevance to the magnetic properties are presented in Section VI in ESI.† This includes Mulliken populations (Table S10†) and Loewdin and Mayer analysis<sup>92</sup> (Table S11†). Analysis of the B3LYP results indicates what follows. Charges on the chemically equivalent N atoms are essentially the same for **1** and **2**, whereas main differences arise from the O atoms. O7 and O14 atoms are responsible for the axial structural distortions (Sections 2.3 and 2.10) and slightly lower charges in **1** than in **2**. The biggest difference in charge comes from the coordinated solvent molecules, with MeOH (**1**) translating to lower charge than H<sub>2</sub>O (**2**). This comes from the inherent basicity of the molecule *per se*, but also from the H-bonding pattern that differs within the synthesized systems (Section 2.2). For experimental structure of complex **2** it was not possible to get the magnetic solution with spin localized at the Cu center. Cu atom is nonmagnetized with small leakage of charge (+0.3863|*e*|). This corresponds more closely to  $S = 0$  and Cu(I) oxidation state than to Cu(II;  $S = \frac{1}{2}$ ), nonetheless Cu(II) are known to be inherently more stable than Cu(I) complexes, the latter being prone to oxidation. We did however observe low-temperature helium EPR signals (Section 2.6) that could speculatively suggest formation of small amounts of Cu(I)NO moieties, thus explaining the observed magnetic solution. Only after optimization of geometric structure we obtained magnetic state with localized magnetic moment but

during the process of geometry optimization the bond between Cu and H<sub>2</sub>O is broken and coordination number changes from 6 to 5. This suggest that there might be close-lying states with different valence properties and geometrical structures.

Excited states were computed for complex **1** using TDDFT with long-range corrected exchange–correlation functional CAM-B3LYP. Results of representative multiconfigurational-SCF calculations are provided below, whereas computational details and detailed results are provided in Section VI in ESI.† Calculations were performed using CASSCF method with additional perturbations NEVPT2 to account for dynamic correlations. For Cu(II) ion we choose the active space consisting of five orbitals with major contribution of 3d atomic states with 9 electrons that could occupy them. The self-consistent procedure yields five states well separated from each other in energy scale, *i.e.* orbital singlets (Table 3).

Calculations for complex **1** show that the ground state consists of total 9 3d electrons in two major configurations: (i) with unpaired 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> electron (~70%) and (ii) with unpaired 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> electron (~29%). The 1st excited state is similar to the ground state but proportions are nearly inverted for (ii) with unpaired 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> electron (~68%) and (i) with unpaired 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> electron (~29%). Other excited states correspond to the following configurations: 2nd – with unpaired 3d<sub>xz</sub> electron, 3rd – with unpaired 3d<sub>xy</sub> electron, and 4th – with unpaired 3d<sub>yz</sub> electron. Calculations for complex **2** show that the ground state consists of total 9 3d electrons in two major configurations: (i) with unpaired 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> electron (~77%) and (ii) with unpaired 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> electron (~22%). The 1st excited state consists of two configurations: (i) with unpaired 3d<sub>xz</sub> electron (~51%) and (ii) with unpaired electron 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (~39%). The 2nd excited state is similar to the 1st excited state but proportions are different for (ii) with unpaired 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> electron (~37%) and (i) with unpaired 3d<sub>xz</sub> electron (~42%). Other excited states correspond to the following configurations: 3rd – with unpaired 3d<sub>yz</sub> electron and 4th – with unpaired 3d<sub>xy</sub> electron. The 3rd and 4th excited state are well separated, suggesting that structure **2** is geometrically more distorted than structure **1**.

The effects of the inclusion of NEVPT2 dynamic corrections for the energy levels and the excited states for complex **1** are discussed Section VI in ESI.† Comparative analysis of these effects and the DFT results indicates what follows. The MC-SCF Mulliken occupations of the selected atoms show some differences with respect to DFT results. Most important is the fact that the spin is more strongly localized at the Cu site and electronic charge is closer to nominal charge 2+ (Table S10†). Charges on atoms neighboring with Cu are larger

**Table 3** Energies of the excited states w.r.t. the ground state (in  $\text{cm}^{-1}$ ) calculated using CASSCF and NEVPT2 for complex **1** and **2**

Excited state	CASSCF 1	NEVPT2 1	CAM-B3LYP TDA 1	CASSCF 2	NEVPT2 2
1st	9699	12 680	12 574	9972	12 282
2nd	10 420	14 255	17 761	10 547	14 048
3rd	12 212	16 186	17 907	12 134	16 421
4th	12 262	16 215	18 578	13 228	18 030



than those obtained from DFT. Spins on these neighboring atoms are very small. This finding is also supported by Loewdin analysis (Table S14†). Nonrelativistic CASSCF excited states are well separated from the ground state and this separation is significantly enlarged with inclusion of dynamic correlations at NEVPT2 level. Consequences of the enlarged separations of states are discussed in Section VI in ESI.†

### 2.9.2 Calculations of the spectroscopic splitting factors $g$ .

The  $g$ -tensor components ( $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ) were calculated in the principal axis system (PAS) using ZORA approach (Table 4 and Table S17†).

Results indicate large difference between  $g_z$  and ( $g_x$ ,  $g_y$ ), whereas  $g_x$  and  $g_y$  differ slightly since our system has  $C_1$  symmetry. The main magnetic axes, which correspond to the PAS of Zeeman Hamiltonian,<sup>93</sup> do not exactly correspond to the molecular bonds of Cu and neighboring atoms but are lying closely. CASSCF method overestimate the  $g$ -factors with respect to NEVPT2 method, so ( $g_i$ ) components derived from the latter one conform well to experimental data for axial symmetry Cu(II) systems.<sup>94–97</sup> We have also listed B3LYP results with the basis aug-cc-pVTZ-J and CP(PPP) for Cu atom with extra fineness of the grid to get more accurate values of the  $g$  tensor. Products of magnetic susceptibilities and temperature  $\chi T = \partial^2 E / \partial B^2$  for complexes **1** and **2** obtained using NEVPT2 are plotted in Fig. S29.† Plots of EPR spectra (Fig. S23, S24† and Section 2.7) obtained using MOLCAS<sup>89</sup> and PHI<sup>79</sup> support the conclusion that hyperfine structure might be important in such simulations.

### 2.10 SPM and MSH analysis

The rationale for employing the two semiempirical modelling approaches, *i.e.* SPM and MSH, are two-fold. (1) To complement and corroborate (a) the spin Hamiltonian parameters

obtained experimentally by EPR (Section 2.6) and computationally by DFT/*ab initio* approaches (Section 2.9) as well as (b) CF parameters (CFPs) estimated experimentally by optical spectroscopy (Section 2.8). This would enhance reliability of the overall results. (2) To gain more insight into magnetostructural correlations and thus explain differences in magnetic character of compounds **1** and **2**. The results of calculations carried out to fulfil rationale (1) are presented below, whereas those concerning rationale (2) are discussed in Section 3.

For initial estimation of the  $g_i$  factors, simplified MSH formulas listed in Section VII† were employed.<sup>98,99</sup> The results have indicated general suitability of the MSH approach. For more accurate calculations of SHPs, the MSH formulas for tetragonal (TE)<sup>100–106</sup> and orthorhombic<sup>107–109</sup> symmetry is applied. To obtain input data for MSH formulas, the CFPs  $B_{kq}$ <sup>110–112</sup> are calculated using SPM for Cu(II) centers in **1** and **2** using the structural data for set  $C_{2v}$  (Section V in ESI†). The two plausible  $Dq$  values  $\sim 1015 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1285 \text{ cm}^{-1}$  estimated by us experimentally from optical spectra (Section 2.8) are adopted. Pertinent comments on reliability of usage of SPM/CFP predictions as input data for MSH formulas are provided in Section VII in ESI.† The results listed in Table 5 indicate that after standardization (see Section VII in ESI†) the axial CFP  $B_{20}$  of the highest magnitude and minimal values of  $B_{22}$  and  $B_{42}$  are obtained, while  $B_{20}$  and  $B_{22}$  also change signs along the choice of positive rhombicity ratio built into CST package.<sup>113,114</sup>

The relations between the CF energy levels in eqn (S6) and (S7) and those  $E_1$  and  $E_2$  employed in MSH formulas for tetragonal symmetry in ref. 101 and 104 are as follows:

$$E_1 = 10Dq = \Delta E = (|d_{x^2-y^2}\rangle - |d_{xy}\rangle)$$

$$E_2 = 10Dq - 3Ds + 5Dt = \Delta E = (|d_{x^2-y^2}\rangle - |d_{yz}\rangle) = \Delta E = (|d_{x^2-y^2}\rangle - |d_{xz}\rangle) \quad (6)$$

In eqn (6)  $Dq$  denotes the cubic CFP, whereas  $Ds$  and  $Dt$  denote the second- and fourth-rank tetragonal CFPs in the conventional notation,<sup>117,118</sup> respectively. Depending on the shape of the distorted octahedron (Section 2.3) and thus the strength of tetragonal CFPs, the ground state may be either  $|d_{x^2-y^2}\rangle$  or  $|d_{z^2}\rangle$ .<sup>98,99</sup> This is also evident in our *ab initio* calculations (Section 2.9). Next, using the CFPs in Table 5 and the

**Table 4** The  $g$ -tensor components for complexes **1** and **2** in the principal axis system (PAS) using ZORA approach

$g$ -Tensor	CASSCF <b>1</b>	NEVPT2 <b>1</b>	CASSCF <b>2</b>	NEVPT2 <b>2</b>	B3LYP DFT <b>1</b>
$g_x$	2.081	2.067	2.074	2.058	2.048
$g_y$	2.115	2.093	2.113	2.087	2.054
$g_z$	2.517	2.386	2.511	2.409	2.177

**Table 5** The CFPs in Wybourne notation  $B_{kq}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) calculated using SPM with  $Dq \sim 1285 \text{ cm}^{-1}$  and  $Dq \sim 1015 \text{ cm}^{-1}$  for set  $C_{2v}$

CFPs	Complex 1		Complex 2	
	$C_{2v}$	$C_{2v}$ after OR/ST <sup>a</sup>	$C_{2v}$	$C_{2v}$ after OR/ST <sup>a</sup>
$Dq$	1285	1015	1285	1015
$B_{20}$	15 931	12 584	-28 719	-22 685
$B_{22}$	16 945	13 385	-1283	-1014
$B_{40}$	31 528	24 889	21 424	16 913
$B_{42}$	-8102	-6396	-1712	-1351
$B_{44}$	15 305	12 082	23 758	18 756
			14 822	11 701
			12 85	1015
			16 017	12 651
			15 290	12 078
			30 963	24 443
			-7429	-5864
			18 756	22 958
			12 85	1015
			-26 735	-21 118
			-2163	-1708
			21 239	16 767
			-1279	-1010
			22 958	18 123

<sup>a</sup> The orthorhombic transformation (OR/ST) defined as  $S2^{109,113,115,116} (X, Y, Z) \rightarrow (X, -Z, Y)$  was applied.



conversion relations between the CFPs  $B_{kq}$  and  $(Ds, Dt)$  given in ref. 118, the latter CFPs are calculated, and subsequently, the energies  $E_1$  and  $E_2$  in eqn (6). Finally, the tetragonal SHPs:  $g_i$  and  $A_i$  are calculated by applying the respective MSH formulas.<sup>101,104</sup> To calculate the hyperfine structure parameters  $A_i$  we employ analogous MSH formulas derived as functions of the  $g_i$  values and respective CF energies.<sup>100–106</sup>

For orthorhombic symmetry,<sup>107–109</sup> four CF energies  $E_i$  ( $i = 1-4$ ) apply. The corresponding relations are:

$$\begin{aligned} E_1 &= 10Dq \\ E_2 &= 10Dq + 3Ds - 5Dt - 3D_\xi + 4D\eta^2 \\ E_3 &= 10Dq + 3Ds - 5Dt + 3D_\xi - 4D\eta^2 \\ E_4 &= -4Ds - 5Dt \end{aligned} \quad (7)$$

in eqn (7)  $Dq$ ,  $Ds$  and  $Dt$  have the same meaning as in eqn (6), whereas  $D_\xi$  and  $D\eta$  are the conventional orthorhombic CFPs, which are related to the CFPs  $B_{kq}$ . The orthorhombic (OR) SHPs  $g_i$  and  $A_i$  calculated applying the respective MSH formulas<sup>107–109</sup> are listed in Table S19†. To facilitate comparison of the orthorhombic  $g_i$  and  $A_i$  components and the perpendicular tetragonal ones, the averaged values:  $(g_x + g_y)/2 \sim g_\perp$  and  $(A_x + A_y)/2 \sim A_\perp$  are also calculated, while the axial components are directly comparable:  $g_z \sim g_\parallel$  and  $A_z \sim A_\parallel$ .

Three important points bearing on interpretation of results in Table S19† must be kept in mind as discussed in Section VII in ESI†. In view of these points, analysis of the results in Table S19† leads to the following conclusions. The SHPs  $g_i$  and  $A_i$  calculated using MSH formulas for the TE case may be directly compared with experimental results in Section 2.3, whereas those for the orthorhombic (OR) case – with the *ab initio* results in Section 2.9. Results for both cases indicate good mutual consistency, which shows the usefulness of the ascent/descent in symmetry.<sup>119–121</sup> Employing the standardized CFP sets in MSH calculations is even more crucial in the TE case than in the OR case, in view of additional approximations involved in the TE case, *i.e.* omitting the orthorhombic CFPs:  $B_{22}$  and  $B_{42}$ .

The values of  $g_i$  calculated in Table S19† by adopting TE and OR formulas agree well with our experimental ones:  $g_\parallel = 2.26$  and  $g_\perp = 2.05$  for complex **1** and also with literature data obtained for compounds with axial symmetry Cu-sites, see Table S20†. Since EPR spectra were done on powdered samples, the axes  $(x, y, z)$  indicated for the fitted values, *i.e.*  $g_\parallel(z)$ ,  $g_\perp(x, y)$ , may be considered only as the nominal principal axes. Hence, they cannot be related the orientations of any specific axes within the coordination octahedron (Fig. 1c and d). Comparison of the theoretical  $A_i$  values in Table S19† with our experimental value  $A_\parallel = 175$  ( $G$ ) =  $165.8$  ( $10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>) for complex **1** and the respective values in Table S20† reveals that all experimental  $A_\parallel$  are positive, whereas theoretical ones are negative. This is due to the limited capabilities of the computer program used, have allowed fitting EPR spectra only with the absolute values of the hyperfine interaction parameters

$|A|$ . Since no perpendicular splitting has been observed in EPR spectrum, no accurate value of  $A_\perp$  could be determined. Attempts to simulate spectra using  $A_\perp$  indicate that this is not a sensitive parameter because any splitting is hidden in the main EPR line. A good match has been obtained with  $A_\perp$  equal 1 as well as 20 cm<sup>-1</sup>. Both formulas: TE and OR ones, yield comparable sets of results and indicate that good agreement may be obtained by appropriate matching of the adjustable parameters. However, overall the  $Dq$  value (in cm<sup>-1</sup>) 1015 seems better than 1285, which yields larger CF energies ( $E_i$ ). This finding conforms to that obtained in Section 2.8. Comparison of the TE and OR results for sets  $C_{2v}$  or both complexes **1** and **2** in Table S19† indicates smaller differences between the respective results than those for sets  $C_{2v}$  after OR/ST. This may be due to the approximations involved in the TE case. Since no such approximations are involved in the OR case, the results for sets  $C_{2v}$  after OR/ST may be considered as more accurate. Comparison of the results in Table S19† and the respective results obtained by *ab initio* methods (Section 2.9) also favor the MSH results obtained with lower  $Dq$  value for sets  $C_{2v}$  after OR/ST. Importantly, the CF energies obtained for sets  $C_{2v}$  do not agree as well those for sets  $C_{2v}$  after OR/ST. This reinforces the importance of employing orthorhombic standardization.

### 3. Magneto-structural correlations and outcome

Results provided in Section 2 and in ESI† enable us to extract some information on correlation between the chemical composition of **1** and **2** and their magnetic relaxation properties. The following dependencies were observed in this study. Slow relaxation of magnetization is observed only in the presence of the external magnetic field and it mostly concerns compound **1** [Cu(Lred<sup>1</sup>)(MeOH)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, while it is much less pronounced in compound **2** [Cu(Lred<sup>2</sup>)(H<sub>2</sub>O)](OTf)<sub>2</sub>. Each metal ion is isolated in its crystal lattice without any exchange interactions, as confirmed by X-ray structures (Cu...Cu distances over 8 Å), DC magnetic and EPR studies. This means that observed differences can be related to variations in symmetry of Cu(II) ion in CuL<sub>*n*</sub> complex, secondary coordination sphere, and/or additional crystal packing effects.

Structural similarity of the [CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] coordination octahedron (N<sub>3</sub>O square planar plane and O<sub>2</sub> axial elongation – see, Scheme 1) is retained in both complexes, despite differences in the composition of ligands Lred<sup>1</sup> and Lred<sup>2</sup> and coordinated solvent molecule. Axial octahedral elongation is stronger in **1** than in **2** as determined by SHAPE studies (Section 2.3) and the differences are also observed in temperature-dependent cw-EPR studies (Section 2.6). This phenomenon can be attributed to the Jahn–Teller distortions, which were extensively studied to show structural and electronic consequences of the Jahn–Teller effect.<sup>122</sup> Present axial elongation leads to an anisotropic distribution of d-electron spins, which has huge impact on magnetic properties. The N<sub>3</sub>O plane is



more distorted from the pure square planar one in **2** than in **1** (Section 2.3), whereas the excited state calculations also point to this symmetry deviation (Section 2.9.1). Overall, symmetry of compound **1** is akin those of porphyrins/phthalocyanines, which facilitate SIM/qubit behavior for symmetry reasons.<sup>50–55</sup> The charge analysis of the ground state of Cu<sup>2+</sup> ions in complex **1** and **2**, indicates that the CASSCF/NEVPT2 state energies and  $g_i$  factors are typical for an octahedrally distorted copper(II) complexes. The conclusions drawn from CASSCF calculations are corroborated by TD-DFT and semiempirical results as well as are consistent with level schemes for low symmetries reported in literature.<sup>98</sup>

To fulfil the rationale (2) of semiempirical calculations (Section 2.10), we examine the dependence of the SPM calculated CFPs on the structural parameters of the complexes, *e.g.* bond lengths,  $R_i$ . This enables to gain insight on how the changes in CFPs affect the MSH calculated SHPs:  $g_i$  and  $A_i$ . An increase in  $R_i$  values results in a decrease in  $E_i$  values in both TE and OR symmetry cases. This in turn induces a decrease in  $g_{\perp}$  but an increase in  $g_{\parallel}$  values. Similar trend is also observed for  $A_{\perp}$  and  $A_{\parallel}$ , respectively. Computations also reveal that the reason for the differences in the properties of both complexes **1** and **2** may not be solely related to the immediate surroundings of the Cu(II) ions and other factors, *e.g.* solid state packing may play a role as discussed below.

In the solid state, both complexes show two molecules of crystallographically equivalent but magnetically inequivalent compounds ( $C_2$  inversion axis) in the unit cell. Interestingly, only in **1** they symmetrically interact with each other in anti-parallel manner through the pyridine–pyridine  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions (Fig. S22<sup>†</sup>), similarly as reported.<sup>59,123</sup> This ensures the rigid crystal packing, which is otherwise more loose in compound **2**, which is related to the effect of the counterion involved in the H-bonded packing ( $\text{ClO}_4^-$  in **1**,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  in **2**). The molecular structure of both compounds is not devoid of high-energetic vibrations (C–H, NH) that may also contribute to relaxation mechanisms considered here, *i.e.* of Raman, direct and QTM origin (Section 2.5). Boča *et al.*<sup>60</sup> showed that octahedral  $[\text{Cu}(\text{pydca})(\text{dmpy})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (where pydca – pyridine-2,6-dicarboxylate, dmpy – 2,6-dimethanolpyridine) exhibits two relaxation processes with energy barriers estimated as  $U/k_B = 58.6$  and  $62.7$  K. This may be due to existence of two distinct Cu(II) centers in the crystal lattice, each with different local site symmetry Cu(II). Boča's group<sup>59</sup> also showed that monometallic octahedral  $[\text{CuLL}'_2(\text{H}_2\text{O})]$  complex (where L = 2,6-dimethanolpyridine and L' = 3,5-dinitrocarboxylate) forms dimers that are arranged in the  $\pi$ – $\pi$  stacking. This leads to 1D-chain and/or ladder structure that also exhibits two relaxation processes through the direct and Raman-like contributions. Cui *et al.*<sup>61</sup> showed that five-coordinate  $[\text{Cu}(12\text{-TMC})\text{Cl}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (12-TMC = 1,4,7,10-tetramethyl-1,4,7,10-tetraaza cyclododecane) exhibits only one relaxation process in a distorted square pyramidal geometry of copper(II) ion. Korchagin *et al.*<sup>62</sup> demonstrated that the quasi-one-dimensional Cu(II) complex  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{ClTDPO})]_n$  (where hfac – hexafluoroacetylacetonate, ClTDPO – 2,4-di-(*tert*-butyl)-9-chloro-

benzo[5,6][1,4]oxazine[2,3-*b*]phenoxazine) relaxes through the combination of two-phonon Raman and one-phonon direct processes. Since these examples represent mutually unrelated compounds, more studies of structurally similar monometallic Cu(II) systems are needed to better understand the observed phenomena.

## 4. Conclusions

Our study provides solid grounds for development of a modular organic platform for controlled formation of magnetically isolated, monometallic Cu(II) systems. This approach would enable better understanding of magnetic relaxation behaviour in  $S = \frac{1}{2}$  systems. Herein, the tunable capability of the synthesized complexes comes from: (i) the unique pentadentate **LredR** *N,O*-aminal ligand family formed by unexpected *in situ* reduction of the parent Schiff base ligand **L**; (ii) the chosen solvent/reagent alcohol; (iii) the coordination preferences of the metal salt and its counterion. Since the field-induced SIM coordination compounds with  $d^9$  ions are rarely encountered, two structurally similar octahedral Cu(II) compounds were prepared as the case study. The above aspects (i) and (ii) affect modularity most significantly. Both analogues are rare examples of magnetically isolated copper systems that display slow relaxation of magnetisation, with phenomenon being more pronounced for the perchlorate analogue **1** than the triflate **2**.<sup>48</sup>

Experimental findings indicate that this behaviour is predominantly the result of: (i) the octahedral structural distortions exerted by the alkoxy groups appended on the **Lred-1/2** scaffold; (ii) spatial arrangements of the Cu(II)–Cu(II) pairs in the unit cell due to the crystal packing contacts, with anion and  $\pi$ – $\pi$  interactions being the most important. This translates to the character of the hyperfine structure observed in the EPR spectra as a function of temperature and applied frequencies, related to the interactions of  $S = \frac{1}{2}$  electron spin of Cu(II) ion with the nuclear spin  $I = 3/2$ . The relaxation of magnetization proceeds through the combination of Raman, direct and QTM processes.

The extensive *ab initio* ((TD-)DFT, CASSCF, NEVPT2) computations and semiempirical (SPM, MSH) calculations have included the following aspects. Cu(II) electronic states,  $g$ -tensor and  $A$ -tensor components as well as ligand field parameters were calculated and compared with the experimentally determined values. This enables to gain insight on how the changes in CFPs affect the MSH calculated SHPs:  $g_i$  and  $A_i$ . Such thorough and combined strategy allowed us to probe the effect of geometrical and structural changes on copper(II) electronic states. Consequently, our investigations provided better understanding of the observed magnetic behaviour. The theoretical results corroborate experimental findings and are consistent with level schemes for low symmetries reported in literature.

The thorough and combined strategy, utilized for two Cu(II) ion complexes for the first time, has also helped to delineate



advantages and limitations of each of the several experimental techniques and theoretical approaches employed. Hence, this combined strategy may guide development of the design of other potential Cu(II)-based nanomagnets as well. Additional aspects concerning modularity in our study may be invoked, e.g. strongly coordinating counterions. Interestingly, demonstrated modular character of alkoxy groups would allow one to attach perfluorinated arms to evaluate the role of aliphatic CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> vibrations on the relaxation behaviour in the future. These aspects, together with the role of secondary coordination sphere on magnetic relaxation mechanisms are currently of particular interest.<sup>124</sup>

## Author contributions

Dawid Marcinkowski: synthesis of chemical compounds, magneto-structural correlations: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – original draft, writing – review & editing, visualization. Ariel Adamski: synthesis of chemical compounds: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – review & editing, visualization. Maciej Kubicki: crystallographic studies: formal analysis, investigation, data curation, writing – review & editing, visualization. Giuseppe Consiglio: synthesis of chemical compounds: formal analysis, investigation, data curation, writing – review & editing. Violetta Patroniak: methodology, formal analysis, investigation, writing – review & editing, supervision. Tomasz Ślusarski: theoretical studies: DFT/*ab initio* calculations, formal analysis, investigation, data curation, writing – review & editing, visualization. Muhammed Açıkğöz: theoretical studies: SPM and MSH calculations, formal analysis, investigation, data curation, writing – review & editing, visualization. Daria Szeliga: DC/AC magnetism studies: formal analysis, investigation, data curation, writing – review & editing, visualization. Nahir Vadra: magneto-structural correlations: data curation, writing – review & editing, visualization. Mirosław Karbowski: spectroscopic and theoretical studies: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – review & editing, visualization. Ireneusz Stefaniuk: EPR studies: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – review & editing, visualization. Czesław Rudowicz: magneto-structural correlations, analysis of SPM, MSH and DFT/*ab initio* results, conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – review & editing, visualization, supervision, funding acquisition. Adam Gorczyński: SHAPE symmetry studies, magneto-structural analysis and correlations: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – original draft, writing – review & editing, visualization, supervision. Maria Korabik: DC/AC magnetism studies: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, resources, data curation, writing – review & editing, visualization, supervision.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Dedicated to Professor Stefan Lis on the occasion of his 70th birthday. Technical assistance with EPR measurements from MSc B. Cieniek is much appreciated. This work was mainly supported by: (PI: CZR): UMO-2016/21/B/ST4/02064 from the Polish National Science Center and partially from the budget for science in 2018–2020, as a part of the Polish Ministry of Science and Higher Education project; (PI: DM): Grant No. 0088/DIA/2018/47 in the frame of the “Diamond Grant” programme; (PI: AG): SONATA grant UMO-2020/39/D/ST4/01182 from National Science Centre, Poland. A. G. is a scholarship holder of the Polish Ministry of Education and Science for outstanding young scientists. D. M. is a scholarship holder of the Adam Mickiewicz University Foundation for the academic year 2021/2022. The calculations were made at the Poznań Supercomputing and Networking Center.

## References

- 1 E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5**, 87–104.
- 2 C. A. P. Goodwin, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 14320–14337.
- 3 A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco and E. Colacio, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **441**, 213984.
- 4 C. E. Jackson, I. P. Moseley, R. Martinez, S. Sung and J. M. Zadrozny, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 6684–6699.
- 5 R. Mirzoyan, N. P. Kazmierczak and R. G. Hadt, *Chem. – Eur. J.*, 2021, **27**, 9482–9494.
- 6 M. S. Fataftah and D. E. Freedman, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 13773–13781.
- 7 M. Affronte, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 1731–1737.
- 8 E. Moreno-Pineda and W. Wernsdorfer, *Nat. Rev. Phys.*, 2021, **3**, 645–659.
- 9 K. Head-Marsden, J. Flick, C. J. Ciccarino and P. Narang, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 3061–3120.
- 10 K. S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna and S. Piligkos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 5801–5804.
- 11 A. Gaita-Ariño, H. Prima-García, S. Cardona-Serra, L. Escalera-Moreno, L. E. Rosaleny and J. J. Baldoví, *Inorg. Chem. Front.*, 2016, **3**, 568–577.
- 12 M. Atzori and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 11339–11352.
- 13 A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill and E. Coronado, *Nat. Chem.*, 2019, **11**, 301–309.
- 14 C.-J. Yu, S. von Kugelgen, D. W. Laurenza and D. E. Freedman, *ACS Cent. Sci.*, 2021, **7**, 712–723.
- 15 S. E. Crawford, R. A. Shugayev, H. P. Paudel, P. Lu, M. Syamlal, P. R. Ohodnicki, B. Chorpeneing, R. Gentry



- and Y. Duan, *Adv. Quantum Technol.*, 2021, **4**, 2100049–2100082.
- 16 S. Krastanov, M. Heuck, J. H. Shapiro, P. Narang, D. R. Englund and K. Jacobs, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 191.
- 17 R. S. D. Gatteschi and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- 18 F. L. J. Bartolomé and J. F. Fernández, *Molecular Nanomagnets: Physics and Applications*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2014.
- 19 D. G. C. Benelli, *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- 20 R. A. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- 21 P. Z. J. Tang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- 22 E. S. Gao, *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena, Structure and Bonding*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2015.
- 23 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, *Science*, 2018, **362**, 1400.
- 24 C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- 25 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445–11449.
- 26 K. Randall McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long and B. G. Harvey, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8492–8503.
- 27 M. J. Giansiracusa, A. K. Kostopoulos, D. Collison, R. E. P. Winpenny and N. F. Chilton, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 7025–7028.
- 28 S. E. Stavretis, D. H. Moseley, F. Fei, H.-H. Cui, Y. Cheng, A. A. Podlesnyak, X. Wang, L. L. Daemen, C. M. Hoffmann, M. Ozerov, Z. Lu, K. Thirunavukkuarasu, D. Smirnov, T. Chang, Y.-S. Chen, A. J. Ramirez-Cuesta, X.-T. Chen and Z.-L. Xue, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 15846–15857.
- 29 B. Yin and C.-C. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 9923–9933.
- 30 A. Castro-Alvarez, Y. Gil, L. Llanos and D. Aravena, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 2478–2486.
- 31 Y.-Q. Zhai and Y.-Z. Zheng, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 8096–8098.
- 32 L. Escalera-Moreno, J. J. Baldoví, A. Gaita-Ariño and E. Coronado, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 3265–3275.
- 33 E. Bartolomé, A. Arauzo, J. Luzón, J. Bartolomé and F. Bartolomé, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. E. Brück, Elsevier, 2017, vol. 26, pp. 1–289.
- 34 K. S. Pedersen, J. Bendix and R. Clérac, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 4396–4415.
- 35 M. Atzori, S. Benci, E. Morra, L. Tesi, M. Chiesa, R. Torre, L. Sorace and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 731–740.
- 36 E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5**, 87–104.
- 37 L. Tesi, E. Lucaccini, I. Cimatti, M. Perfetti, M. Mannini, M. Atzori, E. Morra, M. Chiesa, A. Caneschi, L. Sorace and R. Sessoli, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2074–2083.
- 38 M. Atzori, E. Morra, L. Tesi, A. Albino, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11234–11244.
- 39 M. Atzori, L. Tesi, S. Benci, A. Lunghi, R. Righini, A. Taschin, R. Torre, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4338–4341.
- 40 A. Albino, S. Benci, L. Tesi, M. Atzori, R. Torre, S. Sanvito, R. Sessoli and A. Lunghi, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 10260–10268.
- 41 M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2154–2157.
- 42 J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer and J. M. Smith, *Science*, 2011, **331**, 1049.
- 43 G. E. Cutsail III, B. W. Stein, D. Subedi, J. M. Smith, M. L. Kirk and B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12323–12336.
- 44 M. Ding, G. E. Cutsail III, D. Aravena, M. Amoza, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac and J. M. Smith, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6132–6140.
- 45 I. Bhowmick, A. J. Roehl, J. R. Neilson, A. K. Rappé and M. P. Shores, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 6564–6571.
- 46 R. C. Poulten, M. J. Page, A. G. Algarra, J. J. Le Roy, I. López, E. Carter, A. Llobet, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, D. M. Murphy, M. Murugesu and M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13640–13643.
- 47 W. Lin, T. Bodenstern, V. Mereacre, K. Fink and A. Eichhöfer, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2091–2100.
- 48 R. Boča and C. Rajnák, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **430**, 213657.
- 49 C. Rajnák and R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **436**, 213808.
- 50 M. Warner, S. Din, I. S. Tupitsyn, G. W. Morley, A. M. Stoneham, J. A. Gardener, Z. Wu, A. J. Fisher, S. Heutz, C. W. M. Kay and G. Aeppli, *Nature*, 2013, **503**, 504–508.
- 51 K. Bader, M. Winkler and J. van Slageren, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3623–3626.
- 52 A. Urtizberea, E. Natividad, P. J. Alonso, M. A. Andrés, I. Gascón, M. Goldmann and O. Roubeau, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1801695.
- 53 C.-J. Yu, M. D. Krzyaniak, M. S. Fataftah, M. R. Wasielewski and D. E. Freedman, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1702–1708.
- 54 C.-J. Yu, S. von Kugelgen, M. D. Krzyaniak, W. Ji, W. R. Dichtel, M. R. Wasielewski and D. E. Freedman, *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 10200–10206.
- 55 S. von Kugelgen, M. D. Krzyaniak, M. Gu, D. Puggioni, J. M. Rondinelli, M. R. Wasielewski and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 8069–8077.



- 56 Y. Dai, Y. Fu, Z. Shi, X. Qin, S. Mu, Y. Wu, J.-H. Su, Y.-F. Deng, L. Qin, Y.-Q. Zhai, Y.-Z. Zheng, X. Rong and J. Du, *Chin. Phys. Lett.*, 2021, **38**, 030303.
- 57 M. S. Fataftah, M. D. Krzyaniak, B. Vlasisavljevich, M. R. Wasielewski, J. M. Zadrozny and D. E. Freedman, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6707–6714.
- 58 S. Lenz, K. Bader, H. Bamberger and J. van Slageren, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 4477–4480.
- 59 D. Valigura, C. Rajnák, J. Titiš, J. Moncol, A. Bieňko and R. Boča, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 5612–5616.
- 60 R. Boča, C. Rajnák, J. Titiš and D. Valigura, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1478–1482.
- 61 H.-H. Cui, W. Lv, W. Tong, X.-T. Chen and Z.-L. Xue, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 4653–4659.
- 62 D. V. Korchagin, E. P. Ivakhnenko, O. P. Demidov, A. V. Akimov, R. B. Morgunov, A. G. Starikov, A. V. Palii, V. I. Minkin and S. M. Aldoshin, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 21912–21918.
- 63 A. Mielcarek, A. Bieňko, P. Saramak, J. Jezierska and A. Dołęga, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 17780–17791.
- 64 M. Dolai, M. Ali, C. Rajnák, J. Titiš and R. Boča, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 12698–12701.
- 65 F. Santanni, A. Albino, M. Atzori, D. Ranieri, E. Salvadori, M. Chiesa, A. Lunghi, A. Bencini, L. Sorace, F. Totti and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 140–151.
- 66 L. Gu and R. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, 2020, **125**, 117203.
- 67 X. Liang, T.-Y. Zhang, X.-Y. Zeng, Y. Zheng, K. Wei and Y.-R. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 3364–3367.
- 68 G. Huang, B. Kling, F. H. Darras, J. Heilmann and M. Decker, *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, **81**, 15–21.
- 69 Y.-Y. Huang, C. Cai, X. Yang, Z.-C. Lv and U. Schneider, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 5747–5763.
- 70 H. Li, K. M. Belyk, J. Yin, Q. Chen, A. Hyde, Y. Ji, S. Oliver, M. T. Tudge, L.-C. Campeau and K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13728–13731.
- 71 G. Li, F. R. Fronczek and J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12216–12217.
- 72 J. Lu, F. Sha and X.-Y. Wu, *Tetrahedron Lett.*, 2019, **60**, 1161–1165.
- 73 T. Arai, K. Tsuchiya and E. Matsumura, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 2416–2419.
- 74 S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1693–1708.
- 75 D. C. M. Llunell, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *Shape v.2.0*, Universitat de Barcelona, 2010.
- 76 M. Pinsky and D. Avnir, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5575–5582.
- 77 S. Khan, S. Herrero, R. González-Prieto, M. G. B. Drew, S. Banerjee and S. Chattopadhyay, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 13512–13519.
- 78 W. Haase, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 1208–1208.
- 79 N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini and K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164–1175.
- 80 D. Aravena and E. Ruiz, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 9916–9928.
- 81 J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 125–138.
- 82 K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341–351.
- 83 Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo and J. Tang, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9953–9963.
- 84 R. Boča, C. Rajnák, J. n. Moncol, J. n. Titiš and D. a. Valigura, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 14314–14321.
- 85 K. Fujisawa, A. Tateda, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, F. Paulat, V. K. K. Praneeth, A. Merkle and N. Lehnert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1205–1213.
- 86 P. Pietrzyk and Z. Sojka, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10571–10581.
- 87 V. Umamaheswari, M. Hartmann and A. Pöpl, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 1537–1546.
- 88 V. Umamaheswari, M. Hartmann and A. Pöpl, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10842–10848.
- 89 F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. F. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 506–541.
- 90 N. M. Atherton, *Principles of electron spin resonance*, Prentice Hall, 1993.
- 91 H. Husein Mor, H. Weihe and J. Bendix, *J. Magn. Reson.*, 2010, **207**, 283–286.
- 92 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 93 S. K. Misra, *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance*, erratum, ed. S. K. Misra and C. Rudowicz, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, <https://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN3-527-40779-0/>.
- 94 P. P. M. Valko, S. Biskupič and M. Mazúr, *Chem. Pap.*, 1990, **44**, 805–813.
- 95 A. Drzewiecki, B. Padlyak, V. Adamiv, Y. Burak and I. Teslyuk, *Nukleonika*, 2013, **58**, 379–385.
- 96 J. L. Rao, G. Sivaramaiah and N. Gopal, *Phys. B*, 2004, **349**, 206–213.
- 97 R. Ravikumar, R. Komatsu, K. Ikeda, A. Chandrasekhar, B. Reddy, Y. Reddy and P. S. Rao, *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**, 261–264.
- 98 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ion*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- 99 E. Garribba and G. Micera, *J. Chem. Educ.*, 2006, **83**, 1229.
- 100 Z. Wen-Chen and W. Shao-Yi, *Z. Naturforsch.*, 2000, **55**, 915–917.
- 101 M.-Q. Kuang, L.-D. Wang and S.-K. Duan, *J. Phys. Chem. Solids*, 2017, **111**, 41–46.



- 102 H.-M. Zhang and X. Wan, *J. Non-Cryst. Solids*, 2013, **361**, 43–46.
- 103 S.-Y. Wu, H.-M. Zhang, P. Xu and S.-X. Zhang, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2010, **75**, 230–234.
- 104 M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu, G.-L. Li and X.-F. Hu, *Mol. Phys.*, 2015, **113**, 698–702.
- 105 S. Y. WU, J. S. YAO, H. M. ZHANG and G. D. LU, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2007, **21**, 3250–3253.
- 106 K. Min-Quan, W. Shao-Yi, H. Xian-Fen and S. Bo-Tao, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 2013, **68**, 442–446.
- 107 L. Chao-Ying, H. Ying and Z. Xue-Mei, *Phys. B*, 2015, **456**, 125–128.
- 108 M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu and H.-M. Zhang, *Optik*, 2012, **123**, 1601–1604.
- 109 M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu, X.-F. Hu and B.-T. Song, *Phys. B*, 2013, **417**, 13–16.
- 110 D. J. Newman and B. Ng, *Rep. Prog. Phys.*, 1989, **52**, 699–762.
- 111 C. A. Morrison, in *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials*, ed. C. A. Morrison, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992, pp. 1–2. DOI: [10.1007/978-3-642-95686-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-95686-7_1).
- 112 B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, 1965.
- 113 C. Rudowicz, in *Computer package CST: conversions, standardization and transformations*, ed. B. Ng and D. J. Newman, Cambridge University Press, Cambridge, 2000, p. 259.
- 114 C. Rudowicz and Q. Jian, *Comput. Chem.*, 2002, **26**, 149–157.
- 115 C. Rudowicz and R. Bramley, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 5192–5197.
- 116 C. Rudowicz and P. Gnutek, *Phys. B*, 2010, **405**, 113–132.
- 117 J. S. Griffith, *The theory of transition-metal ions*, Cambridge University Press, 1964.
- 118 Y. Y. Yeung and C. Rudowicz, *Comput. Chem.*, 1992, **16**, 207–216.
- 119 G. W. Burdick and M. F. Reid, *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 1141–1147.
- 120 M. Karbowiak, C. Rudowicz and P. Gnutek, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 1147–1161.
- 121 M. Karbowiak, P. Gnutek and C. Rudowicz, *Chem. Phys.*, 2012, **400**, 29–38.
- 122 M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1784–1795.
- 123 J. Miklovič, D. Valigura, R. Boča and J. Titiš, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12484–12487.
- 124 M. Briganti, F. Santanni, L. Tesi, F. Totti, R. Sessoli and A. Lunghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 13633–13645.



## Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(II) complexes

Dawid Marcinkowski<sup>a#</sup>, Ariel Adamski<sup>a#</sup>, Maciej Kubicki<sup>a</sup>, Giuseppe Consiglio<sup>b</sup>, Violetta Patroniak<sup>a</sup>, Tomasz Ślusarski<sup>a,c</sup>, Muhammed Açıkgöz<sup>d</sup>, Daria Szeliga<sup>e</sup>, Nahir Vadra<sup>a,f</sup>, Mirosław Karbowski<sup>e</sup>, Ireneusz Stefaniuk<sup>g</sup>, Czesław Rudowicz<sup>a</sup>, Adam Gorczyński<sup>a\*</sup> and Maria Korabik<sup>e\*</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, I-95125 Catania, Italy

<sup>c</sup>Institute of Spintronics and Quantum Information, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Poland

<sup>d</sup>Department of Science, The State University of New York (SUNY) Maritime College, New York 10465, USA.

<sup>e</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

<sup>f</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física and CONICET–Universidad de Buenos Aires, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Buenos Aires C1428EGA, Argentina

<sup>g</sup>College of Natural Sciences, University of Rzeszow, Rejtana 16a, 35-310 Rzeszow, Poland

## Supplementary Information

### Table of contents:

I.	General information	S4
II.	Experimental section – synthesis, X-ray data, magnetic studies	S8
Figure S1	Experimental and simulated PXRD spectra of compounds 1 and 2	S9
Table S1	Crystal data, data collection and structure refinement	S9
Table S2	Relevant geometrical parameters (Å, °) with s.u.'s in parentheses	S10
Table S3	Hydrogen bond data (Å, °)	S10
Table S4	SHAPE analysis for 6-coordinated copper(II) complexes that exhibit slow relaxation of magnetization	S11
Table S5	SHAPE analysis for 1 and 2 assuming coordination number 4 as a function of different square planar planes.	S11
Figure S2	Temperature dependence of magnetic susceptibility and $\chi_m T$ product of 1(left) and 2 (right)	S12
Figure S3	Magnetization versus magnetic field, measured at 2 K of both compounds, 1 (left), 2 (right). Solid red lines show theoretical Brillouin function for $S = \frac{1}{2}$ and $g = 2$	S12
Figure S4	Out of phase susceptibility $\chi''$ versus magnetic field relation for complex 1	S12
Figure S5	Out of phase susceptibility $\chi''$ versus magnetic field frequency relation for complex 1 (left) and 2 (right)	S13
Figure S6	Analysis of the relaxation time of 1.	S13
Table S6	Parameters from Debye model of complex 1	S13
III.	CW-EPR	S14
Figure S7	The temperature dependence of Q-band EPR spectra for complex 1	S14
Figure S8	The temperature dependence of Q-band EPR spectra for complex 2	S15

Figure S9	X-band (300K and 90K) and Q-band (10K) EPR spectra of 1 (a) and 2 (b) at 300K, 90K and 10K temperatures. Solid blue line shows simulated spectrum; for complex 2 simulations were based on the use of one component only.	S16
Figure S10	X-band EPR spectra for the Cu(II) ion in complexes 1 (red) and 2 (blue) at 300 K	S17
Figure S11	The line width $B_{pp}$ the EPR lines for complexes 1 (red) and 2 (blue)	S18
Figure S12	Temperature dependence of the inverse total EPR line intensity on the for complexes 1 and 2	S18
Figure S13	Experimental (exp) and fitted (fit) EPR spectrum using one spectral component only for complex 2 at 300 K	S19
Figure S14	Experimental (exp) and fitted (fit) EPR spectrum using one spectral component only for complex 2 at 91 K	S20
Figure S15	Experimental (exp) EPR spectrum for complex 2 and spectra simulated using: (i) simulations of separate lines (A, B) and (ii) combined simulations of both spectral components (comb) at 300 K	S20
Figure S16	Experimental (exp) EPR spectrum for complex 2 and spectra simulated using: (i) simulations of separate lines (A,B) and (ii) combined simulations of both spectral components (comb) at 91 K	S21
Figure S17	Energy levels for complex 1 at resonance frequency 9.42108 GHz with $B_0  z$ . Red lines show all possible transitions with probability equal 1 generated automatically by EasySpin program	S22
Figure S18	Energy levels for complex 1 at resonance frequency 9.42108 GHz with $B_0$ in the xy-plane. Red lines show all possible transitions with probability from 0.98 to 1.0, blue lines - with probability from 0.0015 to 0.0026 generated automatically by EasySpin program	S22
Table S7	Energy levels (ELs, in GHz) associated with the transitions at the resonance field ( $B_{res}$ ) indicated in Figures S17 and S18 for complexes 1 and 2	S22
Table S8	Energy levels (ELs, in GHz) associated with the transitions at the resonance field ( $B_{res}$ ) indicated in Figures S17 and S18 for complex 2 and two components A and B	S23
Figure S19	Hyperfine energy levels of Cu(II) ions in a coordination compound with allowed transitions indicated	S23
Scheme S1	Graphical representation of the origin of the presumed Cu(I)NO nitrosyl-related radicals. Coordinated solvent molecule and counterions are omitted for clarity.	S24
Figure S20	Temperature dependence of the $g_{eff}$ factor for the complexes 1 and 2	S24
Figure S21	Temperature dependence of the line width $B_{pp}$ for the complexes 1 and 2	S25
Figure S22	X-ray graphical representations of crystallographically equivalent but magnetically inequivalent Cu(II) pairs of 1 and 2	S25
Figure S23	The averaged EPR powder spectrum obtained from PHI simulations using integration over several directions of magnetic field, for linewidth equal to 0.1 GHz, 0.15 GHz, 0.6 GHz along the x-, y-, z-axis, respectively. The indicated transition corresponds to the magnetic field directed along the x direction	S27
Figure S24	EPR spectrum obtained from PHI simulations using integration over three main directions of magnetic field, for linewidth equal to 0.05 GHz, 0.15 GHz, 0.6 GHz along the x-, y-, z-axis, respectively. The indicated transitions correspond from upper to lower to the magnetic field directed along the x-, y-, and z direction, respectively	S28
IV.	Optical spectroscopy	S29
Figure S25	Absorption spectrum for the thin film of 1 measured at RT	S30
Figure S26	Coordination of the nearest ligands around Cu(II) ion in: (a) the complex 1 and (b) 2. The adopted Cartesian molecular axis system (CMAS) (X, Y, Z) reveals the approximate $C_2$ symmetry of Cu(II) center	S30

Figure S27	Deconvolution of the spectrum of 1 into 3 bands	S31
Figure S28	Absorption spectrum for the thin film of 1 and 2 measured at RT	S31
V.	Definitions of the axis systems (ASs) and input sets used for computational modelling of complex 1 and 2	S32
Table S9	The atomic positions ( $\phi$ , $\theta$ , $R$ ) within the $ML_n$ complex expressed in the CMAS (X, Y, Z) defined in Figure S26 for sets $C_1$ and $C_{2v}$	S32
VI.	Computations using ab initio methods	S34
Figure S29	$\chi T$ plots versus temperature calculated with NEVPT2 for both compounds	S35
Table S10	Results of Mulliken populations for selected atoms (denoted by cif symbols) calculated using B3LYP DFT and CASSCF for complexes 1 and 2. Charges are in units of $ e $ and spin in Bohr magnetons.	S35
Table S11	Mulliken populations for selected atoms calculated using B3LYP for complex 1 and basis set ZORA-def2-SVP with exception of (*), where basis is def2-SPV. Charges are in units of $ e $ and spin in Bohr magnetons; notation of atoms (symbol and number) is as in cif file	S36
Table S12	Mulliken populations for selected atoms calculated using CAM-B3LYP for complex 1; charge is in units of $ e $ and spin is in Bohr magnetons	S36
Table S13	Energies of the excited states w.r.t. the ground state (in $cm^{-1}$ ) calculated using CAM-B3LYP for complex 1; results for B3LYP are shown for comparison	S36
Table S14	Mulliken, Loewdin and Mayer populations for selected atoms of complexes 1 and 2 calculated using CASSCF approach. Basis sets is of ZORA-def2-SVP with exception of *where basis is def2-SPV. Charges are in units of $ e $ and spin in Bohr magnetons; notation of atoms (symbol and number) is as in cif file	S36
Table S15	Energies of Kramers doublet (KD) states (in $cm^{-1}$ ) for complexes 1 and 2.	S37
Table S16	Composition of spin-orbit relativistic states being linear combinations of the nonrelativistic NEVPT2 states mixed by SOC, which are denoted as: $ number\ of\ root, S, M_S\rangle$ . Only states with major weights are listed. Number of root means the consecutive number of NEVPT2 state (0 is ground state (GS), 1 is 1 <sup>st</sup> excited state etc.)	S37
Table S17	The A-tensor components (in $10^{-4} cm^{-1}$ ) for complex 1 obtained using ZORA approach and DKH one (including SOC correction of the 0 <sup>th</sup> or 2 <sup>nd</sup> order)	S37
Table S18	Orbital energies (in $cm^{-1}$ ) calculated using ab initio Ligand Field for complexes 1 and 2. Orbitals expressed as the real 3d functions correspond to respective LF states.	S38
VII.	SPM and MSH analysis	S39
Table S19	The conventional CFPs calculated using the CFPs $B_{kq}$ in Table 5 together with energy levels: $E_i$ (all in $cm^{-1}$ ) and SHPs: $g_i$ (dimensionless) and $A_i$ (in $10^{-4} cm^{-1}$ ).	S40
Table S20	The axial $g_i$ (dimensionless) and hyperfine parameters $A_i$ (in $10^{-4} cm^{-1}$ ) reported for Cu(II) ions in various compounds.	S41
VIII.	Literature	S42

## I. General Information

All chemicals (the metal salts, organic compounds, solvents) were purchased from Merck Chemical Company or POCH as analytical grade and used without further purification. Precoated aluminum sheets (Silica gel 60 F254, Merck) were used for thin-layer chromatography (TLC), while the spots were visualized under UV light (BVL-6LC, Vilber) with a wavelength of 254 nm. Column Chromatography (CC) was performed for the purification of the organic products, using 70–230 mesh silica gel particles. Elemental analyses were performed on Elementar Analyser Vario EL III (CHNS) and the results are within  $\pm 0.3\%$  of the theoretical values. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra were performed by means of a FT-IR Bruker IFS 66v/S spectrophotometer, in the range between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . An average of 24 scans has been carried out for each sample. The samples were prepared on a KBr pellet under a pressure of 0.01 torr. Mass spectra (ESI-MS) were determined by a Waters Micromass ZQ spectrometer in acetonitrile or methanolic solutions with concentrations  $\sim 10^{-4}$  M. The samples were run in the positive-ion mode. Sample solutions were introduced into the mass spectrometer source with a syringe pump with a flow rate of 40  $\mu\text{L min}^{-1}$  with a capillary voltage of +3 kV and a desolvation temperature of 300°C. Source temperature was 120°C. Cone voltage ( $V_c$ ) was set to 30 V to allow transmission of ions without fragmentation processes. Scanning was performed from  $m/z = 100$  to 1000 for 6 s, and 10 scans were summed to obtain the final spectrum. The synthesis of 2,6-pyridinedicarboxaldehyde (A) was performed following a previously published procedure.<sup>1</sup>

**X-ray crystallography** Diffraction data were collected by the  $\omega$ -scan technique at room temperature (**1**) or at 100(1) K (**1'**, **2**) on Rigaku XCalibur four-circle diffractometer with Eos CCD detector and graphite-monochromatized  $\text{MoK}_\alpha$  radiation ( $\lambda=0.71073$  Å). The data were corrected for Lorentz-polarization as well as for absorption effects.<sup>2</sup> Precise unit-cell parameters were determined by a least-squares fit of 10512 (**1**), 7586 (**1'**) and 5533 (**2**) reflections of the highest intensity, chosen from the whole experiment. The structures were solved with SHELXT-2013<sup>3</sup> and refined with the full-matrix least-squares procedure on  $F^2$  by SHELXL-2013.<sup>3</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, hydrogen atoms were placed in idealized positions and refined as 'riding model' with isotropic displacement parameters set at 1.2 (1.5 for methyl groups) times  $U_{\text{eq}}$  of appropriate carrier atoms. The crystals of **1** displayed very weak diffraction only (despite the number of tries) and therefore the quality of this structure determination is relatively low, but anyway good enough for determination of general structural features; the low temperature structure of **1'** also confirms reliability of measurement of structure **1**; in the structure of **2** the solvent methanol molecules were found disordered over two positions with site occupation factors of 69.3(7)/30.7(7)%. The shapes of displacement ellipsoids within the disordered fragment were subjected to rigid-bond restraints (RIGU). Relevant experimental data and refinement details are reported in Table S1. Crystallographic data for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, Nos. CCDC-1965451, CCDC-1965452 and CCDC-2150965. Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK. Fax: +44(1223)336-033, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, or [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk).

**Powder X-Ray diffraction (PXRD).** PXRD analyses were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer. A powdered microcrystalline sample was ground in an agate mortar and was deposited in the hollow of a quartz zero-background plate.

**Nuclear Magnetic Resonance.** Nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) were recorded on a Mercury-plus-400 MHz spectrometer and calibrated against the residual protonated solvent signals ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=7.26$  and  $\text{CD}_3\text{CN}$ - $d_3$ :  $\delta=1.94$ ), given in *ppm*.

**Electron Magnetic Resonance.** In order to immobilize our samples microcrystalline powder was placed in a 1mm thin-walled quartz capillary and "pressed / squeezed", then positioned with quartz wool on both sides. This prevents reorientation with respect to the magnetic field due to the "loosening" of powder and thus ensures keeping the sample in the right position. The parameters pertaining to registering of EMR spectra are: X- band (Frequency 9.42 GHz, Power 94.64 mW); Q-band (Frequency 33.92 GHz, Power 12.62 mW). Initial X-band EPR spectra of powdered microcrystalline sample were measured at 295 K and at 77 K using a Bruker Elexys E 500 Spectrometer equipped with an NMR tesla meter and a frequency counter. The experimental spectra were simulated using the computer program DoubletExact ( $S = \frac{1}{2}$ ) (using calculation of resonance fields by diagonalization of the energy matrix) written by Prof. Andrew Ozarowski from National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee, USA. Subsequent X (300 K – 90 K) and Q (300 K – 4 K) band studies were measured using Bruker ELEXSYS E580 equipped with Hall probe for induction control for CW mode and simulated using EasySpin program.<sup>4,5</sup> All fittings were performed several times for each case, starting from different input data, and

as a result, similar final values were obtained with an accuracy of 3%. Hence, the final results were selected taking into account the best fits, i.e. those with the lowest RMSD value.

**SQUID Magnetometry.** Magnetization measurements in the temperature range of 1.8–300 K at the magnetic field of 0.5 T and field dependent magnetization measurements in an applied magnetic field from 0 to 5 T at 2 K were carried out for a sample of powdered crystals of compounds (0.04468 g **1** and 0.0480 g **2**, using a Quantum Design SQUID Magnetometer (type MPMS-3). The AC measurements of **1** and **2** were made under 0.1 T DC field and at  $3 \cdot 10^{-4}$  T oscillating field, in the temperature and frequency range:  $T = 1.8 - 10$  K,  $\nu = 1 - 996$ , Hz respectively. The magnetic data were corrected for the sample holder (Quantum Design Clear Plastic Straws in Paper-AGC2, free of paramagnetic impurities). Corrections for diamagnetism of the constituting atoms were calculated using Pascal's constants<sup>6</sup>, the value of  $60 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> was used as the temperature-independent paramagnetism of Cu(II) coordination polymers.<sup>7</sup>

**Optical Spectroscopy.** The absorption spectra were recorded in the 800 - 200 nm range at 4.2 K on a Cary-5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer, equipped with an Oxford Instrument model CF1204 cryostat. In order to obtain the spectrum a well ground mixture of samples with some silicon grease were placed between two quartz plates, approximately 1 cm in diameter, and pressed to get a transparent layer.

### Computational Studies.

**Ab initio approaches.** We have calculated electronic structure of complexes **1** and **2** using ORCA 4.2.1 code<sup>8,9</sup> for the experimental X-ray structural data. For the sake of comparison to semiempirical results we have rotated and translated coordinates from .cif file to put Cu atom in the center of computational cell and set Cartesian axes almost along the bonds between Cu and its nearest neighbors (see Section 2.8). We have used basis ZORA-def2-SVP, suited to relativistic calculations. Firstly, we have used B3LYP<sup>10</sup> exchange-correlation potential to calculate DFT magnetic ground state. Then the resulting unrestricted orbitals were used as a starting point to CASSCF<sup>11</sup> calculations with allowed 9 electrons to occupy 5 orbitals since we assume the nominal oxidicity of copper atom as 2+. Active space consisting of 5 orbitals was chosen as the set of orbitals with major contribution from 3d orbitals of copper atom. We were considering 5 Kramers doublets in such calculations with no frozen orbitals. Consequently, NEVPT2<sup>12</sup> calculations were done for all states, to account for dynamical correlations. Furthermore we have calculated excited states using time-dependent DFT (TDDFT) methods<sup>13-15</sup>, where we have used long-range potential CAM-B3LYP<sup>16</sup>. We have also accounted for scalar relativistic corrections and included spin-orbit coupling (SOC) operator that mixes states<sup>17</sup>. For that purpose we use two methods: (i) 0th-order regular approximation (ZORA)<sup>18</sup> and (ii) Douglas-Kroll-Hess (DKH)<sup>19</sup>. The SOC could be included within ZORA approach or as 1<sup>st</sup> or 2<sup>nd</sup> order DKH transformation of SOC operator<sup>20,21</sup>.

Within procedures implemented in Orca<sup>9,22</sup> we compute parameters of effective models based on ab initio results for comparison with phenomenological models. Since we model molecule as one-center magnetic  $S = \frac{1}{2}$  system, the only magnetic anisotropic behavior seen in experimental data could be interpreted as the anisotropy of  $g$ -tensor or  $A$ -tensor. The tensors  $g$  and  $A$  are computed using effective models relying on the SOC operators which are computed at default from densities calculated from scalar (quasi)relativistic equations. Effective SOC operators are computed with inclusion of so called picture-change effect, which transforms relativistic operator to be fully consistent with used (quasi)relativistic equations. This has been done with either 0th-order regular approximation (ZORA) or (up to 2<sup>nd</sup> order) DKH Douglas-Kroll-Hess transformation of SOC operator. We have also derived parameters of Ligand Field model to describe optical spectrum<sup>23,24</sup>

**SPM and MSH analysis.** To complement ab initio modelling (see Section 2.9) semiempirical modelling is carried out for Cu(II) centers in **1** and **2** utilizing two approaches: (1) superposition model (SPM)<sup>25,26</sup> analysis of the CFPs (SPM/CFP) in Wybourne notation ( $B_{kq}$ )<sup>25,27,28</sup> and (2) microscopic spin Hamiltonian (MSH) calculations of the SH parameters (SHPs)<sup>29-33</sup>. Notations for the Hamiltonians  $H_{SH}$  and  $H_{CF}$  and the associated parameters were defined below. The SPM/CFP predictions (approach 1) are carried out using the set denoted  $C_{2v}$  in Section III in SI. These results provide input into the relations for the energy differences between the excited states and the ground state expressed in terms of CFPs<sup>34-40</sup>. Subsequently, the MSH formulas (approach 2) for Cu(II;  $3d^9$ ) derived from the higher order perturbation theory<sup>34-40</sup> were utilized to calculate SHPs, i.e. the spectroscopic splitting factors  $g_i$  and the hyperfine splitting parameters  $A_i$ . These MSH utilize knowledge of the energy levels, the spin-orbit coupling constant  $\zeta$ , and other microscopic parameters. To consider the ascent/descent in symmetry method<sup>41-43</sup>, the approximated MSH formulas<sup>34-40</sup> suitable for tetragonal and orthorhombic symmetry are employed. Further computational details and results are provided in the Section 2.10 in manuscript.

**Notations used for spin Hamiltonian (SH) and crystal field (CF) Hamiltonian.** Two major branches of spectroscopy being of interest to this study are optical spectroscopy<sup>44-46</sup>, and electron magnetic resonance (EMR) spectroscopy<sup>29-31</sup>. Hence, two major types of Hamiltonians are considered herein: (i) the crystal field (CF) (or ligand field, LF) Hamiltonians  $H_{CF}$  together with the free-ion Hamiltonians  $H_{FI}$ , which are used to describe optical spectra of transition ions in crystals<sup>44-46</sup>, and (ii) the spin Hamiltonians (SH), which include the Zeeman electronic (Ze) term  $H_{Ze}$ , hyperfine interaction (HFI) between electronic spin  $S$  and nuclear spin  $I$  ( $H_{HFI}$ ), and the zero-field splitting (ZFS) Hamiltonians ( $H_{ZFS}$ ), which are used to describe EMR spectra<sup>29-31</sup>. Note that for Cu(II) ion:  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$ , hence no ZFS terms apply, whereas only one ground multiplet  $^2D$  exists. To describe EMR spectra of ions in crystals and transitions between spin states<sup>29-31</sup> the concept of an effective spin Hamiltonian (SH) has been introduced:<sup>33, 47</sup>

$$H_{SH} = H_{Ze} + H_{HFI} = \mu_B B \cdot g \cdot \tilde{S} + \mu_B I \cdot A \cdot \tilde{S} \quad (1)$$

where  $g$  is the Zeeman factor and  $A$  is the hyperfine tensor. For orthorhombic symmetry as well as in the principal axis system for monoclinic or triclinic symmetry only the components (x, y, z) exist in Eq. (1), whereas for axial symmetry:  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  and  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ . In terms of the Wybourne (Wyb) operators<sup>48, 49</sup>, i.e. the normalized spherical operators  $C_q^{(k)}$  ( $C_{kq}$ ),  $H_{CF}(H_{LF})$  within the whole  $d^N$  or  $f^N$  configuration may be represented in two general forms, i.e. compact and expanded. In the **compact** form<sup>33</sup>, i.e. with  $-k \leq q \leq +k$ , the **triclinic**  $H_{CF}(H_{LF})$  may be given in several equivalent representation, most commonly as:<sup>33, 41, 48, 49</sup>

$$H_{CF}(Wyb) = \sum_{kq} B_{kq} C_q^{(k)} \equiv \sum_{kq} B_{kq} C_{kq} \equiv \sum_{kq} B_q^k C_q^{(k)} \quad (2)$$

where the CF parameters (CFPs)  $B_{kq}$  ( $B_q^k$ ) are in general complex, except for  $q = 0$ , and  $C_q^{(k)}$  ( $C_{kq}$ 's) are to be summed over all unpaired electrons of the unfilled shell of the RE (TM) ion, i.e.:  $C_q^{(k)} = \sum_i C_q^k(\theta_i, \varphi_i)$ . The conversion relations between  $B_k^q(ESO)$  in Eq. (5) and  $B_{kq}(Wyb)$  in Eq. (2) may be found in, e.g.<sup>33, 48, 49</sup>. In the **expanded** form<sup>33, 48, 49</sup>, i.e. with  $0 \leq q \leq +k$ , the **triclinic**  $H_{CF}$  is equivalently given as:

$$H_{CF}(Wyb) = \sum_k \left[ B_{k0} C_0^{(k)} + \sum_{q=1}^k \left( \text{Re } B_{kq} \left( C_{-q}^{(k)} + (-1)^q C_q^{(k)} \right) + i \text{Im } B_{kq} \left( C_{-q}^{(k)} - (-1)^q C_q^{(k)} \right) \right) \right] \quad (3)$$

The real parts  $\text{Re} B_{kq}$  and the imaginary  $\text{Im} B_{kq}$  parts of the complex CFPs  $B_{kq}$  in Eq. (2) are often replaced in Eq. (3) by the symbols  $B_{kq}$  and  $B_{k-q}$ , respectively, yielding a simplified form (with  $0 \leq q \leq +k$ ):

$$H_{CF}(Wyb) = \sum_k \left[ B_{k0} C_0^{(k)} + \sum_{q=1}^k \left( B_{kq} \left( C_{-q}^{(k)} + (-1)^q C_q^{(k)} \right) + i B_{k-q} \left( C_{-q}^{(k)} - (-1)^q C_q^{(k)} \right) \right) \right] \quad (4)$$

The notation in Eq. (4) is adopted in semiempirical modelling in Section 2.10. Caution is needed to avoid unintended ambiguities with the symbols in Eq. (2) when comparing CFP sets reported in literature. The simplified crystal field (CF) Hamiltonian for  $3d^N$  ions, acting only within the ground multiplet  $^{2S+1}L$ , has the form:<sup>33</sup>

$$H_{CF}(ESO) = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q(\mathbf{J} \text{ or } \mathbf{L}) = \sum_{k,q} A_k^q \langle r^k \rangle \theta_k O_k^q = \sum_{k,q} C_k^q \theta_k O_k^q \quad (5)$$

where  $O_k^q$  denote the extended Stevens operators (ESO)<sup>50, 51</sup> and  $B_k^q$  ( $A_k^q$ ,  $C_k^q$ ) - the CF parameters (CFPs), which are all real, whereas the so-called multiplicative Stevens factors  $\theta_k = \alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  for the rank  $k = 2, 4$ , and  $6$ , respectively, are tabulated, see, e.g. (4). The first form in Eq. (5) is utilized in MOLCAS<sup>52</sup> and PHI<sup>53</sup> for  $H_{CF}(H_{LF})$  (and with the spin operator ( $S$ ) for  $H_{ZFS}$ ). Hence the notation in Eq. (5) will be used for presentation of CFPs modelled using ab initio methods. The summation in Eq. (2) and (5) includes all  $q$  components:  $-k \leq q \leq +k$ , whereas specific limits on the non-zero components  $q$  are governed by the local site symmetry and group theory.<sup>33</sup> The limit to the ranks  $k$  ( $k \leq 2l$ ) for the operators acting within

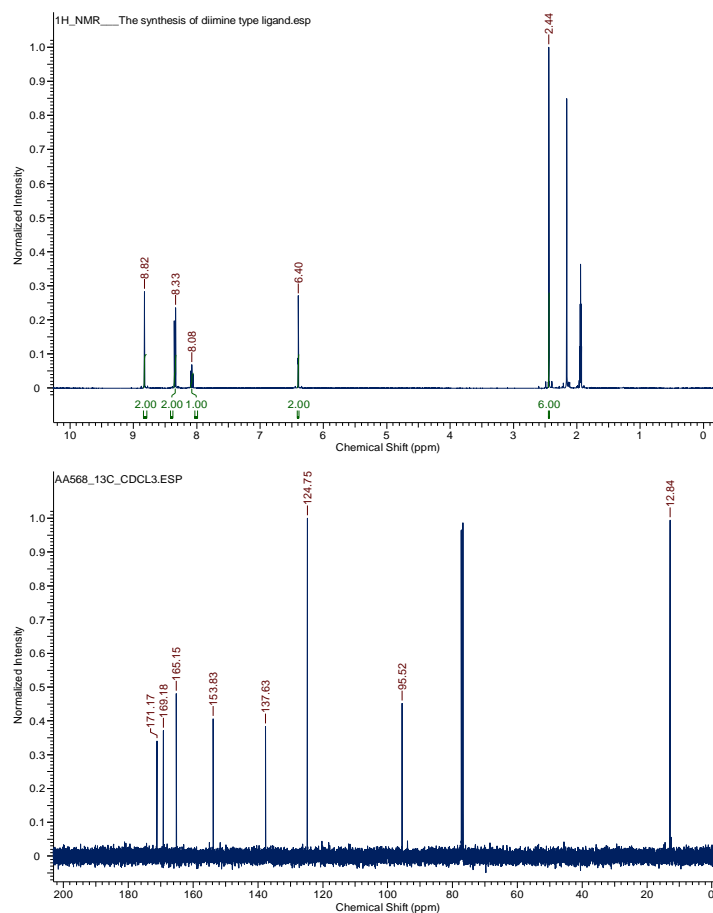
the ground multiplet and the associated CFPs arises from the orbital quantum number ( $l$ ) of a given configuration, namely,  $J(f^N)$ :  $l = 3$  yields  $k = 2, 4,$  and  $6$  or  $L(d^N)$ :  $l = 2$  yields  $k = 2$  and  $4$ .

## II. Experimental section – synthesis, X-ray data, magnetic studies

### The imination of 2,6-pyridinedicarboxaldehyde with 3-amino-5-methylisoxazole (**L**)

2,6-pyridinedicarboxaldehyde (**A**) (1.000 g, 7.4 mM) and 3-amino-5-methylisoxazole (**B**) (1.488 g, 15.2 mM) were weighed into a round-bottomed flask, which was fitted with a Dean-Stark cap. After flushing with argon, the anhydrous toluene (60 mL) was added and the resulting mixture was stirred at 140°C for 6 hours. The solution in the flask was concentrated (by Dean Stark's tap) and allowed to slowly cool to the room temperature for the crystallization of the product. The crystallite was filtered and washed with cold toluene. Drying in the air gave white crystals of the ligand **L** with yield of 44% (0.930g, 3.1mM).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  8.82 (2H, d,  $J = 0.58$ ),  $\delta$  8.35-8.33 (2H, d,  $J = 7.77$ ), 8.08 (1H, tt,  $J = 7.52, 0.66, 0.58$ ); 6.40 (2H, q,  $J = 7.52, 0.83, 0.91$ ); 2.44 (1H, d,  $J = 0.91$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.2, 196.2, 165.2, 153.8, 137.6, 124.8, 95.5, 12.8; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3477;  $\nu(\text{N-H})$  3385, 3195;  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$  3066, 3003;  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$  2927;  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$  2891;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1716, 1629, 1606, 1580, 1566, 1551, 1470;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1450, 1429, 1396;  $\delta(\text{CH}_3)$  1328;  $\nu(\text{C-O})$  1253, 1223;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{arom}}$  1158, 1134, 1077, 1048, 1009, 992, 965, 932, 924, 850, 823, 807, 785, 740, 697, 671, 646, 626, 596. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 296 (100)  $[\text{LH}]^+$ , 382 (12)  $[\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Na}]^+$ ; Anal. calc. for  $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2]$  (295.30); C, 61.01; H, 4.44; N, 23.72; O, 10.84, found: % C, 61.36; H, 4.26; N, 24.21 %.



$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **L**.

### Synthesis of complex 1

The solution of copper(II) perchlorate hexahydrate (0.113 g, 0.30 mM) in THF (2.4 mL) was added to a solution of ligand **L** (0.180 g, 0.61 mM) in THF (3.0 mL), what gave rise to the blue precipitate. The latter was dissolved by the addition of methanol (1.2 mL) and stirred for 24h at room temperature. The resulting complex was isolated by the crystallization using the slow diffusion of diisopropyl ether into THF/MeOH solution of complex. The crystals suitable for the single crystal X-

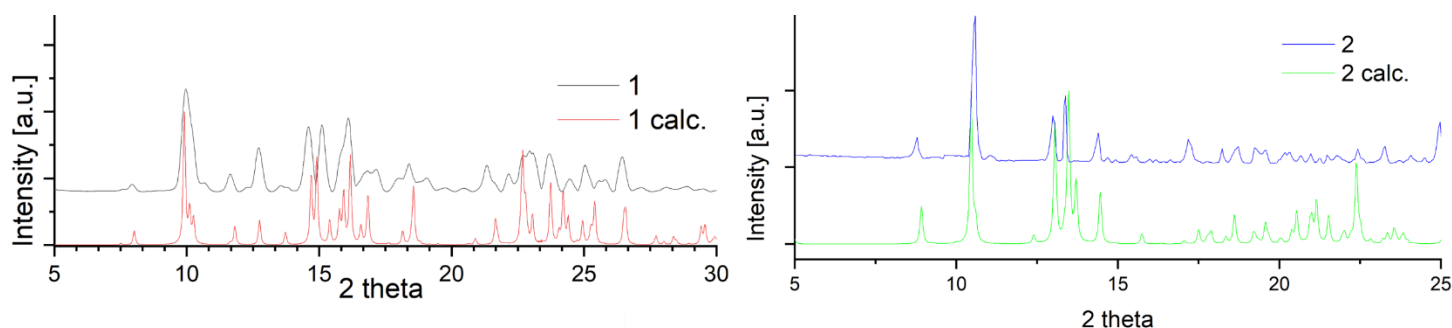
Ray crystallography and further studies were filtrated and washed with THF. Drying in the air gave blue crystals of complex **1** with yield of 52% (0.104 g, 0.16 mM).

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3477;  $\nu(\text{N-H})$  3385, 3195;  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$  3160, 3053, 3032;  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$  2975, 2939;  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$  2898, 2841;  $\nu(\text{C=C})$  1627, 1555, 1521, 1471;  $\nu(\text{C=N})$  1442, 1392;  $\delta(\text{CH}_3)$  1353;  $\nu(\text{C-O})$  1262, 1219;  $\delta(\text{OCIO})$  1146, 1091;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{arom}}$  1118, 1029, 1012, 957, 942, 836, 808, 781, 755, 721, 672, 637;  $\gamma(\text{ClO})$  626. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 188 (100)  $[\text{Cu}(\text{L-H})\text{K}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{3+}$ , 489 (10)  $[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{OH})\text{Cl}]^+$ , 503 (9)  $[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{OH})\text{OH}]^+$ , 521 (22)  $[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Cl}]^+$ , 535 (28)  $[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{OH}]^+$ , 549 (18)  $[\text{CuL}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{MeO})]^+$ . Anal. calc. for  $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{OH})][\text{ClO}_4]_2$  (653.87) *The explosive nature of perchlorates prevents elemental analysis of the complex.*

### Synthesis of complex 2

A solution of copper(II) trifluoromethanesulfonate (0.137 g, 0.74 mM) in the absolute ethanol (1.0 mL) was added to the mixture of **A** (0.050 g, 0.37 mM) and **B** (0.073 g, 0.74 mM) in the absolute ethanol (2.0 mL). The clear blue solution was stirred for 24h at room temperature. The resulting complex was isolated by the crystallization using the diffusion of ethyl acetate into mother solution. The complex crystals suitable for the single crystal X-Ray crystallography and further studies were filtrated and washed with ethyl acetate. Drying in the air gave blue crystals of complex **2** with yield of 49% (0.138 g, 0.18 mM).

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3507;  $\nu(\text{N-H})$  3247, 3198;  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$  3133, 3090, 3065;  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$  2988, 2946;  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$  2907;  $\nu(\text{C=C})$  1630, 1574, 1537, 1476;  $\nu(\text{C=N})$  1448, 1412;  $\delta(\text{CH}_3)$  1360;  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  1340;  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  1281;  $\nu(\text{C-O})$  1258, 1228;  $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  1128;  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$  1032;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{arom}}$  1064, 1013, 969, 950, 905, 889, 840, 812, 786, 762, 728, 713, 639. ESI-MS(+)  $m/z$  (%): 278(100)  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)]^{2+}$ , 599 (89)  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{Cl}]^+$ , 553 (26)  $[\text{CuLCl}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ; Anal. calc. for  $[\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$  (767.13); C, 32.88; H, 3.55; N, 9.13; found: % C, 32.29; H, 3.53; N, 8.98 %.



**Figure S1.** Experimental and simulated PXRD spectra of compounds **1** and **2**.

**Table S1.** Crystal data, data collection and structure refinement.

Compound	<b>1</b>	<b>1a</b>	<b>2</b>
Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CuN}_5\text{O}_5^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CuN}_5\text{O}_5^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^-$	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{CuN}_5\text{O}_5^{2+} \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Formula weight	653.87	653.87	813.20
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a(Å)	9.7716(4)	9.6287(4)	9.5535(7)
b(Å)	11.9652(4)	11.9833(5)	9.9440(6)
c(Å)	12.2930(6)	12.0249(5)	17.7730(11)
$\alpha$ (°)	80.798(3)	79.263(3)	92.720(5)
$\beta$ (°)	68.698(4)	68.067(4)	90.720(5)
$\gamma$ (°)	84.505(3)	83.306(4)	94.166(5)

V(Å <sup>3</sup> )	1320.75(10)	1262.84	1681.86(19)
Z	2	2	2
D <sub>x</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.644	1.720	1.606
F(000)	670	670	834
μ(mm <sup>-1</sup> )	1.102	1.153	0.871
Reflections:			
collected	22490	12243	12543
unique (R <sub>int</sub> )	4658 (0.099)	5461 (0.235)	6737 (0.024)
with I>2σ(I)	4241	4874	6071
R(F) [I>2σ(I)]	0.1325	0.0298	0.0332
wR(F <sup>2</sup> ) [I>2σ(I)]	0.3081	0.0699	0.0797
R(F) [all data]	0.1377	0.0354	0.0379
wR(F <sup>2</sup> ) [all data]	0.3104	0.0731	0.0829
Goodness of fit	1.046	1.049	1.031
max/min Δρ (e·Å <sup>-3</sup> )	2.22/-1.13	0.41/-0.48	0.67/-0.46

**Table S2.** Relevant geometrical parameters (Å, °) with s.u.'s in parentheses. A and C are mean planes of terminal five-membered rings, B – of central pyridine ring.

	<b>1</b>	<b>1a</b>	<b>2</b>
Cu1-N2	1.964(8)	1.962(17)	1.9844(16)
Cu1-O7	2.489(8)	1.9689(16)	2.4475(15)
Cu1-N9	1.996(8)	2.0084(16)	2.0113(17)
Cu1-O14	2.388(7)	2.3452(13)	2.3783(14)
Cu1-N17	1.971(8)	1.9689(16)	1.9917(16)
Cu1-O1A (O1W)	1.955(9)	1.9852(14)	1.9405(14)
N2-Cu1-N17	178.0(4)	175.45(7)	174.86(7)
N9-Cu1-O1A	175.1(4)	172.63(6)	171.94(7)
O7-Cu1-O14	144.2(3)	144.29(5)	145.11(5)
A/B	73.9(4)	73.90(4)	72.82(7)
B/C	77.9(3)	77.91(3)	85.18(6)
A/C	76.11(5)	76.11(5)	74.47(7)

**Table S3.** Hydrogen bond data (Å, °).

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
<b>1</b>						
N6	H6	O4C	0.86	2.19	2.995(16)	156
N15	H15	O3B	0.86	2.21	2.956(16)	145
O1A	H1A	O18	0.93	2.52	3.040(13)	115
O1A	H1A	O2C <sup>i</sup>	0.93	2.44	3.27(3)	149
<b>1a</b>						

N6	H6	O4C	0.83	2.16	2.973(2)	168
N15	H15	O3B	0.88	2.15	2.919(2)	145
<b>2</b>						
N6	H6	O2B	0.88	2.25	3.056(2)	153
N15	H15	O1A	0.88	2.00	2.868(2)	168
O1W	H1W1	O1C	0.84	1.74	2.572(2)	171
O1W	H1W2	O3A <sup>ii</sup>	0.82	1.96	2.772(2)	170
O1C	H1C	O3B	0.84	1.94	2.778(2)	173

Symmetry codes: <sup>i</sup> x,1+y,z; <sup>ii</sup> 1-x,1-y,1-z.

**Table S4.** SHAPE analysis for 6-coordinated copper(II) complexes that exhibit slow relaxation of magnetization.

Shape (CN = 6)	Symmetry	1 (this work)	2 (this work)	Cu1 (2017 Boca et al.)	Cu2 (2017 Boca et al.)
Johnson pentagonal pyramid (J2)	C <sub>5v</sub>	25.757	24.185	24.838	23.257
Pentagonal pyramid	C <sub>5v</sub>	12.602	11.791	9.726	8.317
Octahedron	O <sub>h</sub>	<b><u>3.936</u></b>	<b><u>3.723</u></b>	<b><u>3.854</u></b>	<b><u>4.313</u></b>
Trigonal prism	D <sub>3h</sub>	23.172	21.386	21.168	19.593
Hexagon	D <sub>6h</sub>	31.769	30.212	33.833	32.288

**Table S5.** SHAPE analysis for **1** and **2** assuming coordination number 4 as a function of different square planar planes.

Shape (CN = 4)	Symmetry	1			2		
		N2-N9-N17- MeOH Plane	MeOH-N9-O7- O14 Plane	N2-N17- O7-O14 Plane	N2-N9- N17-H <sub>2</sub> O Plane	H <sub>2</sub> O-N9- O7-O14 Plane	N2-N17- O7-O14 Plane
Vacant trigonal bipyramid	C <sub>3v</sub>	32.758	28.151	22.294	30.056	28.284	22.795
Seesaw	C <sub>2v</sub>	17.949	18.756	11.376	15.472	18.750	11.456
Tetrahedron	T <sub>d</sub>	31.741	33.375	20.136	28.531	33.017	20.851
Square planar	D <sub>4h</sub>	<b><u>0.077</u></b>	<b><u>4.097</u></b>	<b><u>4.669</u></b>	<b><u>0.308</u></b>	<b><u>3.935</u></b>	<b><u>4.172</u></b>

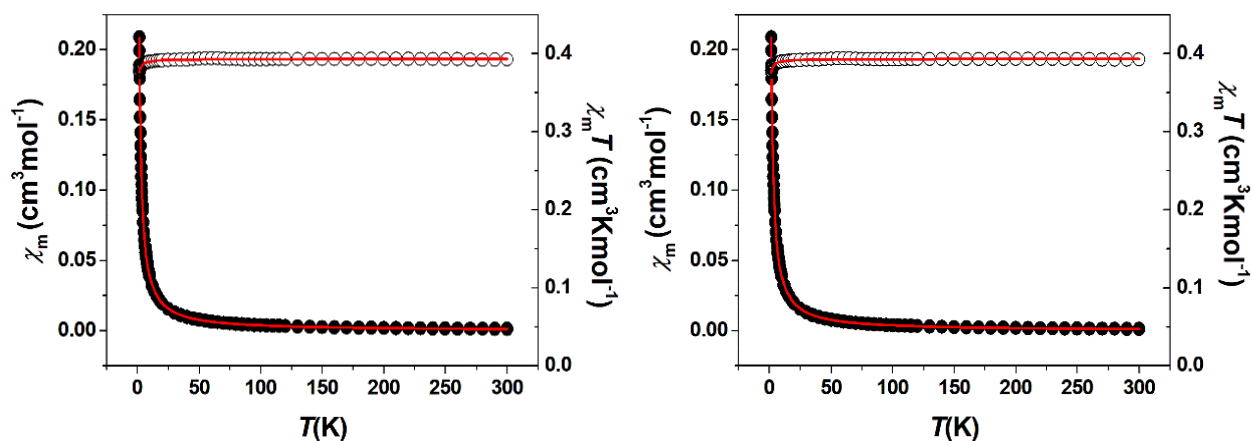


Figure S2. Temperature dependence of magnetic susceptibility and  $\chi_m T$  product of **1**(left) and **2** (right).

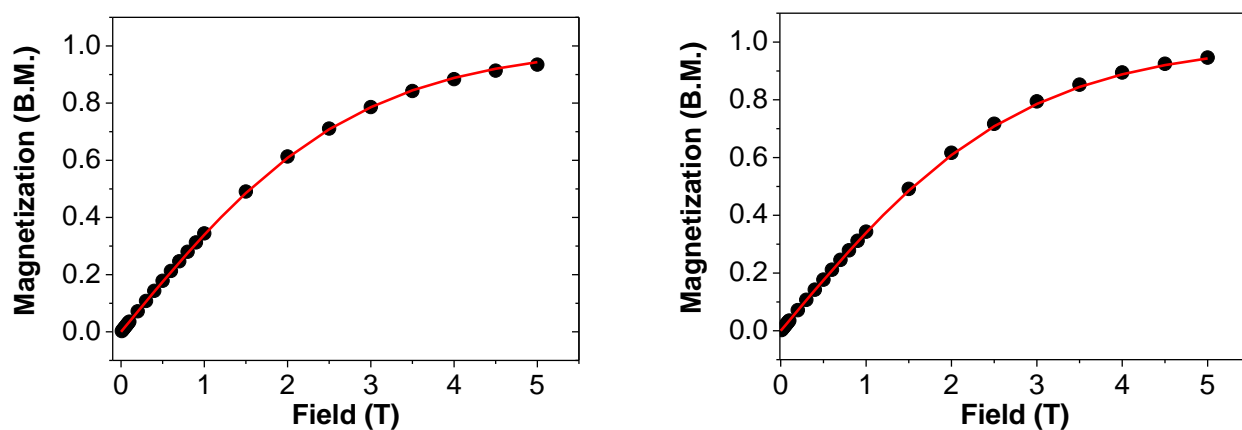


Figure S3. Magnetization versus magnetic field, measured at 2 K of both complexes, **1** (left), **2** (right). Solid red lines show theoretical Brillouin function for  $S = \frac{1}{2}$  and  $g = 2$ .

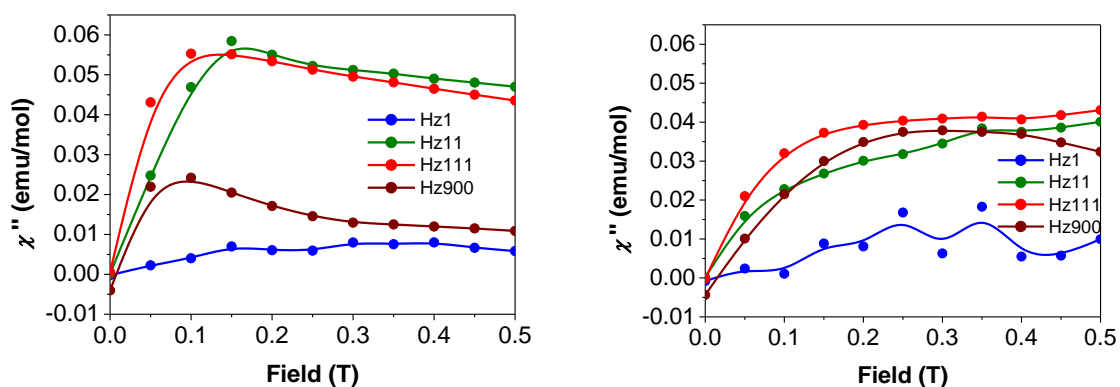
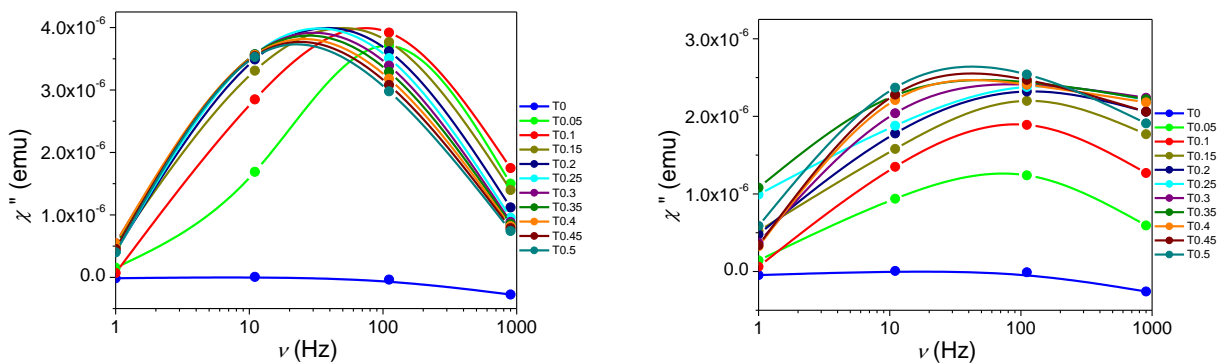
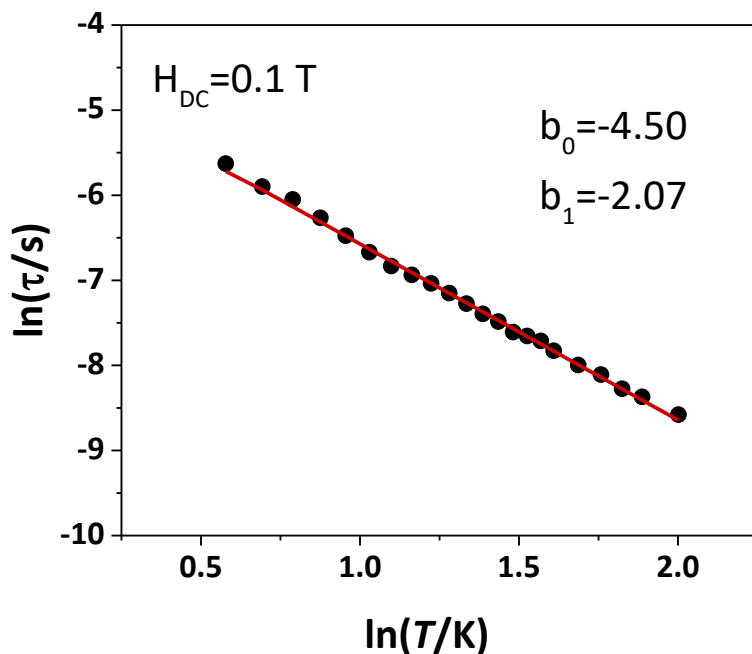


Figure S4. Out of phase susceptibility  $\chi''$  versus magnetic field relation for complexes **1**(left) and **2** (right).



**Figure S5.** Out of phase susceptibility  $\chi''$  versus magnetic field frequency relation for complexes **1** (left) and **2** (right).



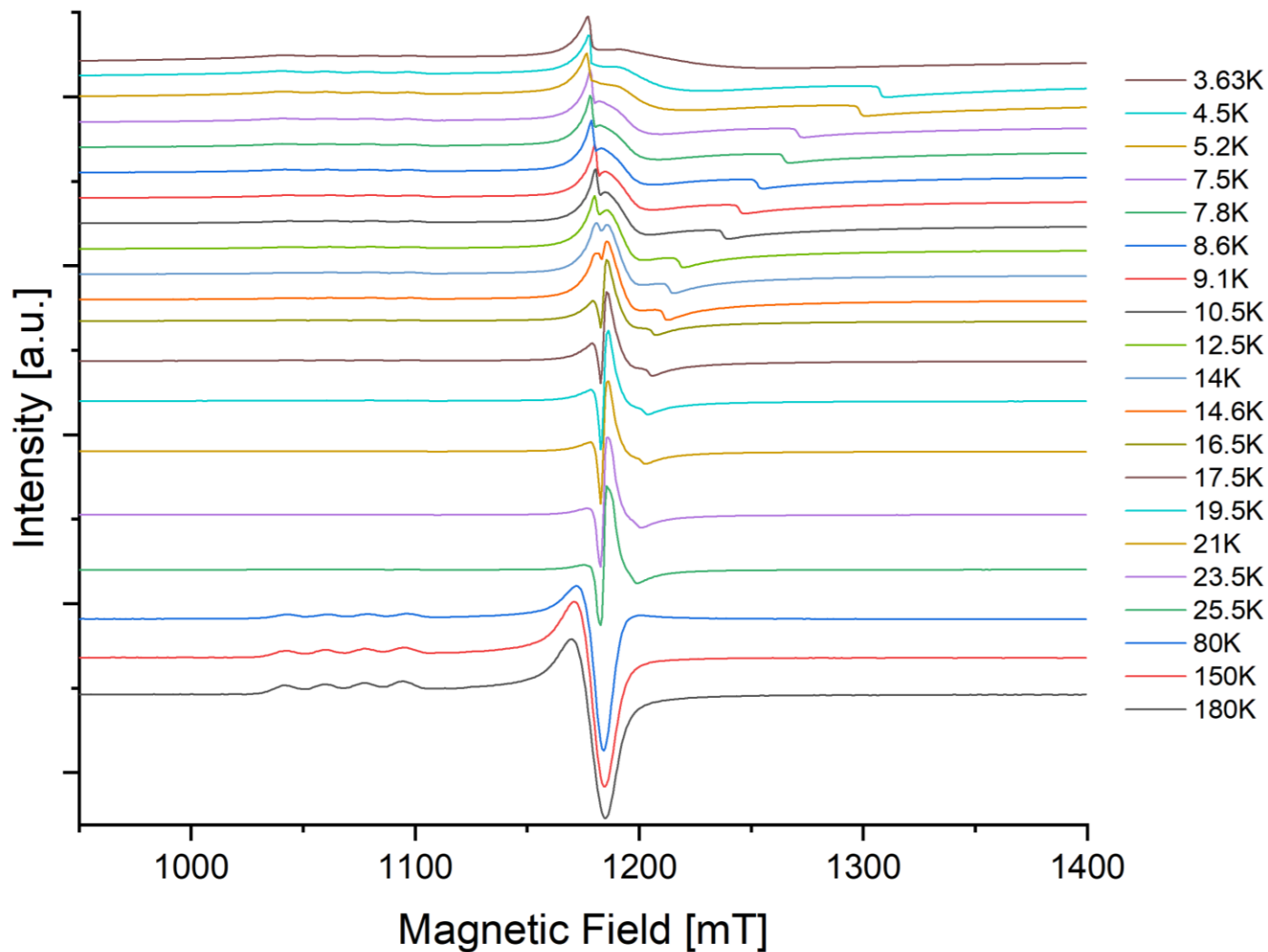
**Figure S6.** Analysis of the relaxation time of **1**.

**Table S6.** Parameters from Debye<sup>54</sup> model of complex **1**.

	$T=1.8$ K	$T=2.4$ K	$T=3$ K	$T=3.6$ K	$T=4$ K	$T=4.6$ K
$\tau$	0.003968	0.001901	0.001079	0.000710	0.000557	0.000427
$\alpha$	<b>0.251853</b>	0.234399	0.213545	0.182279	0.198043	<b>0.160460</b>
$\chi_T$	0.229504	0.169299	0.133896	0.110691	0.099834	0.089990
$\chi_s$	0.015731	0.010726	0.085285	0.008126	0.007598	0.009630
$\mathbf{R}$	1.14E-04	1.56E-04	1.84E-04	2.24E-04	1.08E-04	1.25E-04

### III. CW-EPR

CW-EPR spectra were measured for the complexes **1** and **2** in the X- and Q-bands in the range from room temperature down to liquid nitrogen and helium temperatures, respectively. Changes of EPR spectra for **1** and **2** as a function of temperature are shown in Figure S7 and Figure S8, respectively and combined figure with representative temperatures (room, liquid nitrogen, liquid helium) are in Figure S9.



**Figure S7.** The temperature dependence of Q-band EPR spectra for complex **1**.

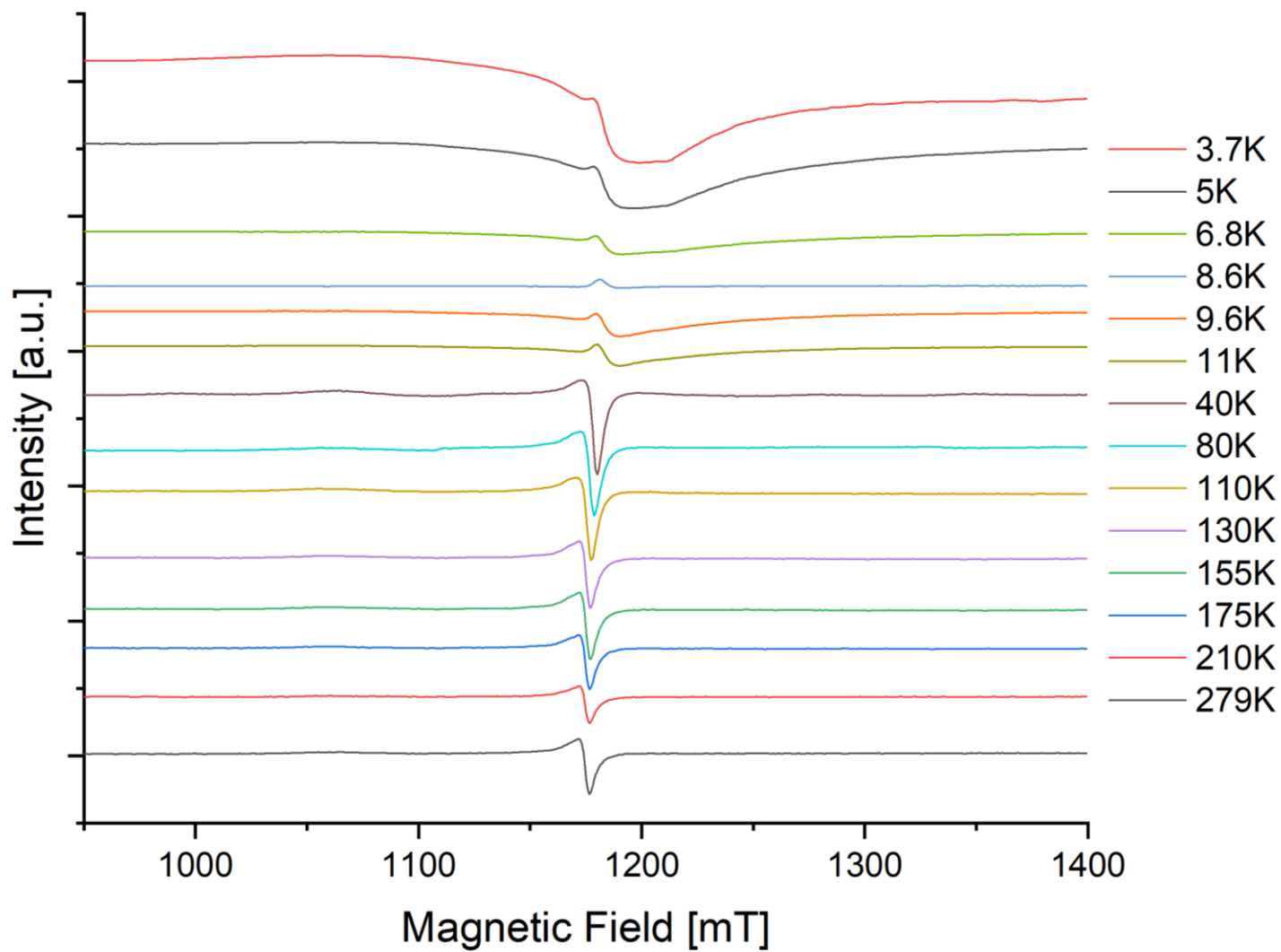
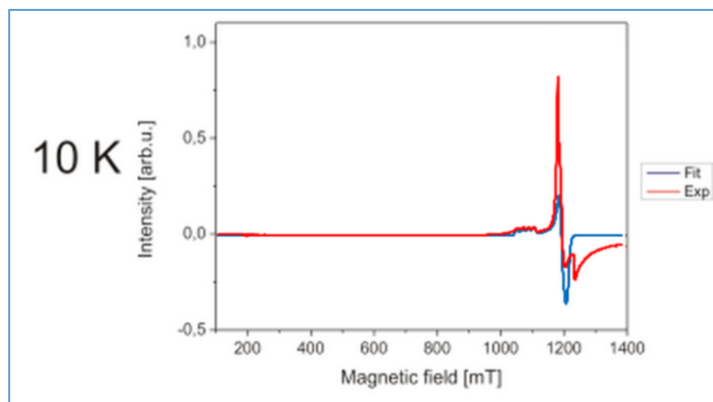
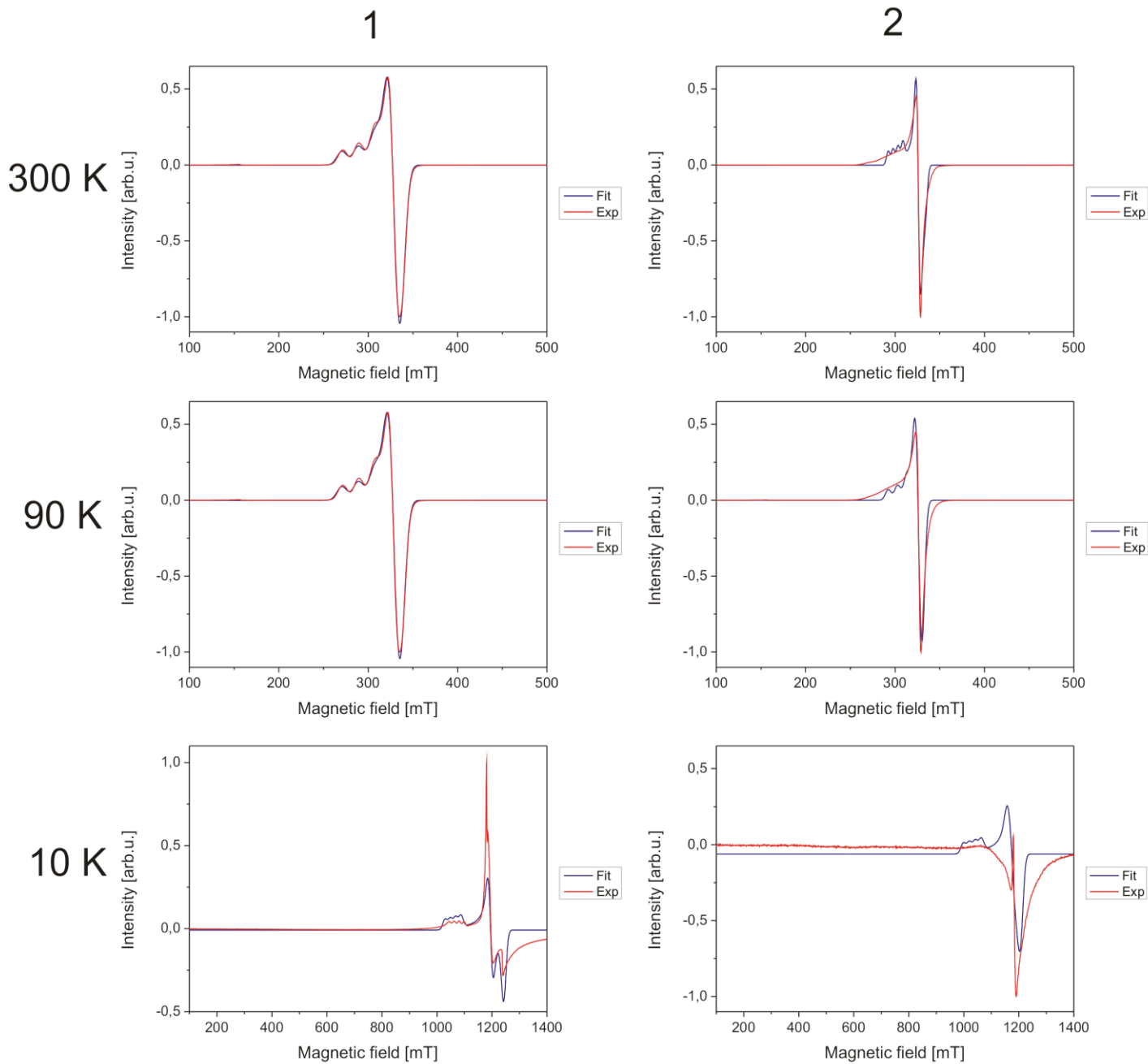
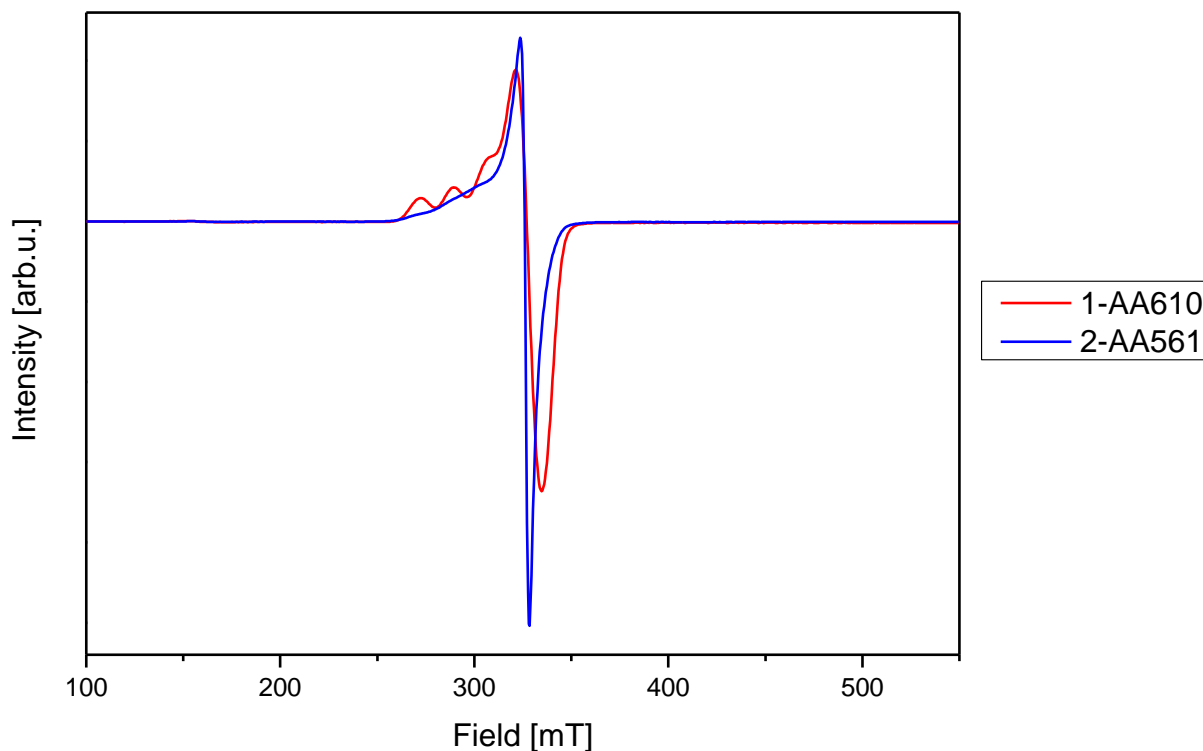


Figure S8. The temperature dependence of Q-band EPR spectra for complex 2.

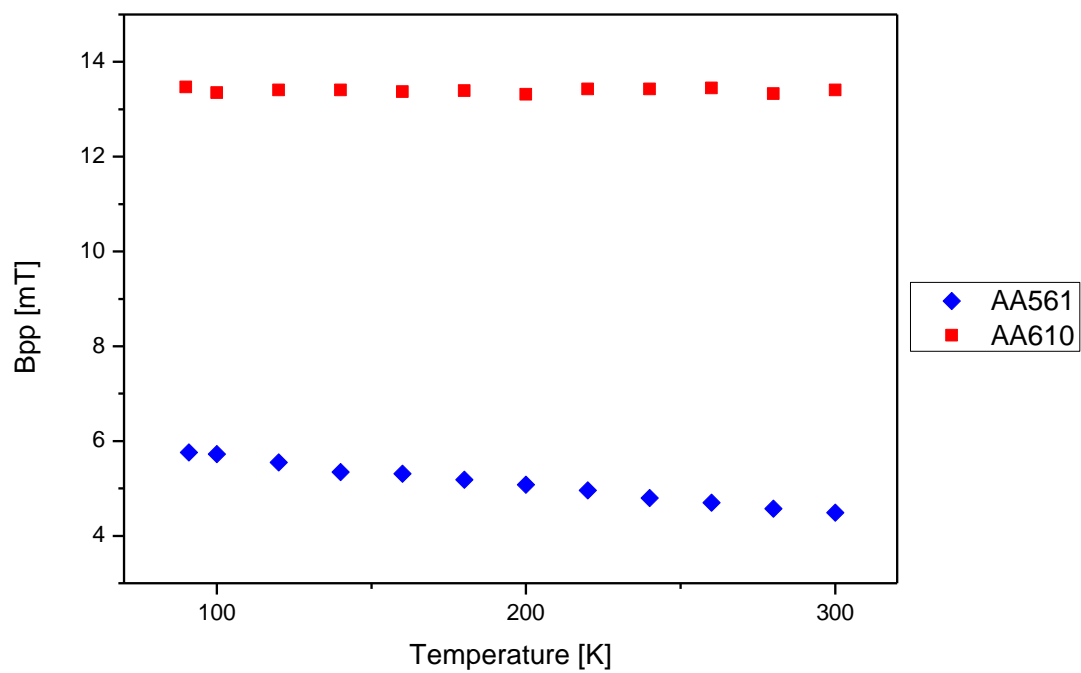


**Figure S9.** X-band (300K and 90K) and Q-band (10K) EPR spectra of **1** (a) and **2** (b) at 300K, 90K and 10K temperatures. Solid blue line shows simulated spectrum; for complex **2** simulations were based on the use of one component only. Simulation for **1** (Q-band, 10K) was also performed with fixed parameter  $g_1 = 2.000$  and monomodal peak distribution (blue frame).

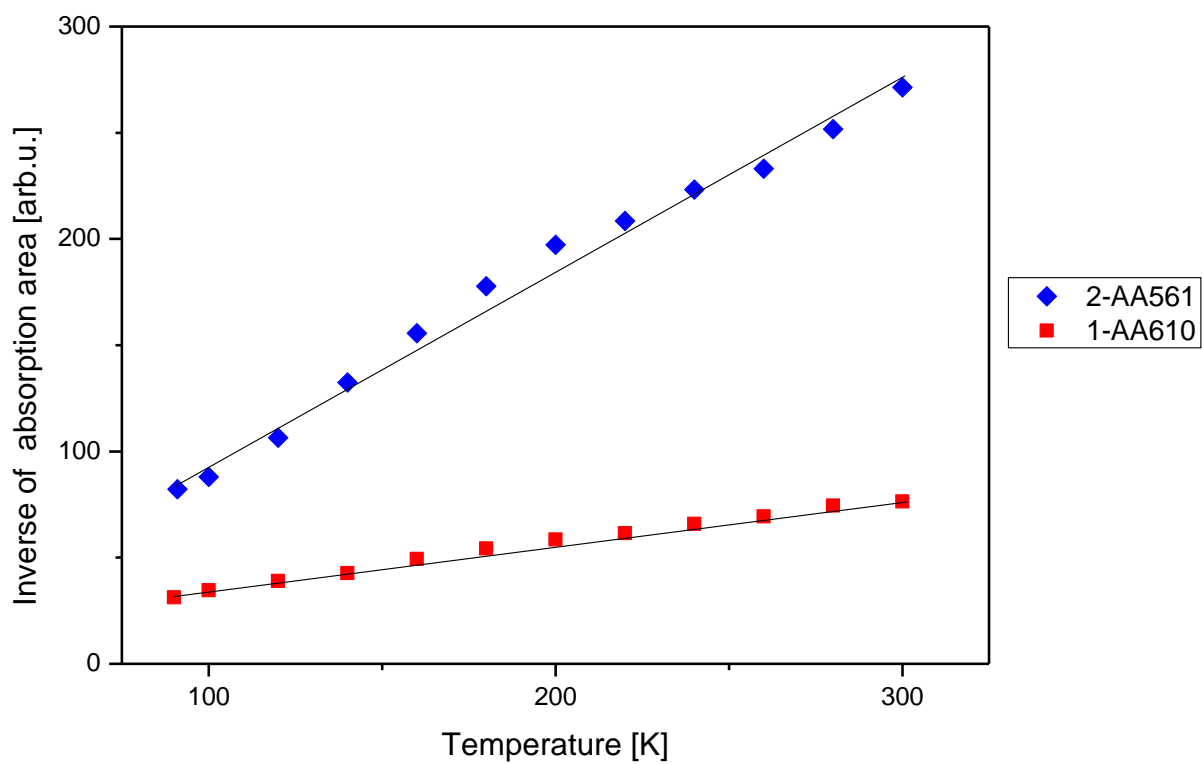
Sample superimposed EPR spectra obtained at 300 K for **1** and **2** are shown in Figure S10. These spectra enabled to determine the EPR line parameters, i.e. the resonance field, line width  $B_{pp}$ , and the EPR line intensity. Figure S11 shows the temperature dependence of EPR line width  $B_{pp}$  for both compounds. Analysis of the temperature dependence of the width and intensity of EPR line (Figures S10 and S11) has enabled to estimate the total intensity of the EPR line ( $I_{EPR}$ ) using the relation:  $\Delta B_{pp}^2 * I_{EPR}$ , since this quantity is proportional to the area under the absorption curve. Figure S12 shows the reciprocal dependence of the total EPR spectral intensity as a function of temperature down to liquid nitrogen regime.



**Figure S10.** X-band EPR spectra for the Cu(II) ion in complexes **1** (red) and **2** (blue) at 300 K.



**Figure S11.** The line width  $B_{pp}$  the EPR lines for complexes **1** (red) and **2** (blue).



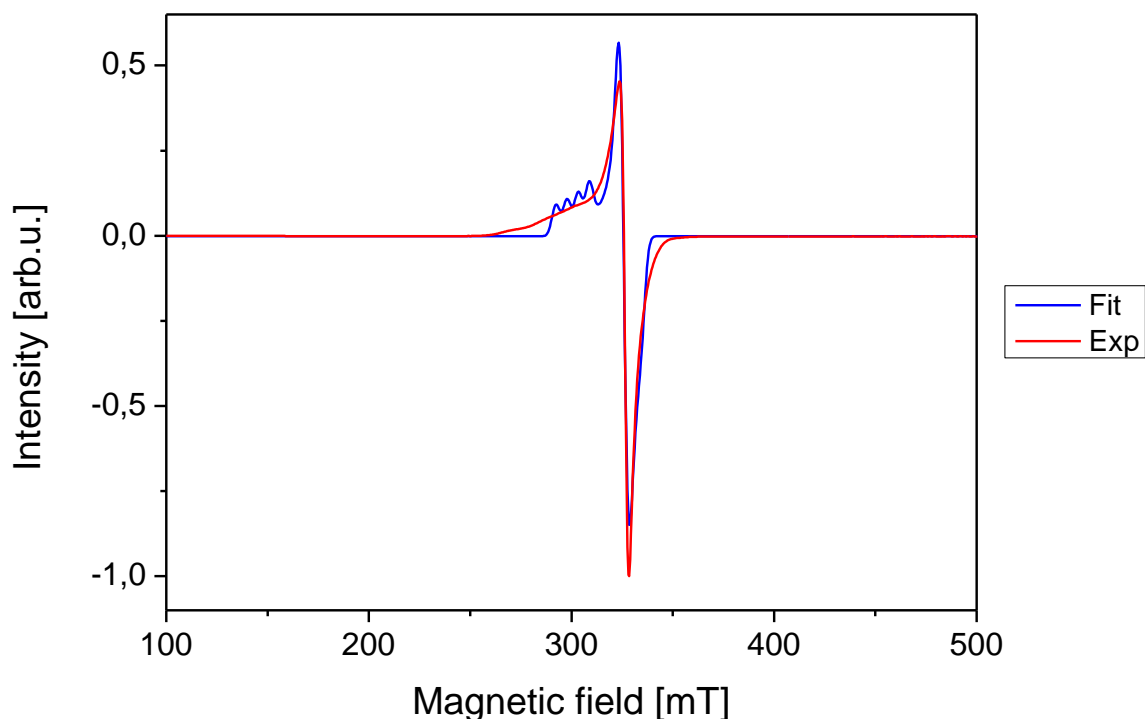
**Figure S12.** Temperature dependence of the inverse total EPR line intensity on the for complexes **1** and **2**.

It appears that the data in Figure S12 are characteristic for the linear behavior predicted by the Curie law for slightly exchange coupled ferromagnetic systems.<sup>55</sup> However, the interpretation invoking exchange interactions between Cu(II) ions may be excluded based on the following arguments.

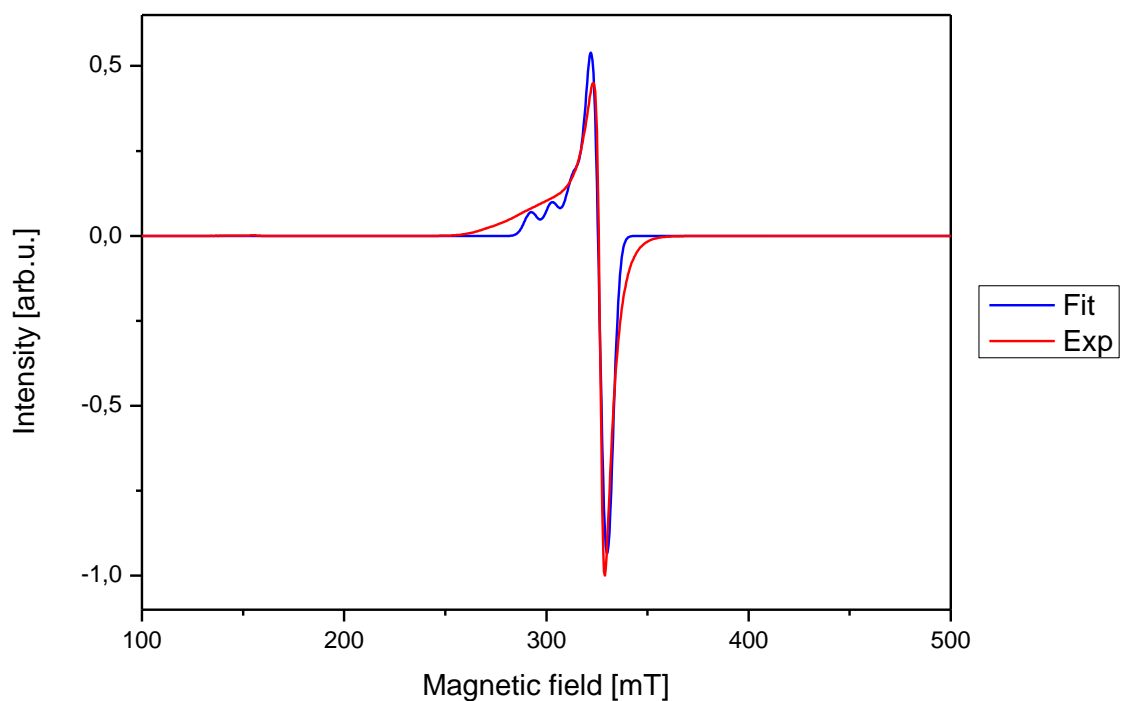
- (1) The interatomic distances between Cu(II) ions in complexes **1** and **2** are quite large, ranging from 0.8 - 0.95 nm, moreover no suitable pathway for exchange interactions between neighboring Cu ions can be identified.
- (2) The magnetic susceptibility studies (see Sections 2.4 and 2.5) indicate absence of exchange interactions.
- (3) The EPR spectra observed by us for complex **1** are identical to the spectra from isolated paramagnetic centers.

For complex **2** a slight broadening of EPR lines at very low temperatures is observed, which may be ascribed either to very weak exchange interactions between Cu(II) ions or other factors. In any case, the above finding indicate that magnetic interactions are negligible in complex **2**, whereas the observed broadening is discernible only due to the high sensitivity of the EPR method.

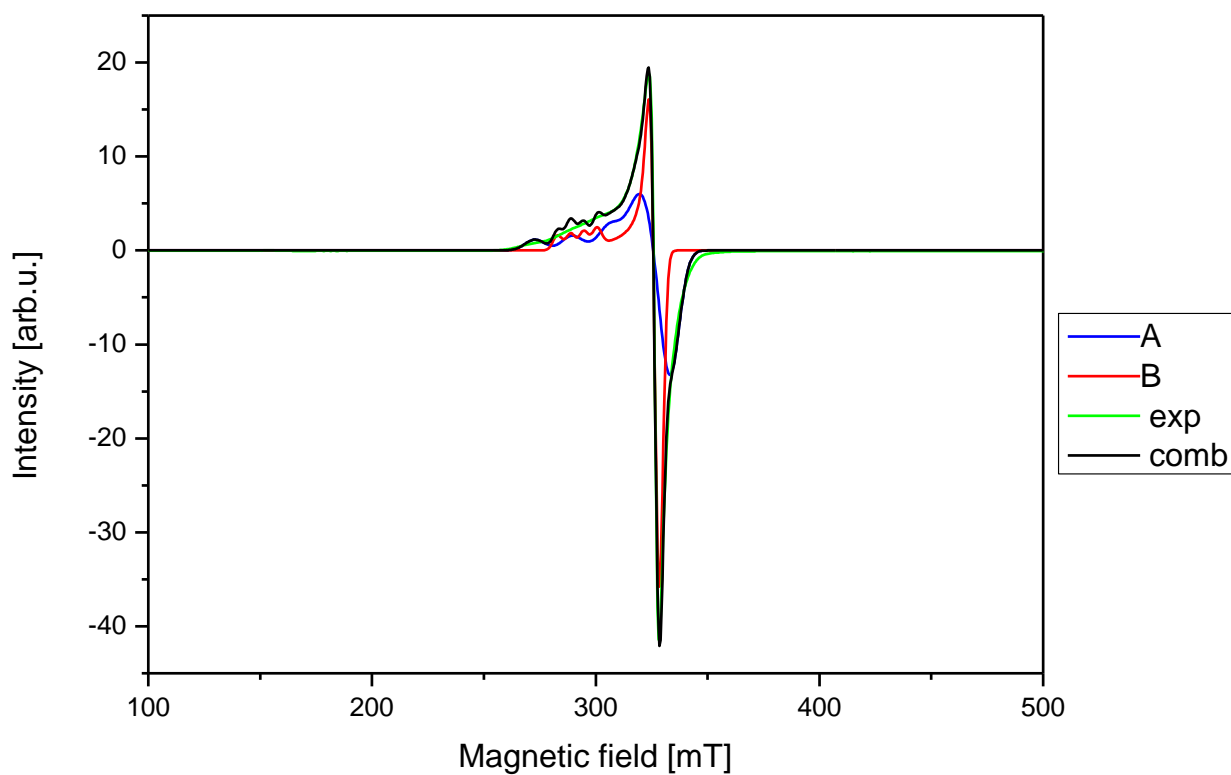
For complex **2** EPR spectra were first fitted using single center approach, i.e. taking into account separately one of the two discernible spectral components: A and B. These results are shown in Figure S13 (300 K) and Figure S14 (91 K). In view of the lack of satisfactory agreement, next we have considered combined simulations of both spectral components. The existence of two centers in complex **2** is plausible based on the crystallographic structure. Figure S1 reveals two Cu(II) complexes in the unit cell, which are crystallographically equivalent but magnetically inequivalent being oriented in an antiparallel way. The composite spectra obtained for complex **2** using two spectral components A and B arising from the two centers are shown in Figure S15 (300 K) and Figure S16 (91 K).



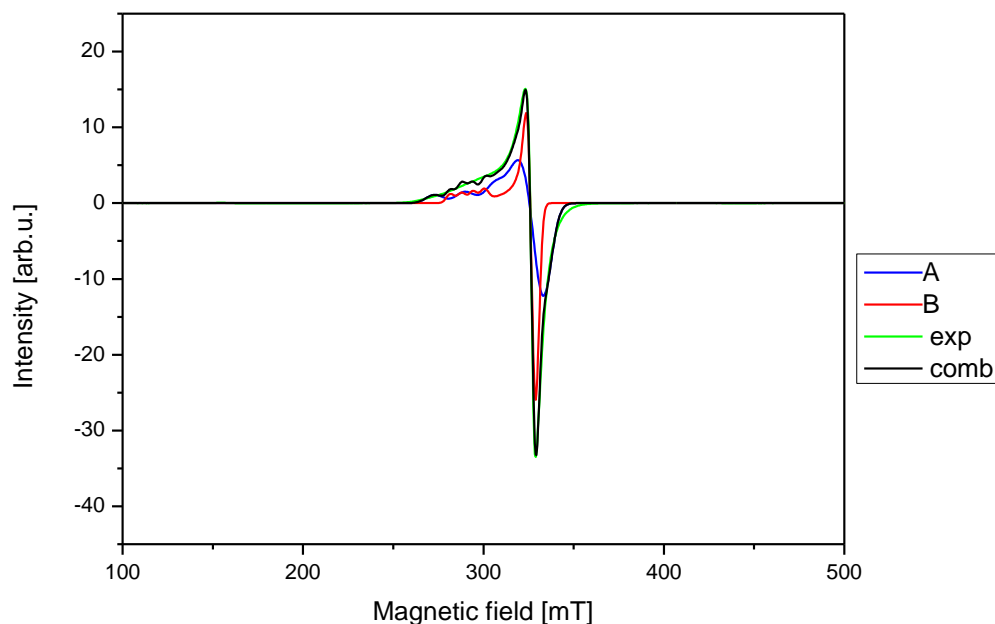
**Figure S13.** Experimental (exp) and fitted (fit) EPR spectrum using one spectral component only for complex **2** at 300 K.



**Figure S14.** Experimental (exp) and fitted (fit) EPR spectrum using one spectral component only for complex **2** at 91 K.



**Figure S15.** Experimental (exp) EPR spectrum for complex **2** and spectra simulated using: (i) simulations of separate lines (A, B) and (ii) combined simulations of both spectral components (comb) at 300 K.

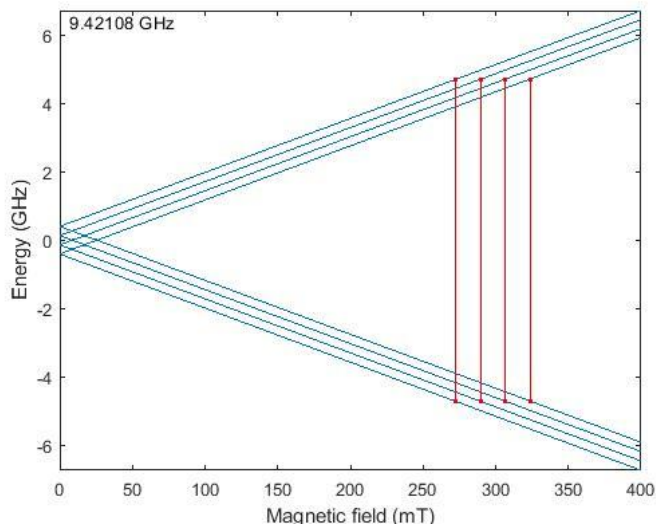


**Figure S16.** Experimental (exp) EPR spectrum for complex **2** and spectra simulated using: (i) simulations of separate lines (A,B) and (ii) combined simulations of both spectral components (comb) at 91 K.

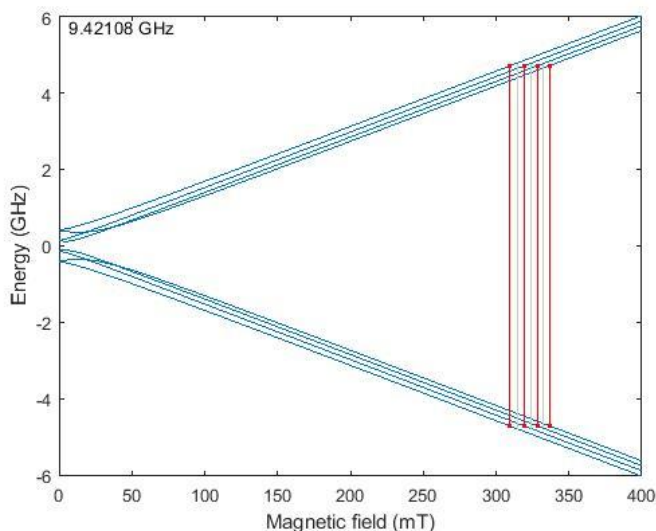
Initially, we have encountered problems with interpretation of the temperature dependence of cw-EPR. Basically, there is almost no change from room temperature to around 30 K for complex **2** (Figure S8). Then, below 30 K we observe changes in the shape of the spectra, which can be due to the appearance of two slightly distinct components. Interestingly, one component is almost unchanged below 30 K, while the other component undergoes significant changes. Below 10 K the changes of EPR spectra (see, Figure S7 - complex **1** and Figure S8 - for complex **2**) are so large that their meaningful interpretation pose problems. For complex **2** these problems may be solved by using two components, which results in a much better matching of the simulated spectra and the experimental EPR spectrum (Figures S15 and S16). A more meaningful interpretation of these changes would require other complementary measurements, which are beyond the scope of this study. Note that also for complex **1** the spectra may be considered as due to two components, but both components would appear the same above 30 K, whereas below 30 K one component undergoes some changes.

From the EPR data down to liquid nitrogen temperatures, it can be concluded that the perceived magnetization associated to the paramagnetic centers in both compounds is negligible and thus follows a Curie-like behavior (compare with magnetic studies Sections 2.4 and 2.5). This indicates that EPR spectra can be ascribed to isolated paramagnetic centers in complexes **1** and **2**. This finding means that exchange interactions, which could be acting in complexes **1** and **2**, are indeed very weak and incapable to produce long-range magnetization effects. Nevertheless, such negligible exchange interactions may be strong enough to induce coalescence of lines and thus broadening of the spectra due to the hyperfine interactions.

For both complexes **1** and **2**, calculations of energy levels were performed using EasySpin program<sup>4,5</sup> for the parallel (z) and perpendicular (xy) directions of the static magnetic field  $B_0$ . Figures S17 and S18 show the energy levels as well as microwave-induced transitions and their probabilities calculated using the fitted SH parameters in Table 1 for 300 K. The figures illustrate the possible transitions between the states of the electronic spin ( $S = 1/2$ ) and nuclear spin ( $I = 3/2$ ) observable in our EPR studies and confirm the compliance with the observed spectra.  $\perp$ ). Transition energy levels at the resonance field  $B_{res}$  are presented in Tables S7 and S8.



**Figure S17.** Energy levels for complex **1** at resonance frequency 9.42108 GHz with  $B_0 \parallel z$ . Red lines show all possible transitions with probability equal 1 generated automatically by EasySpin program.



**Figure S18.** Energy levels for complex **1** at resonance frequency 9.42108 GHz with  $B_0$  in the  $xy$ -plane. Red lines show all possible transitions with probability from 0.98 to 1.0, blue lines - with probability from 0.0015 to 0.0026 generated automatically by EasySpin program.

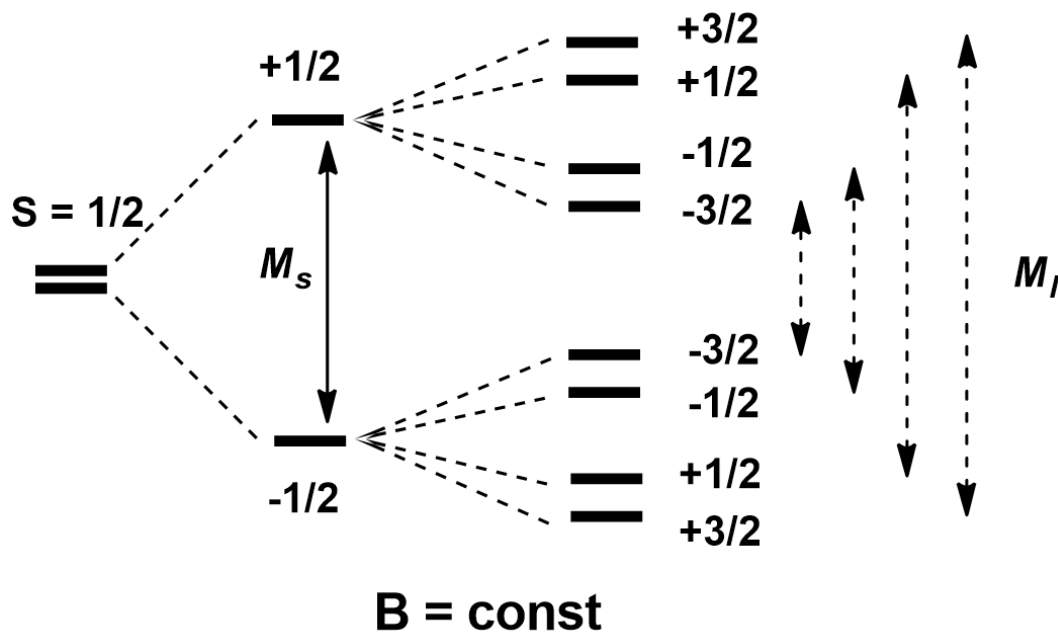
**Table S7.** Energy levels (ELs, in GHz) associated with the transitions at the resonance field ( $B_{res}$ ) indicated in Figures S17 and S18 for complexes **1** and **2**.

	complex 1			complex 1			complex 2			complex 2		
Temp [K]	300			180			300			300		
Band	X			Q			X			Q		
Orientation	$B_{res}$	Lower ELs	Upper ELs	$B_{res}$	Lower ELs	Upper ELs	$B_{res}$	Lower ELs	Upper ELs	$B_{res}$	Lower ELs	Upper ELs
	[mT]	GHz	GHz	[mT]	GHz	GHz	[mT]	GHz	GHz	[mT]	GHz	GHz
$B_0 \parallel z$	272.4	-4.715	4.706	1042.9	-16.913	16.878	272.3	-4.715	4.705	1026.8	-16.914	16.879
	289.4	-4.712	4.709	1060.5	-16.901	16.889	284.2	-4.712	4.708	1040	-16.903	16.891
	306.5	-4.709	4.712	1077.9	-16.889	16.902	296.0	-4.708	4.712	1053.2	-16.891	16.903
	323.5	-4.705	4.716	1095.5	-16.877	16.914	307.9	-4.705	4.715	1066.3	-16.879	16.915

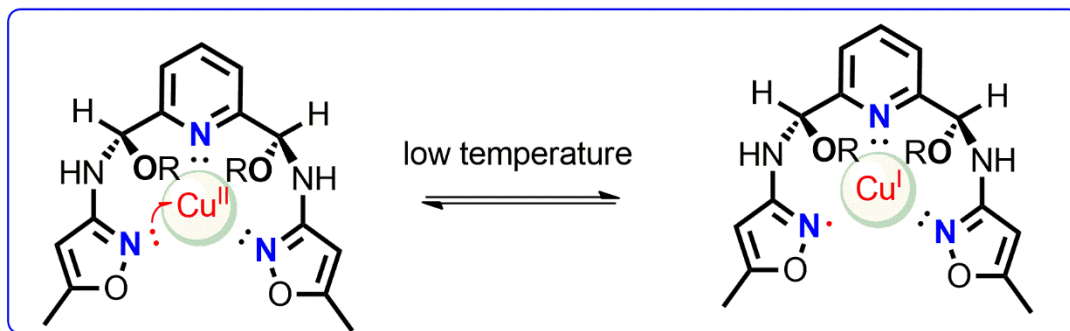
$B_{0  }(x,y)$	309.6	-4.713	4.708	1140.1	-16.905	16.886	308.3	-4.712	4.708	1135.4	-16.905	16.888
	319.4	-4.711	4.71	1149.5	-16.899	16.892	315.1	-4.711	4.709	1142.6	-16.900	16.894
	328.5	-4.71	4.711	1158.7	-16.892	16.899	321.5	-4.709	4.711	1149.8	-16.894	16.900
	336.7	-4.708	4.713	1167.6	-16.886	16.905	327.5	-4.708	4.712	1156.7	-16.888	16.905

**Table S8.** Energy levels (ELs, in GHz) associated with the transitions at the resonance field ( $B_{res}$ ) indicated in Figures S17 and S18 for complex **2** and two components A and B.

Component A				Component B			
$B_{res}$	Orientation	Lower ELs	Upper ELs	$B_{res}$	Orientation	Lower ELs	Upper ELs
[mT]		GHz	GHz	[mT]		GHz	GHz
273.6	$B_{0  z}$	-4.715	4.705	284	$B_{0  z}$	-4.715	4.705
289.8		-4.712	4.708	289.7		-4.712	4.708
306.0		-4.708	4.712	295.5		-4.708	4.712
322.3		-4.704	4.716	301.3		-4.705	4.715
307.4	$B_{0  }(x,y)$	-4.713	4.707	317.7	$B_{0  }(x,y)$	-4.711	4.709
316.6		-4.711	4.709	320.8		-4.709	4.711
325.1		-4.709	4.711	323.8		-4.708	4.713
332.9		-4.707	4.713	324.6		-4.712	4.708

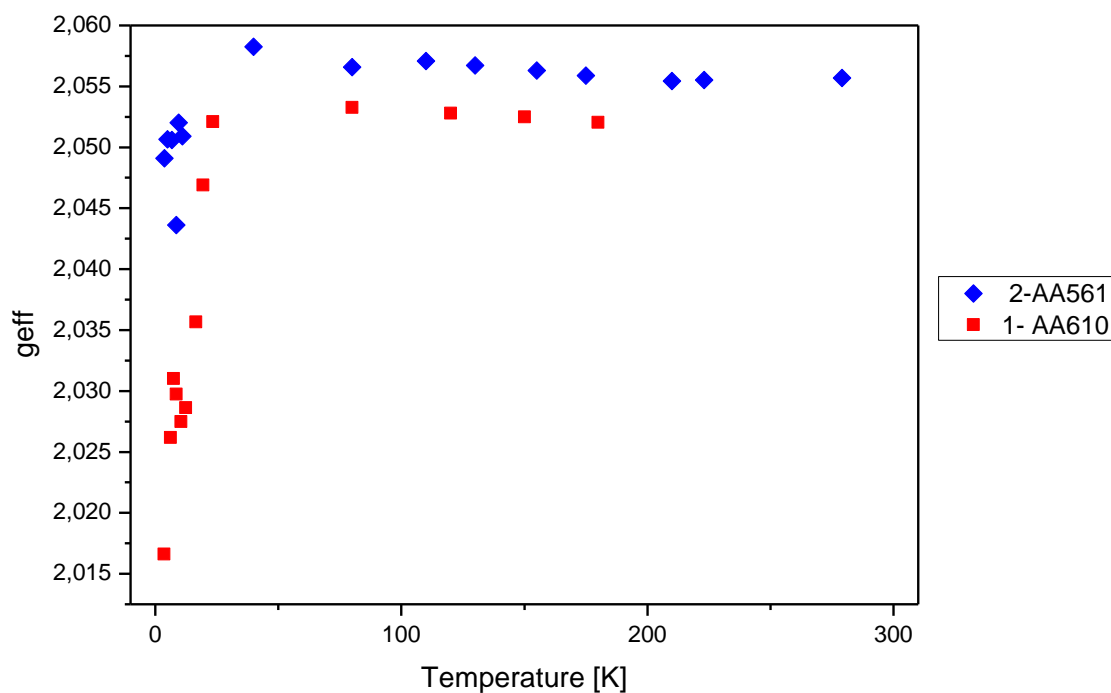


**Figure S19.** Hyperfine energy levels of Cu(II) ions in a coordination compound with allowed transitions indicated.

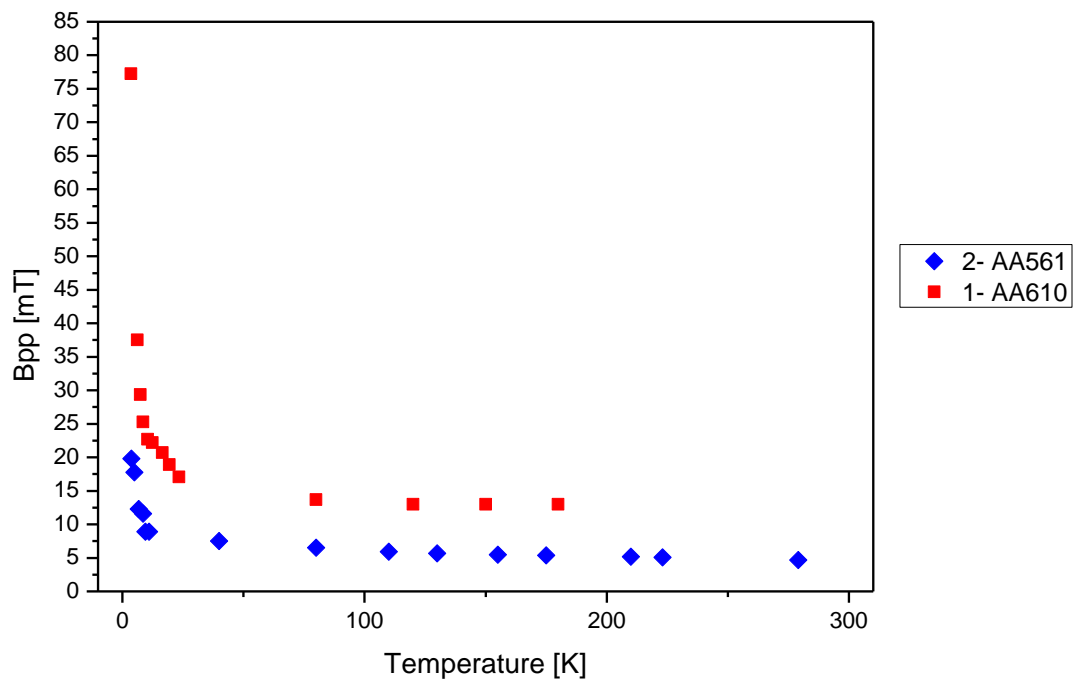


**Scheme S1.** Graphical representation of the origin of the presumed Cu(I)NO nitrosyl-related radicals. Coordinated solvent molecule and counterions are omitted for clarity.

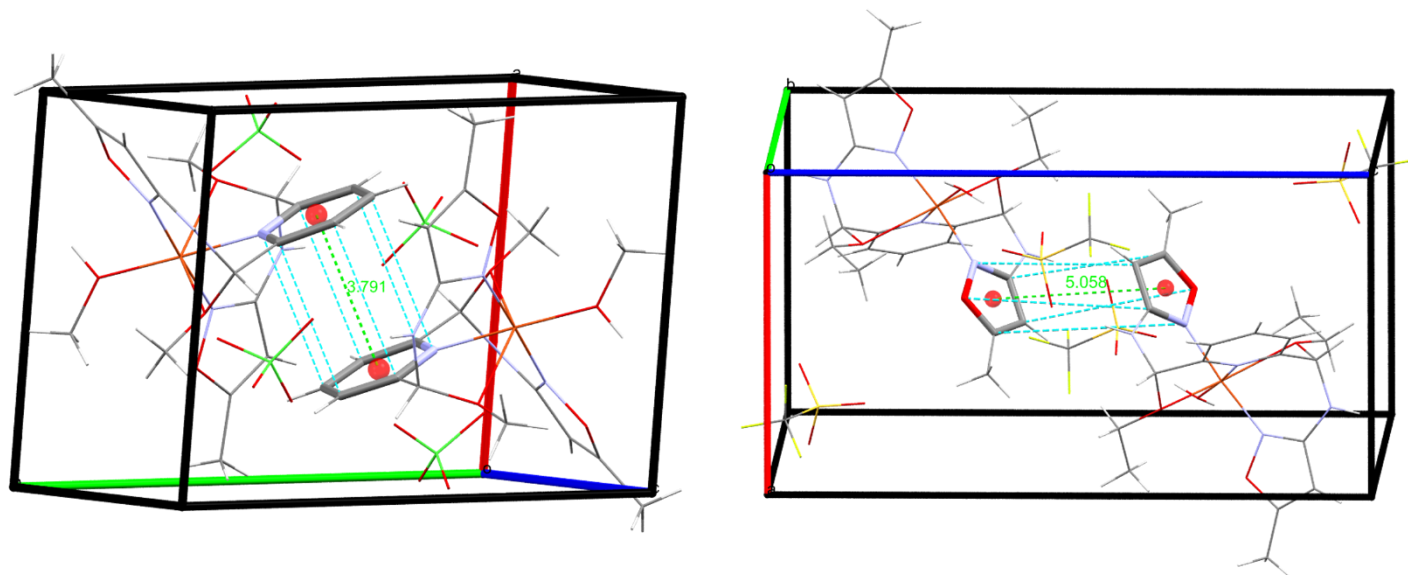
CW EPR measurements enabled to determine the temperature dependence of the  $g_{eff}$  factor (Figure S21) and the EPR line width  $B_{pp}$  (Figure S22) for both compounds down to liquid helium temperature.



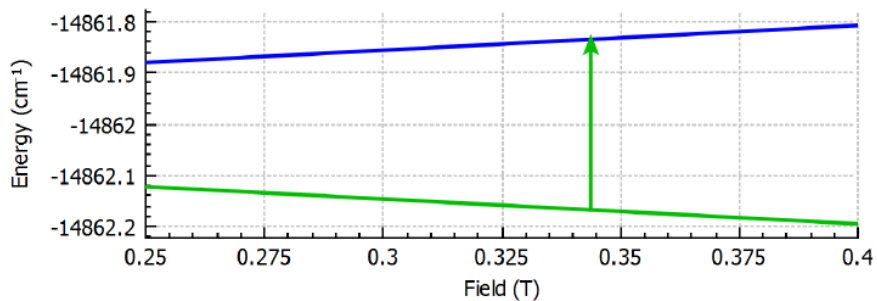
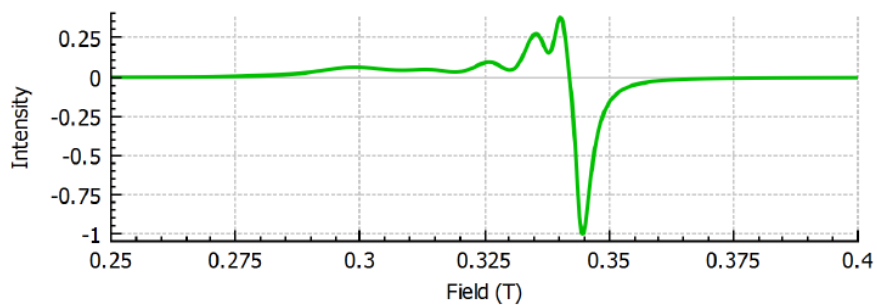
**Figure S20.** Temperature dependence of the  $g_{eff}$  factor for complexes **1** and **2**.



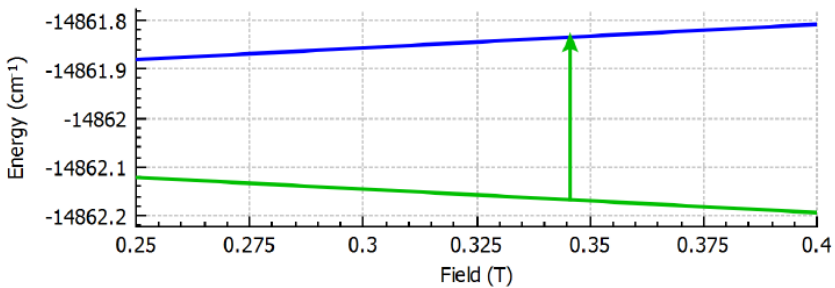
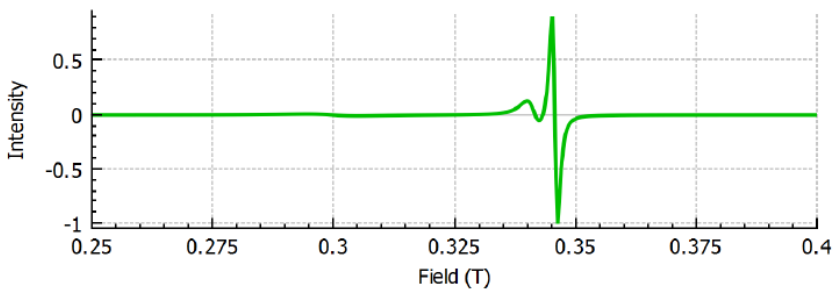
**Figure S21.** Temperature dependence of the line width  $B_{pp}$  for the complexes **1** and **2**.

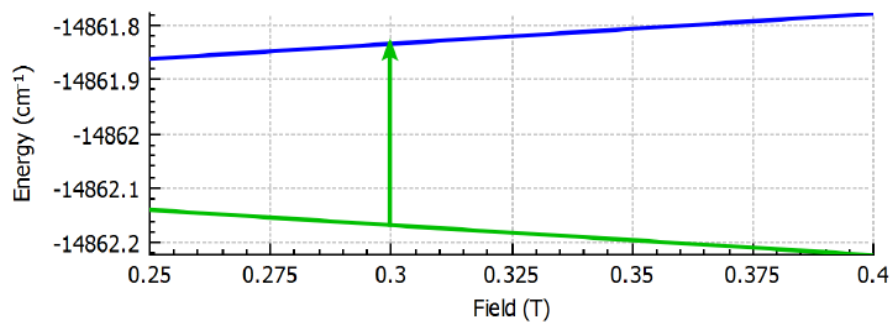
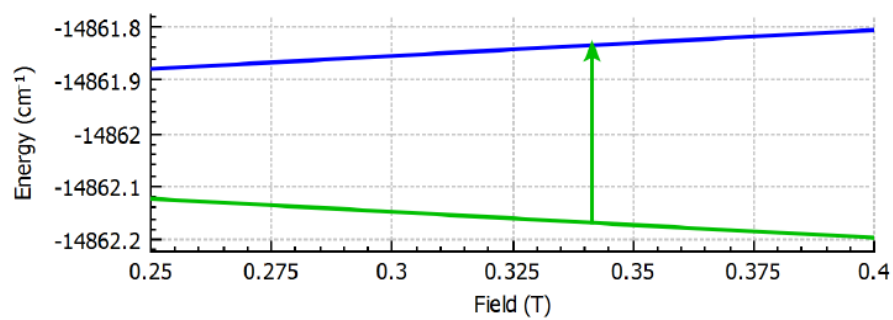


**Figure S22.** X-ray graphical representations of crystallographically equivalent but magnetically inequivalent Cu(II) pairs of **1** and **2**.



**Figure S23.** The averaged EPR powder spectrum obtained from PHI simulations using integration over several directions of magnetic field, for linewidth equal to 0.1 GHz, 0.15 GHz, 0.6 GHz along the x-, y-, z-axis, respectively. The indicated transition corresponds to the magnetic field directed along the x direction.



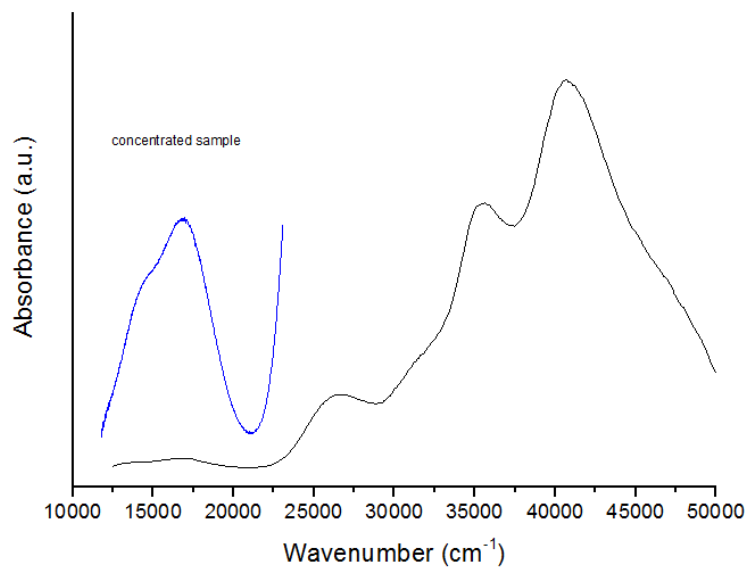


**Figure S24.** EPR spectrum obtained from PHI simulations using integration over three main directions of magnetic field, for linewidth equal to 0.05 GHz, 0.15 GHz, 0.6 GHz along the x-, y-, z-axis, respectively. The indicated transitions correspond from upper to lower to the magnetic field directed along the x-, y-, and z direction, respectively.

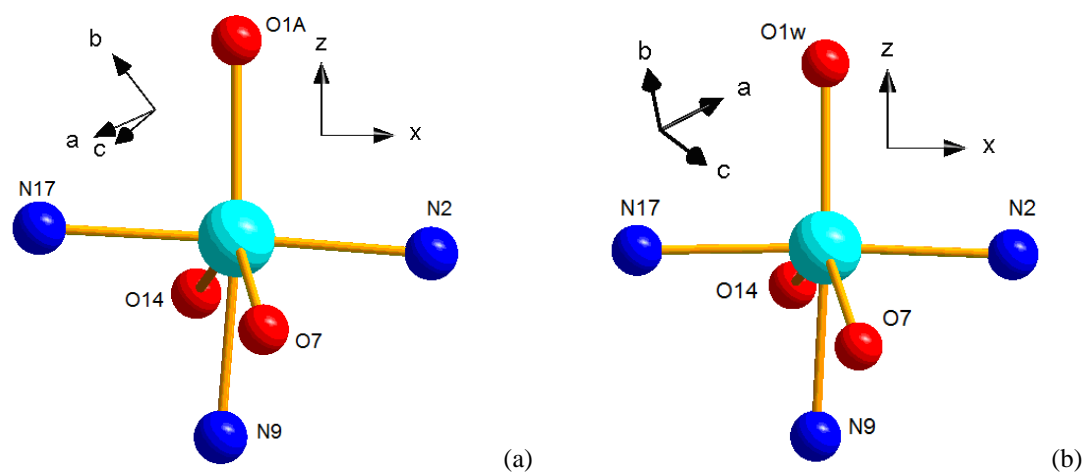
#### IV. Optical spectroscopy

The nearest surrounding of Cu(II) ion in **1** is formed by 3 N atoms and 3 O atoms and the actual site symmetry of Cu(II) center is  $C_1$ . The Figure S29 shows, that appropriate selection of (x, y, z) axis system (see Section IV and Table S9) allows to approximate the actual symmetry with  $C_2$  symmetry. The axis system (x, y, z) was selected with the origin (0, 0, 0) on the Cu atom, the oxygen atom O1A on the z axis, the N2 and N17 atoms almost exactly on the x axis (angle  $\theta = 90.60^\circ$ ). The coordination polyhedron of Cu(II) ion can be also considered as a distorted octahedron (Sections 2.2 and 2.3). The major deviation from the ideal octahedron results from position of O7 and O14 atoms. The angles O7-Cu-O1A and O14-Cu-O1A are  $111.13^\circ$  and  $104.56^\circ$ , respectively, and the angles O14-Cu-N2 and O7-Cu-N17 are  $99.92^\circ$  and  $97.12^\circ$ , respectively, whereas for perfect octahedron all angles should be equal to  $90^\circ$ . Moreover, the Cu-O14 and Cu-O7 distances (238.8 and 248.9 ppm) are larger than distances between Cu and other atoms, which are very similar and confined within 195.6 pm (Cu-O1a) - 199.6 pm (Cu-N9) range. This is also corroborated by the SHAPE calculations from the analysis of the deviations from the square planar planes. From the three planes that can be constructed from the octahedral geometry by elimination of axial ligands, the highest S value corresponds to the N2-N17-O7-O14 planes, both for complexes **1** and **2** (Tables S4 and S5).

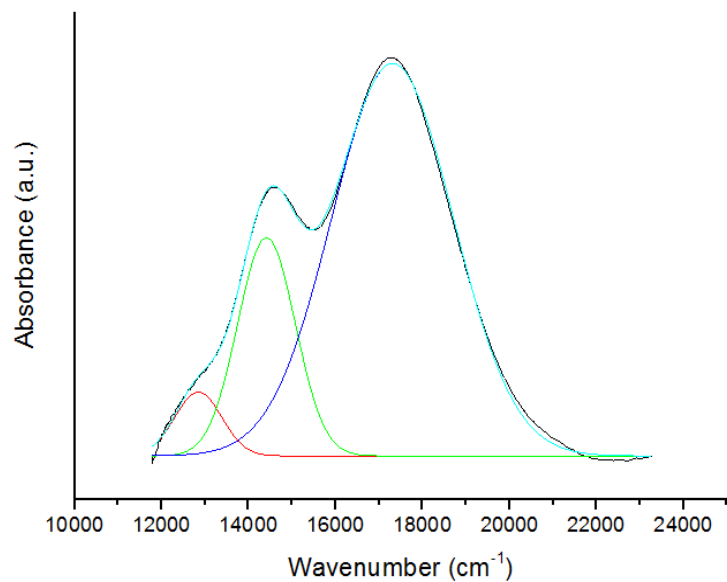
Comparison of deviation between **1** and **2** in this plane is higher for **1** (4.669 vs 4.172) and this falls in line with the results of magnetic studies *i.e.* that slow magnetic relaxation for the triflate analogue **2** is much faster than in the case of **1**. In addition, the deviation of the N2-N9-N17-MeOH/H<sub>2</sub>O planes is also higher and should contribute to the observed magnetic phenomena. Nevertheless, in spite of this deviation the use of the symmetry descent scheme  $O_h \rightarrow D_{4h} \rightarrow C_2$  for rationalization of absorption spectrum of **1** is fully justified (Fig.6bottom). In the hole formalism the degenerate  $5d$  levels of  $3d^9$  configuration of Cu(II) are split by an  $O_h$  field into a double degenerate  ${}^2E_g$  and a triply degenerate  ${}^2T_{2g}$  states. A tetragonal distortion splits  ${}^2E_g$  into  ${}^2B_{1g}(dx^2-y^2)$  and  ${}^2A_{1g}(dz^2)$ , whereas  ${}^2T_{2g}$  into an orbital singlet  ${}^2B_{2g}(dxy)$  and a doublet  ${}^2E_g(dxy, dy, z)$ .<sup>56</sup> The tetragonal distortion may lead to shortening or lengthening of the axial Cu-ligand bonds. In the first case the lowest energy level is  ${}^2B_{1g}(dx^2-y^2)$  and the following relation between  $g$  values determined from EPR spectra are expected:  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ . Shortening of the axial Cu-ligand bond corresponds to the  ${}^2A_{1g}(dz^2)$  ground level and EPR spectra are then characterized by  $g_{\perp} > g_{\parallel} = g_e$ .<sup>57-60</sup> In our case the  $g$ -values obtained from EPR are  $g_{\parallel} = 2.26$  and  $g_{\perp} = 2.05$  and this indicates that the ground level would be  $dx^2-y^2$  at the tetragonal approximation. The lowering of symmetry from tetragonal to  $C_2$  leads to transformation of  ${}^2B_{1g}$ ,  ${}^2A_{1g}$  and  ${}^2B_{2g}$  into  ${}^2A$  states, and the doublet  ${}^2E_g$  is splits into two  ${}^2B$  single states (Figure 6bottom). Moreover, for symmetry as low as  $C_2$  a significant mixing is expected between  ${}^2A$  states originating from  ${}^2E_g(O_h)$  as well as between  ${}^2B$  states originating from  ${}^2T_{2g}(O_h)$  (Figure 6bottom). Accordingly, the lowest state is expected to be a mixed  $dx^2-y^2$  and  $dz^2$  state. An alternative interpretation could assume that the splitting of the levels arising from  $E_g(O_h)$  is small. The absorption spectrum was measured starting from  $4000\text{ cm}^{-1}$  and no band was observed in the energy range  $4000 - 12,000\text{ cm}^{-1}$ . Hence the energy difference between the two lowest levels  ${}^2A(E_g)$  would have to be smaller than  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Then the bands observed in the absorption spectrum would be associated with transitions to 3 levels arising from  $T_{2g}(O_h)$ . Figure S27 shows deconvolution of the spectrum into 3 bands obtained according to this assumption based on interpretation II. Matching the calculated and experimental spectrum is slightly worse than in the case of deconvolution into 4 bands in the inset of Figure 6. Assuming this alternative structure of energy levels and that the center of gravity of levels  $A(E_g)$  is below  $2000\text{ cm}^{-1}$ , then  $Dq$  can be estimated as  $\sim 1285\text{ cm}^{-1}$ .



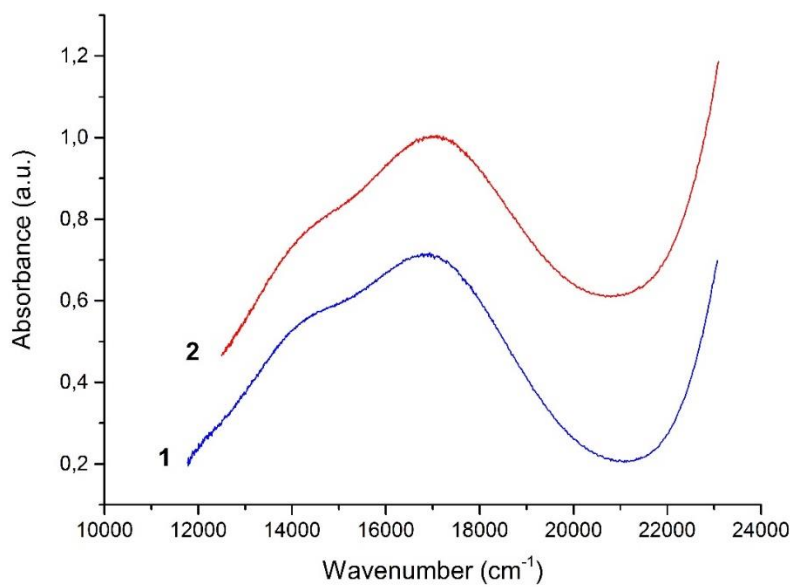
**Figure S25.** Absorption spectrum for the thin film of **1** measured at RT.



**Figure S26.** Coordination of the nearest ligands around Cu(II) ion in: (a) the complex **1** and (b) **2**. The adopted Cartesian molecular axis system (CMAS) (X, Y, Z) reveals the approximate  $C_2$  symmetry of Cu(II) center.



**Figure S27.** Deconvolution of the spectrum of **1** into 3 bands.



**Figure S28.** Absorption spectrum for the thin film of **1** and **2** measured at RT.

## V. Definitions of the axis systems (ASs) and input sets used for computational modelling of complex **1** and **2**

Note that the crystallographic axis system (CAS) defined in cif file as (a, b, c) for **1** and **2** is non-Cartesian since the space group is P1 for both structures. Hence, we have adopted the Cartesian molecular axis system (X, Y, Z) defined below with respect to the structure of the ML<sub>n</sub> complex in each molecule. So defined AS is equivalent in nature to the notion of the modified crystallographic axis system (CAS\*), irrespective of various ways in which a CAS\* may, in general, be selected for ions in crystals. The nearest surrounding of Cu(II) ion in **1** is formed by three N atoms and three O atoms and the actual site symmetry of Cu(II) center is C<sub>1</sub>. Considering very low symmetry of this ML<sub>n</sub> complex, it is convenient to employ the ascent/descent in symmetry method, for references see, e.g. <sup>41-43</sup>. Here we have selected an axis system, which allows to approximate most closely the actual triclinic symmetry with monoclinic C<sub>2</sub> symmetry. Hence, the axis system (X, Y, Z) was selected with the origin (0, 0, 0) on the Cu atom, the oxygen atom O1A on the z axis, the N2 and N17 atoms almost exactly on the x axis. This Cartesian molecular axis system, denoted for short as CMAS, is defined by the atomic positions ( $\phi$ ,  $\theta$ , R) within the ML<sub>n</sub> complex listed in Table S9 and is depicted in Figure S26.

**Table S9.** The atomic positions ( $\phi$ ,  $\theta$ , R) within the ML<sub>n</sub> complex expressed in the CMAS (X, Y, Z) defined in Figure S26 for sets C<sub>1</sub> and C<sub>2v</sub>.

<b>1</b>				<b>2</b>			
Set C <sub>1</sub>				Set C <sub>1</sub>			
Cu	0.00	0.00	0.000	Cu	0.00	0.00	0.000
N2	-1.09	94.40	1.964	N2	-2.11	92.11	1.985
N17	-178.91	87.01	1.983	N17	-177.89	90.83	1.992
O7	-83.18	111.78	2.472	O7	-80.84	115.25	2.447
O14	100.01	103.42	2.385	O14	98.45	99.65	2.378
N9	146.95	174.57	2.007	N9	111.80	172.26	2.011
O1A	0.00	0.00	1.990	O1w	0.00	0.00	1.943
Set C <sub>2v</sub>				Set C <sub>2v</sub>			
Cu1	0.00	0.00	0.000	Cu	0.00	0.00	0.000
N2	0.00	90.00	1.968	N2	0.00	90.00	1.988
N17	180.00	90.00	1.968	N17	180.00	90.00	1.988
O7	-90.00	107.95	2.439	O7	-90.00	107.45	2.413
O14	90.00	107.95	2.439	O14	90.00	107.45	2.413
N9	90.00	180.00	1.997	N9	90.00	180.00	2.011
O1A	0.00	0.00	1.952	O1w	0.00	0.00	1.943

The CMAS is used in all model calculations to ensure that the results are expressed in compatible axis systems. For the reasons given below, two sets of the atomic positions are considered in this paper as input for modelling.

\* Set denoted as XRD was obtained from the atomic positions (x, y, z) determined by Single Crystal X-Ray diffraction (see Section 2.2) after proper rotation of the whole molecule to express the original (x, y, z) in the CMAS. This set exhibits the actual triclinic C<sub>1</sub> symmetry.

\* Sets denoted as C<sub>2v</sub> and O<sub>h</sub> correspond to orthorhombic C<sub>2v</sub> and cubic O<sub>h</sub> symmetry, respectively. The higher symmetry approximations are considered in the spirit of the ascent/descent in symmetry method<sup>41-43</sup> to facilitate direct comparison with experimental data. These sets were generated by applying symmetrization procedure for the set XRD limited to the ML<sub>n</sub> complex using the module SYMMOL<sup>61, 62</sup> implemented in the WinGX - Version 2018.3 package<sup>63</sup>. The atomic positions ( $\phi$ ,  $\theta$ , R) within the ML<sub>n</sub> complex obtained for the symmetry approximated set C<sub>2v</sub> serve as input only for semiempirical modelling. The cubic O<sub>h</sub> symmetry approximation is employed only for comparison of the CF energy levels and to verify trends observed in CFPs for the respective symmetry cases.

On the one hand, the molecules **1** and **2** exhibit a high degree of structural similarity (see Section 2.2). Their approximate closeness, at the level of the atomic positions ( $\phi$ ,  $\theta$ , R) within the ML<sub>n</sub> complex, may be verified by comparing the respective sets, see Table S9. On the other hand, distinct magnetic behavior of **1** and **2** have been observed, which may possibly be accounted for by the computationally modelled quantities, including the CFP sets and the CF energy levels, the Zeeman factors  $g_i$  and the hyperfine tensor components  $A_i$ . Hence, it is worthwhile to explore the effect of crystallographic structure of **1** and **2** on the modelled quantities at the level of: (a) the actual C<sub>1</sub> symmetry using ab initio modelling (see Section 2.9)

as well as, for comparison, (b) the approximated  $C_{2v}$  symmetry using semiempirical modelling (see Section 2.10). Combination of the two modelling approaches enables comprehensive analysis of the properties of molecules **1** and **2** and correlation of more accurate, but sophisticated, ab initio results (see Section 2.9) with intuitive interpretation of semiempirical results. Semiempirical modelling provides also a simple method for interpreting optical spectra (see Section 2.8). Carrying calculations for two symmetry cases:  $C_1$  and  $C_{2v}$ , enables to study variation of, e.g. the excited state energies and CFPs dominant in each case with the ascent/descent in symmetry as well as the low symmetry aspects inherent in CFP sets. Detailed consideration of these aspects is envisaged in a forthcoming paper.

## VI. Computations using *ab initio* methods

Calculation of hyperfine structure for heavier elements like transition metals is still very demanding in terms of methodology and computer resources.<sup>64</sup> Therefore, we include only preliminary results. Generally, one could calculate reasonable values of the *A* tensor computing 3 terms: Fermi contact term, spin dipolar term and term with contribution of SOC to *A*.<sup>65, 66</sup> Since the *A* tensor depends on distribution of spin density, we have used Gaussian finite nucleus model instead of point-charge model (implemented only for DKH).

In Tables S10 and S11 we calculate the Mulliken populations to show localization of charge and spin of Cu 3*d* electrons and support modelling of compounds with pseudospin Hamiltonian. Table S10 in SI lists Mulliken populations for Cu atom and neighboring N and O atoms based on X-ray structures of complexes **1** and **2**. The results show localization of charge and spin of Cu 3*d* electrons and support modelling of compounds with pseudospin Hamiltonian<sup>22</sup> with value of spin equal to  $S = \frac{1}{2}$  (Sections IV and V in SI). Results of Mulliken analysis show that on 3*d* orbitals there are 9.295 electrons, close to nominal value of 9. Spin for 3*d* shell is equal to 0.691, leaking mainly to N atoms. Expectation value of operator of total  $S^2$  is equal to 0.7521, close to ideal value of 0.75. Neighboring O atoms are more electrically polarized than nitrogen atoms suggesting more ionic bonds, which is also supported by Loewdin and Mayer analysis<sup>8</sup> (Table S11). The N atoms are more spin polarized than O atoms, suggesting that Cu-N are more covalent bonds.

Energies of standard B3LYP hybrid functional are underestimated with respect to the CAM-B3LYP results. For functional CAM-B3LYP three methods were utilized: (i) (simplified) Tamm-Dancoff Approximation<sup>14</sup>, (ii) (simplified) TDDFT<sup>15</sup> and (iii) full TDA.<sup>67</sup> Mulliken populations are listed in Table S12 and for the ground state these values are similar to those calculated using standard DFT, whereas energies of excited states are listed in Table S13. Local charges and spins are almost identical for methods (i) and (ii), but energies of sTDA and TDA (Table S13) are closer to those calculated using multiconfigurational SCF methods. Since molecules possess the  $C_1$  symmetry, the Kohn-Sham orbitals (microstates) in the ground state may be degenerated only due to accidental degeneracy of spin orbitals. One-electron occupancies of microstates contributing to the ground state were therefore studied and B3LYP results show (due to finite electronic smearing) approximate order of KS orbitals.

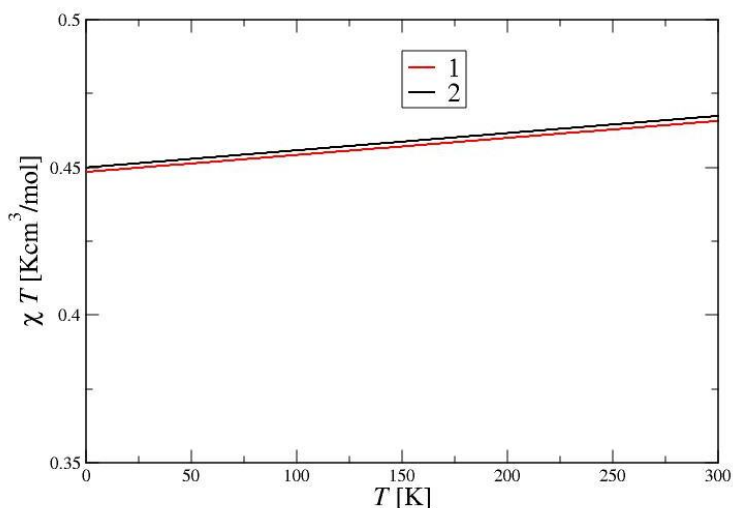
These computations yield an approximate order of KS orbitals with major contribution of atomic 3*d* orbital as: the lowest energy microstate is the doubly occupied 3*dxz* and ( $\alpha$  spin orbital) 3*dz*<sup>2</sup> with minor admixture of 3*dx*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>, followed by 3*dyz* and 3*dxy* orbitals. Next is well separated in energy 3*dx*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>, which is the closest occupied orbital to the Fermi level. First unoccupied orbital is 3*dz*<sup>2</sup> with minor admixture of 3*dx*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup> ( $\beta$  spin orbital). Occupied ( $\alpha$  spin orbital) counterpart of this spinorbital is the 3*dz*<sup>2</sup> lying near 3*dxz* microstate. Electron occupying this orbital gives main contribution to the magnetic moment. Grouping of electrons is similar to that for higher symmetry cubic case for 3*d*<sup>*p*</sup> ions, namely the degenerated state  $t_{2g}$  (3*dxy*, 3*dyz*, 3*dxz*) is separated from the degenerated state  $e_g$  (3*dx*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>, 3*dz*<sup>2</sup>) lying closer to the Fermi level. The real 3*d* orbitals are expressed in the Cartesian molecular axis system (CMAS) defined in Section V in SI. All 4 excited states within the ground multiplet <sup>2</sup>D of Cu(II; 3*d*<sup>*p*</sup>) ion originate from excitations of electron density from occupied orbitals to only one  $\beta$  unoccupied orbital closest to Fermi level (number 167b in ORCA output). This microstate has mainly 3*dz*<sup>2</sup> character consistent with DFT results where unpaired electron (lone hole) in the ground state is of such symmetry. First excited state results mainly from excitation of 3*dx*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup> electron to 167b state, so we could approximate such state with hole on 3*dx*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup> orbital. Second and third excited states result from excitation of electron from *dxy* and 3*dyz* orbitals, fourth from 3*dxz*, 3*dyz* and 3*dxy* orbitals. Since TDDFT excited states are due to the *d*-electron excitations similarly as in the crystal field picture, we assume that such TDDFT states correspond to the CF states.

In Table S13 excited states were calculated for complex **1**, in Table S14 Mulliken, Loewdin and Mayer populations were calculated using CASSCF approach, while Table S16 presents compositions of wavefunctions for one chosen state from each Kramers doublet for complexes **1** and **2**. In Table S17 we list values of the *A* tensor obtained using CASSCF and DFT. MC-SCF methods are problematic for obtaining hyperfine constants due to difficulties with determining correct spin densities in areas close to nuclei.<sup>68</sup> Therefore we rely mainly on DFT methods<sup>64</sup>, where we have used increased accuracy and combined the basis aug-cc-pVTZ-J and CP(PPP) for Cu atom. The closest results to experimental ones are obtained in the 0th order of DKH correction to *A*, but the results seem not reliable since 2nd order DKH correction to *A* and DFT ZORA are smaller by up to two orders of magnitude.

The inclusion of NEVPT2 dynamic corrections for complex **1** shifts the 1<sup>st</sup> excited state  $\sim 3000$  cm<sup>-1</sup> up from the ground state, and  $\sim 4000$  cm<sup>-1</sup> for the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> excited states. Difference between the 1<sup>st</sup> excited state and 2<sup>nd</sup> excited state is enlarged from  $\sim 700$  cm<sup>-1</sup> to  $\sim 1600$  cm<sup>-1</sup>. Differences between the higher excited states obtained by

CASSCF and NEVPT2 are similar. This suggests that dynamical correlations are most relevant for the two lowest states with the unpaired  $3dx^2-y^2$  and  $3dz^2$  electrons contributing to the magnetic moment. Because accurate description of electronic correlations is crucial for optical spectra, the *ab initio* results are next mapped on effective models to allow comparison with CF energy levels and semiempirical results in Sections 2.8 and 2.10 respectively.

Consequences of the enlarged separations of states due to inclusion of dynamic correlations at NEVPT2 level are as follows. Due to such large separations, the mixing of states by SOC is small. The Kramers doublet states resulting from action of SOC (Table S15) indicate that the relative energies are slightly changed with exception of 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> excited states, which are now clearly separated in energy, while each being a Kramers doublet, as expected for  $S = 1/2$ . We have listed compositions of wavefunctions for one chosen state from each Kramers doublet for complexes **1** and **2** in Table S16. Such states consist of two components:  $|S, +M_S\rangle$  and  $|S, -M_S\rangle$  with respective mixing coefficients. Second states from each Kramers doublet have mixing coefficients interchanged for the components  $|S, +M_S\rangle$  and  $|S, -M_S\rangle$ . In the case of complex **1** three lowest KD states consist mainly of one chosen spin free state (i.e. root) with arbitrary spin direction with minor addition of the second spin free state with spin of opposite direction. The fourth and fifth KD states are mixtures of spin free states originating from two roots, which are the 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> excited NEVPT2 states. This is not surprising since the latter ones are relatively closer in energy and SOC mixes them stronger. For complex **2**, since all NEVPT2 spin free states are well separated, KD states are only mixtures of states originating from one root.



ap

**Figure S29.**  $\chi T$  plots versus temperature calculated with NEVPT2 for both compounds.

**Table S10.** Results of Mulliken populations for selected atoms (denoted by cif symbols) calculated using B3LYP DFT and CASSCF for complexes **1** and **2**. Charges are in units of  $|e|$  and spin in Bohr magnetons.

<b>1</b>	B3LYP		CASSCF		B3LYP		CASSCF		<b>2</b>	
	Atom	Charge	Spin	Charge	Spin	Charge	Spin	Charge		Spin
	Cu1	0.6856	0.6688	1.2939	0.9788	0.3863	-0.014	1.1559	0.9724	Cu1
	O7	-0.4239	-0.0002	-0.6731	0.0009	-0.3923	0.0006	-0.6536	0.0008	O7
	N9	-0.1682	0.1273	-0.572	0.0045	-0.2259	0.3141	-0.7979	0.0037	N9
	O14	-0.4232	0.0001	-0.6628	0.0007	-0.3989	0.0017	-0.6483	0.0008	O14
	N2	-0.1406	0.0798	-0.3651	0.0039	-0.1358	0.04	-0.3350	0.0035	N2
	N17	-0.1746	0.0762	-0.4903	0.0041	-0.1244	0.0307	-0.3598	0.0038	N17
	O1A	-0.3631	0.0347	-0.5597	0.0024	-0.1829	0	-0.3085	0.0025	O1W

**Table S11.** Mulliken populations for selected atoms calculated using B3LYP for complex **1** and basis set ZORA-def2-SVP with exception of (\*), where basis is def2-SPV. Charges are in units of |e| and spin in Bohr magnetons; notation of atoms (symbol and number) is as in cif file.

Atom:	*Mulliken		Mulliken		Loewdin		Mayer
	Charge	Spin	Charge	Spin	Charge	Spin	Charge
Cu1	0.5682	0.641	0.6856	0.6688	0.3097	0.6823	0.6856
O7	-0.4248	-0.0002	-0.4239	-0.0002	-0.1395	-0.0008	-0.4239
N9	-0.1236	0.1381	-0.1682	0.1273	0.0182	0.1132	-0.1682
O14	-0.4243	0.0001	-0.4232	0.0001	-0.114	-0.0004	-0.4232
N2	-0.1011	0.0857	-0.1406	0.0798	-0.0142	0.0721	-0.1406
N17	-0.133	0.0821	-0.1746	0.0762	-0.0285	0.0684	-0.1746
O1A	-0.2874	0.0351	-0.3631	0.0347	0.0361	0.0383	-0.3631

**Table S12.** Mulliken populations for selected atoms calculated using CAM-B3LYP for complex **1**; charge is in units of |e| and spin is in Bohr magnetons.

Atom:	sTDA		sTDDFT	
	charge	spin	charge	spin
Cu1	0.6929	0.6986	0.6929	0.698
O7	-0.4182	-0.0004	-0.4182	-0.0004
N9	-0.1573	0.1175	-0.1574	0.1187
O14	-0.4166	-0.0002	-0.4165	-0.0002
N2	-0.1373	0.0755	-0.1373	0.0757
N17	-0.1714	0.0717	-0.1715	0.0719
O1A	-0.3647	0.0338	-0.3646	0.0339

**Table S13.** Energies of the excited states w.r.t. the ground state (in  $\text{cm}^{-1}$ ) calculated using CAM-B3LYP for complex **1**; results for B3LYP are shown for comparison.

Excited state	CAM-B3LYP sTDA	CAM-B3LYP sTDDFT	CAM-B3LYP TDA	B3LYP
1st	12547	19471	12574	1360
2nd	17767	19706	17761	2920
3rd	17880	21108	17907	3517
4th	18512	21839	18578	4015

**Table S14.** Mulliken, Loewdin and Mayer populations for selected atoms of complexes **1** and **2** calculated using CASSCF approach. Basis sets is of ZORA-def2-SVP with exception of \*where basis is def2-SPV. Charges are in units of |e| and spin in Bohr magnetons; notation of atoms (symbol and number) is as in cif file.

<b>1</b>	Mulliken <b>1</b>		Loewdin <b>1</b>		Mayer <b>1</b>	Mulliken <b>2</b>		<b>2</b>
	Charge	Spin	Charge	Spin	Charge	Charge	Spin	
Atom								Atom
Cu1	1.2939	0.9788	0.6336	0.9727	1.2939	1.1559	0.9724	Cu01
O7	-0.6731	0.0009	-0.2295	0.0016	-0.6731	-0.6536	0.0008	O7
N9	-0.572	0.0045	-0.0884	0.0052	-0.572	-0.6483	0.0008	O14

O14	-0.6628	0.0007	-0.2331	0.0013	-0.6628	-0.3085	0.0025	O1W
N2	-0.3651	0.0039	-0.0961	0.0045	-0.3651	-0.3350	0.0035	N2
N17	-0.4903	0.0041	-0.117	0.0045	-0.4903	-0.7979	0.0037	N9
O1A	-0.5597	0.0024	-0.0422	0.0038	-0.5597	-0.3598	0.0038	N17

**Table S15.** Energies of Kramers doublet (KD) states (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for complexes **1** and **2**.

KD number	CASSCF <b>1</b>	NEVPT2 <b>1</b>	CASSCF <b>2</b>	NEVPT2 <b>2</b>
0 (GS)	0	0	0	0
1	9486	12515	9821	12196
2	10355	14170	10436	13959
3	12157	16071	12332	16566
4	13013	16893	13690	18353

**Table S16.** Composition of spin-orbit relativistic states being linear combinations of the nonrelativistic NEVPT2 states mixed by SOC, which are denoted as: |number of root, S,  $M_S$ >. Only states with major weights are listed. Number of root means the consecutive number of NEVPT2 state (0 is ground state (GS), 1 is 1<sup>st</sup> excited state etc.).

KD number	KD states for complex <b>1</b>	KD states for complex <b>2</b>
0 (GS)	0.7682 0 1/2 -1/2>+0.2278 0 1/2 +1/2>	0.8788 0 1/2 -1/2>+0.1168 0 1/2 +1/2>
1	0.836 1 -1/2 -1/2>+0.11 1 1/2 +1/2>	0.7245 1 -1/2 -1/2>+0.24 1 1/2 +1/2>
2	0.702 2 1/2 +1/2>+0.19 2 1/2 -1/2>	0.87 2 1/2 +1/2>+0.07 2 1/2 -1/2>
3	0.373 4 1/2 +1/2>+0.272 3 1/2 -1/2>+0.207 3 1/2 +1/2>	0.48 3 1/2 +1/2>+0.42 3 1/2 -1/2>
4	0.487 4 1/2 -1/2>+0.387 3 1/2 -1/2>	0.9 4 1/2 +1/2>

**Table S17.** The A-tensor components (in  $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ) for complex **1** obtained using ZORA approach and DKH one (including SOC correction of the 0<sup>th</sup> or 2<sup>nd</sup> order).

A-tensor	CASSCF DKH (2 <sup>nd</sup> )	B3LYP DKH (0 <sup>th</sup> )	B3LYP DKH (2 <sup>nd</sup> )	B3LYP ZORA
$A_x$	-0.394	13.982	-0.4	-0.398
$A_y$	-0.4	63.085	-0.459	-0.4
$A_z$	0.837	65.225	0.853	0.853

We have calculated the A-tensor components ( $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$ ) in the principal axis system (PAS) using CASSCF and DFT approach. Results are provided in Section V in SI. The free (spherical symmetry) Cu(II;  $3d^9$ ) ion has only one (ground) multiplet  $^2D$ , which splits in octahedral symmetry CF into the lowest orbital doublet  $^2E_g$  and higher orbital triplet  $^2T_{2g}$ .<sup>29</sup> We associate tentatively the ground state and the 1st excited state in Table 3 as originating from the doublet, whereas the other excited states from the triplet. This sequence depends on the CF strength and the  $^2E_g$ - and  $^2T_{2g}$ -states may also intertwine. It is also validated by B3LYP one-electron occupancies of microstates (Kohn-Sham orbitals) contributing to the ground state. To estimate roughly the value of the cubic CFP  $Dq$ , we averaged energies of NEVPT2 states contributing to  $^2E_g$  and  $^2T_{2g}$ . Their difference yields approximate value of the cubic CF splitting  $10Dq$  as  $9213 \text{cm}^{-1}$ , so  $Dq \sim 921.3 \text{cm}^{-1}$ , close to literature data<sup>29</sup> of  $1210 \text{cm}^{-1}$ . The estimation of  $Dq$  from TDA TDDFT yields  $Dq$  as  $1179.5 \text{cm}^{-1}$ , which is closer to literature data and compares well with those determined in Section 2.8.

We have computed *ab initio* Ligand Field (LF) parameters, i.e. the matrix elements of  $V_{LF}$  and Racah parameters (A, B, C) as implemented in ORCA.<sup>23, 24</sup> For the chosen active space in CASSCF or NEVPT2 a unitary operation

is done to set all roots closest to  $L_z$  single-configurational solutions. In single-electron picture these 5 states correspond to the real  $3d$  orbitals (or their combinations). Ligand field is understood as effective field acting on single particle. Corresponding orbital energies obtained using CASSCF and NEVPT2 are listed in Table S18. As expected for  $d^1$  or  $d^9$  ions the computed Racah parameters B and C, which involve two-electron integrals, are zero, whereas  $A = 217937 \text{ cm}^{-1}$  and  $A = 215623 \text{ cm}^{-1}$  for complex **1** and **2**, respectively. Analysis of the LF results of NEVPT2 for complex **1** indicates what follows. The energy  $16215 \text{ cm}^{-1}$  of state with main contribution of  $3dz^2$  electron is taken as reference energy. Then absolute energy differences between this energy and the excited states energies are:  $12680 (3dx^2-y^2)$ ,  $14255 (3dxz)$ ,  $16186 (3dxy)$ , and  $16215 (3dyz)$ . These energy differences are almost identical to NEVPT2 energies. This approach yields the lowest state as  $3dz^2$  hole, next state as  $3dx^2-y^2$ , next two states as mixed  $3dxz$  and  $3dyz$ , and the highest state as  $3dxy$ . This assignment of the single-electron orbitals should correspond directly to semiempirical results obtained using SPM/CFP for set  $C_{2v}$  upon diagonalization of CF Hamiltonian within the  $|L=2, M_L\rangle$  states of  $^2D$  multiplet (Section 2.10). One-electron excitations from the ground state  $3dz^2$  to the 1st excited state  $3dx^2-y^2$  correspond to optical transitions between NEVPT2 molecular states, so our MC-SCF spectrum could be well modeled using LF model with single-particle states expressed as  $3d$  real orbitals. There is also agreement with TDDFT results, where excitations are mainly due to hopping of  $3d$  electrons to the first unoccupied orbital. Additionally, to gain better insight into optical spectroscopy results (Section 2.8), using pure dipole approximation within NEVPT2 and CASSCF, we have calculated wavelengths corresponding to optical transitions of CD and UV spectra. These values are (in nm): (788.6, 701.5, 617.8, 616.7) and (1031, 959.5, 818.8, 815.5), after conversion to  $[\text{cm}^{-1}]$  yield (12680, 14255, 16186, 16215) and (9699, 10420, 12212, 12262), respectively, which in the first case compare very well with the experimental energy values of the transitions (12743, 14441, 17073, 18056) (Section 2.8).

**Table S18.** Orbital energies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) calculated using ab initio Ligand Field for complexes **1** and **2**. Orbitals expressed as the real  $3d$  functions correspond to respective LF states.

<b>1</b> $3d$ -orbitals:	$z^2$	$x^2-y^2$	$xz$	$xy$	$yz$
CASSCF	12263	2564	1841	50	0
NEVPT2	16215	3535	1960	29	0
<b>2</b> $3d$ -orbitals:	$z^2$	$x^2-y^2 + xz$	$x^2-y^2 + xz$	$yz$	$xy$
CASSCF	13228	3256	2681	1095	0
NEVPT2	18030	5749	3982	1609	0

## VII. SPM and MSH analysis

The simplified MSH formulas<sup>29, 59</sup> for the factors  $g_i$  were derived for Cu(II;  $d^9$ ,  $S = 1/2$ ) in a tetragonally distorted octahedron. In regular situations, when the EPR spectra are axial with equivalent x and y axes and two  $g$  values,  $g_{\parallel}$  ( $g_z$ ) and  $g_{\perp}$  ( $g_x = g_y$ ), the ground state may be the  $|dx^2-y^2\rangle$  or  $|dz^2\rangle$ . The following formulas were derived assuming the ground state as  $dx^2-y^2$ , which applies to elongated octahedral, square pyramidal or square planar geometry:<sup>29, 59</sup>

$$g_{\parallel} = 2.0023 \pm \frac{8\xi}{E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{xy})} \quad (S6)$$

$$g_{\perp} = 2.0023 \pm \frac{2\xi}{E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{xz})} = 2.0023 \pm \frac{2\xi}{E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{yz})} \quad (S7)$$

For Cu(II;  $d^9$ ,  $S = 1/2$ ) complexes the + sign applies in Eqs S6 and S7, so the  $g_i$  factors are higher than  $g_e (= 2.0023)$ . Eqs S6 and S7 include only the spin-orbit coupling ( $\zeta$ ) contributions arising from the second order perturbation theory, which may be not adequate for more realistic predictions. Similar formulas apply for the ground state  $|dz^2\rangle$ , which is an alternative option for the idealized tetragonal site symmetry of a compressed octahedron.

A few important points bearing on reliability of usage of SPM/CFP predictions as input data for MSH formulas must be considered.

(a) The CFPs obtained for set  $C_{2v}$  (see Table 5) turn out to be highly non-standard<sup>24, 25</sup>, since the respective rhombicity ratios,  $B_{22} / B_{20}$ , are much greater than the maximum rhombicity ratio, i.e. 0.408, for CFPs in Wybourne notation. Hence, for the reason given in point (b), orthorhombic standardization (OR/ST)<sup>69, 70</sup> was carried out. In general, the process of standardization limits the rhombicity ratio for CFPs in the Wybourne notation to the range (0, 0.408), whereas CFPs or ZFSPs in the ESO notation to the range (0, 1) by a proper choice of the axis system. Pertinent calculations are facilitated by the computer package CST.<sup>71, 72</sup> Note that applications of the standardization amply indicate the advantage of systematic data presentation the parameter sets expressed in a unique standardized form that ensures compatibility of data taken from various sources, see, e.g. for CFP sets<sup>69, 70, 73-76</sup>, whereas for ZFSP sets<sup>69, 77-79</sup>, and references therein. The standardized CFP sets are denoted in Table 4 as set  $C_{2v}$  after OR/ST.

(b) In the case of employing the CFPs obtained for set  $C_{2v}$  and set  $C_{2v}$  after OR/ST as input for a diagonalization program within the full  $3d^9$  configuration, the same energy levels would be obtained, since the standardization transformations leave  $H_{CF}$  rotationally invariant.<sup>24-31</sup> However, when employing the approximated MSH formulas<sup>34-40, 80-82</sup> this may not be the case for two reasons. First, the energies  $E_i$  in Eq. (3) and (4) below are not exact solutions. Several approximations were made during derivations of the MSH formulas using the higher order perturbation theory. Hence, it is essential to ensure that the CFP sets to be used as input for subsequent MSH modelling exhibit the highest values of the dominant CFPs, i.e. those corresponding to higher symmetry, while the minimal values of the CFPs corresponding to lower symmetry. In this case, we shall maximize the tetragonal CFPs:  $B_{20}$ ,  $B_{40}$  and  $B_{44}$ , while minimizing the remaining orthorhombic CFPs. These conditions are ensured by application of proper orthorhombic standardization, which yields standardized CFP sets.

The points that bear on interpretation of results in Table S19 are as follows. (i) The numbering ( $i = 1 - 4$ ) of CF energies ( $E_i$ ) does not reflect any ordering in magnitude. In Eq. (2),  $E_4$  represents the splitting of the lower orbital E-doublet. The values of  $E_4$  are obtained as negative in our calculations. However, for proper interpretation of the sequence of CF energies (-) sign of  $E_4$  must be changed to (+) sign, since here it only reflects the change of the nominal ground state within the lower orbital E-doublet from one option to another, i.e. either  $|dx^2-y^2\rangle$  or  $|dz^2\rangle$ . So the negative  $E_4$  sign affects only that the sequence of the states assigned to the first two CF energy levels and indicates that they should be inverted:  $|dx^2-y^2\rangle \leftarrow \rightarrow |dz^2\rangle$ . It does not mean that the negative value of  $E_4$  should be taken as the ground level and other levels rescaled to such ground level set to zero. This finding bears significantly on interpretation of CF energies obtained from Eq. (2) and proper comparison with optical spectra presented in Section 2.8. Note that for monoclinic  $C_2$  and triclinic  $C_1$  symmetry the ground state becomes an admixture of both states  $|dx^2-y^2\rangle$  and  $|dz^2\rangle$  (Sections 2.8 and 2.9). (ii) It should also be noted that by reducing the set of four orthorhombic CF energies  $E_i$  ( $i = 1 - 4$ ) in Eq. (2) to the tetragonal case by setting orthorhombic CFPs to zero, instead of two CF energies  $E_i$  ( $i = 1, 2$ ) in Eq. (1), we obtain three CF energies:  $E_1$ ,  $E_2 = E_3$  and  $E_4$ . This mismatch arises from omission in<sup>35, 38, 83</sup> of the third CF energy level  $E_4$ , which exists for tetragonal symmetry. This can be checked by reducing orthorhombic equations for  $g_i$  and  $A_i$  to tetragonal case. Then, it turns out that the CF energy  $E_4$ , which represents the splitting of the lower orbital E-doublet for tetragonal symmetry, gives no contributions to  $g_i$  and  $A_i$ . It appears

that for this reason  $E_4$  was simply omitted in MSH formulas in source papers.<sup>34-40</sup> (iii) There is an apparent problem: how to explain that the  $Dq$  values in the lower (OR) part of Table 9 differ from those in the upper (TE) part, which are equal to the respective ‘input’  $Dq$  values? This is due to different formulas adopted in calculations of the cubic CF parameter  $Dq$  in the TE and OR case. The  $Dq$  values adopted in the TE case are those experimentally determined from optical spectra, which directly correspond to  $E_1$  in Eq. (1), whereas no specific relation was provided for  $Dq$  in.<sup>34-40</sup> However, in the OR case  $Dq$ , i.e.  $E_1$  in Eq. (2), is calculated using the relation:<sup>80-82</sup>  $Dq = \sqrt{70/105} B_{44}$ . The differences between the OR and TE  $Dq$  values amount up to about 30% for set  $C_{2v}$  after OR/ST, whereas only 5% for set  $C_{2v}$ .

**Table S19.** The conventional CFPs calculated using the CFPs  $B_{kq}$  in Table 5 together with energy levels:  $E_i$  (all in  $\text{cm}^{-1}$ ) and SHPs:  $g_i$  (dimensionless) and  $A_i$  (in  $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ).

	TE formulas adopted							
	Complex 1				Complex 2			
	$C_{2v}$		$C_{2v}$ after OR/ST		$C_{2v}$		$C_{2v}$ after OR/ST	
$Dq$	1285	1015	1285	1015	1285	1015	1285	1015
$Ds$	-2276	-1798	4103	3241	-2288	-1807	3819	3017
$Dt$	-282	-222	873	689	-293	-232	818	646
$E_1$	12850	10150	12850	10150	12850	10150	12850	10150
$E_2$	7431	5869	20794	16427	7452	5886	20218	15972
$g_x$	2.1168	2.1469	2.0499	2.0646	2.1165	2.1464	2.0510	2.0659
$g_y$	2.2879	2.3699	2.2713	2.3432	2.2879	2.3697	2.2715	2.3435
$A_x$	16.1	22.9	0.9	4.2	16.0	22.8	1.1	4.5
$A_y$	-171.9	-152.0	-168.4	-149.5	-171.9	-152.0	-168.5	-149.6
	OR formulas adopted							
$Dq$	1220	963	1893	1495	1181	932	1829	1444
$Ds$	-2276	-1798	4103	3241	-2288	-1807	3819	3017
$Dt$	-282	-222	873	689	-293	-232	818	646
$D\zeta$	1977	1561	-150	-118	1783	1409	-252	-199
$D\eta$	610	482	129	102	559	442	96	76
$E_1$	12195	9627	18931	14945	11810	9324	18293	14441
$E_2$	3287	2589	27839	21983	3300	2599	26804	21165
$E_3$	10266	8104	25910	20460	9526	7520	24519	19361
$E_4$	10512	8303	20775	16409	10619	8387	19367	15296
$g_x$	2.2423	2.3003	2.0358	2.0455	2.2420	2.2997	2.0371	2.0473
$g_y$	2.1008	2.1342	2.0382	2.0487	2.1063	2.1406	2.0403	2.0514
$(g_x+g_y)/2$	2.1716	2.2173	2.0370	2.0471	2.1742	2.2202	2.0387	2.0494
$g_z$	2.3236	2.4232	2.1852	2.2341	2.3343	2.4372	2.1916	2.2425
$A_x$	140.1	154.7	84.2	86.4	139.6	154.2	84.5	86.8
$A_y$	-83.0	-76.9	-88.3	-85.9	-81.4	-75.0	-87.8	-85.2
$(A_x+A_y)/2$	28.55	38.9	-2.05	0.25	29.1	39.6	-1.65	0.8
$A_z$	-126.4	-92.0	-183.1	-167.7	-123.0	-87.6	-181.1	-165.0

**Table S20.** The axial  $g_i$  (dimensionless) and hyperfine parameters  $A_i$  (in  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) reported for Cu(II) ions in various compounds.

Compound	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	Ref.	$10Dq$
CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : CuO	2.32	2.06	146.4 [154.5]*	27.0 [28.5]	Expt. <sup>84</sup>	
	2.32	2.06	-154	-28	Theo. <sup>35</sup>	13330
LiRbB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : CuO	2.4451	2.0561	158	-	Expt. <sup>85</sup>	
	2.445	2.058	-166	-22	Theo. <sup>36</sup>	
[CuL <sub>2</sub> ] 2MeOH <sup>&amp;</sup>	2.260	2.050	158.2 [167]*#	-	Expt. <sup>86</sup>	

\* The original  $A_i$  values in units of [Gauss] were converted to [ $\text{cm}^{-1}$ ] using relation:  $P \text{ [Gauss]} \Rightarrow g \times 0.4669 \times P \text{ [} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\text{]}$ , where  $g$  is the spectroscopic splitting factor.

<sup>&</sup> L – deprotonated form of 2-methoxy-6-(E-2-pyridyliminomethyl)-phenol.

<sup>#</sup> No units were assigned for the value 167 but since EPR spectra were in [G], we assumed [G] for  $A_i$ .

## VIII. Literature

1. N. T. Coogan, M. A. Chimes, J. Raftery, P. Mocilac and M. A. Denecke, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 8684-8693.
2. RigakuOxfordDiffraction, *CrysAlisPro 1.171.39.46*, 2018.
3. G. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, 2015, **71**, 3-8.
4. S. Stoll, *EasySpin: An EPR Toolbox for Matlab - version 3.0.0 available from the website: <http://www.easyspin.org>*, 2008.
5. S. Stoll and A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance*, 2006, **178**, 42-55.
6. G. A. Bain and J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 532.
7. W. Haase, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 1208-1208.
8. F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73-78.
9. M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 177-214.
10. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623-11627.
11. P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**, 189-194.
12. Y. Rechkemmer, F. D. Breitgoff, M. van der Meer, M. Atanasov, M. Hakl, M. Orlita, P. Neugebauer, F. Neese, B. Sarkar and J. van Slageren, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10467.
13. T. Petrenko, S. Kossmann and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 054116.
14. S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 244104.
15. C. Bannwarth and S. Grimme, *Comput. Theo. Chem.*, 2014, **1040-1041**, 45-53.
16. T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51-57.
17. P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230-240.
18. E. v. Lenthe, E. J. Baerends and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4597-4610.
19. M. Reiher, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 139-149.
20. F. Neese, A. Wolf, T. Fleig, M. Reiher and B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 204107.
21. B. Sandhoefer and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 094102.
22. D. Ganyushin and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 024103.
23. M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam and F. Neese, in *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II*, eds. D. M. P. Mingos, P. Day and J. P. Dahl, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, DOI: 10.1007/430\_2011\_57, pp. 149-220.
24. E. A. Suturina, D. Maganas, E. Bill, M. Atanasov and F. Neese, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9948-9961.
25. D. J. Newman and B. Ng, *Rep. Prog. Phys.*, 1989, **52**, 699-762.
26. C. Rudowicz, P. Gnutek and M. Açıkgöz, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2019, **54**, 673-718.
27. C. A. Morrison, in *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials*, ed. C. A. Morrison, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992, DOI: 10.1007/978-3-642-95686-7\_1, pp. 1-2.
28. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers, 1965.
29. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ion*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
30. F. E. Mabbs and D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition-Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1992.
31. S. K. Misra, Ed. *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance; Erratum S.K. Misra, C. Rudowicz, <http://www.wiley-vch.de/publish/dt/books/ISBN3-527-40779-0/>*. Wiley-VCH, Weinheim 2011.
32. C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev.*, 1987, **13**, 1.
33. C. Rudowicz and M. Karbowski, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **287**, 28-63.
34. Z. Wen-Chen and W. Shao-Yi, *Z. Naturforsch.*, 2000, **55**, 915-917.
35. M.-Q. Kuang, L.-D. Wang and S.-K. Duan, *J. Phys. Chem. Solids*, 2017, **111**, 41-46.
36. H.-M. Zhang and X. Wan, *J. Non-Cryst. Solids*, 2013, **361**, 43-46.
37. S.-Y. Wu, H.-M. Zhang, P. Xu and S.-X. Zhang, *Spectrochim. Acta A*, 2010, **75**, 230-234.
38. M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu, G.-L. Li and X.-F. Hu, *Mol. Phys.*, 2015, **113**, 698-702.
39. S. Y. WU, J. S. YAO, H. M. ZHANG and G. D. LU, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2007, **21**, 3250-3253.
40. K. Min-Quan, W. Shao-Yi, H. Xian-Fen and S. Bo-Tao, *Z. Naturforsch. A*, 2013, **68**, 442-446.
41. G. W. Burdick\* and M. F. Reid, *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 1141-1147.

42. M. Karbowski, C. Rudowicz and P. Gnutek, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 1147-1161.
43. M. Karbowski, P. Gnutek and C. Rudowicz, *Chem. Phys.*, 2012, **400**, 29-38.
44. B. N. Figgis and M. A. Hitchman, 1999.
45. B. Henderson and R. H. Bartram, *Crystal-field engineering of solid-state laser materials*, Cambridge University Press, 2005.
46. M. Wildner, M. Andrut, C. Rudowicz, A. Beran and E. Libowitzky, *Spectroscopic methods in mineralogy*, 2004, **6**, 93-140.
47. C. Rudowicz and S. K. Misra, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2001, **36**, 11-63.
48. J. Mulak and Z. Gajek, *The effective crystal field potential*, Elsevier, 2000.
49. D. J. Newman and B. Ng, *Crystal field handbook*, Cambridge University Press, 2000.
50. C. Rudowicz, *J. Phys. C* 1985, **18**, 1415.
51. C. Rudowicz and C. Chung, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2004, **16**, 5825.
52. F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancollie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 506-541.
53. N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini and K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164-1175.
54. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341-351.
55. J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance, Elemental Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, 2007.
56. B. J. Hathaway and D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.*, 1970, **5**, 143-207.
57. P. Sivaprasad, K. Ramesh and Y. P. Reddy, *Phys. Status Solidi B*, 1990, **118**, K103-K106.
58. D. E. Billing, R. J. Dudley, B. J. Hathaway and A. A. G. Tomlinson, *J. Chem. Soc. A*, 1971, DOI: 10.1039/J19710000691, 691-696.
59. E. Garribba and G. Micera, *J. Chem. Educ.*, 2006, **83**, 1229.
60. P. P. M. Valko, S. Biskupič, and M. Mazúr, *Chem. Pap.*, 1990, **44**, 805-813.
61. T. Pilati and A. Forni, *J. Appl. Crystallogr.*, 1998, **31**, 503-504.
62. T. Pilati and A. Forni, *J. Appl. Crystallogr.*, 2000, **33**, 417-417.
63. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849-854.
64. A. Wodyński and M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 5660-5672.
65. F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 3939-3948.
66. K. J. de Almeida, Z. Rinkevicius, H. W. Hugosson, A. C. Ferreira and H. Ågren, *Chem. Phys.*, 2007, **332**, 176-187.
67. S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **314**, 291-299.
68. T. Shiozaki and T. Yanai, *J. Chem. Theory. Comput.*, 2016, **12**, 4347-4351.
69. C. Rudowicz and R. Bramley, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 5192-5197.
70. C. Rudowicz and P. Gnutek, *Physica B*, 2010, **405**, 113-132.
71. C. Rudowicz, in Ng, B. & Newman D.J., *Computer package CST: conversions, standardization and transformations*, Cambridge University Press Cambridge, 2000, pp 259.
72. C. Rudowicz and Q. Jian, *Comput. & Chem.*, 2002, **26**, 149-157.
73. C. Rudowicz, P. Gnutek and M. Karbowski, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 125116.
74. H.-G. Liu, P. Gnutek and C. Rudowicz, *J. Lumin.*, 2011, **131**, 2690-2696.
75. C. Rudowicz, M. Karbowski, P. Gnutek and M. Lewandowska, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2014, **26**, 065501.
76. C. Rudowicz, D. Yadav, R. Kripal and P. Gnutek, *J. Alloys Compd.*, 2016, **666**, 468-475.
77. R. Kripal, D. Yadav, P. Gnutek and C. Rudowicz, *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, **70**, 827-833.
78. R. Peřka and C. Rudowicz, *Physica B*, 2016, **497**, 14-18.
79. C. Rudowicz and K. Tadyszak, *Polyhedron*, 2017, **127**, 126-134.
80. L. Chao-Ying, H. Ying and Z. Xue-Mei, *Physica B*, 2015, **456**, 125-128.
81. M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu and H.-M. Zhang, *Optik*, 2012, **123**, 1601-1604.
82. M.-Q. Kuang, S.-Y. Wu, X.-F. Hu and B.-T. Song, *Physica B*, 2013, **417**, 13-16.

83. Y. Y. Yeung and C. Rudowicz, *Comput. & Chem.*, 1992, **16**, 207-216.
84. A. Drzewiecki, B. Padlyak, V. Adamiv, Y. Burak and I. Teslyuk, *Nukleonika*, 2013, **58**, 379--385.
85. R. Ravikumar, R. Komatsu, K. Ikeda, A. Chandrasekhar, B. Reddy, Y. Reddy and P. S. Rao, *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**, 261-264.
86. A. Mielcarek, A. Bieńko, P. Saramak, J. Jezierska and A. Dołęga, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 17780-17791.



## OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW



Poznań, 20.09.2023 r.

Mgr Dawid Marcinkowski  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

### Oświadczenie doktoranta

W związku z ubieganiem się o stopień doktora nauk chemicznych oświadczam, że jestem współautorem publikacji:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.

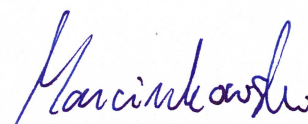
Mój wkład obejmuje: syntezę oraz charakterystykę ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS, FT-IR) nowego liganda  $\text{H}_2\text{L}^2$ , syntezę związków kompleksowych z ligandami:  $\text{H}_3\text{L}^1$ : **1** -  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{ClO}_4)_2$ ; **2** -  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})](\text{NO}_3)_2$ ; **5** -  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{taut}})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_3$  oraz  $\text{H}_2\text{L}^2$ : **9** -  $[\text{Co}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)$ ; **12** -  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$ ; **13** -  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$  ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (FT-IR, XRD, DTA, analiza elementarna), otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, wykonanie widm absorpcji i emisji dla związków **1**, **5**, **12**, **13** w różnych rozpuszczalnikach (MeOH, MeCN, DMF, DMSO), ciele stałym oraz różnych interwałach czasowych, przygotowanie „Supplementary Information”. Brałem także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, badaniach  $^1\text{H}$  NMR, dyskusji korelacji struktura- właściwości magnetyczne.

2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój wkład obejmuje: syntezę oraz charakterystykę ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR) dwóch nowych ligandów  $\text{HL}^1$  oraz  $\text{HL}^2$ , syntezę związków kompleksowych z ligandami:  $\text{HL}^1$ : **1** -  $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ; **3** -  $[\text{Er}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  oraz  $\text{HL}^2$ : **5** -  $[\text{Dy}_2(\text{L}^2)_3](\text{NO}_3)_3$  ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (ESI-MS, FT-IR, XRD, DTA, analiza elementarna), otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie „Supplementary Information”. Brałem także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, dyskusji zależności struktura-właściwości magnetyczne oraz potencjalnych wielofunkcyjnych zastosowań opartych na metodach tektoniki molekularnej.

3. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój wkład obejmuje: syntezę oraz charakterystykę strukturalno-spektroskopową (ESI-MS, FT-IR, XRD, analiza elementarna) dwóch nowych związków kompleksowych z jonami  $\text{Cu}(\text{II})$ : **1** -  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{red}1})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_2$ ; **2** -  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{red}2})(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})_2$ , otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie „Supplementary Information”, przygotowanie wewnętrznej okładki czasopisma (*Inside Front Cover*). Ponadto brałem także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, dyskusji korelacji magneto-strukturalnych.





Poznań, 16.10.2023 r.

Prof. dr hab. Violetta Patroniak  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

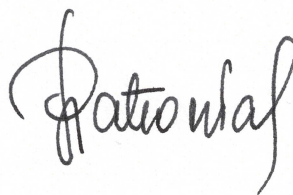
### Oświadczenie Promotora

Potwierdzam swój wkład w następujące publikacje:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.
2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.
3. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.
4. Dawid Pakulski, Adam Gorczyński, **Dawid Marcinkowski**, Włodzimierz Czepa, Tomasz Chudziak, Samanta Witomska, Yuta Nishina, Violetta Patroniak, Artur Ciesielski, Paolo Samori, „*High-sorption terpyridine-graphene oxide hybrid for efficient removal of heavy metal ions from wastewater*”, **Nanoscale**, 2021, 13, 10490-10499.

5. Aleksandra Bocian, Adam Gorczyński, **Dawid Marcinkowski**, Grzegorz Dutkiewicz, Violetta Patroniak, Maciej Kubicki, „*Bases, solvates and salts: new benzimidazole- and pyridine-scaffolded ligands*”, **Acta Cryst. C**, 2020, 76, 367-374.
6. A. Gorczyński, **D. Marcinkowski**, M. Kubicki, M. Löffler, M. Korabik, M. Karbowski, P. Wiśniewski, C. Rudowicz, V. Patroniak, „*New field-induced single ion magnets based on prolate Er(III) and Yb(III) ions: tuning the energy barrier  $U_{eff}$  by the choice of counterions within N3-tridentate Schiff-base scaffold*”, **Inorg. Chem. Front.**, 2018, 5, 605-618.
7. **D. Marcinkowski**, M. A. Fik, T. Łuczak, M. Kubicki, V. Patroniak „*New Mn(II) complexes with benzoxazole-based ligands: synthesis, structure and their electrochemical behavior*”, **Polyhedron**, 2018, 141, 125-132.
8. M. Wałęsa-Chorab, **D. Marcinkowski**, M. Kubicki, Z. Hnatejko, V. Patroniak „*The formation of mononuclear iron(II) and zinc(II) complexes and dinuclear mesocates of copper (II) with pyrazine-bis(bipyridine) ligand*”, **Polyhedron**, 2016, 118, 1-

Prowadziłam bezpośredni nadzór nad pracami doktoranta. Mój udział polegał na pomocy w opisach wyników badań we wszystkich wymienionych wyżej publikacjach, a także dyskusji z recenzentami.



Poznań, 16.10.2023 r.

Dr Adam Gorczyński  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

### Oświadczenie Promotora pomocniczego

Potwierdzam swój wkład w następujące publikacje:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.

Mój udział obejmuje: syntezę oraz charakterystykę ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS, FT-IR) liganda  $\text{H}_3\text{L}^1$ , syntezę związków kompleksowych z ligandem:  $\text{H}_3\text{L}^1$ : **3** -  $[\text{Cd}_2(\text{HL}^1)_2]$ ; **4** -  $[\text{Mn}_2(\text{HL}^1)_2]$ ; **6** -  $[\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2(\text{MeOH})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_4$ ; **7** -  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{OH}})\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4]$ ; **8** -  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{L}^{1-\text{O}})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)_4$ ; **10** -  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2](\text{ClO}_4)_3(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ; **11** -  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^{1-\text{NH}})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_3$  ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (FT-IR, XRD, DTA, analiza elementarna), otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie „Supplementary Information”. Brałem także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, badaniach  $^1\text{H}$  NMR, dyskusji korelacji struktura- właściwości magnetyczne. Uczestniczyłem aktywnie w dyskusjach z recenzentami.





2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Triptyl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój wkład obejmował: syntezę związków kompleksowych z ligandami: HL<sup>1</sup>: **2** - [Dy(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>); **4** - [Er(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>](NO<sub>3</sub>) oraz HL<sup>2</sup>: **6** - [Er<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ich charakterystykę strukturalno-spektroskopową (ESI-MS, FT-IR, XRD, DTA, analiza elementarna), otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie „Supplementary Information”. Brałem także udział w pisaniu manuskryptu, przygotowaniu grafik, dyskusji zależności struktura-właściwości magnetyczne oraz potencjalnych wielofunkcyjnych zastosowań opartych na metodach tektoniki molekularnej. Uczestniczyłem aktywnie w dyskusjach z recenzentami.

3. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgoz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój wkład obejmował: wykonanie obliczeń SHAPE, interpretację otrzymanych wyników, przygotowanie ostatecznej wersji manuskryptu, konceptualizację pracy, dyskusja korelacji magneto-strukturalnych, przygotowanie grafik, przygotowanie „Supplementary Information”. Uczestniczyłem aktywnie w dyskusjach z recenzentami.

Poznań, 16.10.2023 r.

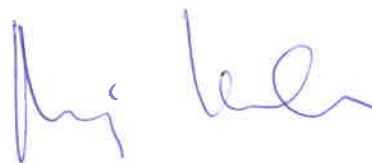
Prof. dr hab. Maciej Kubicki  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Krystalografii

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następujące publikacje:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.
2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.
3. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój udział w wyżej wymienionych publikacjach polegał na pomiarach dyfraktometrycznych monokryształów i opisie uzyskanych wyników. Uczestniczyłem aktywnie w dyskusjach z recenzentami.





Kraków, 16.10.2023 r.

Prof. dr hab. Robert Podgajny  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii  
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następujące publikacje:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.
2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój udział w wyżej wymienionych publikacjach polegał na koordynowaniu prac badawczych związanych z określeniem właściwości magnetycznych uzyskanych połączeń: nad wykonywaniem pomiarów magnetycznych, interpretacją i opisem otrzymanych wyników. Brałem także udział w konceptualizacji pracy, przygotowaniu manuskryptu i grafik oraz aktywnie uczestniczyłem w dyskusjach z recenzentami. W pracy nr 1 przeprowadziłem też procedury dopasowania danych magnetycznych celem uzyskania parametrów  $J_{ex}$ ,  $g$  i  $D$ .

Podpisany elektronicznie przez  
Robert Jerzy Podgajny  
16.10.2023  
17:48:37 +0200



**Università degli Studi di Catania**  
**Dipartimento di Scienze Chimiche**

Viale A. Doria, 6  
I-95125 Catania  
Italy

*Prof. Giuseppe Consiglio*

Tel: 0039 095 7382828

email: [giuseppe.consiglio@unict.it](mailto:giuseppe.consiglio@unict.it)

Catania, 16<sup>th</sup> October 2023

**Declaration of co-authorship**

I acknowledge my contributions to the following publications:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, accepted 16.10.2023.

My contribution includes supervision on NMR analysis and interpretation of titrations and temperature dependent NMR of ligand H<sub>3</sub>L<sup>1</sup>. I provided the resources to conduct the experiments.

2. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowiak, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

My contribution includes supervision on synthesis, NMR analysis and interpretation of ligand. I provided the resources to conduct the experiments.

Faithfully yours

Giuseppe Consiglio



Kraków, 16.10.2023 r.

Dr Anna M. Majcher-Fitas  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Zakład Inżynierii Nowych Materiałów

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następujące publikacje:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallosupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.
2. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Triptyl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój udział w wyżej wymienionych publikacjach polegał na pomiarach magnetycznych związków kompleksowych i analizie otrzymanych wyników.



Poznań, 16.10.2023 r.

Prof. UAM dr hab. Zbigniew Hnatejko  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Zbigniew Hnatejko, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak, „*Unexpected structural complexity of d-block metallocsupramolecular architectures within the benzimidazole-phenoxo ligand scaffold for crystal engineering aspects*”, **Sci. Rep.**, 2023, praca zaakceptowana 16.10.2023 r.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów spektrofotometrycznych (widm absorpcji i emisji związków **1**, **5**, **12**, **13**), wyznaczeniu wydajności kwantowych oraz interpretacji otrzymanych wyników.



Toruń, 20.09.2023 r.

dr Tadeusz Muzioł  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na pomiarach dyfraktometrycznych monokryształu związku  $[\text{Dy}(\text{L}^1)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)$  i opisie uzyskanych wyników.

Tadeusz Muzioł



Kraków, 16.10.2023r.

Dr hab. Szymon Chorąży, prof. UJ  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii  
Zakład Chemii Nieorganicznej  
Grupa Wielofunkcyjnych Materiałów Luminescencyjnych

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na udziale w planowaniu i wykonaniu pomiarów magnetycznych, ich interpretacji i przygotowaniu stosownych fragmentów tekstu manuskryptu, oraz dyskusji i opisanu korelacji z wynikami obliczeń teoretycznych *ab initio*.

Podpisany elektronicznie przez  
Szymon Chorąży  
16.10.2023  
15:13:35 +02'00'



Kraków, 16.10.2023

Prof. dr hab. Robert Podgajny  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii  
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

w imieniu dr. Le Shi (obywatela ChRL)

### Oświadczenie

Dotyczy pracy:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Choraży, Le Shi, Mikołaj Zychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Trityl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Jako opiekun stażu podoktorskiego p. dr. Le Shi na Wydziale Chemii UJ w Krakowie w okresie od stycznia 2021 r. do czerwca 2022 r. oświadczam, że udział p. dr. Shi w powyższej pracy polegał na wykonaniu części pomiarów magnetycznych, wstępnej interpretacji danych oraz przygotowaniu wstępnej wersji stosownego fragmentu manuskryptu.

Podpisany elektronicznie przez  
Robert Jerzy Podgajny  
16.10.2023  
17:49:47 +02'00'



Kraków, 20.09.2023 r.

Mgr Mikołaj Żychowicz  
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii  
Grupa Wielofunkcyjnych Materiałów Luminescencyjnych

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Maciej Kubicki, Violetta Patroniak, Tadeusz Muzioł, Szymon Chorąży, Le Shi, Mikołaj Żychowicz, Anna M. Majcher-Fitas, Robert Podgajny, Adam Gorczyński, „*Triptyl-based lanthanide-supramolecular assemblies exhibiting slow magnetic relaxation*”, **Chem. Eur. J.**, 2023, 29, e202300695.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na zaplanowaniu i wykonaniu całości obliczeń teoretycznych, opracowaniu wyników pomiarów magnetycznych dla badanych związków oraz ich interpretacji wraz korelacją z symulacjami ab initio.

*Mikołaj Żychowicz*



Poznań, 20.09.2023 r.

Dr Ariel Adamski  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgoz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój wkład obejmował: syntezę oraz charakterystykę strukturalno-spektroskopową ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS, FT-IR, analiza elementarna) nowego liganda  $\text{L}^1$ , otrzymanie monokryształów odpowiednich do pomiarów rentgenostrukturalnych, przygotowanie opisu części eksperymentalnej.

*Ariel Adamski*



Poznań, 20.09.2023 r.

Dr Tomasz Ślusarski  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Spektroskopii i Magnetyzmu

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu obliczeń DFT/CASSCF i opisie uzyskanych wyników. Uczestniczyłem aktywnie w pisaniu manuskryptu oraz dyskusjach z recenzentami.

Ślusarski



New York, 20.09.2023 r.

Prof. Muhammed Açıkgöz  
The State University of New York (SUNY)  
Maritime College  
Department of Science  
New York 10465, USA

### Declaration of co-authorship

I acknowledge my contributions to the following publication:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

My contribution includes theoretical studies: Superposition Model (SPM) and Microscopic Spin Hamiltonian (MSH) computations and their respective analysis.



Wrocław, 25.09.2023 r.

dr hab. Maria Korabik, prof. UWr  
Uniwersytet Wrocławski  
Wydział Chemii

### Oświadczenie o współautorstwie

Jako promotor doktorantki Darii Szeliga, potwierdzam Jej wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Jej udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu obliczeń pomiarów magnetycznych.

/Maria Korabik/

Buenos Aires, 20.09.2023 r.

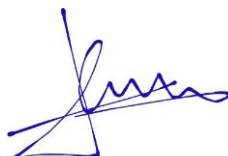
Dr Nahir Vadra  
Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Química Inorgánica  
Analítica y Química Física  
CONICET–Universidad de Buenos Aires  
Instituto de Química Física de los Materiales  
Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE)  
Buenos Aires C1428EGA, Argentina

### Declaration of co-authorship

I acknowledge my contributions to the following publication:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgoz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

My contribution includes writing the part of magneto-structural correlations and visualization.



Wrocław, 16.10.2023 r.

Prof. dr hab. Mirosław Karbowski  
Uniwersytet Wrocławski  
Wydział Chemii

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów spektroskopii optycznej i opisie uzyskanych wyników. Uczestniczyłem aktywnie w dyskusjach z recenzentami.





Rzeszów, 20.09.2023 r.

Prof. dr hab. Ireneusz Stefaniuk  
Uniwersytet Rzeszowski  
Kolegium Nauk Przyrodniczych  
Instytut Inżynierii Materiałowej

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów EPR oraz opisie uzyskanych wyników. Uczestniczyłam aktywnie w dyskusjach z recenzentami.

*Ireneusz Stefaniuk*



Poznań, 26.09.2023 r.

Prof. dr hab. Czesław Rudowicz  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii  
Zakład Spektroskopii i Magnetyzmu

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu analizy obliczeń półempirycznych SPM i MSH oraz DFT/*ab initio*, a także finalnym opisie uzyskanych wyników, opisie korelacji magneto-strukturalnych. Uczestniczyłem aktywnie w konceptualizacji pracy, pisaniu, edycji manuskryptu oraz dyskusjach z recenzentami.



Wrocław, 20.09.2023 r.

dr hab. Maria Korabik, prof. UW  
Uniwersytet Wrocławski  
Wydział Chemii

### Oświadczenie o współautorstwie

Potwierdzam swój wkład w następującą publikację:

1. **Dawid Marcinkowski**, Ariel Adamski, Maciej Kubicki, Giuseppe Consiglio, Violetta Patroniak, Tomasz Ślusarski, Muhammed Açıkgöz, Daria Szeliga, Nahir Vadra, Mirosław Karbowski, Ireneusz Stefaniuk, Czesław Rudowicz, Adam Gorczyński, Maria Korabik, „*Understanding the effect of structural changes on slow magnetic relaxation in mononuclear octahedral copper(ii) complexes*” **Dalton Trans.**, 2022, 51, 12041-12055.

Mój udział w wyżej wymienionej publikacji polegał na wykonaniu pomiarów magnetycznych w stałym i przemiennym polu magnetycznym, widm EPR w paśmie X oraz opisie i interpretacji uzyskanych wyników. Uczestniczyłam aktywnie w dyskusjach z recenzentami.

/Maria Korabik/

