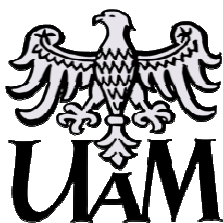


**Monika Wałęsa-Chorab**



**Zakład Chemii Bionieorganicznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza**

**Efektywność nowych N-heterocyklicznych ligandów  
w samoorganizacji kompleksów jonów metali przejściowych**

---

**Effectiveness of new N-heterocyclic ligands in self-assembly  
of complexes of transition metal ions**

Praca przedstawiona  
Radzie Wydziału Chemii  
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

**Promotor:** dr hab. Violetta Patroniak, prof. UAM

**Poznań 2012**

Składam serdeczne podziękowania

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

za życzliwość, zrozumienie i wszechstronną pomoc

w przygotowaniu niniejszej pracy

**Pani Prof. dr hab. Wandzie Radeckiej-Paryzek**

**Pani Dr Małgorzacie T. Kaczmarek**

**Pani Dr Izabeli Pospiesznej-Markiewicz**

**Pani Dr Emili Luks**

oraz

Doktorantom **Zakładu Chemii Bionieorganicznej**

za niezmiernie życzliwą atmosferę

**Panu Prof. UAM dr hab. Maciejowi Kubickiemu**

za wykonanie analiz krystalograficznych oraz cenne uwagi

dotyczące ich opisu

**Panu Dr Zbigniewowi Hnatejko**

za pomoc i cenne wskazówki podczas wykonywania

i interpretacji widm absorpcyjnych i emisyjnych

**Dziękuję**

**Rodzinie i Przyjaciółom**

za wsparcie i wiarę

**Serdecznie Dziękuję**

**W ramach przedstawionej pracy doktorskiej realizowano następujące projekty:**

2007-2010 **NN 204 27 16 33** „Nowe architektury supramolekularne jako wynik samoorganizacji kompleksów jonów metali d- i f-elektronowych”, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego - wykonawca

2010 **IP2010 044 870** „Nowe ligandy N-heterocykliczne w samoorganizacji kompleksów metali przejściowych”, projekt *Iuventus Plus*, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego - kierownik

2011 **2011/01/N/ST5/02235** „Helikaty, kratki, bagietki” - synteza i charakterystyka nowych kompleksów supramolekularnych metali d- i f-elektronowych”, Narodowe Centrum Nauki - kierownik

2012 **IP2011 058 871** „Struktura i właściwości luminescencyjne nowych kompleksów supramolekularnych metali przejściowych z ligandami zawierającymi jednostki antracenowe”, projekt *Iuventus Plus*, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego - kierownik

2010 Stypendystka **programu Socrates-Erasmus na Uniwersytecie w Cambridge** w grupie badawczej prof. J. K. M. Sandersa

2011 Laureatka **Stypendium Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza**

2011 Laureatka **Stypendium Konferencyjnego Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej i Towarzystwa Naukowego Warszawskiego**

2011 Stypendystka programu **Socrates-Erasmus na Uniwersytecie Technologicznym w Pradze** - „Nanosized building blocks for creation of nanostructures”



## Spis treści

Abstract.....	3
1. Cel pracy.....	7
2. Część teoretyczna .....	9
2.1. Synteza ligandów N-heterocyklicznych w reakcjach katalitycznego sprzężenia Stille'a .....	9
2.2. Architektury supramolekularne.....	15
2.3. Przykłady zastosowań kompleksów supramolekularnych.....	42
3. Część eksperymentalna.....	61
3.1. Preparatyka liganda L <sup>1</sup> .....	67
3.1.1. Preparatyka kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem L <sup>1</sup> .....	68
3.2. Preparatyka liganda HL <sup>2</sup> .....	76
3.2.1. Preparatyka kompleksów jonów metali <i>d</i> -elektronowych z ligandem HL <sup>2</sup> ..	77
3.3. Preparatyka liganda HL <sup>3</sup> .....	81
3.3.1. Preparatyka kompleksów jonów Zn(II) i metali <i>f</i> -elektronowych z ligandem HL <sup>3</sup> .....	81
3.4. Preparatyka liganda L <sup>4</sup> .....	83
3.4.1. Preparatyka kompleksów jonów metali <i>d</i> -elektronowych z ligandem L <sup>4</sup> .....	85
3.5. Preparatyka liganda L <sup>5</sup> .....	94
3.5.1. Preparatyka kompleksów jonów metali <i>d</i> -elektronowych z ligandem L <sup>5</sup> .....	95
3.6. Preparatyka liganda L <sup>6</sup> .....	102
3.6.1. Preparatyka kompleksów jonów metali <i>d</i> -elektronowych z ligandem L <sup>6</sup> ...	104
4. Wyniki i dyskusja .....	107
4.1. Kompleksy z ligandem typu terpirydyny .....	107
4.1.1. Synteza liganda N <sub>3</sub> -donorowego L <sup>1</sup> .....	108
4.1.2. Kompleksy liganda L <sup>1</sup> z jonami metali przejściowych .....	108
4.1.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem L <sup>1</sup> .....	112
4.1.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne liganda L <sup>1</sup> i jego kompleksów .....	123
4.2. Kompleksy z ligandem imidazolowym typu zasady Schiffa .....	129
4.2.1. Synteza liganda imidazolowego typu zasady Schiffa HL <sup>2</sup> .....	129
4.2.2. Kompleksy jonów metali przejściowych z ligandem imidazolowym HL <sup>2</sup> ..	131
4.2.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem HL <sup>2</sup> .....	133

4.2.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów jonów metali <i>d</i> -elektronowych z ligandem HL <sup>2</sup> .....	136
4.3. Kompleksy z ligandem N <sub>2</sub> O-donorowym typu zasady Schiffa.....	139
4.3.1. Synteza liganda HL <sup>3</sup> .....	140
4.3.2. Kompleksy jonów metali <i>f</i> -elektronowych i Zn(II) z ligandem HL <sup>3</sup> .....	140
4.3.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem HL <sup>3</sup> .....	141
4.3.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów z ligandem HL <sup>3</sup> .....	143
4.4. Kompleksy z ligandem pirymidynowo-(bis)bipirydynowym .....	147
4.4.1. Synteza liganda N <sub>6</sub> -donorowego L <sup>4</sup> .....	147
4.4.2. Kompleksy jonów metali z ligandem L <sup>4</sup> .....	149
4.4.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem L <sup>4</sup> .....	151
4.4.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów jonów metali z ligandem L <sup>4</sup> .....	157
4.5. Kompleksy z ligandem pirazynowo-(bis)bipirydynowym .....	161
4.5.1. Synteza liganda N <sub>6</sub> -donorowego L <sup>5</sup> .....	161
4.5.2. Kompleksy jonów metali z ligandem L <sup>5</sup> .....	162
4.5.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem L <sup>5</sup> .....	165
4.5.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne liganda L <sup>5</sup> i jego kompleksów .....	167
4.6. Kompleksy z ligandem pirazynowo-(bis)terpirydynowym .....	171
4.6.1. Synteza liganda N <sub>8</sub> -donorowego L <sup>6</sup> .....	171
4.6.2. Kompleksy liganda L <sup>6</sup> z jonami metali przejściowych.....	173
4.6.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem L <sup>6</sup> .....	175
4.6.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne liganda L <sup>6</sup> i jego kompleksów .....	178
5. Podsumowanie .....	181
6. Literatura .....	185
7. Spis publikacji autorki.....	199

---

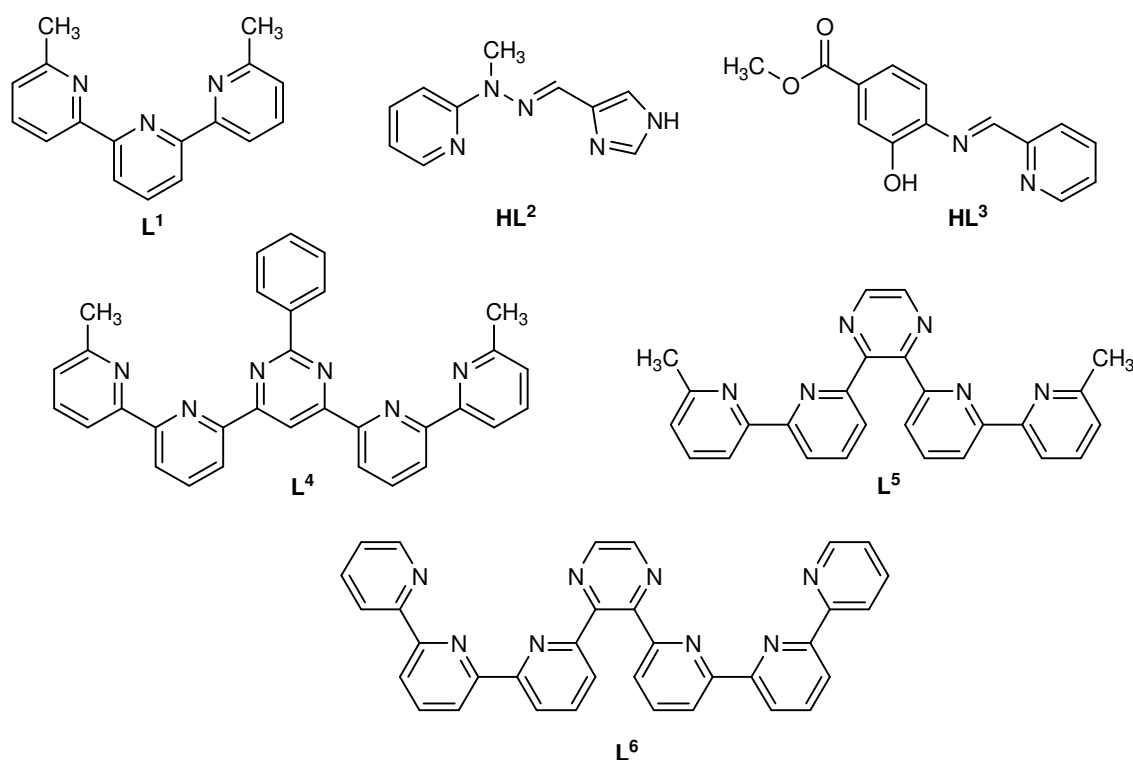
**Abstract**

Supramolecular chemistry is one of the most important innovations in inorganic, organic and biochemistry in the last decades. Supramolecular chemistry relies on the use of non-covalent interactions to self-assemble, with a precision in the sub-nanometer scale, chemical entities forming materials with programmed chemical and physical properties. Supramolecular chemistry offers high control over the process of molecular self-assembly: due to its unique nature it combines reversibility, directionality, specificity and cooperativity.

The formation of supramolecular architectures depends on many factors, including the nature and geometry of the binding molecular building blocks, the presence/absence of specific molecules or anions, or the environmental conditions (temperature, pressure and solvent). Supramolecular chemistry has been mastered so far in particular in solutions and 3D crystals, resulting in the formation of complex structures as helicates, rotaxanes, catenanes, metallacycles, racks, grids, cages, 1D coordination polymers and 3D Metal-organic frameworks (MOFs).

In this PhD thesis we focused our attention on synthesis and characterization of new N-heterocyclic ligands and their supramolecular architectures formed by self-assembly with transition metal ions.

Six new N-heterocyclic ligands have been synthesized:



Polypyridine ligands  $\mathbf{L}^1$ ,  $\mathbf{L}^4$ ,  $\mathbf{L}^5$  and  $\mathbf{L}^6$  were prepared in multistep Stille-type coupling reaction. Schiff-base ligands  $\mathbf{HL}^2$  and  $\mathbf{HL}^3$  have been obtained by condensation reaction between appropriate amines and aldehydes.

Reactions of N-heterocyclic ligands with transition metal ions, depending on coordination preferences of metal ions and type of anions, gave rise to formation of new supramolecular architectures.

$\text{N}_3$ -donor ligand  $\mathbf{L}^1$  in reactions with transition metal ions, forms six different types of supramolecular complexes. In all complexes the ligand  $\mathbf{L}^1$  coordinate with metal ions through three nitrogen donor atoms and the coordination geometry of metal ions depends on type of anions. Self-assembly of the ligand  $\mathbf{L}^1$  with Pd(II) and Pt(II) ions leads to formation of mononuclear complexes  $[\text{M}(\mathbf{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$  in which metal centers are tetracoordinated and adopts square-planar geometry. Reactions of  $\mathbf{L}^1$  with chlorides, bromides and nitrates of a range of first row transition metal ions and Cd(II) resulted in formation of mononuclear complexes  $[\text{M}(\mathbf{L}^1)\text{X}_2]$  and coordination geometry of metal centers may be considered as trigonal bipyramid. In reaction of  $\mathbf{L}^1$  with Mn(II) and Cu(II) chlorates, complexes of general formula  $[\text{M}(\mathbf{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  have been obtained in which metal ions coordinate with three nitrogen atoms of  $\mathbf{L}^1$ , two oxygen atoms from monodentate chlorates and water molecule's oxygen atom. By self-assembling  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  with  $\mathbf{L}^1$ , mononuclear complex  $[\text{Fe}(\mathbf{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$  has been obtained. In this complex Fe(II) ions are hexacoordinated and adopts octahedral coordination geometry. Reaction of  $\mathbf{L}^1$  with  $\text{FeCl}_3$  leads to obtaining dinuclear complex  $[\text{Fe}(\mathbf{L}^1)\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]$  and reactions with lanthanide nitrates give rise to formation of complexes type of  $[\text{H}_2\mathbf{L}^1][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ .

Self-assembly of Schiff-base  $\text{N}_3$ -donor ligand  $\mathbf{HL}^2$  with transition metal ions, resulted in formation of four types complexes. Saturated complexes of Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) of stoichiometry M:L 1:2 ( $[\text{M}(\mathbf{HL}^2)_2]\text{X}_2$ ), in which metal ion coordinates with two ligand molecules (octahedral coordination geometry) were obtained. Reactions of  $\mathbf{HL}^2$  with  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{AgNO}_3$  gave rise to formation unsaturated complexes  $[\text{Ni}(\mathbf{HL}^2)(\text{NO}_3)_2]$  and  $[\text{Ag}(\mathbf{HL}^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$  respectively where Ni(II) has distorted trigonal bipyramidal geometry and Ag(I) has tetrahedral geometry. Pd(II) and Pt(II) known for their geometrical preferences to form square planar complexes, addition of  $\mathbf{HL}^2$  into reaction media resulted in the formation of complexes described by general formula  $[\text{M}(\mathbf{HL}^2)\text{X}]\text{X}$ . In these complexes metal

centers coordinates with one ligand molecules, whereas chloride anion completes its coordination sphere.

Reactions of  $\text{HL}^3$  with  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  in the presence of lanthanide nitrates resulted in formation of complexes, described by molecular formula  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ . In these complexes Zn(II) ions coordinate with two ligand molecules, one of ligand molecules in deprotonated. Lanthanide ions coordinate with five bidentate nitrates to form polyanionometallates.

Self-association of pyrimidine-bis(bipyridine) ligand  $\text{L}^4$  with transition metal ions, caused in formation of four types of supramolecular architectures. Halides of transition metal ions in reactions with  $\text{L}^4$  form mononuclear complexes  $[\text{M}(\text{L}^4)\text{X}_2]$ , where metal ions have coordination number five and coordinate with one  $\text{N}_3$ -donor subunit of ligand molecule and two halides. Reactions of nitrates of divalent metal ions with  $\text{L}^4$  give rise to formation of dinuclear baguette complexes  $[\text{M}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$ , in which metal ions have coordination number five. Similar type of complexes  $[\text{M}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_4$  have been obtained by self-assembly of  $\text{L}^4$  with tetrafluoroborates and triflates of transition metal ions. Chlorates of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cu(II) in reaction with  $\text{L}^4$  gave trinuclear complexes of general formula  $[\text{M}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6$  and stoichiometry M:L 3:2; metal centers adopt octahedral coordination geometry. Dinuclear helicates  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2](\text{PF}_6)_2$  and  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  have been also obtained. Metal ions coordinate with four pyridine nitrogen atoms and have tetrahedral coordination modes.

Self-assembly of pyridazine-bis(bipyridine) ligand  $\text{L}^5$  with transition metal ions has been also studied. Mononuclear complexes of stoichiometry M:L 1:2 ( $[\text{M}(\text{L}^5)_2]\text{X}_n$  where  $n = 1$  or  $2$ ) and binuclear baquette complexes of stoichiometry M:L 2:1 ( $[\text{M}_2(\text{L}^5)\text{X}_4]$ ) have been obtained. Binuclear mesocates  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2]\text{X}_4$  was prepared in reactions  $\text{L}^5$  with  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  and  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ .  $\text{PdCl}_2$ , known for preferences to square planar coordination geometry, in self-assembly with  $\text{L}^5$  forms binuclear supramolecular complex  $[\text{Pd}_2(\text{L}^5)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ .

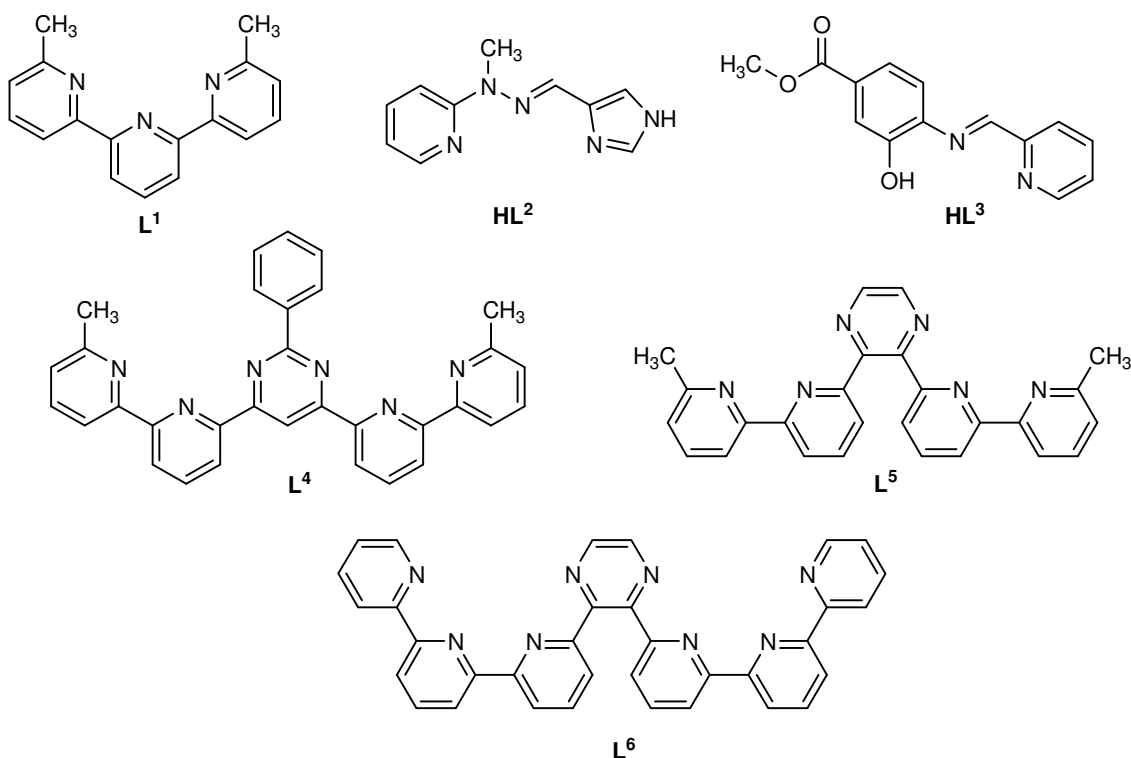
By self-assembly of ligand  $\text{L}^6$  and transition metal ions we have been obtained dinuclear mesocates of stoichiometry metal to ligand 2:2 ( $[\text{M}_2(\text{L}^6)_2]\text{X}_4$ ), dinuclear complexes and complexes of stoichiometry 2:1 (Cu(II) **5**, Cd(II) **6**). In case of non-coordinative anions ( $\text{PF}_6^-$  or  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) we have been obtained dinuclear mesocates of 2:2 metal to ligand stoichiometry ( $[\text{M}_2(\text{L}^6)_2]\text{X}_4$  where  $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ ) in which

two metal ions coordinate with two ligand molecules. In case of Fe(II) and Co(II) complexes where complexation reactions were carried out in presence tetrafluoroborate ions dinuclear 2:2 complexes  $[\text{M}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  are formed in which one of metal ions is coordinated by six nitrogen atoms from two ligand molecules and the second one coordinates with three nitrogen donor atoms from ligand molecule, one water molecule and two fluoride ions. The fluoride ligands originate by the abstraction of fluoride ions from tetrafluoroborate counterions in the presence of Lewis-acidic metal centers. When coordinative anions ( $\text{NO}_3^-$ ) are present in reaction mixture dinuclear complexes of 2:1 metal to ligand stoichiometry and general formula  $[\text{M}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_3)_{4-n}](\text{NO}_3)_{4-n}$  (where  $n = 2$ ,  $\text{M} = \text{Cu(II)}$ ,  $n = 0$  and  $\text{Cd(II)}$ ) are formed in which coordination spheres of ions are completed by anions or water molecules.

## 1. Cel pracy

Wysoka skuteczność tworzenia różnego rodzaju architektur supramolekularnych (kratki, helikaty, polimery koordynacyjne) przez ligandy typu terpirydyny<sup>[1,2]</sup> i tetrapirydyny<sup>[3-6]</sup> była inspiracją celu pracy doktorskiej.

Celem przedstawionej pracy doktorskiej jest synteza i charakterystyka nowych ligandów N-heterocyklicznych oraz zbadanie ich efektywności w samoorganizacji kompleksów supramolekularnych jonów metali przejściowych.



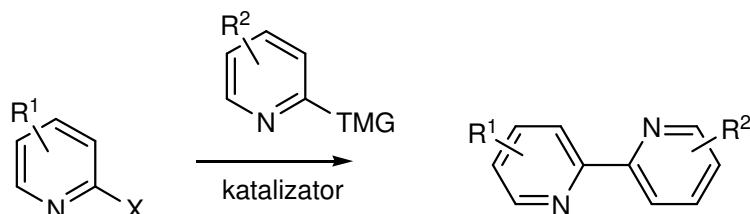
Istotą prowadzonych badań było otrzymanie różnorodnych związków supramolekularnych poszerzających bibliotekę tego typu indywidualiów chemicznych o specjalnych właściwościach (luminescencyjnych, magnetycznych czy katalitycznych).



## 2. Część teoretyczna

### 2.1. Synteza ligandów N-heterocyklicznych w reakcjach katalitycznego sprzężenia Stille'a

Reakcje katalitycznego sprzężenia są jedną z najczęściej stosowanych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel<sup>[7-10]</sup>. Najstarszą reakcją katalitycznego homosprzężenia halogenków arylowych jest reakcja Ullmanna<sup>[11,12]</sup>. Początkowo reakcja ta katalizowana była miedzią i zachodziła w temperaturach powyżej 200°C, przez co jej stosowanie ograniczone było tylko do syntezy związków odpornych na wysokie temperatury. Rozwinięcie starej reakcji sprzężenia Ullmanna to stosowane dzisiaj reakcje sprzężenia pierścieni aromatycznych, takie jak reakcja Stille'a<sup>[13,14]</sup>, Suzuki-Miyaury<sup>[15-17]</sup> Negishi<sup>[18-20]</sup>, Kumady-Corriu<sup>[21-23]</sup> czy Hiyamy<sup>[24-26]</sup> (schemat 1)



X = grupa odchodząca  
TMG = grupa metaloorganiczna

Reakcja sprzężenia Stilla (TMG = SnR<sub>3</sub>)  
Reakcja sprzężenia Negishiego (TMG = np. ZnCl, ZnBr)  
Reakcja sprzężenia Suzuki-Miyaury (TMG = np. B(OR)<sub>2</sub>, BR<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>K)  
Reakcja sprzężenia Kumady-Corriu (TMG = np. MgCl, MgBr)  
Reakcja sprzężenia Hiyamy (TMG = np. SiR<sub>3</sub>, Si(OR)<sub>3</sub>)

Schemat 1

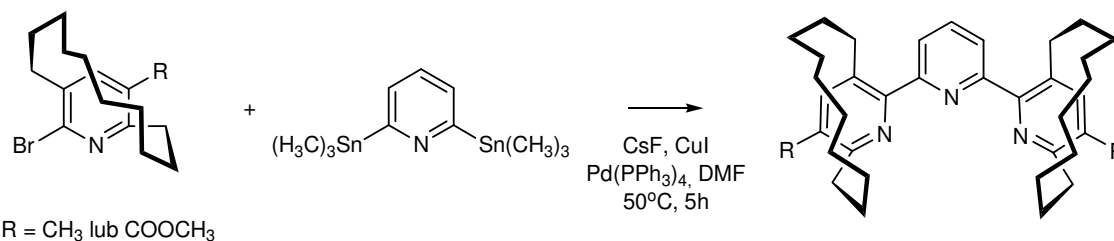
Reakcje te są katalizowane związkami różnych metali przejściowych<sup>[27-29]</sup>, takich jak nikiel, kobalt, żelazo czy miedź, ale najczęściej są to reakcje katalizowane związkami palladu<sup>[30-33]</sup>. W układach heterogenicznych katalizatory, którymi są związki lub nanowarstwy<sup>[34]</sup> palladu immobilizowane są na materiałach mezoporowatych<sup>[35,36]</sup>, krzemionce<sup>[37,38]</sup>, tlenku tytanu<sup>[39]</sup> lub nanorurkach węglowych<sup>[40]</sup>.

Reakcja sprzężenia Stille'a<sup>[13]</sup> jest jedną z najważniejszych reakcji tworzenia wiązań węgiel-węgiel w syntezie organicznej. Jest to reakcja pomiędzy związkami cynoorganicznymi R<sub>4</sub>Sn i halogenkami lub innymi organicznymi elektrofilami (np. tioeterami<sup>[41]</sup> lub chlorkami sulfonowymi<sup>[42]</sup>) katalizowana kompleksami metali przejściowych, głównie Pd(0). Tylko jedna grupa organiczna połączona z cyną bierze udział w reakcji sprzężenia. Różne grupy funkcyjne ulegają przeniesieniu z różną

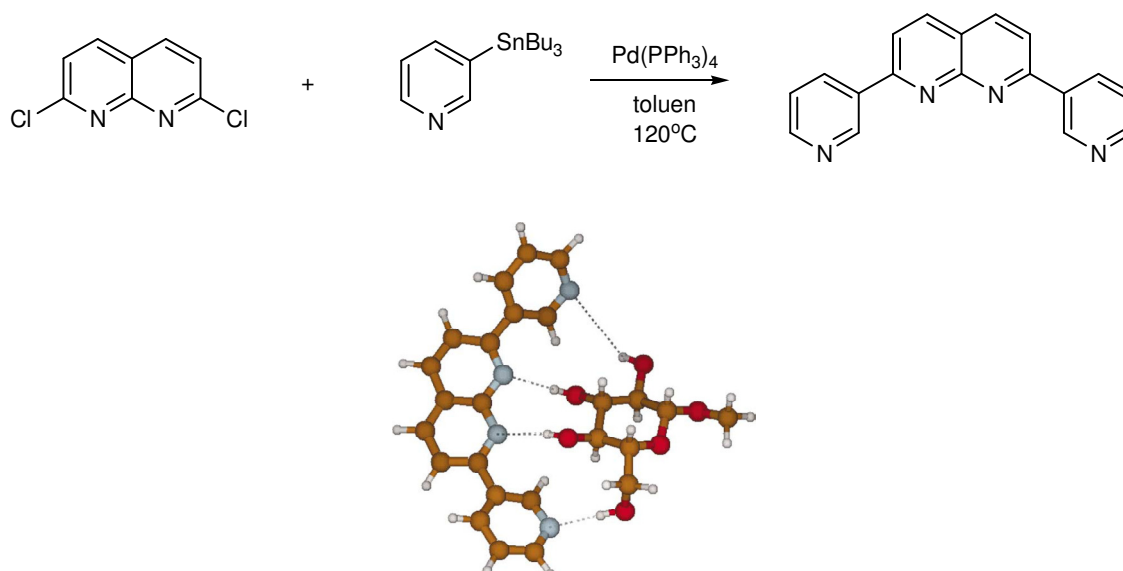
## 2.1. Synteza ligandów *N*-heterocyklicznych w reakcjach katalitycznego sprzęgania Stille'a

selektywnością. Najtrudniej transferowane są proste grupy alkilowe, dlatego najczęściej w reakcji tej stosuje się niesymetryczne związki cyanoorganiczne zawierające trzy proste grupy alkilowe (np. metylowe lub *n*-butylowe) i czwartą grupę funkcyjną ulegającą przemieszczeniu, którą może być na przykład grupa alkinyłowa, alkenyłowa, aryłowa lub benzylowa. Łatwość przenoszenia grup organicznych maleje w szeregu:  $RC\equiv C > RCH=CH > \text{aryl} > \text{allil, benzyl} > \text{alkil}$ <sup>[43]</sup>.

Reakcja Stille'a znajduje szerokie zastosowanie w syntezie organicznej (np. ze względu na łagodne warunki syntezy i tolerancję wielu grup funkcyjnych w syntezach różnego rodzaju produktów naturalnych<sup>[44,45]</sup>). Reakcja sprzęgania Stille'a jest także stosowana do sprzęgania pierścieni aromatycznych, między innymi w syntezie terpirydyn<sup>[46]</sup>:

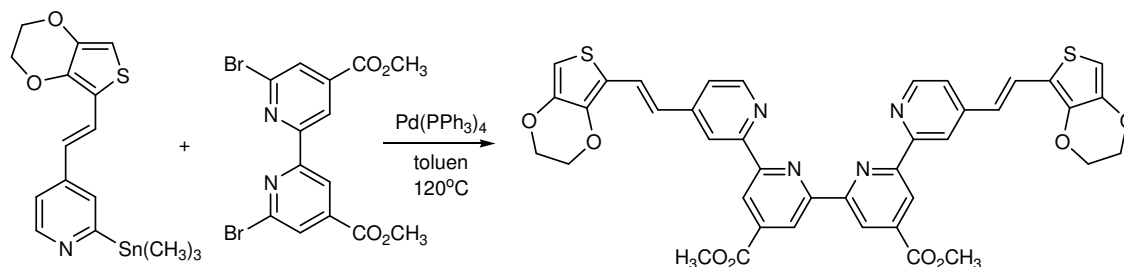


Prowadząc reakcję w obecności CuI i CsF otrzymano produkt z wydajnością około 50% i 99% nadmiarem enancjomerycznym. Reakcja sprzęgania Stille'a pierścieni heterocyklicznych była też jednym z etapów w syntezie receptora monosacharydów (rysunek 1)<sup>[47]</sup>.



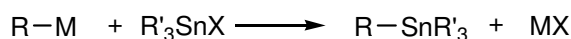
Ten typ reakcji wykorzystano także w syntezie liganda będącego pochodną tetrapirydyny<sup>[48]</sup>:

## 2.1. Synteza ligandów N-heterocyklicznych w reakcjach katalitycznego sprzęgania Stille'a

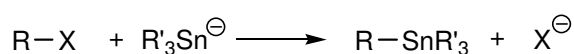


Ligand ten w reakcji z jonami Ru(II) tworzy monordzeniowy kompleks mogący znaleźć zastosowanie jako barwnik w ogniwach fotochemicznych.

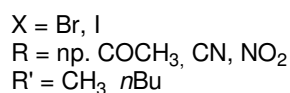
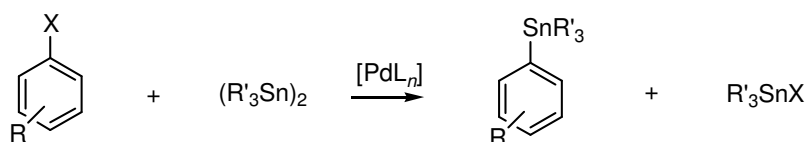
Synteza związków cyanoorganicznych stosowanych w reakcji sprzęgania Stille'a jest możliwa na kilka sposobów. Najczęściej stosowaną metodą jest reakcja wymiany pomiędzy halogenkiem cyanoorganicznym, a innym związkiem metaloorganicznym, najczęściej lito-, glino- lub magnezoorganicznym:



Reakcja ta jest jednak ograniczona do substratów, które nie są wrażliwe na silnie zasadowe środowisko. Łagodniejszą metodą syntezy jest reakcja substytucji nukleofilowej pomiędzy halogenkiem lub tosyłanem organicznym i anionem cyanoorganicznym<sup>[49,50]</sup>:

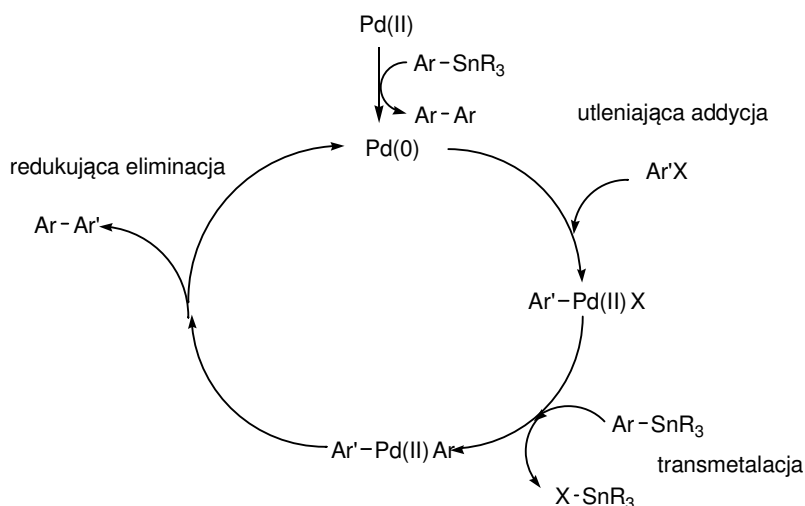


Często stosowaną metodą syntezy aromatycznych i heterocyklicznych pochodnych cyanoorganicznych jest katalizowana kompleksami palladu reakcja pomiędzy jodkiem lub bromkiem organicznym i heksaorganodicyną<sup>[51,52]</sup>:



Reakcja ta jest najłagodniejszą metodą otrzymywania stannanów organicznych.

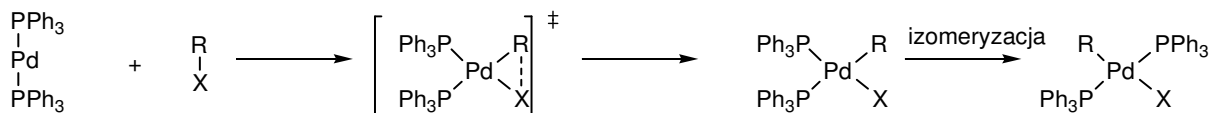
Mechanizm reakcji sprzęgania Stille'a składa się z kilku etapów<sup>[14,53]</sup> - utleniającej addycji, transmetalacji i redukującej eliminacji (schemat 2).



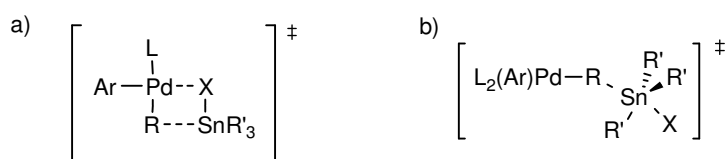
Schemat 2

W przypadku, gdy katalizatorem jest kompleks Pd(II) w pierwszym etapie następuje jego redukcja do Pd(0) przez związek cynoorganiczny z utworzeniem produktu ubocznego reakcji sprzężenia<sup>[54]</sup>. W reakcji katalizowanej związkami Pd(0) w postaci na przykład Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> najpierw zachodzi jego dysocjacja z utworzeniem katalitycznie aktywnego kompleksu [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[55]</sup>.

Reakcja utleniającej addycji halogenków lub pseudohalogenków arylowych (R-X) do kompleksu Pd(0) jest pierwszym etapem cyklu katalitycznego reakcji sprzężenia. Proces ten polega na insercji reaktywnego nienasyconego kompleksu [PdL<sub>2</sub>] lub [Pd(L-L)], gdzie L-L – difosfina, do wiązania σ R-X<sup>[56]</sup>. Proces ten przebiega przez trójczłonowy stan przejściowy utworzony przez połączenie katalizatora [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ze związkiem elektrofilowym R-X<sup>[14]</sup>. W wyniku tej reakcji powstaje najpierw kompleks o geometrii *cis*-, który następnie ulega procesowi izomeryzacji<sup>[14]</sup>, tworząc bardziej trwały kompleks *trans*-[PdRX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] będący obserwowanym produktem procesu utleniającej addycji:



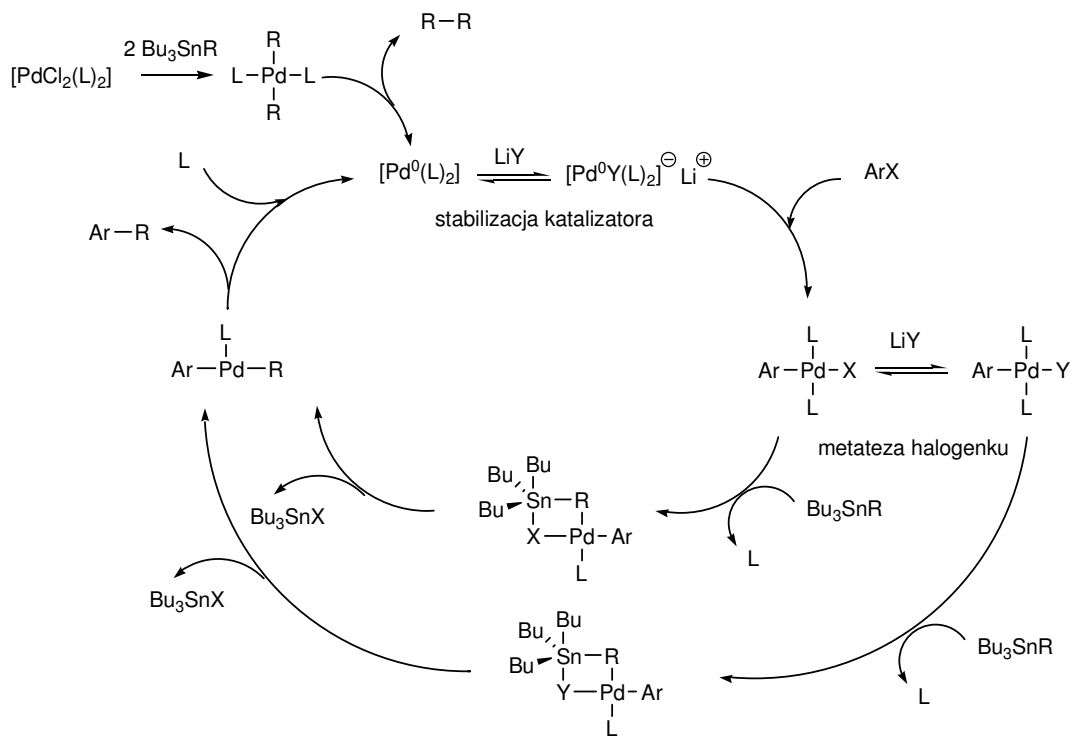
Kolejnym etapem cyklu katalitycznego jest proces transmetalacji, który w zależności od rodzaju grupy odchodzącej X i rozpuszczalnika może przebiegać przez cykliczny (a) lub otwarty (b) stan przejściowy<sup>[14]</sup>:



## 2.1. Synteza ligandów N-heterocyklicznych w reakcjach katalitycznego sprzężenia Stille'a

Utworzenie żądanego produktu sprzężenia i odtworzenie katalizatora palladowego następuje w procesie redukującej eliminacji.

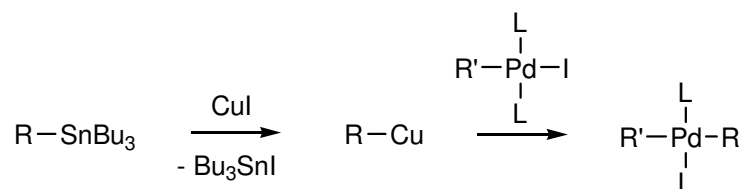
Na szybkość reakcji sprzężenia Stille'a duży wpływ ma dodatek jonów halogenkowych, które pełnią podwójną funkcję w reakcji sprzężenia Stille'a – aktywują katalizator<sup>[57]</sup> i biorą udział w tzw. „metatezie halogenków”<sup>[58]</sup> (schemat 3).



Schemat 3

Badając reakcję sprzężenia 2-chloropirydyny i 2-jodopirydyny z tributyl(2-tiofeno)stannanem stwierdzono, że proces sprzężenia zachodzi o wiele szybciej dla chlorku, niż dla jodku organicznego. Obecność  $LiCl$  w mieszaninie reakcyjnej przyspiesza sprzężenie 2-jodopirydyny. Może to być wytłumaczone wymianą jonu  $I^-$  w kompleksie  $[PdI(2-py)(PPh_3)_2]$  na jon  $Cl^-$ , czyli tzw. „metatezą halogenku”<sup>[58]</sup>.

Zaobserwowano, że w reakcji sprzężenia Stille'a dużą rolę odgrywa obecność  $CuI$  lub innej soli  $Cu(I)$  w mieszaninie reakcyjnej. Jony  $Cu(I)$  przyspieszają reakcję Stille'a katalizowaną za pomocą  $[PdL_4]$  ( $L = PPh_3$  lub  $AsPh_3$ )<sup>[59]</sup>, jest to tzw. „efekt miedziowy” („*copper effect*”). Mechanizm działania jonów  $Cu(I)$  nie jest do końca znany, prawdopodobnie odgrywają one podwójną rolę<sup>[60]</sup>. Liebeskind sugerował, że w pierwszym etapie następuje wymiana  $Sn(IV)$  przez  $Cu(I)$ <sup>[61]</sup>. Powstający związek miedziorganiczny ulega procesowi transmetalacji szybciej niż początkowy związek cynoorganiczny:

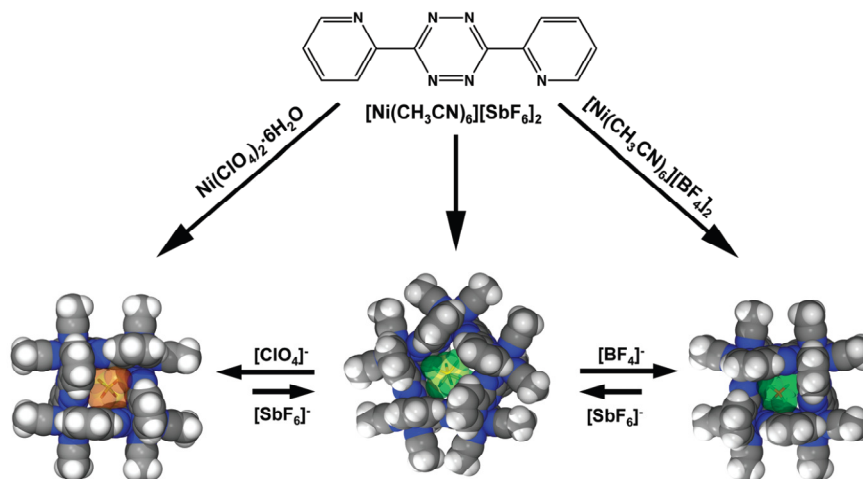


Zaobserwowano, że rola jonów Cu(I) polega na wychwytywaniu ligandów powstających w wyniku dysocjacji katalizatora  $[\text{PdL}_4]$ <sup>[62]</sup>. CuI bardziej efektywnie wiąże ligandy  $\text{PPh}_3$  niż  $\text{AsPh}_3$ . Dodatek jonów Cu(I) powoduje także zmianę regioselektywności sprzęgania Stille'a 3,5-dibromo-2-pironu z  $\text{PhSnBu}_3$ <sup>[63]</sup>. Wpływ ten jest widoczny tylko w DMF. W rozpuszczalnikach takich, jak na przykład toluen dodatek CuI nie wpływa na regioselektywność reakcji.

## 2.2. Architektury supramolekularne

Samoorganizacja związków nieorganicznych (*inorganic self-assembly*) jest to spontaniczne i kontrolowane tworzenie superstruktur z mieszaniny substratów, którymi zazwyczaj są ligandy organiczne, sole metali i czasami cząsteczki rozpuszczalnika. Powstawanie tego rodzaju struktur następuje w wyniku różnego rodzaju oddziaływań niekowalencyjnych, na przykład wiązań koordynacyjnych i wodorowych, oddziaływań hydrofobowych,  $\pi$ - $\pi$  oraz van der Waalsa. W wyniku samoorganizacji można otrzymać różne rodzaje architektur supramolekularnych, takie jak helikaty<sup>[64-66]</sup>, rotaksany<sup>[67-69]</sup>, katenaty<sup>[70-72]</sup>, metalocykle<sup>[73-75]</sup>, kompleksy wieszakowe<sup>[76,77]</sup>, kratkowe<sup>[78-80]</sup>, klatkowe<sup>[81-83]</sup>, kołowe<sup>[84,85]</sup>, a także polimery koordynacyjne<sup>[86-88]</sup>. Tworzenie struktur supramolekularnych zależy od wielu czynników: natury oraz preferencji geometrycznych liganda i jonu metalu, obecności innych cząsteczek bądź anionów czy natury rozpuszczalnika.

Ważnym czynnikiem wpływającym na rodzaj powstającej architektury jest efekt templatowy anionów. W wyniku samoorganizacji 3,6-bis(2-pirydylo)-1,2,4,5-tetraazyny z jonami Ni(II) w obecności jonów tetraedrycznych, takich jak  $\text{ClO}_4^-$  oraz  $\text{BF}_4^-$  otrzymano kompleksy o strukturze kratkowej, natomiast w reakcji z oktaedrycznym  $\text{SbF}_6^-$  otrzymano związek o strukturze pentagonalnej (rysunek 2)<sup>[89]</sup>.



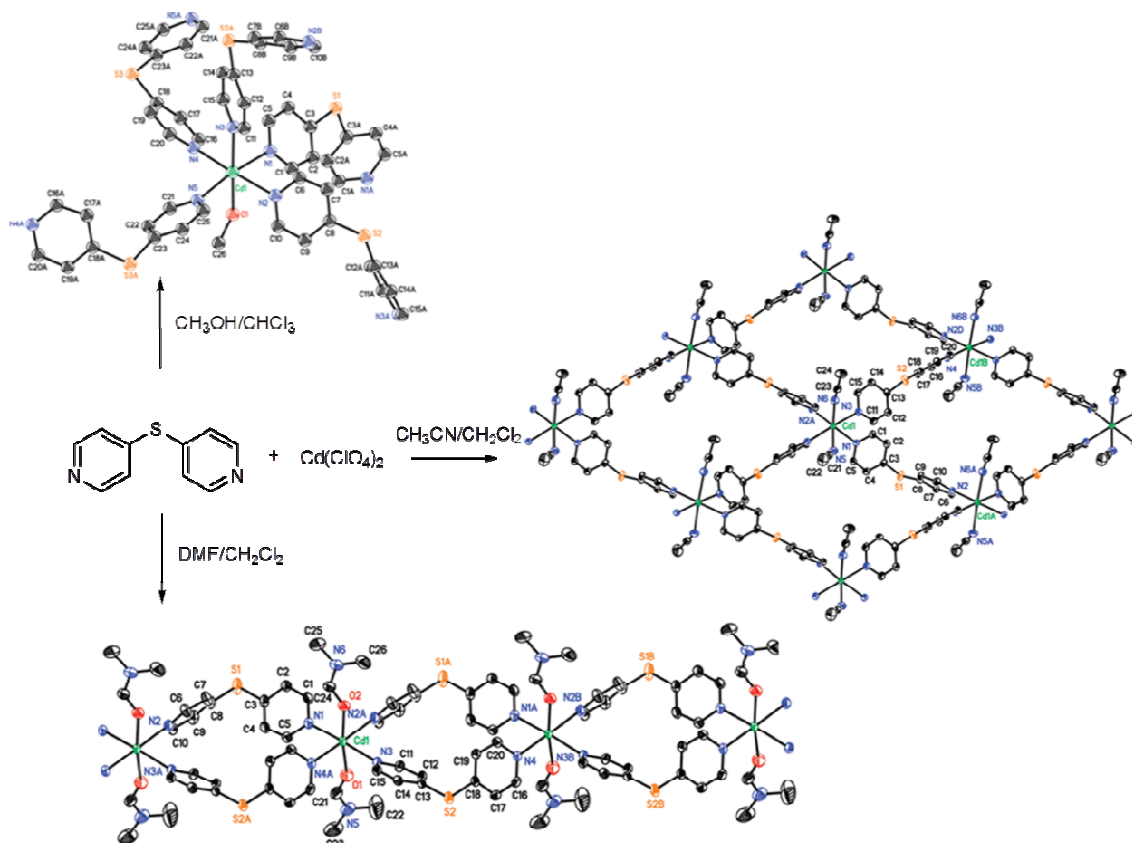
Rysunek 2: Samoorganizacja 3,6-bis(2-pirydylo)-1,2,4,5-tetraazyny z jonami Ni(II) w obecności jonów  $\text{ClO}_4^-$  oraz  $\text{BF}_4^-$

Kompleks pentagonalny jest mniej trwały i w wyniku dodania nadmiaru jonów  $\text{ClO}_4^-$  lub  $\text{BF}_4^-$  łatwo ulega przekształceniu w kompleks o strukturze kratkowej.

W procesie samoorganizacji cząsteczki rozpuszczalnika mogą koordynować z jonami metali pełniąc funkcję liganda lub oddziaływać z cząsteczkami kompleksu

## 2.2. Architektury Supramolekularne

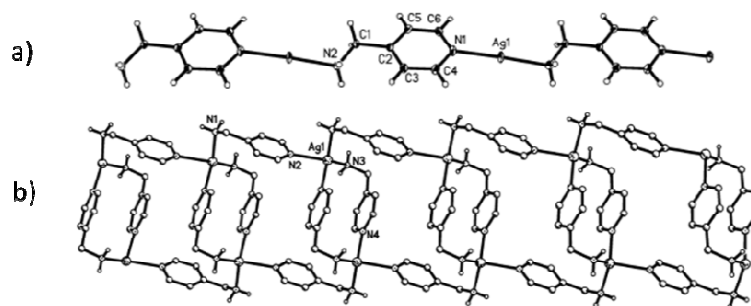
tworząc układ gość-gospodarz, w którym pełnią rolę cząsteczek gościa, bądź występować w obu formach jednocześnie<sup>[90]</sup>. W reakcji samoorganizacji 4,4'-dipirydylosulfidu z chloranem(VII) kadmu(II) w zależności od rodzaju rozpuszczalnika otrzymano różne typy architektur supramolekularnych (rysunek 3), w których cząsteczki rozpuszczalnika pełnią funkcję ligandów<sup>[91]</sup>.



Rysunek 3: Tworzenie różnych architektur supramolekularnych w zależności od rodzaju rozpuszczalnika

Gdy reakcja prowadzona była w mieszaninie dichlorometanu i *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) otrzymano jednowymiarowy polimer koordynacyjny, w którym jony Cd(II) koordynują z czterema atomami azotu pierścieni pirydynowych oraz atomami azotu dwóch cząsteczek *N,N*-dimetyloformamidu. W roztworze acetonitrylu i dichlorometanu otrzymano dwuwymiarowy polimer koordynacyjny, natomiast w mieszaninie metanolu i chloroformu powstaje trójwymiarowy polimer koordynacyjny

Kolejnym czynnikiem wpływającym na rodzaj powstającej architektury jest stosunek molowy liganda i jonu metalu. W reakcji 4-(aminometylo)pirydyny z trifluorometanosulfonianem srebra(I) w zależności od stosunku stechiometrycznego substratów otrzymano różne struktury supramolekularne (rysunek 4)<sup>[92]</sup>.

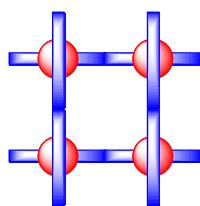


**Rysunek 4:** Struktura liniowego jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego Ag(I); b) struktura dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego Ag(I)

Gdy reakcję prowadzono w stosunku molowym M:L 1:1 otrzymano liniowy jednowymiarowy polimer koordynacyjny (rysunek 4a), w którym jony Ag(I) przyjmują liczbę koordynacyjną 2, a atomy donorowe ułożone są liniowo. W przypadku, gdy stosunek molowy jonów Ag(I) do liganda wynosił 2:1 produktem reakcji był dwuwymiarowy polimer koordynacyjny (rysunek 4b), w którym jony Ag(I) przyjmują liczbę koordynacyjną 4, a wielościan koordynacyjny jest tetraedrem.

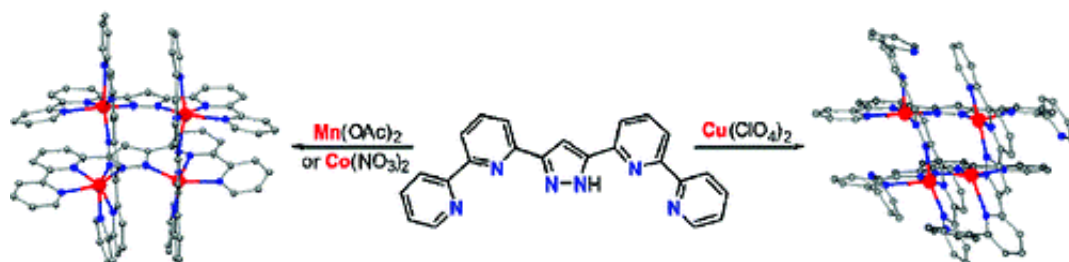
### Kompleksy kratkowe

Otrzymanie dobrze zdefiniowanych kompleksów kratkowych posiadających dokładną liczbę centrów metalicznych jest możliwe poprzez odpowiednie rozmieszczenie atomów donorowych w ligandzie oraz dobranie jonu metalu wykazującego preferencje do danego rodzaju geometrii koordynacyjnej. W kompleksach tych ligandy, które tworzą węzły (koordynują z jonami metali) ułożone są krzyżowo:



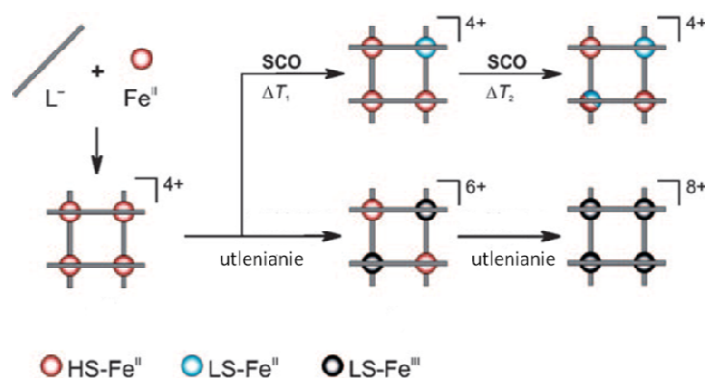
Wśród kompleksów kratkowych wyróżnić można kompleksy kwadratowe  $[n \times n]$  oraz prostokątne  $[n \times m]$  zawierające jony metali preferujące oktaedryczną lub tetraedryczną geometrię koordynacyjną<sup>[93]</sup>. Ligandy zawierające  $n$  podjednostek koordynacyjnych są zdolne do tworzenia kompleksów zawierających  $2n$  cząsteczek liganda oraz  $n^2$  jonów metalu o wzorze ogólnym  $[M_{(n^2)}L_{(2n)}]$ . Mieszanina ligandów zawierających różne ilości podjednostek donorowych  $n$  i  $m$  w wyniku samoorganizacji może dać kompleks o geometrii prostokątnej  $[M_{(n \times m)}L_{(n+m)}]$ .

Kompleksy kratkowe typu [2×2] otrzymano w wyniku reakcji kompleksowania N<sub>6</sub>-donorowego liganda zawierającego dwie jednostki bipyrydynowe połączone z grupą pirazolową z różnymi jonami *d*-elektronowymi<sup>[94,95]</sup>. Struktury krystaliczne tych kompleksów wykazały, że atomy donorowe koordynujące z jonami Co(II), Mn(II) i Fe(II) znajdują się w narożach oktaedru, natomiast atomy donorowe koordynujące z jonami Cu(II) znajdują się w narożach piramidy tetragonalnej (rysunek 5).



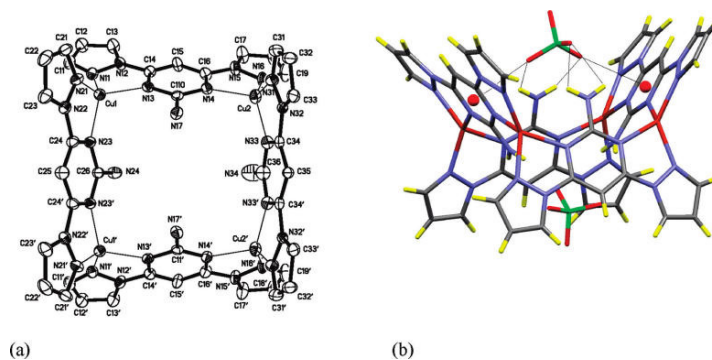
**Rysunek 5:** Reakcja samoorganizacji liganda N<sub>6</sub>-donorowego w obecności jonów Mn(II), Co(II) i Cu(II)

Kompleks kratkowy Fe(II) wykazuje bardzo interesujące właściwości magnetyczne. W wyniku zmiany spinów (SCO „*spin crossover*”) oraz stopniowego utleniania zachodzi zmiana właściwości antyferromagnetycznych kompleksu na ferromagnetyczne (rysunek 6).



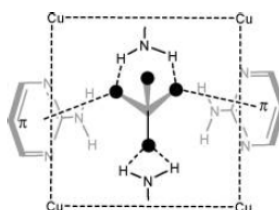
**Rysunek 6:** Właściwości magnetyczne kompleksu kratkowego Fe(II)

W wyniku reakcji jonów Cu(I) z ligandami typu 4,6-bis(pirazolo-1-yl)pirymidynowych otrzymano kompleks o strukturze kratkowej typu [2×2] (rysunek 7a)<sup>[96]</sup>.



**Rysunek 7: a) Struktura kompleksu kratkowego Cu(I); b) Struktura kompleksu kratkowego Cu(I) wraz z anionami  $\text{BF}_4^-$  znajdującymi się we wnętrzu kationu kompleksowego**

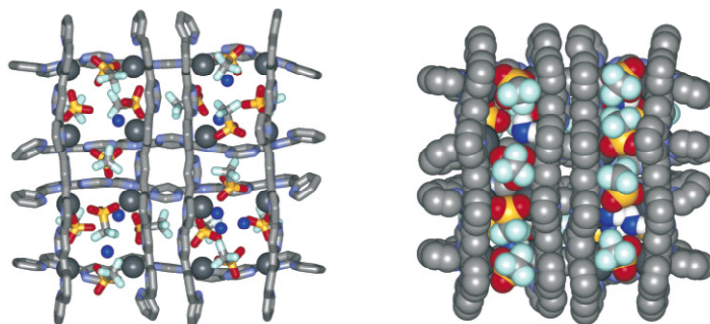
We wszystkich tych kompleksach cztery jony Cu(I) koordynują z czterema  $\text{N}_4$ -donorowymi ligandami. Ładunek dodatni czterordzeniowego kationu jest neutralizowany przez cztery aniony (rysunek 7b). Dwa aniony znajdujące się we wnętrzu kratki oddziałują z kationem kompleksowym za pomocą wiązań wodorowych i oddziaływań anion- $\pi$  (rysunek 8).



**Rysunek 8: Sposób oddziaływania anionu  $\text{BF}_4^-$  z kationem kompleksowym**

Kompleksy kratkowe zawierające większą niż 4 liczbę jonów metali<sup>[97,98]</sup> są rzadziej spotykane, ponieważ powstają w wyjątkowo selektywnym procesie samoorganizacji pomiędzy wieloma cząsteczkami liganda i jonami metali. Kationy kompleksowe posiadają bardzo wysoki ładunek dodatni (nawet +32) i mają rozmiary nanometryczne, co czyni je bardzo interesującymi ze względu na możliwość zastosowania w nanotechnologii, w konstrukcji komputerów kwantowych<sup>[99]</sup>.

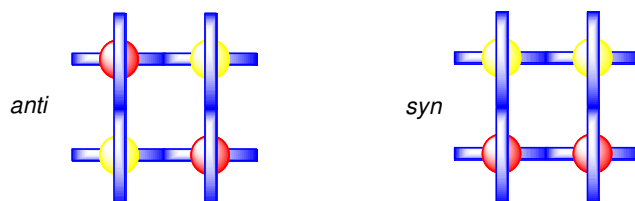
W wyniku procesu samoorganizacji liganda  $\text{N}_{12}$ -donorowego zawierającego cztery  $\text{N}_3$ -donorowe podjednostki z jonami Pb(II) w stosunku molowym 1 : 2 otrzymano kompleks kratkowy typu [4×4] zawierający 16 jonów Pb(II) i 8 cząsteczek liganda (rysunek 9)<sup>[100,101]</sup>.



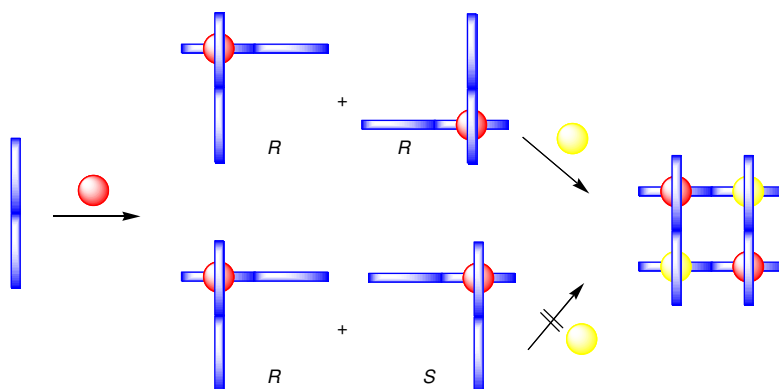
**Rysunek 9: Struktura kompleksu kratkowego typu [4×4] Pb(II)**

W kompleksie tym wszystkie atomy donorowe cząsteczek liganda biorą udział w koordynacji, jony Pb(II) przyjmują liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconym oktaedrem.

Ważną grupą kompleksów kratkowych są kompleksy heterordzeniowe. W przypadku kompleksów czterordzeniowych typu [2×2] zawierających dwa różne jony metali możliwe jest powstawanie kompleksów kratkowych o geometrii *syn* lub *anti*:



Nie jest możliwe kontrolowanie, który z izomerów powstaje w wyniku jednoetapowej reakcji liganda z dwoma różnymi jonami metali. Heterometaliczne kompleksy kratkowe typu [2×2] o geometrii *anti* można selektywnie otrzymać w wyniku kilkuetapowej syntezy (schemat 4)<sup>[102]</sup>.



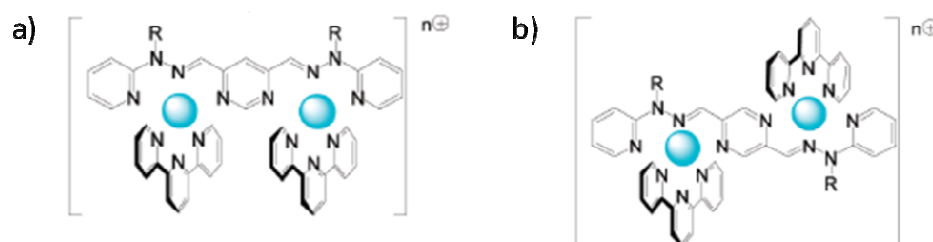
**Schemat 4**

W wyniku koordynacji dwóch cząsteczek liganda z jonami metali jednego rodzaju np. Ru(II) powstaje kompleks o stechiometrii M:L 1:2. Kompleksy te są chiralne i powstają

z niechiralnych związków tworząc mieszaninę racemiczną. Tworzenie struktury kratkowej z drugim rodzajem jonów metali wymaga reakcji kompleksowania pomiędzy dwiema cząsteczkami prekursora o tej samej chiralności ( $R + R$  lub  $S + S$ ). Tworzenie formy *mezo* ( $R, S$ ) nie jest możliwe ze względów geometrycznych. W ten sposób otrzymano heterometaliczne kompleksy zawierające jony Ru(II) i Fe(II) oraz Os(II) i Fe(II)<sup>[103]</sup>.

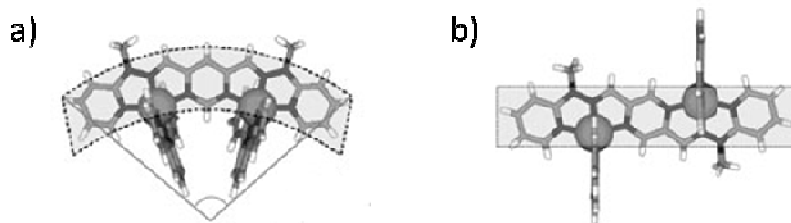
### Kompleksy wieszakowe

Kompleksy wieszakowe są kompleksami wielordzeniowymi zawierającymi jeden ligand centralny, składający się z kilku podjednostek wielodonorowych, koordynujący kilka jonów metali, z których każdy jest dodatkowo skoordynowany przez cząsteczkę innego liganda. W zależności od przestrzennego ułożenia dwóch podjednostek donorowych w ligandzie centralnym możliwe jest utworzenie dwóch typów izomerycznych kompleksów wieszakowych: równoległego (rysunek 10a) i antyrównoległego (rysunek 10b)<sup>[104]</sup>:



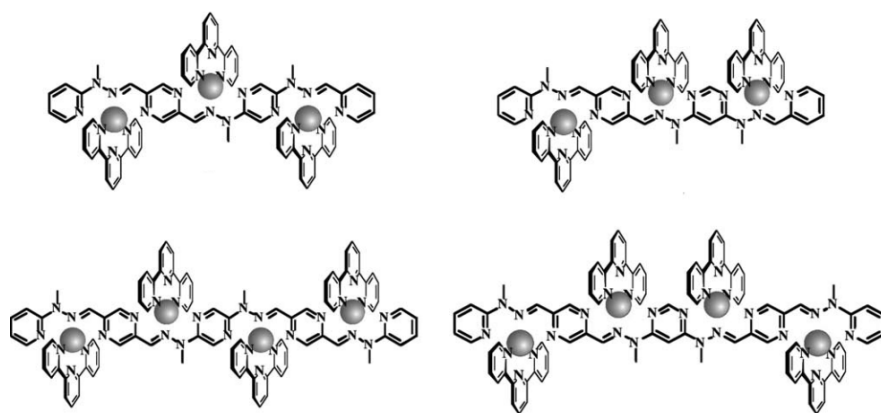
**Rysunek 10:** Struktura kompleksu wieszakowego równoległego (a) i antyrównoległego (b)

Otrzymanie kompleksu wieszakowego o żądanej geometrii jest możliwe poprzez zaprojektowanie liganda zawierającego odpowiednie ułożenie podjednostek donorowych. Obecność w cząsteczce pierścieni pirymidynowych prowadzi do powstawania kompleksów równoległych, natomiast obecność pierścieni pirazynowych do kompleksów antyrównoległych. Rodzaj pierścienia centralnego ma także wpływ na kształt kompleksu wieszakowego, obecność pierścienia pirymidynowego sprawia, że kompleksy są wygięte, podczas gdy obecność pierścienia pirazynowego powoduje powstawanie kompleksów prostych (rysunek 11)<sup>[105]</sup>.



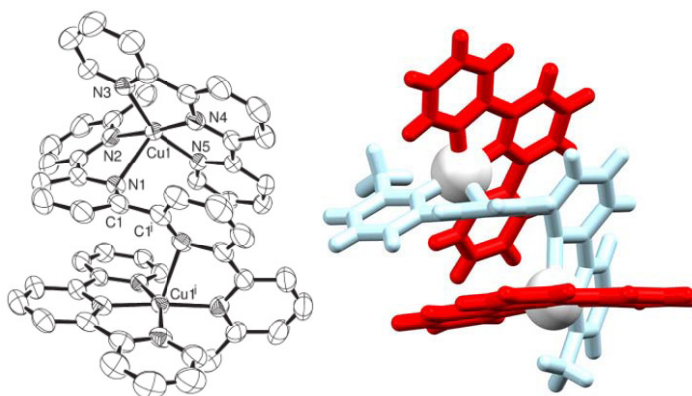
**Rysunek 11:** Wpływ rodzaju pierścienia centralnego w ligandzie na kształt kompleksu wieszakowego

Obecność zarówno pirymidynowych, jak i pirazynowych pierścieni w cząsteczce liganda centralnego pozwala na otrzymanie wielordzeniowych kompleksów wieszakowych o różnych interesujących geometriach (rysunek 12)<sup>[106]</sup>.



**Rysunek 12:** Różne geometrie wielordzeniowych kompleksów wieszakowych

W wyniku samoorganizacji polipirydynowego liganda N<sub>4</sub>-donorowego z jonami Cu(II) w obecności liganda typu terpirydyny otrzymano dwurdzeniowy kompleks wieszakowy (rysunek 13)<sup>[107]</sup>.

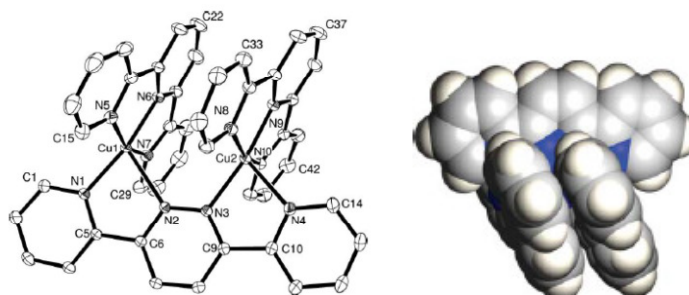


**Rysunek 13:** Struktura dwurdzeniowego kompleksu wieszakowego Cu(II) z ligandem tetrapirydynowym i ligandami terpirydynowymi

Ligand N<sub>4</sub>-donorowy przyjmuje konformację helikalną, co sprawia, że otrzymany kompleks jest chiralny, natomiast ligandy terpirydynowe przyjmują konformację

płaską. W wyniku krystalizacji następuje rozdzielanie mieszaniny enancjomerów i w rezultacie pojedynczy kryształ zawiera tylko jeden enancjomer kompleksu. W kompleksie jony Cu(II) przyjmują liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest piramidą tetragonalną.

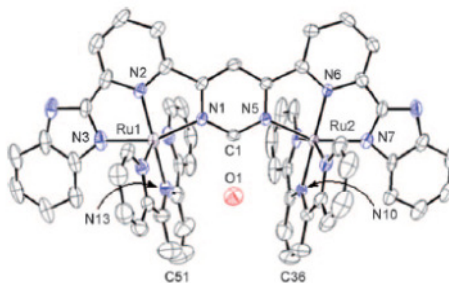
Dwurdzeniowy kompleks wieszakowy o geometrii równoległej otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy 3,6-di(pirydino-2-yl)pirydazyną, terpirydyną i jonami Cu(II) w stosunku molowym 1:2:2 (rysunek 14)<sup>[108]</sup>.



**Rysunek 14: Struktura dwurdzeniowego kompleksu wieszakowego Cu(II), ligandem 3,6-di(piryd-2-yl)pirydazyną i ligandami terpirydynowymi**

Ligand N<sub>4</sub>-donorowy koordynuje z jonami metali za pomocą dwóch N<sub>2</sub>-donorowych podjednostek, ponadto sferę koordynacyjną każdego z jonów Cu(II) uzupełniają trzy atomy azotu liganda terpirydynowego. Atomy donorowe znajdują się w narożach zniekształconej piramidy tetragonalnej. Dwie cząsteczki terpirydyny ułożone są równoległe do siebie i oddalone o 3,5Å, dzięki czemu możliwe jest wystąpienie pomiędzy nimi oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ . Pomiędzy jonami Cu(II) występują słabe oddziaływania antyferromagnetyczne.

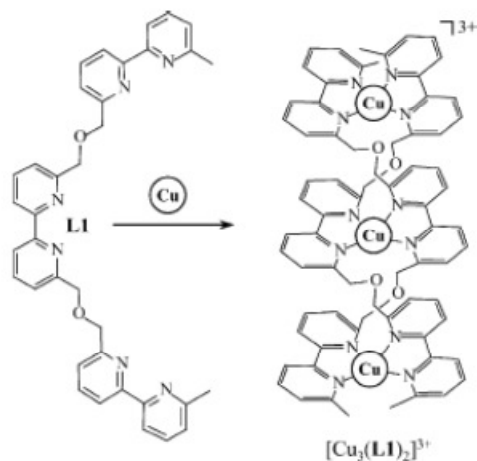
Innym przykładem dwurdzeniowego kompleksu wieszakowego o geometrii równoległej jest kompleks Ru(II) z ligandem typu terpirydyny i 4,6-bis(pirydylobenzimidazolo)pirymidyną jako ligandem centralnym (rysunek 15)<sup>[109]</sup>.



**Rysunek 15: Struktura kompleksu wieszakowego Ru(II)**

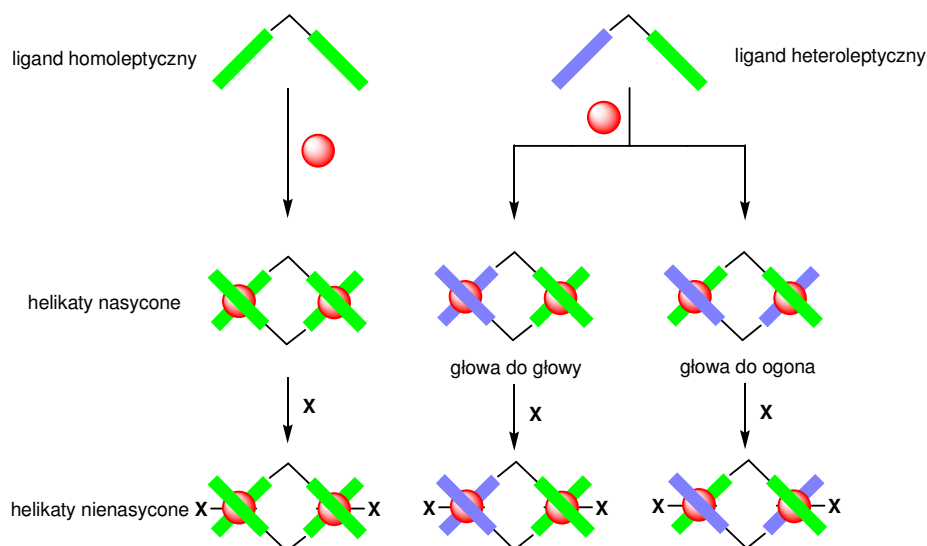
### Kompleksy helikalne

Kompleksy zawierające dwie (lub więcej) cząsteczki(ek) liganda organicznego owiniętych dookoła dwóch (lub więcej) jonów metali nazywane są helikatami<sup>[110]</sup>. W wyniku samoorganizacji liganda N<sub>6</sub>-donorowego zawierającego trzy jednostki bipyrydynowe z jonami Cu(I) otrzymano pierwszy tego typu kompleks (rysunek 16)<sup>[111]</sup>.



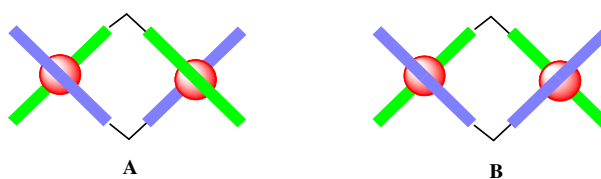
**Rysunek 16:** Samoorganizacja liganda N<sub>6</sub>-donorowego z jonami Cu(I) prowadząca do otrzymania kompleksów helikalnych

Istnieje kilka kryteriów podziału kompleksów helikalnych<sup>[112]</sup>. W zależności od ilości ligandów w cząsteczce kompleksu rozróżnia się helikaty pojedyncze, podwójne i potrójne składające się odpowiednio z jednej, dwóch i trzech cząsteczek liganda owiniętych dookoła jonów metali. Kompleksy helikalne mogą powstawać w wyniku samoorganizacji ligandów homoleptycznych, czyli zawierających określoną liczbę takich samych podjednostek donorowych, lub heteroleptycznych, gdy ligand zawiera różne podjednostki donorowe (schemat 5), na przykład N<sub>2</sub>-donorową i N<sub>3</sub>-donorową. Wówczas powstające helikaty możemy podzielić na homoleptyczne i heteroleptyczne (Schemat 5).

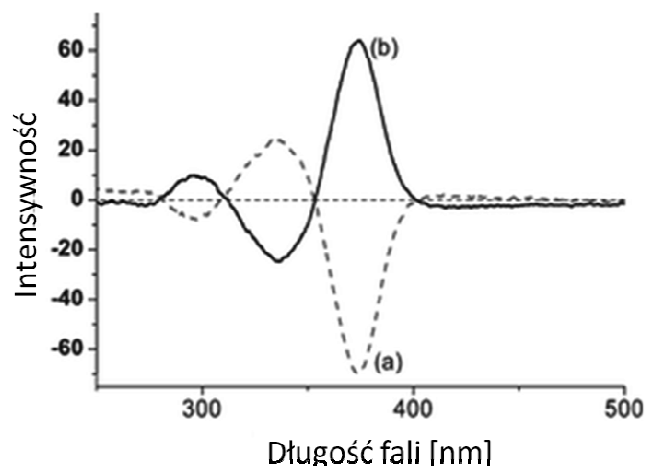


Schemat 5

Kompleksy heteroleptyczne mogą istnieć w postaci dwóch różnych izomerów utworzonych w zależności od ułożenia podjednostek donorowych ligandów w cząsteczce kompleksu, tzw. „głowa do głowy” („*head-to-head*”) lub „głowa do ogona” („*head-to-tail*”). Wszystkie te rodzaje helikatów można podzielić dalej na nasycone (gdy sfery koordynacyjne jonów metali są wypełnione przez atomy donorowe ligandów tworzących nitki helikatu) oraz nienasycone (gdy strefę koordynacyjną jonów metali uzupełnia dodatkowy ligand X, np. Cl). W przypadku kompleksów dwurdzeniowych możliwe jest utworzenie dwóch typów związków: chiralnych kompleksów helikalnych (A) oraz niehelikalnych kompleksów typu ‘*side by side*’ (B)<sup>[113]</sup>.

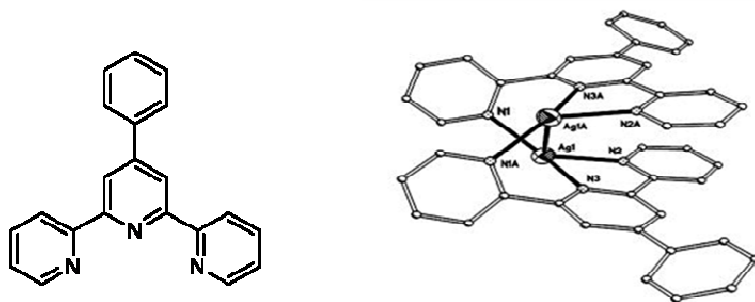


Kompleksy helikalne są chiralne, gdy oba centra metaliczne mają tę samą konfigurację (*PP*) lub (*MM*) i mogą występować w postaci dwóch enancjomerów: prawoskrętnych *P* lub lewoskrętnych *M*. Gdy centra metaliczne mają przeciwne konfiguracje (np. *PM*) powstaje niehelikalny rodzaj kompleksu tzw. forma *mezo*. Związki takie nazywane są „mezokatami”. Kompleksy chiralne mogą występować w postaci mieszaniny racemicznej (gdy pojedynczy kryształ zawiera tylko jeden enancjomer) lub jako związek racemiczny (gdy w sieci krystalicznej znajdują się oba enancjomery). Enancjomery *P* wykazują ujemny (a), natomiast enancjomery *M* dodatni (b) efekt Cottona<sup>[114]</sup> na wykresach widm dichroizmu kołowego (CD) (rysunek 17).



Rysunek 17: Widmo dichroizmu kołowego kompleksów helikalnych wykazujące ujemny (a) i dodatni (b) efekt Cottona

W wyniku procesu samoorganizacji liganda 4'-fenyloterpirydyny i trifluorometanosulfonianu srebra(I) otrzymano dwurdzeniowy kompleks helikalny (rysunek 18)<sup>[115]</sup>.

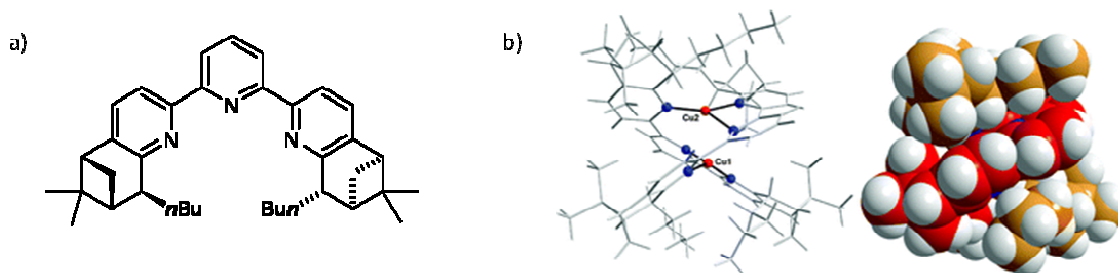


Rysunek 18: Wzór ligand 4'-fenylo-terpirydyny i struktura kompleksu helikalnego Ag(I)

Każdy jon Ag(I) koordynuje z trzema atomami azotu. Każda cząsteczka 4'-fenyloterpirydyny jest ligandem mostkującym dla dwóch jonów Ag(I) (jest ligandem dwudonorowym w stosunku do jednego atomu metalu i ligandem jednodonorowym w stosunku do drugiego centrum metalicznego). W wyniku takiej koordynacji jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 3, a wielościan koordynacyjny jest płaskim trójkątem. Pomiędzy dwoma jonami Ag(I) występuje krótkie (2.9452(4) Å) wiązanie metaliczne. W wyniku wzbudzenia światłem o długości fali 383.5 nm kompleks ten wykazuje w roztworze silną emisję światła zielonego (535.5 nm), której wygaszenie następuje w wyniku zerwania wiązania Ag-Ag, a intensywność zwiększa się ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.

## 2.2. Architektury Supramolekularne

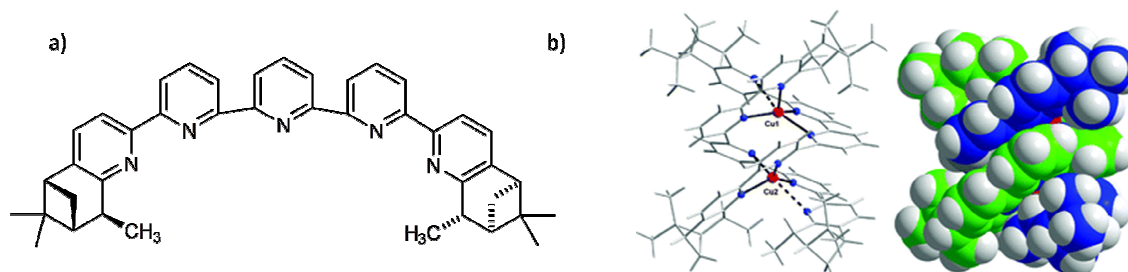
Podwójne dwurdzeniowe kompleksy helikalne o konfiguracji *P* otrzymano w wyniku reakcji samoorganizacji chiralnych ligandów N-donorowych (rysunek 19a i rysunek 20a) z różnymi solami Cu(I)<sup>[116]</sup>.



Rysunek 19: a) Wzór chiralnego liganda typu terpirydyny; b) struktura helikalnego kompleksu Cu(I)

Analiza krystalograficzna kompleksu Cu(I) z ligandem N<sub>3</sub>-donorowym wykazała, że atomy donorowe koordynujące z jonem Cu(I) znajdują się w narożach zniekształconego trójkąta, co jest rzadko spotykane (rysunek 19b). Każdy jon Cu(I) koordynuje z jednym atomem azotu jednej cząsteczki terpirydyny i z dwoma atomami azotu drugiej cząsteczki liganda.

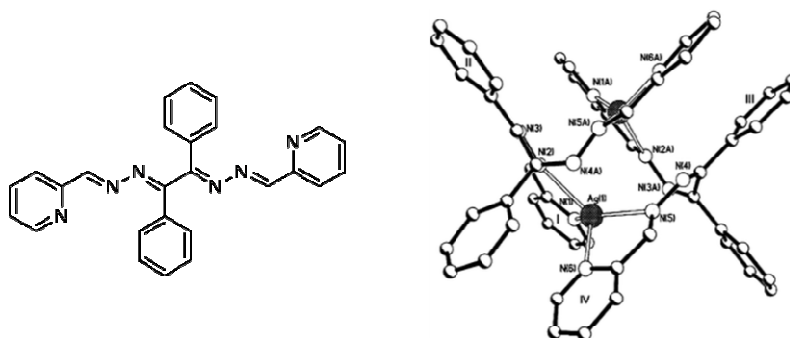
W przypadku kompleksu Cu(I) z ligandem N<sub>5</sub>-donorowym (rysunek 20) tetraedryczne ułożenie atomów donorowych koordynujących z jonem metalu jest zniekształcone przez słabe oddziaływania pomiędzy atomami azotu końcowych pierścieni pirydynowych cząsteczek liganda i centrami metalicznymi.



Rysunek 20: a) Wzór chiralnego liganda polipirydynowego; b) Struktura kompleksu helikalnego Cu(I)

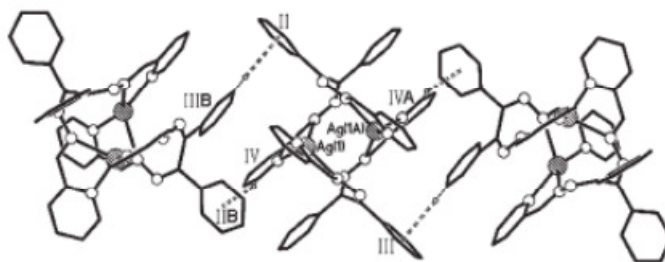
W wyniku tych oddziaływań atomy donorowe koordynujące z jonem metalu umiejscowione są w narożach *pseudo*-bipiramidy trygonalnej, a liczba koordynacyjna jonu metalu wynosi 5.

W reakcji niechiralnego liganda dihydrazonu *N,N'*-bis[1-(pirydyno-2-yl)metylideno]benzylu z jonami Ag(I) otrzymano dwurdzeniowe kompleksy helikalne (rysunek 21)<sup>[117]</sup>.



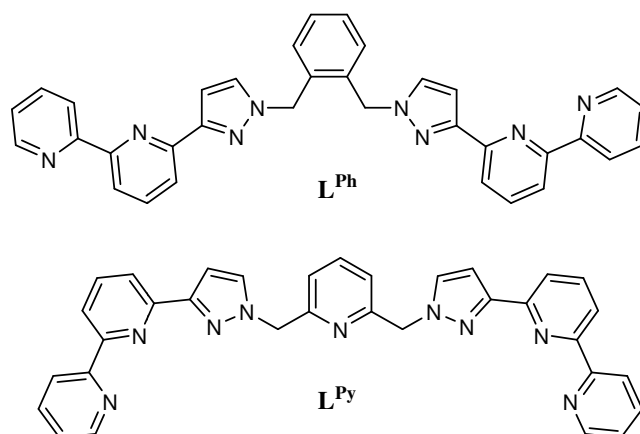
**Rysunek 21:** Wzór dihydrazonu  $N',N'$ -bis[1-(pirydyn-2-yl)metylideno]benzylu i struktura kompleksu helikalnego Ag(I)

Analiza krystalograficzna wykazała, że w pojedynczym kryształcie znajduje się tylko izomer *P*. Występujące w kompleksie międzycząsteczkowe homochiralne oddziaływania C-H $\cdots\pi$  i  $\pi$ - $\pi$  kontrolują chiralną agregację i w konsekwencji spontaniczne rozdzielanie enancjomerów w wyniku krystalizacji (rysunek 22).

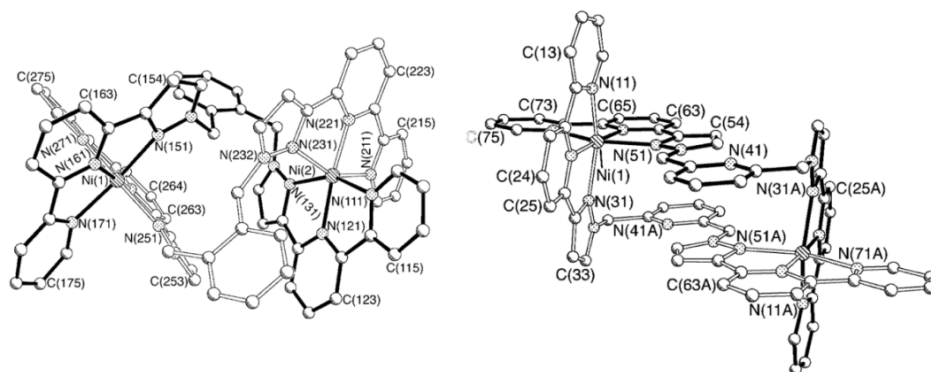


**Rysunek 22:** Powstawanie międzycząsteczkowych homochiralnych oddziaływań C-H $\cdots\pi$  i  $\pi$ - $\pi$  prowadzących do chiralnej agregacji kompleksu Ag(I)

Otrzymano dwa różne ligandy  $N_6$ -donorowe zawierające dwie  $N_3$ -donorowe podjednostki rozdzielone różnymi grupami aromatycznymi o-fenylenem ( $L^{\text{Ph}}$ ) oraz pirydylo-2,6-diylem ( $L^{\text{Py}}$ )<sup>[118]</sup>:

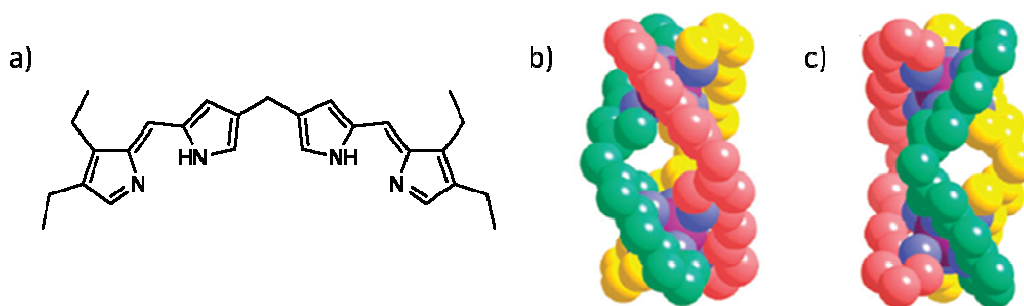


W reakcji tych ligandów z jonami Ni(II) otrzymano dwa rodzaje struktur: ligand  $L^{\text{Ph}}$  tworzy dwurdzeniowy podwójny kompleks helikalny, natomiast ligand  $L^{\text{Py}}$  dwurdzeniowy mezokat (rysunek 23).



**Rysunek 23: Struktura dwurdzeniowego helikatu Ni(II) i struktura dwurdzeniowego mezokatu Ni(II)**

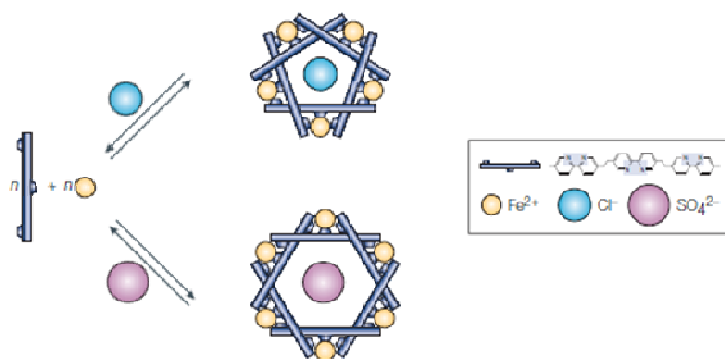
(rysunek 24a) W reakcji z jonami Co(III) lub Fe(III) z  $N_4$ -donorowm ligandem zawierającym cztery pierścienie pirolowe powstają potrójny dwurdzeniowy helikat (rysunek 24b) i potrójny dwurdzeniowy mezokat (rysunek 24c)<sup>[119]</sup>:



**Rysunek 24: a) Ligand  $N_4$ -donorowy; b) Struktura potrójnego dwurdzeniowego helikatu; c) Struktura potrójnego dwurdzeniowego mezokatu**

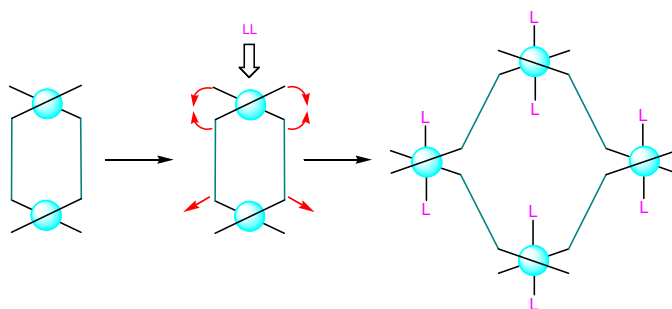
### Kompleksy kołowe

Bardzo interesującym rodzajem kompleksów helikalnych są helikaty kołowe, cykliczne oligomery o wzorze ogólnym  $[M_nL_n]^{m+}$  ( $n > 2$ ), w których ligandy posiadają helikalną konformację „nad i pod” (*over and under*) jonami metalu. Czynnikiem templatowymi w samoorganizacji kołowych helikatów bardzo często są aniony. W wyniku samoorganizacji liganda zawierającego trzy bipirydynowe podjednostki z jonami Fe(II) możliwe jest otrzymanie różnego rodzaju kołowych helikatów w zależności od rodzaju anionu obecnego w mieszaninie reakcyjnej<sup>[120,121]</sup>. W reakcji tego liganda z chlorkiem żelaza(II) otrzymano pięciordzeniowy kołowy helikat<sup>[120]</sup>, z kolei zastosowanie anionów takich jak  $SO_4^{2-}$ ,  $SiF_6^{2-}$  czy  $BF_4^-$  prowadzi do utworzenia kompleksu sześciordzeniowego (rysunek 25)<sup>[121]</sup>.



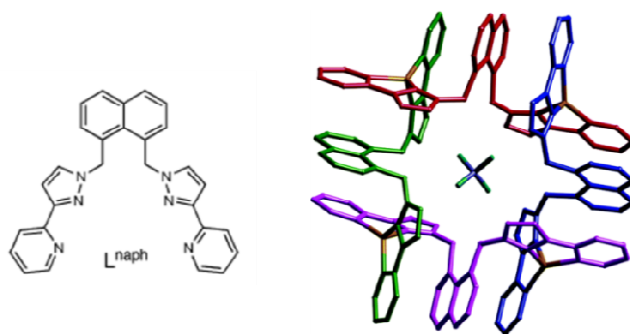
**Rysunek 25: Samoorganizacja wielordzeniowych kompleksów kołowych w zależności od rodzaju anionu obecnego w mieszaninie reakcyjnej**

Kołowe kompleksy helikalne zawierające określoną liczbę centrów metalicznych można otrzymać także w wyniku destabilizacji podwójnych dwurdzeniowych helikatów<sup>[122]</sup>. W przypadku jonów metali preferujących tetraedryczną geometrię koordynacyjną (np. Cu(I)) dominującą w roztworze formą helikatów są kompleksy dwurdzeniowe. W wyniku zmiany geometrii koordynacyjnej na oktaedryczną (np. w wyniku utlenienia Cu(I) do Cu(II)) kompleks dimeryczny ulega destabilizacji i dominującą formą staje się kołowy kompleks czterordzeniowy (rysunek 26).



**Rysunek 26: Tworzenie kompleksów kołowych w wyniku destabilizacji dwurdzeniowych helikatów**

Czterordzeniowe kołowe kompleksy helikalne otrzymano w wyniku samoorganizacji liganda N<sub>4</sub>-donorowego L<sup>naph</sup> z tetrafluoroboranami Ag(I) i Cu(I) (rysunek 27)<sup>[123]</sup>.

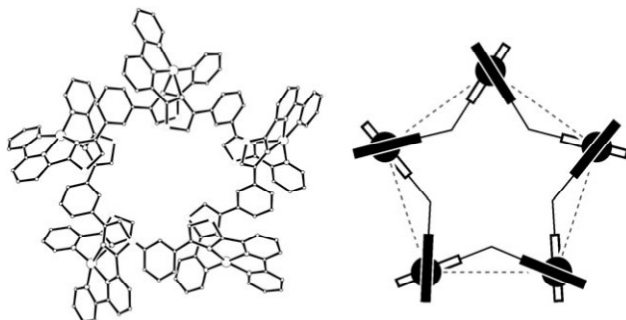


**Rysunek 27: N<sub>4</sub>-donorowy ligand i struktura kołowego helikatu Cu(I)**

W kompleksach tych jony metali charakteryzują się liczbą koordynacyjną 4, a wielościan koordynacyjny jest tetraedrem. Cztery cząsteczki liganda mają konformację „nad i pod” jonami metali, czego wynikiem jest struktura helikalna. W przypadku gdyby cząsteczki liganda były ułożone liniowo („face to face”) prawdopodobnie powstałaby struktura kratkowa. Powstawanie helikatu jest bardziej korzystne ze względu na trzy czynniki:

- tworzą się potrójne oddziaływania aromatyczne  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy grupami naftylowymi i pierścieniami pirydynowymi sąsiadujących ligandów
- geometria koordynacyjna jonów M(I) jest zbliżona do tetraedrycznej
- jon tetrafluoroboranowy znajdujący się we wnętrzu kationu kompleksowego jest templatem w tworzeniu struktury helikatu kołowego i doskonale pasuje do kształtu i rozmiaru wnęki.

Kołowe helikaty można także otrzymać w wyniku samoorganizacji jonów metali przejściowych z ligandami heteroleptycznymi<sup>[124]</sup>, na przykład ligand zawierający  $N_3$ - i  $N_2$ -donorowe podjednostki w reakcji z jonami Cu(II) tworzy pięciordzeniowy kołowy helikat typu „głowa do ogona” (rysunek 28).



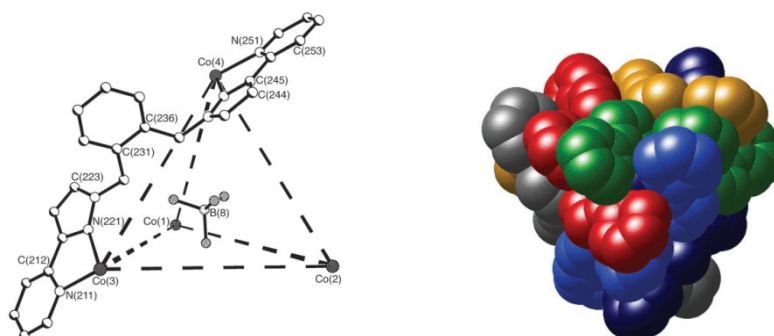
**Rysunek 28: Struktura pięciordzeniowego kołowego helikatu typu „głowa do ogona”**

W kompleksie tym wszystkie jony Cu(II) przyjmują liczbę koordynacyjną 5, koordynują z jedną podjednostką  $N_3$ -donorową i jedną  $N_2$ -donorową z dwóch różnych cząsteczek liganda, a wielościan koordynacyjny jest piramidą tetragonalną.

### **Kompleksy klatkowe**

Kompleksy klatkowe są związkami cieszącymi się bardzo dużym zainteresowaniem ze względu na to, że powstają w wyniku samoorganizacji ze stosunkowo prostych cząsteczek, co pozwala na poznanie tego procesu oraz możliwości jego kontrolowania. Kompleksy tego typu mogą być cząsteczkami gospodarza dla różnego rodzaju małych cząsteczek i jonów. Ligand  $N_4$ -donorowy zawierający dwie

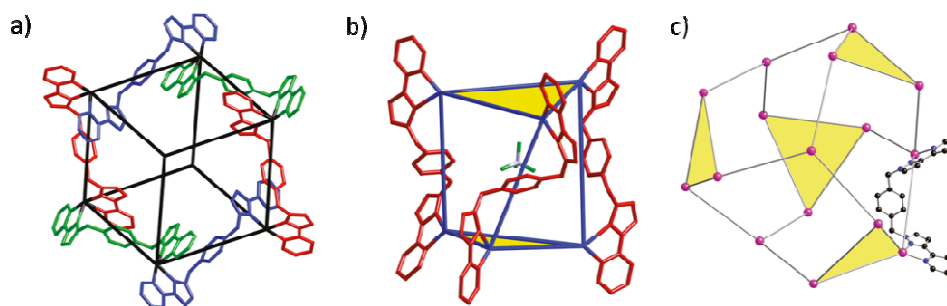
pirazolowo-pirydynowe podjednostki połączone z 1,2-fenylem za pomocą giętkich grup metylenowych w reakcji z jonami Co(II) tworzy kompleks o geometrii tetraedru (rysunek 29)<sup>[125]</sup>:



**Rysunek 29: Kompleks klatkowy Co(II)**

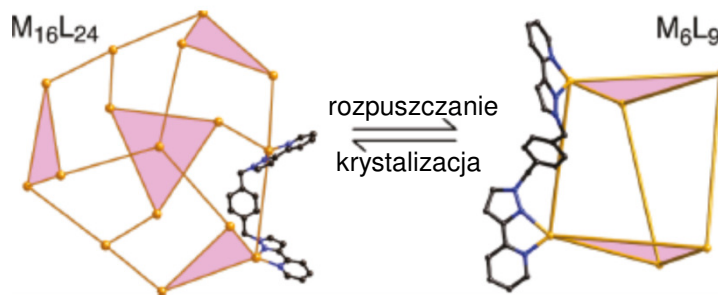
Anion  $\text{BF}_4^-$  jest odwrócony w stosunku do kationu kompleksowego w ten sposób, że każdy z atomów fluoru jest ukierunkowany do środka każdej ze ścian tetraedru. Anion ten idealnie pasuje rozmiarem, kształtem i ładunkiem do wnęki w kompleksie klatkowym i pełni rolę czynnika templatowego w procesie samoorganizacji.

Z kolei ligand zawierający analogiczne podjednostki donorowe połączone z 1,4-fenylem w reakcji z jonami metali przejściowych tworzy trzy różne typy kompleksów klatkowych o stechiometrii metal:ligand 2:3<sup>[126]</sup>. Z jonami Ni(II) powstaje kompleks  $[\text{Ni}_8\text{L}_{12}]^{16+}$  o strukturze sześcianu (rysunek 30a), z jonami Cu(II) kompleks  $[\text{Cu}_6\text{L}_9]^{12+}$  o geometrii pryzmatu trygonalnego (rysunek 30b), natomiast z jonami Zn(II) i Cd(II) tworzą się szesnastordzeniowe kompleksy klatkowe  $[\text{M}_{16}\text{L}_{24}]^{32+}$  (rysunek 30c):



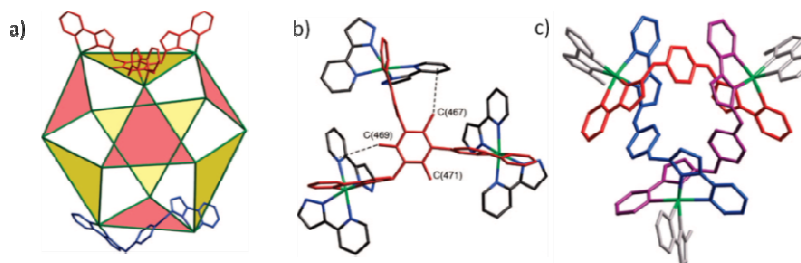
**Rysunek 30: a) Struktura kompleksu  $[\text{Ni}_8\text{L}_{12}]^{16+}$  o geometrii sześcianu; b) Struktura kompleksu  $[\text{Cu}_6\text{L}_9]^{12+}$  o geometrii pryzmatu trygonalnego; c) Struktura szesnastordzeniowego kompleksu klatkowego  $[\text{M}_{16}\text{L}_{24}]^{32+}$**

Kompleks  $[\text{Cd}_{16}\text{L}_{24}]^{32+}$  w roztworze ulega powolnemu przegrupowaniu do sześciordzeniowego kompleksu  $[\text{Cd}_6\text{L}_9]^{12+}$ , który w procesie krystalizacji przechodzi ponownie w kompleks szesnastordzeniowy (rysunek 31).



**Rysunek 31:** Zmiana struktury kompleksu klatkowego Cd(II) w wyniku rozpuszczania i krystalizacji

W przypadku gdy do roztworu tego liganda i jonów Cd(II) dodano ligand zawierający trzy dwudonorowe pojednostki otrzymano kompleksy klatkowe z dwoma rodzajami ligandów<sup>[127]</sup> (rysunek 32a).



**Rysunek 32:** a) kompleks klatkowy Cd(II); b) ułożenie ligandów (N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-donorowych; c) ułożenie ligandów N<sub>4</sub>-donorowych

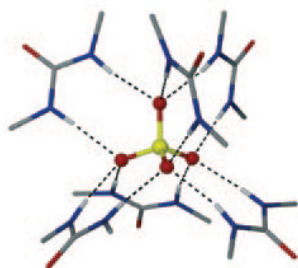
Cztery z ośmiu trójkątnych ścian są utworzone przez (N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-donorowy ligand (rysunek 32b), natomiast pozostałe cztery utworzone są przez ligandy N<sub>4</sub>-donorowe (rysunek 32c). Ligandy układają się w strukturę kołowego helikatu i wyznaczają krawędzie ścian. Każdy z jonów Cd(II) posiada liczbę koordynacyjną 6 i koordynuje z czterema atomami azotu dwóch cząsteczek liganda N<sub>4</sub>-donorowego i dwoma atomami azotu liganda (N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-donorowego.

Ligand zawierający dwie jednostki bipyrydynowe połączone ugrupowaniem karbamidowym w wyniku samoorganizacji z jonami Ni(II) tworzy kompleks klatkowy o geometrii czworościanu foremego [M<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>8+</sup> będący cząsteczką gospodarza dla anionu siarczanowego(VI) (rysunek 33)<sup>[128]</sup>.



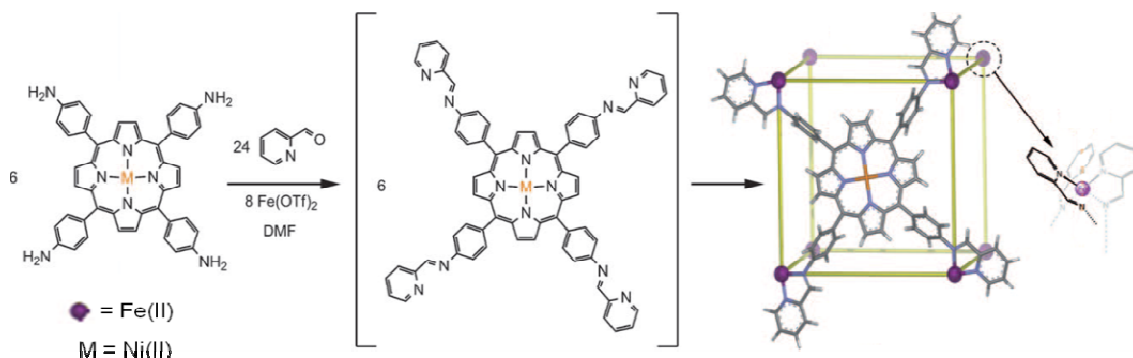
**Rysunek 33:** Samoorganizacja kompleksu klatkowego Ni(II)

Jon  $\text{SO}_4^{2-}$  znajdujący się we wnętrzu klatki oddziałuje z grupami karbamidowymi cząsteczek liganda tworząc 12 wiązań wodorowych  $\text{NH}\cdots\text{O}$  (rysunek 34).



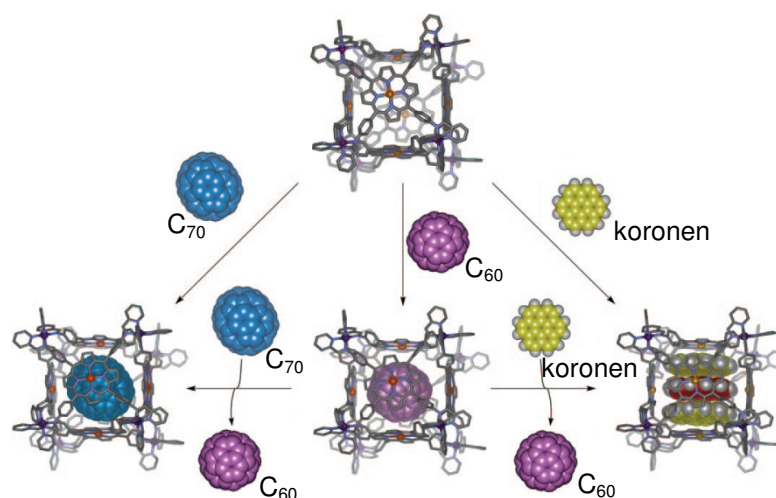
**Rysunek 34: Sposób oddziaływania anionu  $\text{SO}_4^{2-}$  z kationem kompleksowym**

W wyniku reakcji tetrakis(4-aminofenylo)porfiryny z aldehydem pikolinowym w obecności trifluorometanosulfonianu żelaza(II) jako czynnika templatowego otrzymano kompleks klatkowy o geometrii sześcianu i stosunku molowym metal:ligand 4:3 (rysunek 35)<sup>[129]</sup>.



**Rysunek 35: Reakcja samoorganizacji prowadząca do utworzenia kompleksu klatkowego Fe(II) i Ni(II) o geometrii sześcianu**

Każdy z pierścieni porfiryńowych tworzących ściany klatki koordynuje z jonami Ni(II), natomiast narożniki czworościanu zajmuje sześć jonów Fe(II), z których każdy koordynuje z sześcioma atomami azotu trzech cząsteczek liganda. Odległość pomiędzy jonami Ni(II) znajdującymi się na przeciwległych ścianach kompleksu wynosi  $15\text{\AA}$ , natomiast objętość wnek wynosi  $1340\text{\AA}^3$ , dzięki czemu cząsteczki gościa mogą łatwo wchodzić i wychodzić z wnętrza kompleksu (bez zniekształcania cząsteczki gospodarza). Związek ten jest selektywnym receptorem dla większych aromatycznych cząsteczek gościa, takich jak koronen, czy fulereny  $\text{C}_{60}$  i  $\text{C}_{70}$  (rysunek 36).

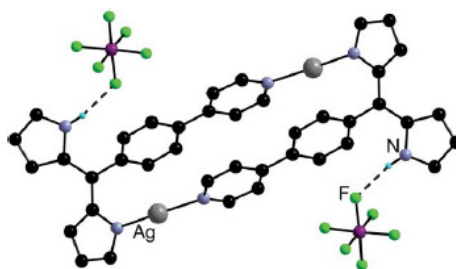


**Rysunek 36:** Wiązanie cząsteczek koronenu i fulerenów  $C_{60}$  i  $C_{70}$  przez sześcienny kompleks klatkowy

Dodanie nadmiaru koronenu do roztworu kompleksu klatkowego w DMF powoduje powstanie kompleksu gość-gospodarz zawierającego trzy cząsteczki gościa znajdujące się we wnętrzu każdej z cząsteczek gospodarza. W przypadku fulerenów  $C_{60}$  i  $C_{70}$  powstaje kompleks o stechiometrii 1:1. Stwierdzono także, że wiązanie cząsteczek fulerenu  $C_{70}$  i koronenu jest silniejsze, niż fulerenu  $C_{60}$ . Dodanie nadmiaru koronenu lub fulerenu  $C_{70}$  do roztworu kompleksu zawierającego we wnętrzu fuleren  $C_{60}$  powoduje jego wyparcie (rysunek 36).

### Metalomakrocykle

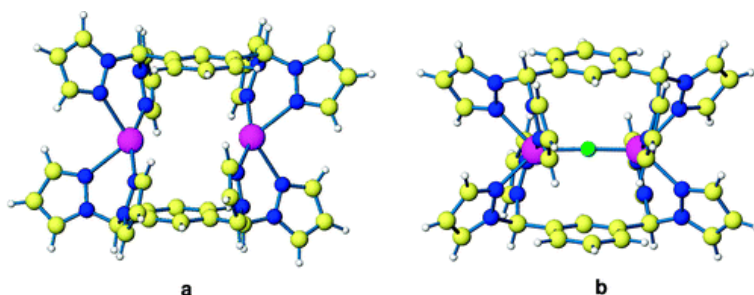
Metalomakrocykle, czyli cykliczne kompleksy, w których jony metali wchodziły w skład pierścienia, powstają w reakcji samoorganizacji tych jonów z ligandami posiadającymi co najmniej dwa atomy donorowe znajdujące się po przeciwnych stronach cząsteczki<sup>[130]</sup>. Metalomakrocykliczne kompleksy typu [2+2] otrzymano w reakcji pomiędzy ligandami  $HN_3$ -donorowymi zawierającymi pierścień pirydynowy, pirynowy i pirolowy oraz jonami  $Ag(I)$  (rysunek 37)<sup>[131]</sup>.



**Rysunek 37:** Struktura metalocyklicznego kompleksu  $Ag(I)$  typu [2+2]

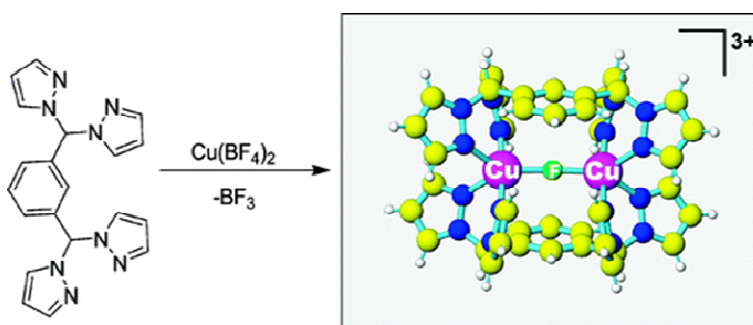
W kompleksie tym jony Ag(I) przyjmują liczbę koordynacyjną 2 i są skoordynowane przez dwa atomy azotu, jeden pierścienia pirydynowego oraz jeden pierścienia pirynowego. Anion  $\text{PF}_6^-$  jest połączony wiązaniem wodorowym z atomem wodoru grupy N-H pierścienia pirolowego.

Kompleksy metalocykliczne otrzymano także w reakcji jonów Ag(I) z *N,N'*-di(pirazylo-2-yl)pirydyno-2,6-diaminą<sup>[132]</sup>. Ligand  $\text{N}_4$ -donorowy zawierający cztery pierścienie pirazolowe w reakcji z jonami metali *d*-elektronowych tworzy dwa rodzaje kompleksów metalomakrocyclicznych (rysunek 38)<sup>[133]</sup>.



**Rysunek 38:** a) Struktura kompleksu  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-L})_2](\text{PF}_6)_2$ ; b) Struktura kompleksu  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-F})(\mu\text{-L})_2](\text{BF}_4)_3$

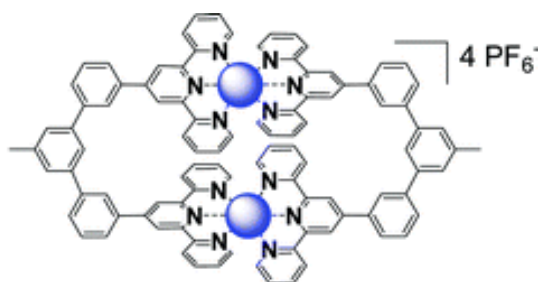
Z jonami Ag(I) powstaje kompleks  $[\text{Ag}_2(\mu\text{-L})_2](\text{PF}_6)_2$  (rysunek 38a) natomiast z jonami metali posiadającymi wyższy ładunek, jak na przykład Cu(II), Fe(II), Zn(II) czy Cd(II) powstają kompleksy typu  $[\text{M}_2(\mu\text{-F})(\mu\text{-L})_2](\text{BF}_4)_3$  (rysunek 38b), podczas tworzenia których następuje oderwanie jonu  $\text{F}^-$  od anionu  $\text{BF}_4^-$  z utworzeniem cząsteczki  $\text{BF}_3$  (rysunek 39).



**Rysunek 39:** Reakcja syntezy kompleksu  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-F})(\mu\text{-L})_2](\text{BF}_4)_3$

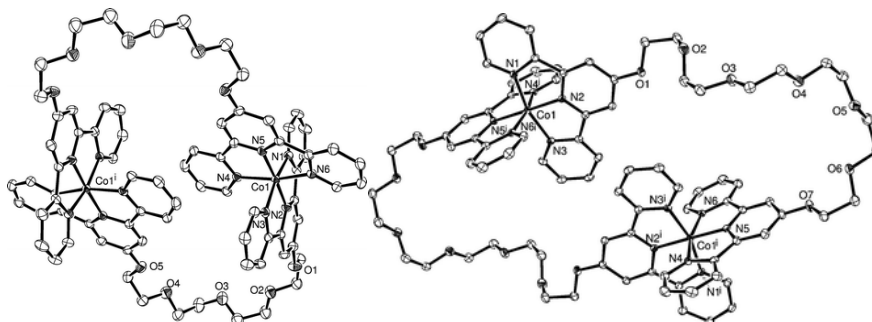
Jon metalu koordynuje z czterema atomami azotu dwóch cząsteczek liganda, natomiast jon  $\text{F}^-$  pełni rolę mostka pomiędzy dwoma centrami metalicznymi. W wyniku takiej koordynacji jony metali przyjmują liczbę koordynacyjną 5.

Ligand 3,5-bis(2,2':6',2''-terpirydino-4'-fen-3-yl)toluen zawierający dwie podjednostki terpirydynowe z jonami Fe(II) tworzy kompleks metalomakrocycliczny typu [2+2] (rysunek 40)<sup>[134]</sup>.



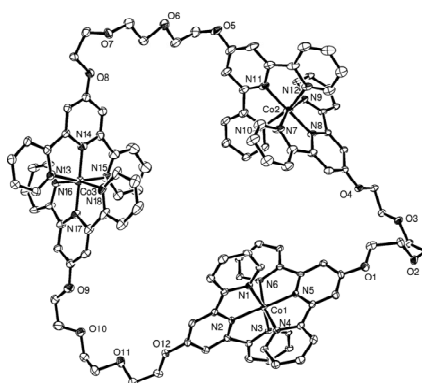
Rysunek 40: Metalocykliczny kompleks Fe(II) typu [2+2]

Ligand zawierający dwie podjednostki terpirydynowe w zależności od długości łączącego je łańcucha  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$  tworzy w reakcji z jonami Co(II) różne rodzaje kompleksów metalomakrocyklicznych. W przypadku, gdy  $n=4-6$  powstają kompleksy metalomakrocykliczne typu [2+2] (rysunek 41)<sup>[135]</sup>.



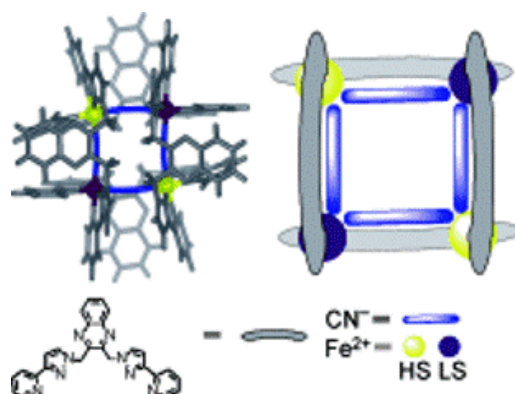
Rysunek 41: Struktura metalocyklicznych kompleksów Co(II) typu [2+2]

W kompleksach tych łańcuchy  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$  są pofałdowane i tworzą dwie symetryczne kieszenie, będące gospodarzami dla cząsteczek acetonitrylu. Pomędzy cząsteczkami acetonitrylu i kompleksu tworzą się wiązania wodorowe  $\text{CH}_{\text{MeCN}}\cdots\text{O}$ ,  $\text{CH}_{\text{metylen}}\cdots\text{N}_{\text{MeCN}}$  oraz  $\text{CH}_{\text{pirydyna}}\cdots\text{N}_{\text{MeCN}}$ . W przypadku, gdy łańcuch łączący podjednostki terpirydynowe jest krótszy ( $n=3$ ) powstaje kompleks metalomakrocykliczny typu [3+3] (rysunek 42).



Rysunek 42: Struktura metalocyklicznego kompleksu Co(II) typu [3+3]

Otrzymano także rzadko spotykany kompleks Fe(II) będący połączeniem kompleksu kratkowego typu [2×2] i kompleksu o architekturze metalocyklicznej (rysunek 43)<sup>[136]</sup>.

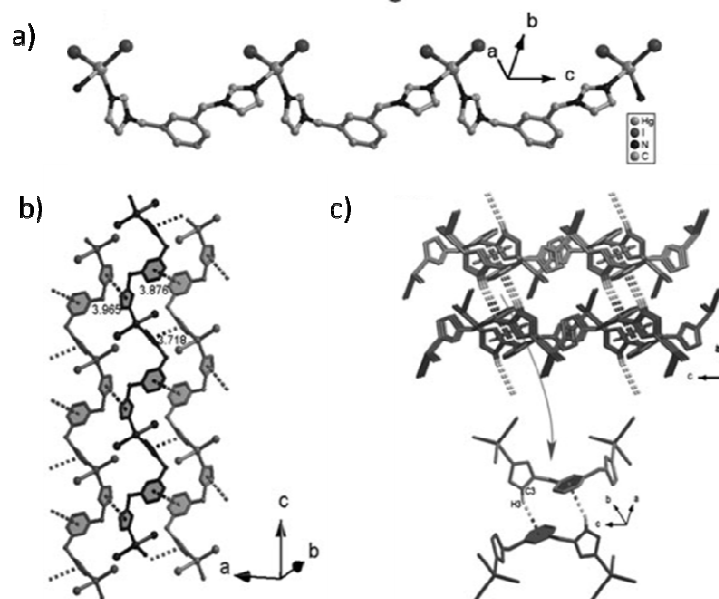


Rysunek 43: Struktura kompleksu kratkowego Fe(II)

Cztery jony Fe(II) koordynują z czterema cząsteczkami liganda posiadającego dwie dwudonorowe podjednostki tworząc ułożenie kratkowe typu [2×2]. Centra metaliczne są również skoordynowane przez aniony cyjankowe będące ligandami mostkowymi i tworzą ułożenie metalocykliczne. W wyniku takiej koordynacji jony Fe(II) przyjmują liczbę koordynacyjną 6, a atomy donorowe znajdują się w narożach oktaedru. Dwa jony Fe(II) posiadają w otoczeniu koordynacyjnym dwa cyjankowe atomy C i cztery atomy N dwóch cząsteczek liganda i mają konfigurację niskospinową. Natomiast pozostałe dwa jony Fe(II) koordynują z dwoma cyjankowymi atomami N i czterema atomami N dwóch cząsteczek liganda, w wyniku takiej koordynacji jony te przyjmują konfigurację wysokospinową.

### Polimery koordynacyjne

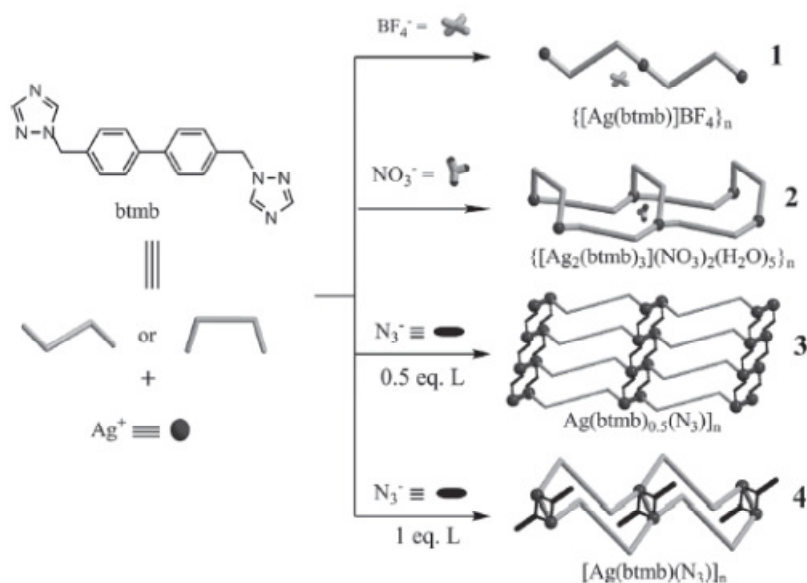
Polimery koordynacyjne cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na różnorodność otrzymywanych architektur oraz ich właściwości magnetyczne, optyczne, absorpcyjne czy katalityczne<sup>[137]</sup>. Na strukturę sieci koordynacyjnych ma wpływ wiele czynników, takich jak rodzaj przeciwjonów, stosunek stechiometryczny M:L, preferencje koordynacyjne jonów metali oraz obecność wiązań wodorowych i oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ . W wyniku reakcji 1,3-bis(imidazolo-1-ylmetylo)benzenu z HgI<sub>2</sub> otrzymano łańcuchowy polimer [HgI<sub>2</sub>L]<sub>n</sub> (rysunek 44a)<sup>[138]</sup>.



Rysunek 44: a) Struktura łańcuchowego polimeru  $[\text{HgI}_2\text{L}]_n$ ; b) dwuwymiarowej struktury warstwowej; c) trójwymiarowej sieci przestrzennej

Jon metalu koordynuje z dwoma anionami jodkowymi oraz dwoma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 4, a wielościan koordynacyjny jest tetraedrem. W wyniku wystąpienia oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy łańcuchami polimeru powstaje dwuwymiarowa struktura warstwowa (rysunek 44b). Powstanie trójwymiarowej sieci przestrzennej (rysunek 44c) jest konsekwencją utworzenia oddziaływań C-H... $\pi$  pomiędzy grupami C-H pierścieni imidazolowych i pierścieniami fenyłowymi ligandów znajdujących się w sąsiadujących ze sobą warstwach.

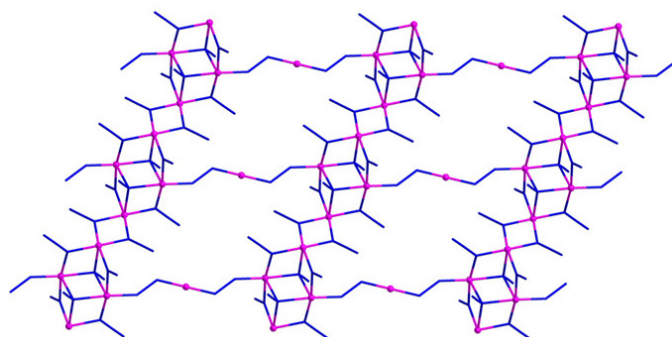
W zależności od kształtu, rozmiaru i możliwości koordynacyjnych anionów możliwe jest otrzymanie sieci koordynacyjnych o różnym składzie, wymiarowości, konformacji i liczbie koordynacyjnej jonów metali. Stosując trzy różne aniony takie jak tetraedryczny  $\text{BF}_4^-$ , trójkątny  $\text{NO}_3^-$ , czy liniowy  $\text{N}_3^-$  otrzymano cztery różne struktury polimerów koordynacyjnych z jonami  $\text{Ag}(\text{I})$  i ligandem 4,4'-bis(1,2,4-triazolo-1-ylmetylo)bifenylem (rysunek 45)<sup>[139]</sup>.



**Rysunek 45:** Powstawanie różnych struktur polimerów koordynacyjnych Ag(I) z ligandem 4,4'-bis(1,2,4-triazolo-1-ylmetylo)bifenylem w zależności od rodzaju anionów

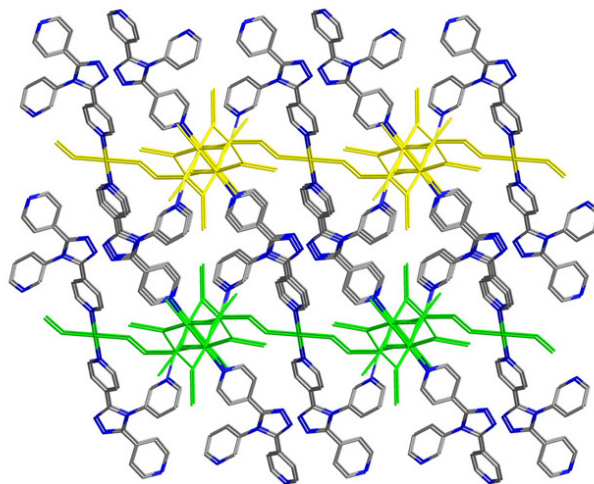
Obecność anionu BF<sub>4</sub><sup>-</sup> prowadzi do powstania liniowego polimeru koordynacyjnego (1), jonu NO<sub>3</sub><sup>-</sup> do jednowymiarowej sieci o strukturze drabinowej (2), natomiast w obecności anionu N<sub>3</sub><sup>-</sup> w zależności od stosunku jonu metalu do liganda powstają dwie różne struktury – dwuwymiarowa struktura warstwowa (3) lub jednowymiarowa, składająca się z dwóch łańcuchów polimerycznych struktura typu *zig-zag* (4).

W wyniku samoorganizacji N<sub>3</sub>-donorowego liganda 3,5-bis(4-pirydylo)-4-(3-pirydylo)-1,2,4-triazolu z azydkiem kadmu(II) otrzymano trójwymiarową sieć koordynacyjną, w której wszystkie jony Cd(II) posiadają liczbę koordynacyjną 6, a atomy donorowe znajdują się w narożach oktaedru<sup>[140]</sup>. Aniony N<sub>3</sub><sup>-</sup> w wyniku koordynacji z jonami Cd(II) tworzą dwuwymiarowe warstwy nieorganiczne (rysunek 46).



**Rysunek 46:** Struktura dwuwymiarowych warstw nieorganicznych jonów Cd(II) z jonami N<sub>3</sub><sup>-</sup>

Warstwy są połączone ze sobą przez ligandy organiczne tworząc w konsekwencji trójwymiarową organiczno-nieorganiczną sieć przestrzenną (rysunek 47).



Rysunek 47: Struktura trójwymiarowej organiczno-nieorganicznej sieci przestrzennej

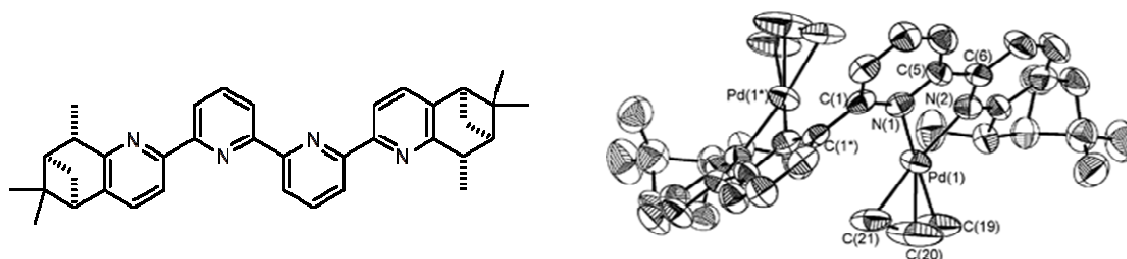
### 2.3. Przykłady zastosowań kompleksów supramolekularnych

Wysoce interesujące są funkcjonalne właściwości fizykochemiczne architektur supramolekularnych (katalityczne, biologiczne, selektywne, optyczne czy elektronowe), dzięki którym mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach nauki<sup>[141]</sup>.

#### Kataliza

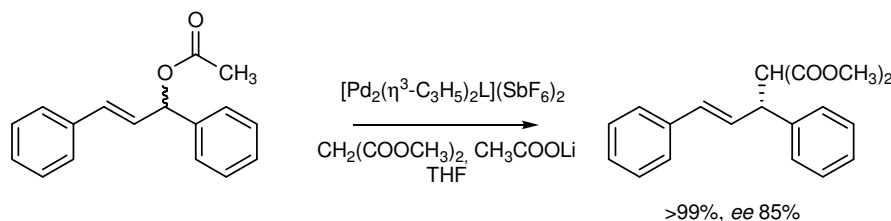
Kompleksy metali przejściowych bardzo często znajdują zastosowanie jako selektywne katalizatory różnego typu reakcji<sup>[142]</sup>.

W wyniku samoorganizacji chiralnej pochodnej 2,2':6',2'':6'',2''':6'''-tetrapirydyny z dimerem  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$  w obecności  $\text{AgSbF}_6$  otrzymano pojedynczy dwurdzeniowy kompleks helikalny  $[\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{L}](\text{SbF}_6)_2$  (rysunek 48)<sup>[143]</sup>.

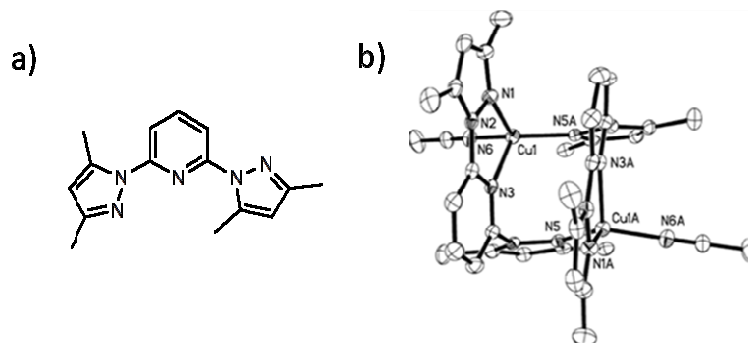


Rysunek 48: Chiralny ligand typu tetrapirydyny i struktura krystaliczna  $[\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{L}]^{2+}$

Właściwości katalityczne otrzymanego związku badano w enancjoselektywnej reakcji substytucji alilowej octanu 1,3-difenyloprop-2-enu z malonianem dimetylu. Prowadząc reakcję w tetrahydrofuranie w  $50^\circ\text{C}$  i obecności octanu litu jako zasady po 5 godzinach otrzymano produkt o konfiguracji *R* z wydajnością powyżej 99% i nadmiarem enancjomerycznym 85%:



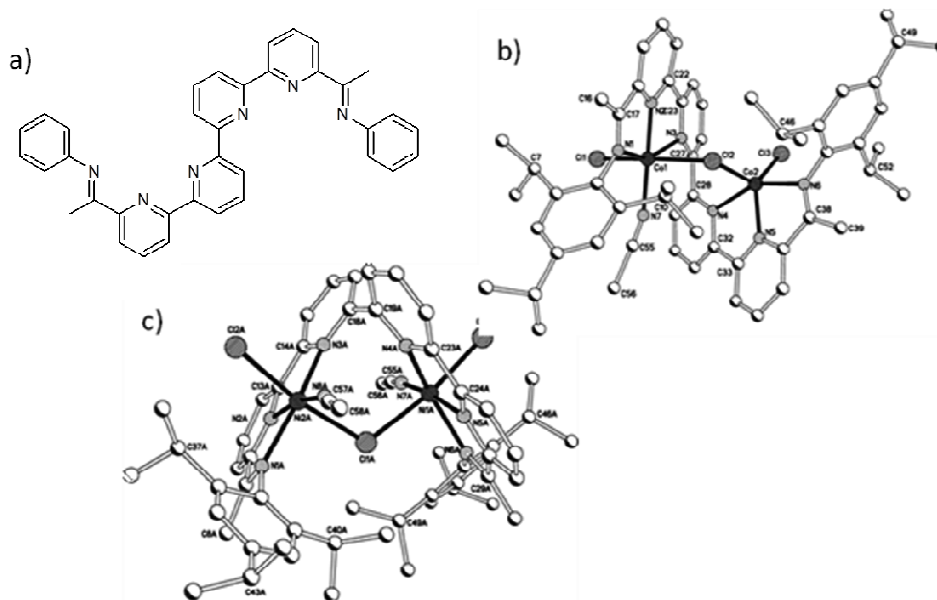
Z kolei podwójny dwurdzeniowy kompleks helikalny Cu(I) z  $\text{N}_3$ -donorowym ligandem - 2,6-bis(3,5-dimetylo-1*H*-pirazolo-1-yl)pirydyną (rysunek 49) okazał się skutecznym katalizatorem w reakcji polimeryzacji metakrylanu metylu<sup>[144]</sup>.



Rysunek 49: a) lidand 2,6-bis(3,5-dimetylo-1*H*-pirazolo-1-yl)pirydyna b) Struktura podwójnego dwurdzeniowego helikatu Cu(I) z ligandem 2,6-bis(3,5-dimetylo-1*H*-pirazolo-1-yl)pirydyną

Gdy stosunek molowy metakrylanu metylu do katalizatora wynosił 1000:1 otrzymano polimer o współczynniku polidispersji 1.5 przy 75% konwersji substratu. Reakcja ta jest najprawdopodobniej reakcją rodnikową. Rodniki lub aktywne cząstki tworzą się w wyniku odwracalnego procesu redoks, w wyniku którego następuje utlenienie katalizatora  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$  do  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}$  i utworzenie rodnika z monomeru. Zachodzący następnie proces propagacji może zostać zakończony w wyniku redukcji  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}$  do  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$ .

Dwurdzeniowe kompleksy Co(II) i Ni(II) z ligandem  $\text{N}_6$ -donorowym zawierającym grupę tetrapirydynową (rysunek 50) są z kolei bardzo efektywnymi katalizatorami reakcji oligomeryzacji etyleny<sup>[145]</sup>.

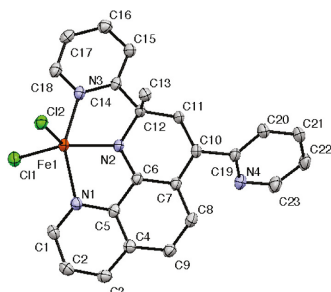


Rysunek 50: a) ligand  $\text{N}_6$ -donorowy; b) struktura kompleksu Co(II) z ligandem  $\text{N}_6$ -donorowym; c) struktura kompleksu Ni(II) z ligandem  $\text{N}_6$ -donorowym

Reakcja ta wymaga zastosowania metyloaluminoksanu -  $(\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O})_n$  jako aktywatora. Z kompleksem Co(II) reakcja oligomeryzacji prowadzi do powstania mieszaniny łańcuchowych  $\alpha$ -olefin, natomiast w przypadku kompleksu Ni(II) powstają bardziej

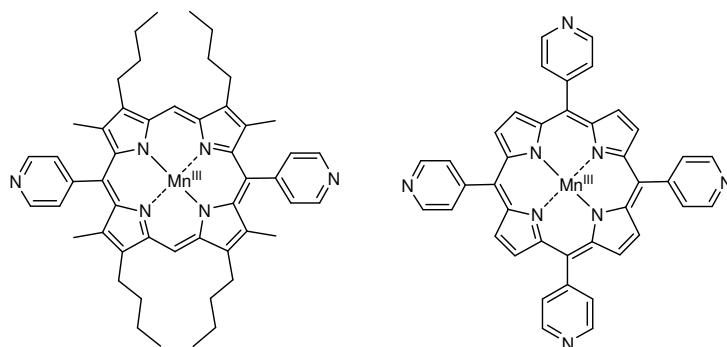
### 3. Część eksperymentalna

rozgałęzione olefiny z różną liczbą grup winylowych na końcach łańcucha. Gdy reakcja oligomeryzacji przebiega w obecności terpirydynowego kompleksu Fe(III) jako katalizatora (rysunek 51) i w obecności metyloaluminoksanu jako aktywatora produktem reakcji jest mieszanina krótkołańcuchowych oligomerów zawierających więcej niż 63% butenu.



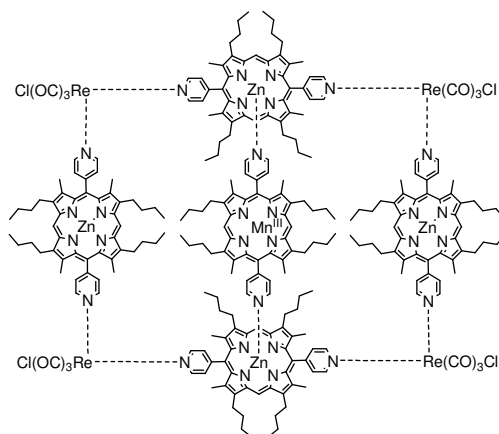
**Rysunek 51: Struktura terpirydynowego kompleksu Fe(III)**

Badania dotyczące zastosowania kompleksów porfiryńowych Mn(III) (rysunek 52) wykazały ich skuteczność jako katalizatorów w reakcji epoksydacji olefin<sup>[146]</sup>.



**Rysunek 52: Kompleksy porfiryńowe Mn(III)**

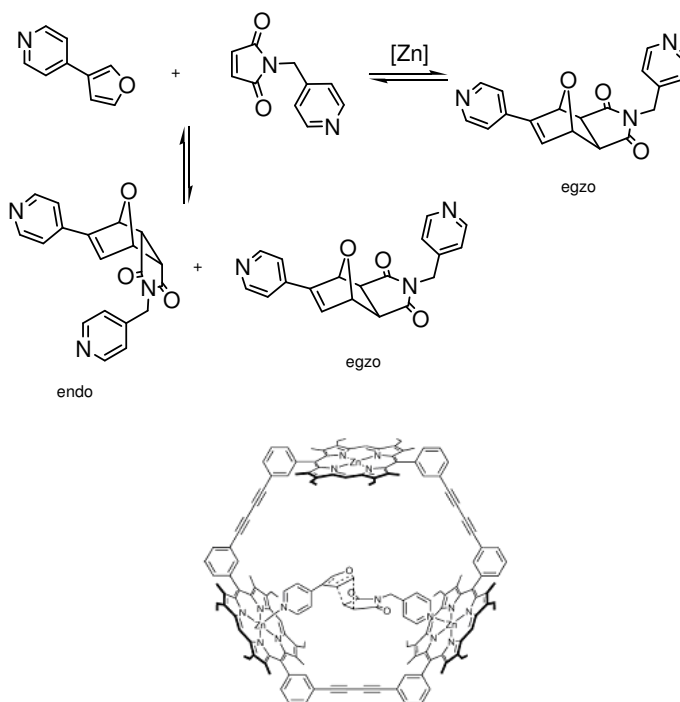
Kompleksy te mają strukturę podobną do grupy hemowej stanowiącej centrum aktywne cytochromu P-450, ulegają degradacji po 50 cyklach katalitycznych. Główną przyczyną zaniku aktywności jest reakcja zachodząca pomiędzy cząsteczkami katalizatora, w wyniku której powstaje mostek Mn-O-Mn i tworzy się dimer. Aby zapobiec tej reakcji zaprojektowano i otrzymano katalitycznie czynny kompleks Mn(III) zamknięty we wnętrzu makrocyklicznego kompleksu Zn(II) i Re(IV) (rysunek 53).



**Rysunek 53: Kompleks supramolekularny Mn(III), Zn(II) i Re(IV)**

Ograniczono w ten sposób reakcję pomiędzy cząsteczkami katalizatora prowadzącą do jego deaktywacji i otrzymano związek charakteryzujący się 10-krotnie większą aktywnością katalityczną i dłuższym czasem życia.

Makrocycliczny kompleks składający się z trzech jednostek porfirynewych skoordynowanych z jonami Zn(II) (rysunek 54) znalazł z kolei zastosowanie jako katalizator reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy pochodną furanu i pochodną imidu kwasu maleinowego<sup>[147]</sup>:

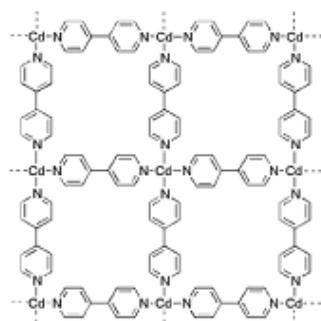


**Rysunek 54: Porfirynewy makrocykl Zn(II) zawierający we wnęce skoordynowane substraty reakcji Dielsa-Aldera**

Gdy reakcja przebiega we wnęce makrocyclicznego kompleksu otrzymuje się tylko izomer *egzo*- z jednoczesnym 200-krotnym zwiększeniem szybkości reakcji.

### 3. Część eksperymentalna

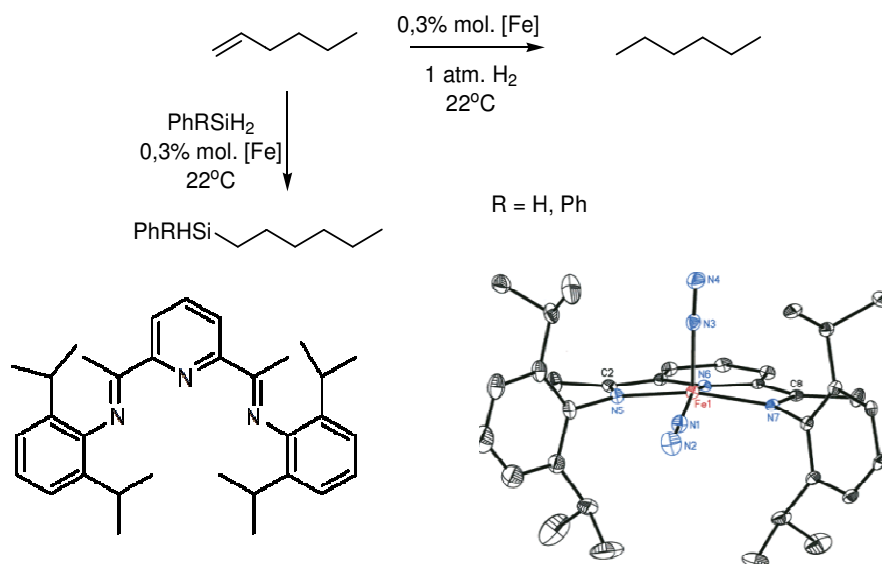
Jako katalizator reakcji cyjanosililowania imin w warunkach heterogenicznych znalazł zastosowanie kompleks Cd(II) z ligandem typu bipyridyny (rysunek 55)<sup>[148]</sup>.



Rysunek 55: Kompleks Cd(II) z ligandem typu bipyridyny

Kompleks ten składa się z warstw przesuniętych w stosunku do siebie w taki sposób, że każdy jon Cd(II) znajduje się ponad wnęką kolejnej warstwy. Dzięki temu cząsteczka substratu znajdująca się we wnęce jednej warstwy może łatwo koordynować z centrum aktywnym Cd(II) warstwy następnej. Reakcja cyjanosililowania zachodzi z konwersją powyżej 95% już w temperaturze 0°C w ciągu 1 godziny.

Kompleks Fe(0) z ligandem N<sub>3</sub>-donorowym typu zasady Schiffa (rysunek 56) wykazuje aktywność katalityczną w reakcji hydrogenacji i hydrosililowania alkenów i alkinów, na przykład 1-heksenu<sup>[149]</sup>:

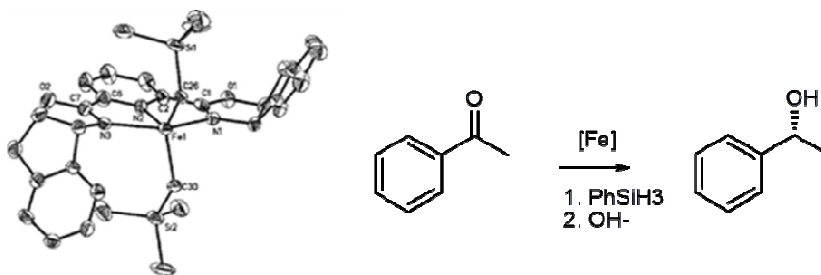


Rysunek 56: Struktura kompleksu Fe(0) z ligandem typu zasady Schiffa

Reakcje hydrogenacji i hydrosililowania zachodzą w ciągu kilku minut już w temperaturze pokojowej. Reakcja hydrosililowania 1-heksenu za pomocą fenylosilanu lub difenylosilanu prowadzi do otrzymania produktów reakcji niezgodnych

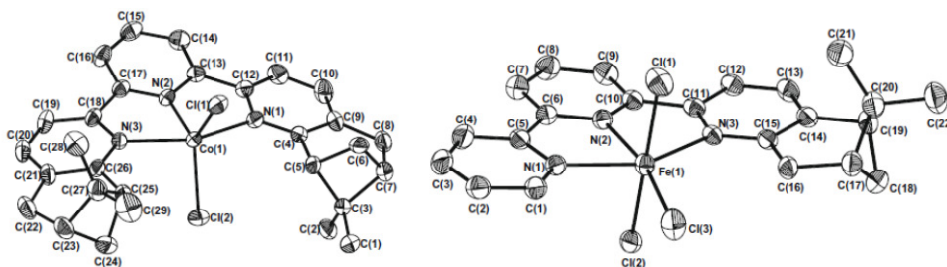
### 3. Część eksperymentalna

z regułą Markownikowa. Kompleksy Fe(0) z ligandami N<sub>3</sub>-donorowymi (rysunek 57) są także skutecznymi katalizatorami reakcji hydrosililowania ketonów<sup>[150]</sup>.



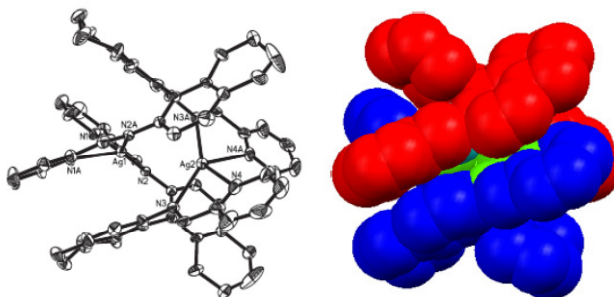
**Rysunek 57: Struktura kompleksu Fe(0) z ligandem N<sub>3</sub>-donorowym**

Kompleksy Fe(III) i Co(II) z chiralnymi ligandami typu terpiirydyny (rysunek 58) wykazują aktywność katalityczną w asymetrycznej reakcji cyklopropanacji styrenu<sup>[151]</sup>.



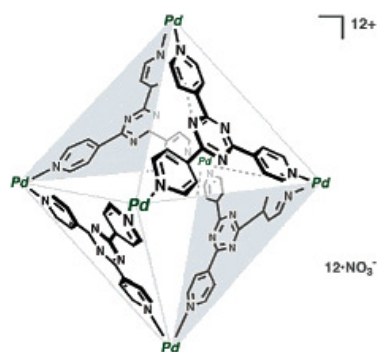
**Rysunek 58: Struktura kompleksów Co(II) i Fe(III) z chiralnymi ligandami typu terpiirydyny**

Natomiast kompleksy Ag(I) z ligandem N<sub>4</sub>-donorowym (rysunek 59) katalizują reakcję allilowania benzaldehydu<sup>[152]</sup>.



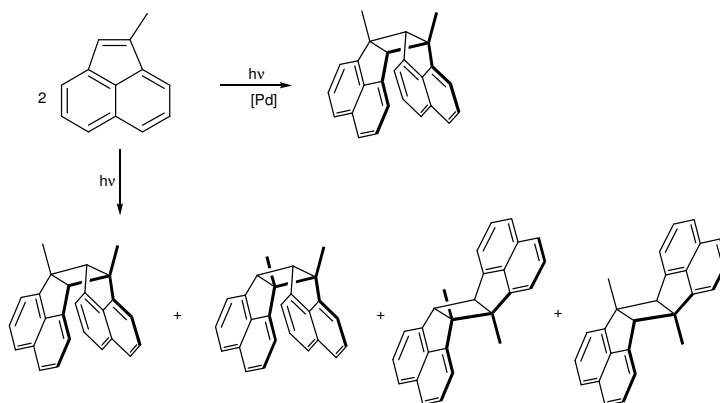
**Rysunek 59: Struktura kompleksu Ag(I)**

Kompleksy metali przejściowych mogą także być efektywnymi katalizatorami w procesach fotokatalitycznych, na przykład kompleks klatkowy Pd(II) (rysunek 60) znalazł zastosowanie w reakcjach fotodimeryzacji 1-metyloacetaftalenu<sup>[153]</sup> i fotoutleniania alkanów<sup>[154]</sup>.

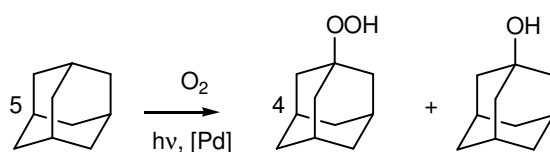


**Rysunek 60: Kompleks klatkowy Pd(II)**

W reakcji fotodimeryzacji 1-metyloacetnaftalenu w obecności kompleksu klatkowego Pd(II) zaobserwowano powstawanie tylko izomeru *syn* typu „głowa do ogona” z wydajnością 98%, podczas gdy reakcja przebiegająca bez kompleksu Pd(II) daje mieszaninę izomerów:



W przypadku reakcji fotoutleniania adamantanu jako produkt otrzymano hydronadtlenek 1-adamantylu i 1-adamantol w stosunku stechiometrycznym 4 : 1:

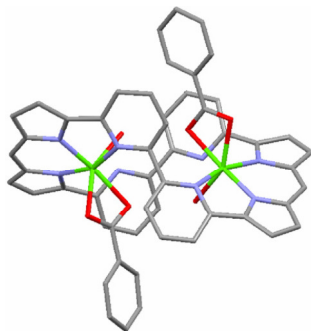


Obecność klatkowego kompleksu palladu(II) jest niezbędna do przeprowadzenia reakcji, ponieważ adamantan nie ulega reakcji utleniania bez obecności katalizatora.

### Sensory

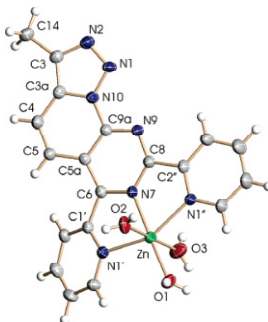
Ważną grupą kompleksów supramolekularnych są związki wykazujące właściwości selektywne w odniesieniu do różnego rodzaju związków chemicznych czy jonów.

Dwurdzeniowy helikalny kompleks Co(II) (rysunek 61) wykazuje właściwości selektywne w stosunku do homochiralnych kwasów karboksylowych<sup>[155]</sup>.



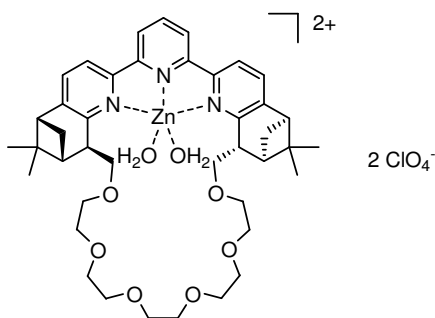
**Rysunek 61: Struktura dwurdzeniowego helikalnego kompleksu Co(II)**

Kompleks Zn(II) z ligandami typu terpirydyny (rysunek 62) wykazuje właściwości selektywne w stosunku do anionów i aminokwasów<sup>[156]</sup>.



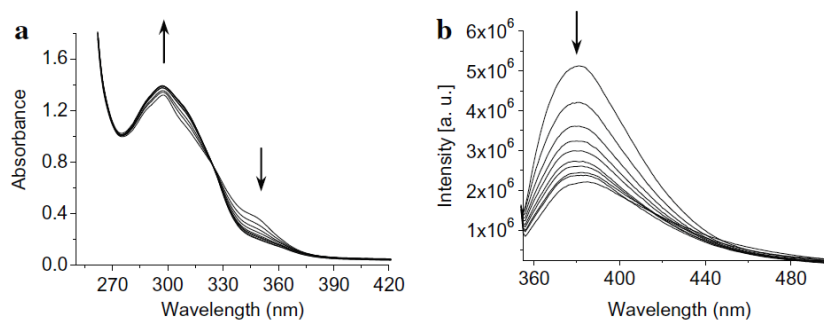
**Rysunek 62: Struktura kompleksu Zn(II) z ligandem typu terpirydyny**

Z kolei kompleks Zn(II) z ligandem typu terpirydyny zawierający łańcuch polieterowy (rysunek 63) pełni rolę cząsteczki gospodarza dla cząsteczek aminokwasów występujących w formie jonów obojnaczych i może służyć jako sensor oznaczania ich metodą fluorescencyjną<sup>[157]</sup>.



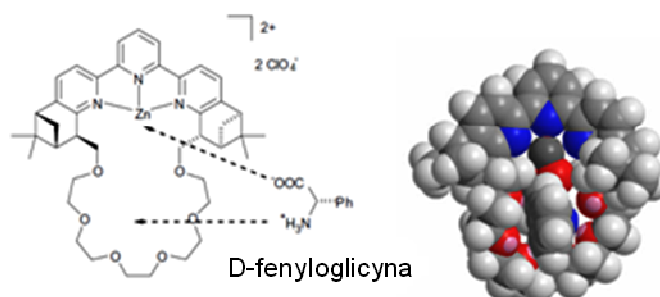
**Rysunek 63: Kompleks Zn(II) z ligandem typu terpirydyny**

Podczas spektrofluorymetrycznego miareczkowania kompleksu Zn(II) za pomocą roztworu jonu obojnaczego aminokwasu zaobserwowano wzrost intensywności pasma absorpcji przy 298 nm i zmniejszenie intensywności absorpcji pasma przy 348 nm (rysunek 64a).



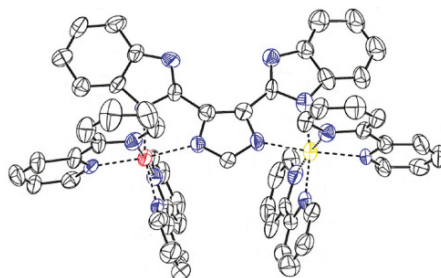
**Rysunek 64: Miareczkowanie spektrofluorymetryczne kompleksu Zn(II) za pomocą roztworu aminokwasu a) widma absorpcyjne w zakresie UV b) widma fluorescencyjne**

Wraz ze wzrostem ilości aminokwasu w roztworze zaobserwowano także spadek intensywności pasma emisji kompleksu Zn(II) przy 383 nm (rysunek 64b). Amfijony aminokwasów dobrze dopasowują się do wnęki kompleksu Zn(II) i wiążą w niej poprzez utworzenie oddziaływań pomiędzy grupą karboksylową i jonem Zn(II) oraz grupą amoniową i eterem koronowym (rysunek 65).



**Rysunek 65: Model oddziaływań gość-gospodarz pomiędzy kompleksem Zn(II) i amfionem D-fenyloglicyny**

Heterordzeniowy kompleks Ru(II) i Os(II) (rysunek 66) działa jako sensor w stosunku do anionów fluorkowych i octanowych<sup>[158]</sup>.



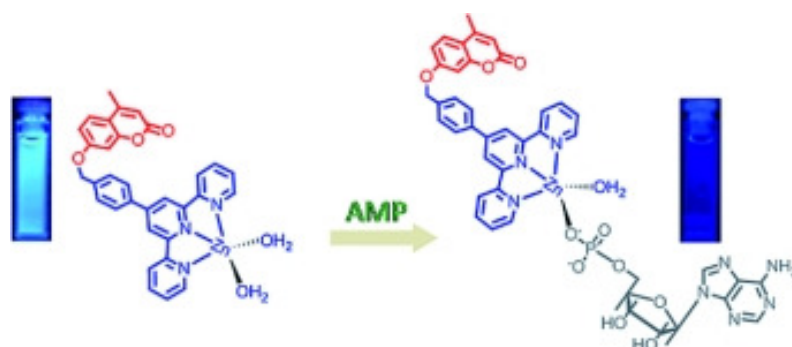
**Rysunek 66: Struktura heterordzeniowego kompleksu Ru(II) i Os(II)**

Po dodaniu jonów fluorkowych i octanowych w postaci soli tetrabutylamoniowych do roztworu kompleksu Ru(II) i Os(II) w acetonitrylu następuje wyraźna zmiana barwy roztworu (rysunek 67).



**Rysunek 67: Zmiana barwy roztworu kompleksu Ru(II) i Os(II) pod wpływem różnych anionów**  
Aniony takie jak chlorkowy, bromkowy, jodkowy czy wodorosiarczanowy(VI) nie powodują widocznej zmiany barwy.

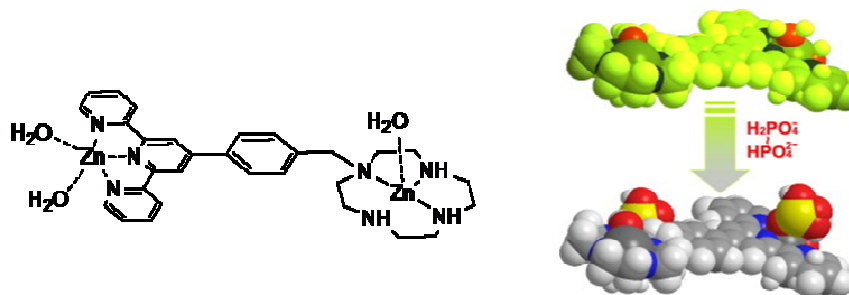
Terpirydynowy kompleks Zn(II) (rysunek 68) jest fluorescencyjnym chemosensorem biologicznie ważnych jonów fosforanowych, takich jak monofosforan adenozy (AMP), dwufosforan adenozy (ADP) i pirofosforan(V) (PPi)<sup>[159]</sup>.



**Rysunek 68: Sposób wiązania monofosforanu adenozy przez terpirydynowy kompleks Zn(II)**

W wyniku koordynacji grupy fosforanowej z jonem Zn(II) następuje zmiana właściwości emisyjnych kompleksu. W zależności od stosunku objętościowego wody i acetonitrylu kompleks ten wykazuje preferencje do wiązania różnych fosforanów w pH fizjologicznym. W stosunku objętościowym wody do acetonitrylu 2:3 kompleks ten wykazuje preferencje do wiązania AMP, natomiast w stosunku objętościowym 1:4 do PPi.

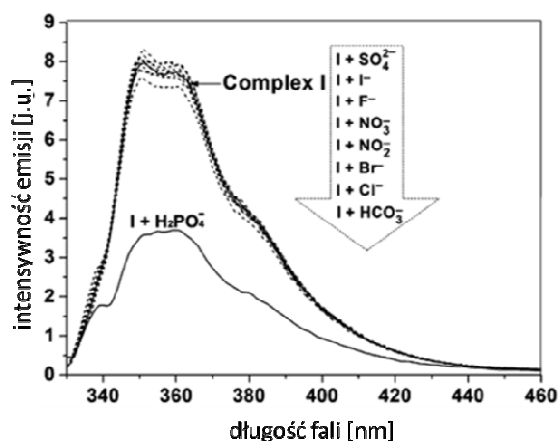
Dwurdzeniowy kompleks Zn(II) z ligandem typu terpirydyny zawierającym 1,4,7,10-tetraazacyklododekan (rysunek 69) jest selektywnym receptorem w stosunku do jonów wodoro- i dwuwodorofosforanowych(V)<sup>[160]</sup>.



**Rysunek 69: Dwurdzeniowy kompleks Zn(II) i model wiązania jonów wodoro- i dwuwodorofosforanowych(V)**

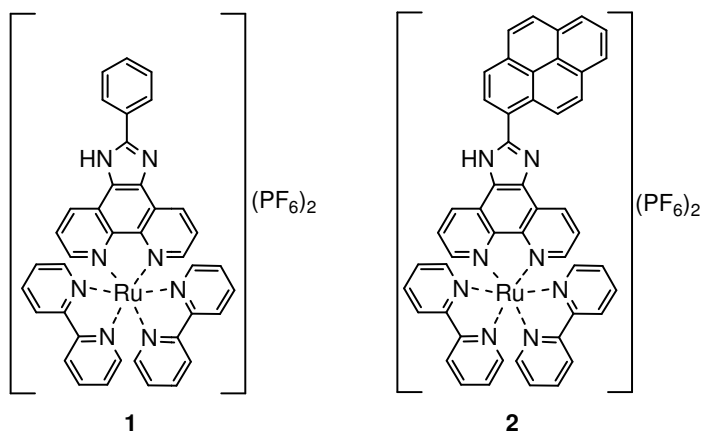
### 3. Część eksperymentalna

Dodanie tych jonów do roztworu kompleksu Zn(II) w stosunku molowym 2:1 powoduje zmniejszenie intensywności emisji kompleksu o około 50%, podczas gdy dodanie innych jonów, (takich jak na przykład siarczanowego(VI), jodkowego, fluorkowego, azotanowego(V), bromkowego, chlorkowego czy wodorowęglanowego) powoduje nieznaczne zmiany intensywności emisji kompleksu (rysunek 70).



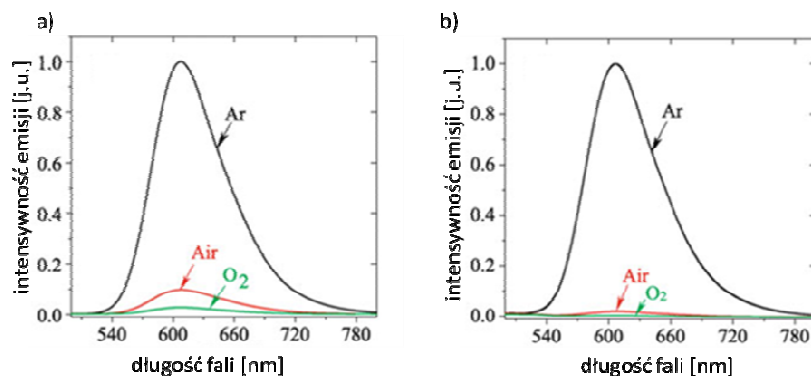
Rysunek 70: Zmiany właściwości luminescencyjnych kompleksu Zn(II) pod wpływem różnych anionów.

Kompleksy Ru(II) z ligandami N<sub>2</sub>-donorowymi typu bipyridyny (rysunek 71) mogą znaleźć zastosowanie w luminescencyjnym oznaczaniu zawartości tlenu<sup>[161]</sup>.



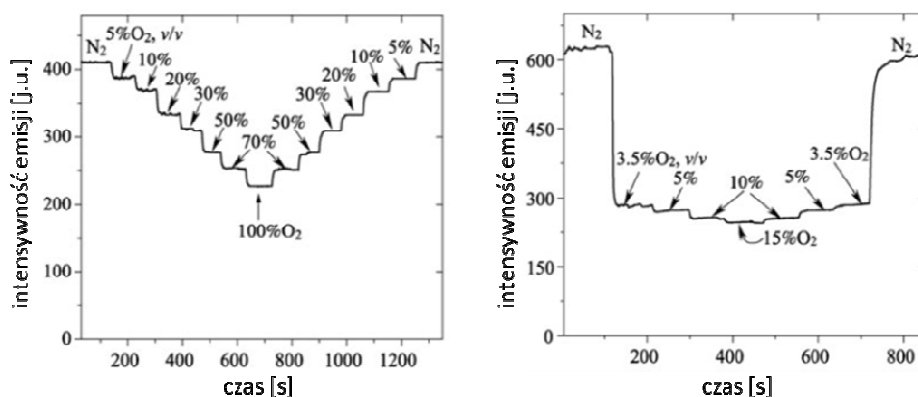
Rysunek 71: Kompleksy Ru(II)

Badania właściwości luminescencyjnych kompleksów Ru(II) w acetonitrylu w atmosferze argonu, powietrza oraz czystego tlenu wykazały, że intensywność emisji kompleksów Ru(II) ulega wygaszeniu pod wpływem powietrza i tlenu (rysunek 72).



Rysunek 72: Widma luminescencyjne kompleksów Ru(II) **1** (a) i **2** (b)

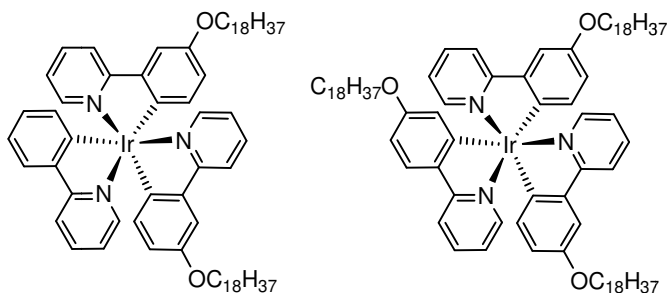
Stwierdzono, że kompleksy **1** i **2** wraz ze zwiększaniem zawartości tlenu w mieszaninie gazów wykazują niższą wartość intensywności emisji (rysunek 73).



Rysunek 73: Wykres intensywności emisji kompleksów a) **1** i b) **2** w zależności od zawartości tlenu

Kompleks **2** wykazał większą czułość w oznaczaniu zawartości tlenu, intensywność emisji tego kompleksu maleje o około 50% już przy 3.5% zawartości tlenu w mieszaninie gazów.

W oznaczaniu gazów metodą luminescencyjną zastosowanie mogą znaleźć także kompleksy Ir(III) z 2-fenylpirydyną (rysunek 74)<sup>[162]</sup>.



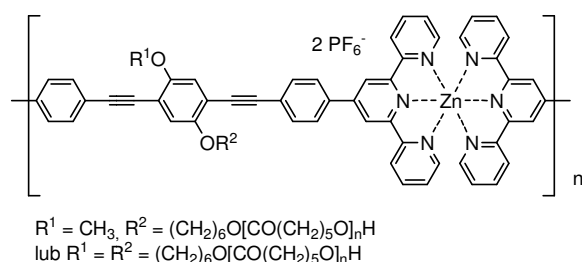
Rysunek 74: Kompleksy Ir(III)

Stwierdzono, że gazy zawierające grupy funkcyjne, takie jak -OH, -NH<sub>2</sub> czy C=O powodują większe wygaszenie emisji kompleksów Ir(III) w porównaniu z innymi.

## Optoelektronika

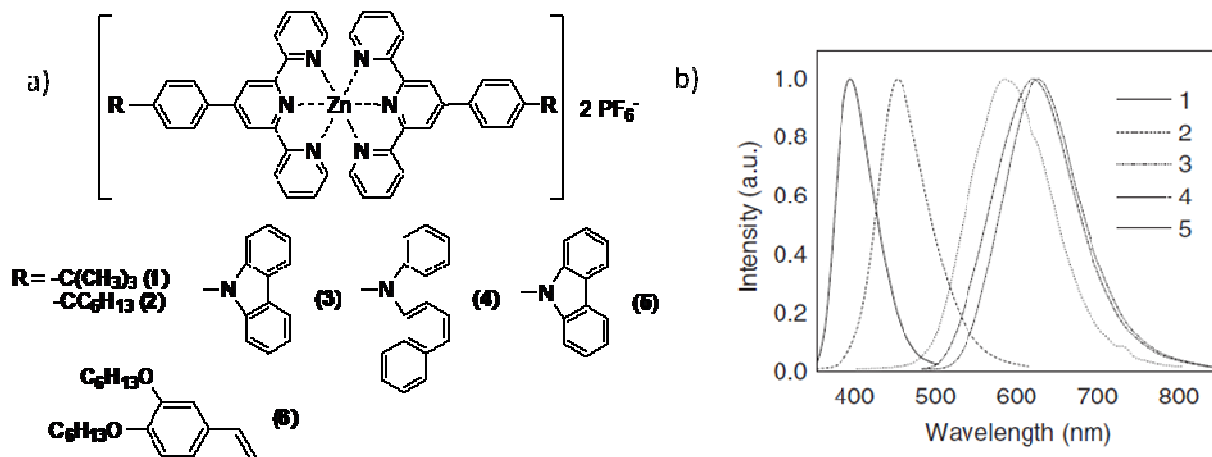
Jedną z bardzo ważnych właściwości fizykochemicznych kompleksów supramolekularnych są ich właściwości luminescencyjne<sup>[163]</sup>. Kompleksy wykazujące właściwości emisji światła o określonej długości fali mogą znaleźć zastosowanie w optoelektronice przy konstrukcji organicznych diod emitujących światło OLED (*Organic Light-Emitting Diodes*).

Polimeryczny terpirydynowy kompleks Zn(II) (rysunek 75) charakteryzuje się emisją światła barwy niebieskiej zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym<sup>[164]</sup>.



Rysunek 75: Kompleks Zn(II)

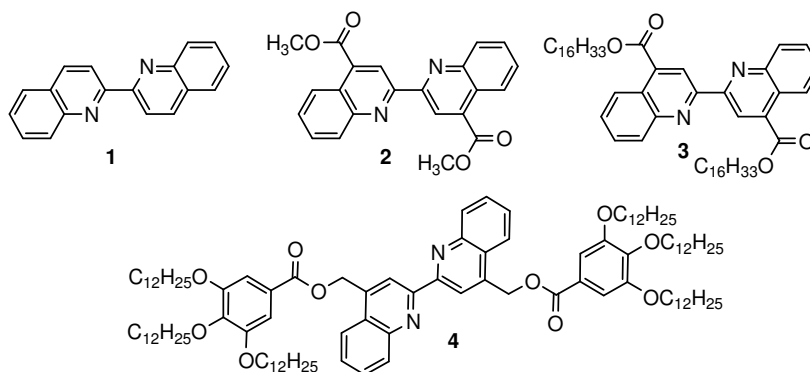
Z kolei kompleksy Zn(II) z różnymi ligandami terpirydynowymi wykazują emisję światła o barwie od fioletowej do czerwono-pomarańczowej (kompleksy 1-5)<sup>[165]</sup> w zależności od rodzaju podstawnika (rysunek 76).



Rysunek 76: a) Kompleksy Zn(II); b) Widma luminescencji kompleksów Zn(II)

W przypadku, gdy podstawnikiem jest 1,2-bis(heksyloksy)-4-winylobenzen (6) następuje emisja światła barwy zielonej<sup>[166]</sup>.

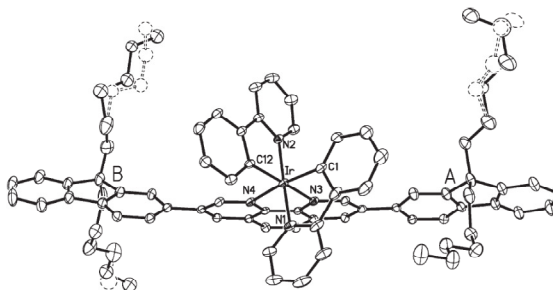
Zależność długości fali emitowanego światła od rodzaju podstawnika zaobserwowano także w przypadku kompleksów Ag(I) z pochodnymi 2,2'-bichinoliny (rysunek 77)<sup>[167]</sup>.



**Rysunek 77: Ligandy typu 2,2'-bichinoliny**

Przesunięcie maksimum emisji z długości fali odpowiadającej barwie zielonej do długości fali odpowiadającej barwie niebieskiej podczas przechodzenia z roztworu do fazy stałej zaobserwowano tylko w przypadku kompleksu Ag(I) z ligandem **1**. Kompleksy Ag(I) z ligandami **2** i **3** wykazują emisję światła barwy zielonej. Natomiast kompleks z ligandem **4** – emisję barwy niebieskiej, zarówno w roztworze i w ciele stałym, a kompleksy z ligandami **3** i **4** także w formie ciekłokrystalicznej.

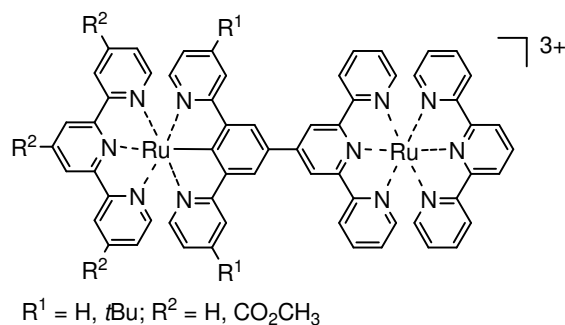
Kompleksy Ir(III) z ligandami bipyrydynowymi i 2-fenylopirydynowymi zawierającymi duże objętościowo podstawniki (rysunek 78) mogą znaleźć zastosowanie w jednowarstwowych komórkach emitujących światło LEC (*Light-Emitting Cells*)<sup>[168]</sup>.



**Rysunek 78: Struktura kompleksu Ir(III)**

Obecność podstawników w N<sub>2</sub>-donorowym ligandzie w niewielki sposób wpływa na długość fali emitowanego promieniowania i powoduje zwiększenie odległości pomiędzy cząsteczkami kompleksu w nanowarstwie, zwiększając w ten sposób jasność otrzymywanej diody.

Kompleksy supramolekularne mogą znaleźć również zastosowanie jako układy do konwersji energii słonecznej. Kompleks Ru(II) z ligandem typu terpirydyny (rysunek 79) może być skutecznym barwnikiem w ogniwach fotochemicznych (DSSCs *Dye-Sensitized Solar Cells*)<sup>[169]</sup>.

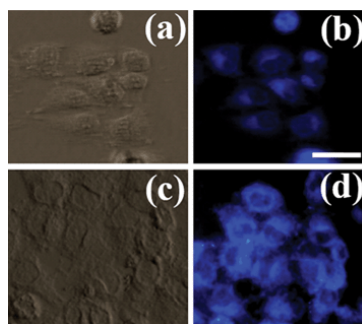


**Rysunek 79: Kompleks Ru(II)**

Działanie barwnika w ogniwach fotochemicznych polega na absorpcji promieniowania słonecznego w wyniku czego następuje jego wzbudzenie do wyższego stanu elektronowego. Wzbudzony elektron zostaje przeniesiony do pasma przewodnictwa półprzewodnika, którym najczęściej jest  $TiO_2$ .

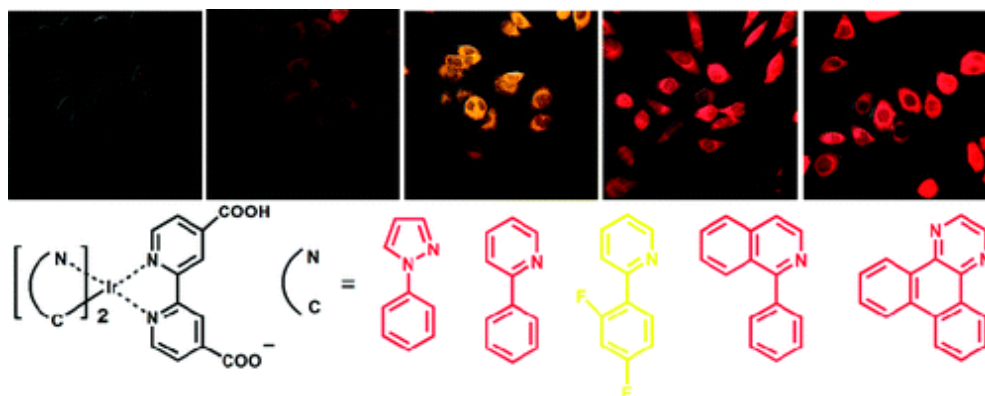
### Zastosowania w medycynie

Kompleksy metali przejściowych bardzo często znajdują także zastosowanie w medycynie. Stwierdzono, że kompleksy Co(II) z ligandem typu terpirydyny zawierającym podstawnik antracenowy lub pirenowy mogą być zastosowane jako czynniki fototerapeutyczne<sup>[170]</sup>. Badania cytotoksyczności przeprowadzono na linii komórek nowotworowych raka szyjki macicy HeLa w świetle widzialnym (400-700 nm) i stwierdzono, że kompleks Co(II) z ligandem terpirydynowym zawierającym podstawnik pirenowy wykazał znaczącą fotocytotoksyczność w świetle widzialnym ( $IC_{50} = 7.6 \mu M$ ), co sugeruje, że obecność silnego pasma absorpcji około 560 nm może powodować wzrost właściwości fotocytotoksycznych kompleksu w świetle widzialnym. Kompleks Co(II) zawierający ugrupowanie antracenowe wykazał słabsze działanie fotocytotoksyczne ( $IC_{50} = 24.2 \mu M$ ). Oba kompleksy nie wykazują działania cytotoksycznego w ciemności, jest ono aktywowane w wyniku naświetlania światłem widzialnym. Badania absorpcji komórkowej kompleksu liganda przeprowadzono stosując linię komórek nowotworowych raka szyjki macicy HeLa i po 4 godzinach inkubowania stwierdzono, że absorpcja kompleksu przez komórki była o wiele wyższa niż absorpcja liganda, co może być związane z dodatnim ładunkiem kompleksu. Stwierdzono także, że większość kompleksu znajduje się w cytoplazmie komórek, mniej natomiast w jądrze komórkowym (rysunek 80).



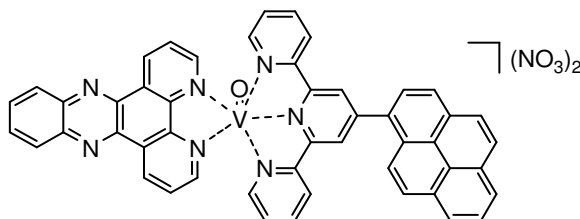
Rysunek 80: Obrazowanie komórek HeLa pokazujące absorpcję komórkową liganda (a i b) i kompleksu Co(II) (c i d)

W obrazowaniu komórek nowotworowych zastosowanie mogą znaleźć także kompleksy Ir(III) z różnymi ligandami N-heterocyklicznymi<sup>[171]</sup>. Badania prowadzono na linii komórkowej nabłonka jamy ustnej KB. Komórki inkubowano przez 30 minut w obecności odpowiedniego kompleksu o stężeniu 20  $\mu\text{M}$ . Obrazowanie luminescencyjne komórek inkubowanych z kompleksami Ir(III) wykazało, że najłatwiej do komórek przenika kompleks zawierający ligand dibenzo[*f,h*]chinoksalinę. Kompleks ten po zaabsorbowaniu do komórek wykazuje silne właściwości luminescencyjne (rysunek 81).



Rysunek 81: Obrazy luminescencyjne komórek KB inkubowanych z różnymi kompleksami Ir(III)

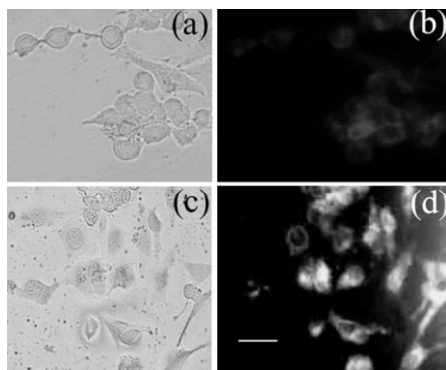
W stosunku do linii komórek nowotworowych HeLa wysoką cytotoksycznością charakteryzuje się kompleks oksowanadu(IV) z ligandem typu terpirydyny i 1,10-fenantroliny (rysunek 82)<sup>[172]</sup>.



Rysunek 82: Kompleks oksowanadu(IV)

### 3. Część eksperymentalna

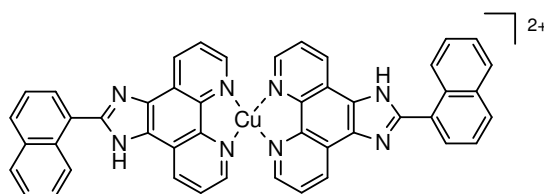
W celu zbadania absorpcji kompleksu w komórkach wykonano obrazowanie fluorescencyjne komórek HeLa inkubowanych przez 4 godziny w obecności kompleksu oksowanadu(IV) i stwierdzono, że kompleks wykazuje większą absorpcję w komórkach w porównaniu do liganda (rysunek 83).



**Rysunek 83: Obraz fluorescencyjny komórek HeLa pokazujący absorpcję liganda (a i b) oraz kompleksu oksowanadu(IV) wewnątrz komórek**

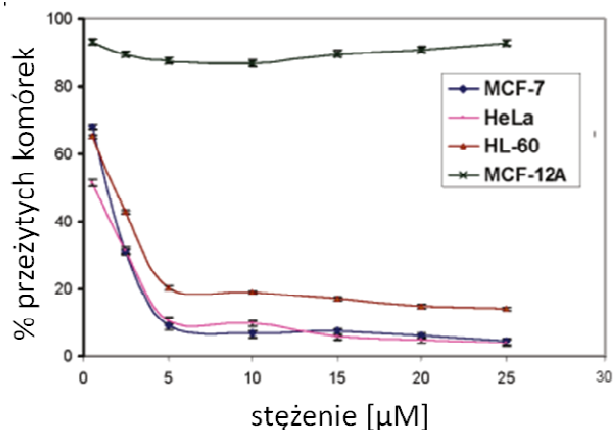
Większość zarówno kompleksu, jak i liganda znajduje się w cytoplazmie komórek, natomiast mniej w jądrze komórkowym.

W wyniku samoorganizacji otrzymano kompleks Cu(II) z pochodnymi 1,10-fenantroliny (rysunek 84)<sup>[173]</sup>.



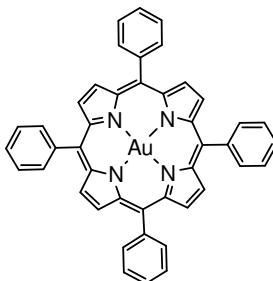
**Rysunek 84: Kompleks Cu(II)**

Badanie jego aktywności przeciwnowotworowej przeprowadzono stosując linie ludzkich komórek nowotworowych raka piersi MCF-7, raka szyjki macicy HeLa, linii ostrej białaczki promielocytowej HL-60 oraz linię zdrowych komórek MCF-12A. Stwierdzono, że kompleks Cu(II) wykazuje wysoką cytotoksyczność i selektywność w stosunku do wszystkich zastosowanych komórek nowotworowych (rysunek 85).



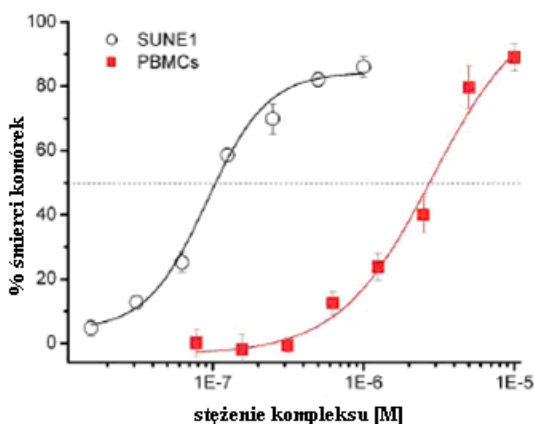
Rysunek 85: Wykres zależności ilości przeżytych komórek od stężenia kompleksu Cu(II)

Aktywność przeciwnowotworową w stosunku do raka jamy nosowo-gardłowej wykazuje porfirynewy kompleks Au(III) (rysunek 86)<sup>[174]</sup>.



Rysunek 86: Kompleks Au(III)

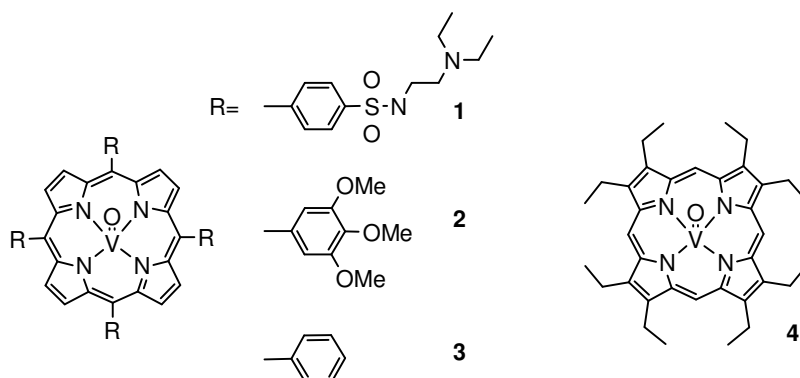
Badania cytotoksyczności prowadzono stosując linię komórek nowotworowych SUNE1 oraz komórki jednojądrzaste krwi obwodowej (PBMCs) jako model zdrowych komórek i stwierdzono, że kompleks ten wykazuje 10-krotnie wyższą toksyczność w stosunku do komórek nowotworowych niż w stosunku do zdrowych (rysunek 87).



Rysunek 87: Profil cytotoksyczny kompleksu porfirynewego Au(III)

### 3. Część eksperymentalna

Stwierdzono, że porfiryne kompleksy oksowanadu(IV) (rysunek 88) wykazują zdolność hamowania replikacji wirusa HIV<sup>[175]</sup>.



**Rysunek 88: Kompleksy porfiryneowe oksowanadu(IV)**

Kompleksy te są trwałe w roztworze i nie ulegają demetalacji w warunkach fizjologicznych. Najwyższą aktywność w hamowaniu replikacji wirusa HIV (ponad 97%) wykazał kompleks **1** zawierający aminosulfonylowe grupy funkcyjne. Symulacja komputerowa wykazała, że kompleks ten wykazuje preferencje do wiązania z proteinami CD4, które określane są mianem „wrót infekcji” wirusa HIV, ponieważ ich obecność powoduje większą podatność na zarażenie. Zdolność wiązania kompleksu oksowanadu(IV) z białkami CD4 sugeruje, iż mechanizm jego działania polega na blokowaniu wstępu wirusa do docelowych komórek gospodarza.

### 3. Część eksperymentalna

#### APARATURA:

**Spektrometr Varian Gemini 300 MHz** - widma NMR zostały skalibrowane w stosunku do deuterowanych rozpuszczalników ( $[D_6]$ -DMSO:  $\delta = 2.50$  ppm;  $CDCl_3$ :  $\delta = 7.24$  ppm;  $CD_3CN$ :  $\delta = 1.94$  ppm).

**Chromatograf Waters HPLC/MS** - widma ESI-MS wykonano w  $10^{-4}$  M acetonitrylowym roztworze badanej substancji. Pojedyncze próbki wprowadzono do spektrometru masowego za pomocą strzykawki o szybkości przepływu 40  $\mu$ l/min. Napięcie w kapilarze wynosiło +3 kV, temperatura odparowania rozpuszczalnika 300°C. Skan wykonano od  $m/z = 200$  do 1000 w ciągu 6 s, 10 skanów zsumowano i otrzymano widmo końcowe.

**Spektrometr Varian LC MS/MS TripleQuad 320 zaopatrzony w przystawkę ESI** - widma LC-MS wykonano stosując roztwory acetonitrylowe badanej substancji. Szybkość przepływu wynosiła 300  $\mu$ L/min, jako gaz nośny zastosowano azot.

**Analizator elementarny Vario EL III** - oznaczanie zawartości pierwiastków (C, H, N, S) w badanych próbkach.

**Spektrometr FT-IR Bruker IFS 66v/S** - widma w podczerwieni wykonano w zakresie 4000-400  $cm^{-1}$  w pastylkach KBr.

**Spektrofotometr Shimadzu UVPC 2001** - widma absorpcyjne wykonano w zakresie od 200 do 800 nm w kuwetach kwarcowych 10×10 mm.

**Spektrofluorymetr Hitachi 7000** - widma wzbudzenia i emisji wykonano w temperaturze pokojowej w kuwetach kwarcowych 10×10 mm. Wydajności kwantowe luminescencji  $\phi$ , wybranych kompleksów wyznaczono na podstawie poniższego wzoru<sup>[176,177]</sup> stosując tryptofan lub antracen jako wzorzec.

$$\phi = \phi_s \cdot \frac{I_p}{I_s} \cdot \frac{A_s}{A_p} \cdot \frac{n_p^2}{n_s^2}$$

### 3. Część eksperymentalna

---

gdzie:  $\phi_s$  wydajność kwantowa luminescencji wzorca ( $\phi_{\text{trypt.}} = 0.14$ ,  $\phi_{\text{antr.}} = 0.27$ ),  $I_p$  i  $I_s$  pola powierzchni widma emisji próbki i wzorca,  $A_s$  i  $A_p$  absorbancja próbki i wzorca, natomiast  $n_s$  i  $n_p$  są współczynnikami załamania światła próbki i wzorca.

**Waga Mettler-Toledo UMT2** - wykonano mikronaważki do przygotowania roztworów do badań absorpcyjnych i emisyjnych w aluminiowych kapsułkach z dokładnością do 0.01 mg.

**Automatyczny aparat do pomiaru temperatury topnienia EZ-MELT MPA120** – temperatury topnienia badanych substancji mierzono w szklanych kapilarach w zakresie temperatur 30-400°C stosując szybkość grzania 2°C/min.

**Dyfraktometr** - dane dyfrakcyjne zbierano za pomocą czterokołowych dyfraktometrów wyposażonych w kamery CCD (Agilent Technologies<sup>[178]</sup>), obrabiano i korygowano programami CrysAlisPro. Struktury rozwiązano metodami bezpośrednimi (programy SHELXS97<sup>[179]</sup> i SIR88<sup>[180]</sup>) i udokładniano pełnomacierzowo metodą najmniejszych kwadratów (SHELXL97<sup>[179]</sup>).

**Mieszadło magnetyczne firmy IKA**

**Wyparka próżniowa firmy Büchi**

**Waga elektroniczna firmy Sartorius**

**Stosowane odczynniki:**

**Związki metalooorganiczne**

Chlorek trimetylocyny	Aldrich
Heksametylodicyna	Aldrich
Tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0)	Merck

**Związki organiczne**

2,6-dibromopirydyna	Aldrich
2-bromopirydyna	Aldrich
<i>N</i> -metylohydrazyna	Aldrich
1 <i>H</i> -imidazol-4-karbaldehyd	Aldrich
2-pirydynokarboksyaldehyd	Aldrich
chlorowodorek benzamidyny	Aldrich
malonian dietylu	Aldrich
2,3-dichloropirazyna	Aldrich

**Związki nieorganiczne**

Chlorek fosforu(V)	Aldrich
LiCl	Aldrich
MgSO <sub>4</sub>	Aldrich
HCl 35-38%	P.P.H. Stanlab
NaHCO <sub>3</sub>	ABCR

**Rozpuszczalniki**

Acetonitryl HPLC	J.T. Baker
Dichlorometan	Chempur
1,2-dimetoksyetan >99.5% nad sitami molekularnymi	Aldrich
Etanol absolutny 99.8%	Chempur
Eter dietylowy	Chempur
Eter diizopropylowy	Aldrich
Eter <i>tert</i> -butylowo-metylowy	Sigma-Aldrich
Heksan	Chempur
Izopropanol	Chempur
Metanol	P.P.H. Stanlab

### 3. Część eksperymentalna

---

Nitrometan	Alfa Aesar
Octan etylu	P.P.H. Stanlab
Toluen	Chempur

#### Do reakcji kompleksowania zastosowano następujące sole metali:

<b>Mn(II):</b>	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
	MnBr <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ABCR
	Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ABCR
<b>Fe(II):</b>	FeBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aldrich
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ABCR
	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ABCR
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Sterm Chemicals Inc.
<b>Fe(III):</b>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haën
<b>Co(II):</b>	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Merck
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fluka
	Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ABCR
<b>Ni(II):</b>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Merck
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Merck
<b>Cu(I):</b>	[Cu(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	Aldrich
<b>Cu(II):</b>	CuCl <sub>2</sub>	Sterm Chemicals Inc.
	CuBr <sub>2</sub>	Sterm Chemicals Inc.
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sterm Chemicals Inc.
	Cu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich
<b>Zn(II):</b>	ZnCl <sub>2</sub>	Aldrich
	Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sterm Chemicals Inc.
	Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sterm Chemicals Inc.
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sterm Chemicals Inc.
<b>Pd(II):</b>	PdCl <sub>2</sub>	Acros Organics

### 3. Część eksperymentalna

---

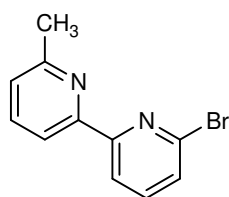
<b>Ag(I):</b>	AgNO <sub>3</sub>	Fluka
	[Ag(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub>	Aldrich
	AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Aldrich
<b>Cd(II):</b>	CdBr <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich
<b>Pt(II):</b>	PtCl <sub>2</sub>	Acros Organics
<b>Hg(II):</b>	HgCl <sub>2</sub>	Acros Organics
<b>Ln(III):</b>	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Fluka
	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Fluka
	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Aldrich
	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Strem Chemicals Inc.
	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Strem Chemicals Inc.

#### **Osuszanie i odtlenianie toluenu**

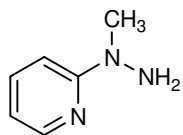
Toluen, w celu usunięcia wody i tlenu, wstępnie osuszono przy użyciu drutu sodowego, a następnie umieszczono w kolbie kulistej z niewielką porcją (2 g) metalicznego sodu. Tak przygotowany układ zaopatrzony w chłodnicę zwrotną oraz nasadkę do destylacji w atmosferze argonu ogrzewano 24 godziny w temperaturze wrzenia. Następnie rozpuszczalnik oddestylowano, po czym umieszczono w naczyniu Schlenka i przechowywano nad sitami molekularnymi typu 4A.

Pozostałe rozpuszczalniki stosowano bez wcześniejszego oczyszczania.

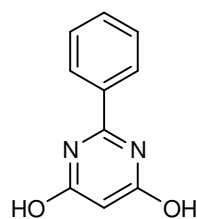
Zsyntetyzowano następujące związki organiczne:



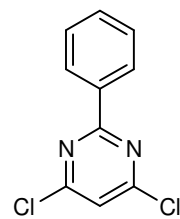
A



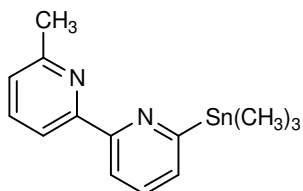
B



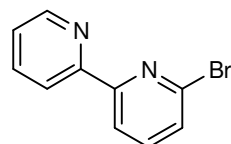
C



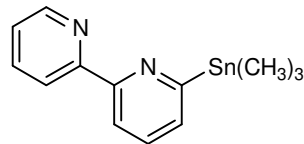
D



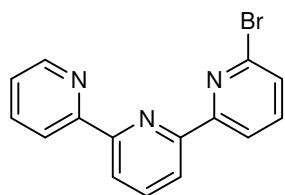
E



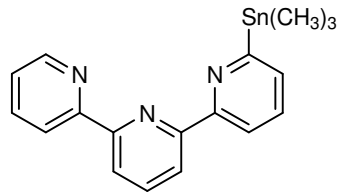
F



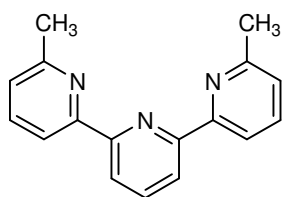
G



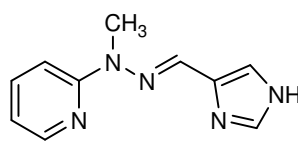
H



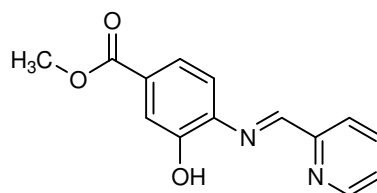
I



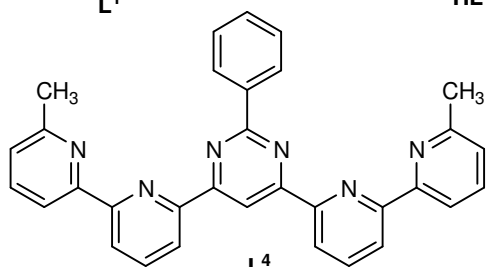
L<sup>1</sup>



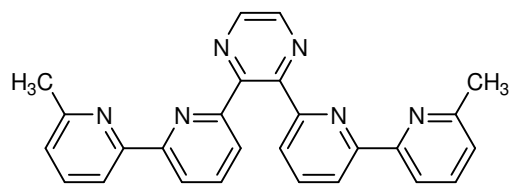
HL<sup>2</sup>



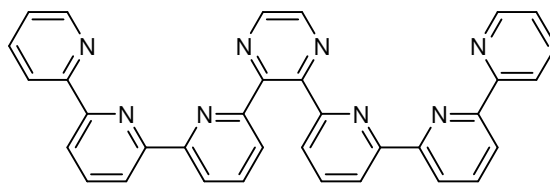
HL<sup>3</sup>



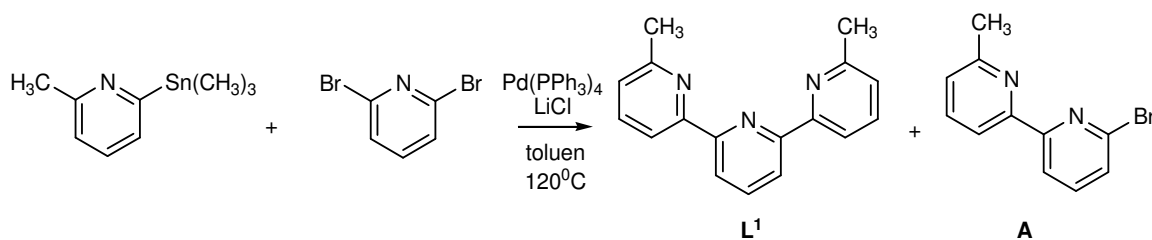
L<sup>4</sup>



L<sup>5</sup>



L<sup>6</sup>

3.1. Preparatyka liganda L<sup>1</sup>

**1,3-bis(6-metylopirydyn-2-yl)pirydyna L<sup>1</sup>:** W kolbie dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 2-metylo-6-trimetylostannylopirydyne (4.421 g, 17.3 mmol). Układ ewakuowano w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz i w atmosferze gazu obojętnego (argonu) dodano świeżo destylowany toluen (45 ml). Następnie do roztworu dodano 2,6-dibromopirydyne (3.010 g, 12.7 mmol), LiCl (1.015 g, 23.9 mmol) i Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.383 g, 0.3 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano 24h w temperaturze 120°C. Toluen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej SiO<sub>2</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/heksan (9:1) otrzymując 0.692 g (31%). Temperatura topnienia: 162-164°C. FAB-MS: m/z (%) = 262.1 (M<sup>+</sup>, 100). IR (KBr): ν(C-H)<sub>ar</sub> 3057; ν<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) 2917; ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) 2853; ν(C=C)<sub>py</sub> 1601, 1569, 1473; ν(C=N)<sub>py</sub> 1437; δ(CH<sub>3</sub>) 1371; ρ(C-H)<sub>py</sub> 1116, 1076; γ(C-H)<sub>py</sub> 995, 837, 807, 778, 753, 737, 634 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.47 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 8.42 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.93 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 7.73 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 7.18 (d, 2H, J = 7.4 Hz), 2.66 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. Analiza elementarna (C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>) (261.32) obliczono: C, 78.13; H, 5.79; N, 16.08. Otrzymano: C, 78.17; H, 5.71; N, 16.07%.

**6-bromo-6'metylo-2,2'-bipirydyna A:** W kolbie dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 2-metylo-6-trimetylostannylopirydyne (4.421 g, 17.3 mmol). Układ ewakuowano w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz i w atmosferze gazu obojętnego (argonu) dodano świeżo destylowany toluen (45 ml). Następnie do roztworu dodano 2,6-dibromopirydyne (3.010 g, 12.7 mmol), LiCl (1.015 g, 23.9 mmol) i Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.383 g, 0.3 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano 24h w temperaturze 120°C. Toluen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej SiO<sub>2</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/heksan (9:1) otrzymując 2.870 g (67%) 6-bromo-6'metylo-2,2'-bipirydyny A. Temperatura topnienia 150°C. FAB-MS:

### 3. Część eksperymentalna

---

$m/z$  (%) = 249.0 ( $M^+$ , 100). IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3041;  $\nu(\text{CH}_3)$  2917;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1595, 1576;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1418;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1260, 1153, 1127, 1074;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  985, 848, 777, 649, 630, 513, 419  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.41 (d, 1H,  $J=7.6$  Hz), 8.20 (d, 1H,  $J=7.6$  Hz), 7.68 (m, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.48 (d, 1H,  $J=7.3$  Hz), 7.20 (d, 1H,  $J=7.0$  Hz), 2.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analiza elementarna ( $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$ ) (249.11) obliczono: C, 53.04; H, 3.64; N, 11.25. Otrzymano: C, 53.07; H, 3.60; N, 11.21%.

#### 3.1.1. Preparatyka kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem $L^1$

Wszystkie kompleksy zostały otrzymane w taki sam sposób. Roztwór odpowiedniej soli metalu (78  $\mu\text{mola}$ ) i liganda  $L^1$  (20.4 mg, 78  $\mu\text{mol}$ ) mieszano 48 godzin w mieszaninie acetonirylu i dichlorometanu (1:1) (10 ml) w temperaturze pokojowej. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości nitrometanu. W wyniku stopniowego dodawania eteru dietylowego otrzymano osady kompleksów, które następnie odsączono grawitacyjnie, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}(L^1)\text{Cl}_2]$  **1**:

Kompleks otrzymano w postaci żółtego osadu z wydajnością 69%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 433 (100)  $[\text{Mn}(L^1)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ , 351 (70)  $[\text{Mn}(L^1)\text{Cl}]^+$ , 158 (10)  $[\text{Mn}(L^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3069, 3037;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2852;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1597, 1568, 1474, 1453;  $\delta(\text{CH}_3)$  1395;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1377, 1251;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1197, 1180, 1141;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1039, 1016, 790, 650  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}_2]$  (387.16) obliczono: C, 52.74; H, 3.91; N, 10.85. Otrzymano: C, 53.93; H, 3.67; N, 11.07%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}(L^1)\text{Br}_2]$  **2**:

Kompleks otrzymano w postaci żółtego osadu z wydajnością 76%. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 396 (20)  $[\text{Mn}(L^1)\text{Br}]^+$ , 288 (50)  $[\text{Mn}(L^1)_2]^{2+}$ , 284 (90)  $[\text{Na}(L^1)]^+$ , 262 (80)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 167 (40)  $[\text{Mn}(L^1)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 158 (100)  $[\text{Mn}(L^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3066, 3035;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2920;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2852;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1596, 1567, 1477, 1452;  $\delta(\text{CH}_3)$  1394;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1375, 1249;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1196, 1180, 1140;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1036, 1017, 788, 650  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Br}_2]$  (476.07) obliczono: C, 42.89; H, 3.18; N, 8.83. Otrzymano: C, 42.63; H, 3.37; N, 8.72%.

### 3. Część eksperymentalna

---

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ **3**:

Kompleks otrzymano w postaci żółtego osadu z wydajnością 67%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 378 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]^+$ , 289 (30)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ , 262 (100)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 176 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , 167 (50)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 158 (100)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu$  =  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3099, 3069, 3045;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2928;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2852;  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$  1598, 1571, 1479, 1453;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1423, 1330, 1004;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  1289, 1251;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1188, 1178, 1137;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1027, 788, 650  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2]$  (440.28) obliczono: C, 46.38; H, 3.43; N, 15.91. Otrzymano: C, 46.29; H, 3.37; N, 15.74%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ **4**:

Kompleks otrzymano w postaci żółtego osadu z wydajnością 74%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 415 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)\text{ClO}_4]^+$ , 288 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ , 284 (100)  $[\text{Na}(\text{L}^1)]^+$ , 262 (20)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 167 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 158 (70)  $[\text{Mn}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu$  =  $\nu(\text{O-H})$  3397;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3092, 3067, 3040;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$  1609, 1579, 1476, 1452;  $\delta(\text{CH}_3)$  1409;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  1401, 1249;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1193, 1179, 1135;  $\delta(\text{ClO}_4^-)$  1120, 1105, 1073;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1035, 1009, 788, 650;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  615  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (533.18) obliczono: C, 38.30; H, 3.21; N, 7.88. Otrzymano: C, 38.51; H, 3.46; N, 7.94%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]$ **5**:

Kompleks otrzymano w postaci pomarańczowego osadu z wydajnością 70%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS(+):  $m/z$  (%) = 379 (100)  $[\text{Fe}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , 352 (10)  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ , 159 (20)  $[\text{Fe}(\text{L}^1)]^{2+}$ . ESI-MS(-):  $m/z$  = 196 (20)  $[\text{FeCl}_4]^-$ . IR (KBr)  $\nu$  =  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3073;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2928;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$  1602, 1571, 1480, 1459;  $\delta(\text{CH}_3)$  1400;  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  1383, 1378, 1319, 1253;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1191, 1179, 1144;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1034, 1012, 796, 653;  $\nu(\text{Fe-O-Fe})$  838  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]$  (530.82) obliczono: C, 38.47; H, 2.85; N, 7.92. Otrzymano: C, 38.51; H, 2.81; N, 7.93%.

### 3. Część eksperymentalna

---

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$ **6**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 73% w postaci szarego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 397 (100)  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Br}]^{2+}$ , 159 (20)  $[\text{Fe}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3066, 3036;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2956;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1597, 1579, 1566, 1476, 1453;  $\delta(\text{CH}_3)$  1393;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1383, 1307, 1278, 1248;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1191, 1176, 1140;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1084, 1038, 1004, 790, 649  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Br}_2]$  (476.97) obliczono: C, 42.81; H, 3.17; N, 8.81. Otrzymano: C, 42.83; H, 3.21; N, 8.80%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$ **7**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 69% w postaci pomarańczowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  = 289 (20)  $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3070;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1602, 1572, 1527, 1481, 1460, 1426;  $\delta(\text{CH}_3)$  1400;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1385, 1317, 1299, 1257;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1186, 1176, 1124;  $\nu(\text{BF}_4)$  1084, 522;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1070, 1032, 793, 696, 653  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2](\text{BF}_4)_2$  (752.10) obliczono: C, 54.30; H, 4.02; N, 11.17. Otrzymano: C, 54.32; H, 4.06; N, 11.20%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ **8**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 68% w postaci jasnozielonego osadu. Pojedynczy kryształ nadający się do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji toluenu do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  = 354 (60)  $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ , 159 (100)  $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3056;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2958;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2852;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1601, 1570, 1479, 1457, 1430;  $\delta(\text{CH}_3)$  1397;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1384, 1314, 1281, 1250;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1191, 1175, 1140, 1104;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1084, 1036, 1010, 792, 649  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}_2]$  (390.92) obliczono: C, 52.23; H, 3.87; N, 10.75. Otrzymano: C, 52.25; H, 3.80; N, 10.70%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ **9**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 70% w postaci zielonego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 408 (100)  $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , 381 (20)  $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]^+$ , 160 (20)  $[\text{Ni}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3089, 2962;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1601, 1574, 1479, 1457;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1424, 1385, 1009;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1300, 1278;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1188, 1175, 1144;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1024, 789, 649  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2]$

(444.02) obliczono: C, 45.98; H, 3.41; N, 15.77. Otrzymano: C, 45.90; H, 3.37; N, 15.75%.

**Charakterystyka kompleksu [Cu(L<sup>1</sup>)Cl<sub>2</sub>] 10:**

Kompleks otrzymano w postaci zielonego osadu z wydajnością 70%. Pojedynczy kryształ nadający się do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru diizopropylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS: m/z (%) = 359 (70) [Cu(L<sup>1</sup>)Cl]<sup>+</sup>, 262 (30) [L<sup>1</sup>+H]<sup>+</sup>, 162 (10) [Cu(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup>. IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3049;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2849;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1600, 1576, 1480, 1458;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1386, 1248;  $\delta(\text{CH}_3)$  1398;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1191, 1141, 1114;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1034, 1009, 794, 650 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Cu(C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] (395.76) obliczono: C, 51.59; H, 3.82; N, 10.62. Otrzymano: C, 51.57; H, 3.86; N, 10.59%.

**Charakterystyka kompleksu [Cu(L<sup>1</sup>)Br<sub>2</sub>] 11:**

Kompleks otrzymano w postaci zielonego osadu z wydajnością 82%. Pojedynczy kryształ nadający się do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru *tert*-butylowo-metylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS: m/z (%) = 404 (10) [Cu(L<sup>1</sup>)Br]<sup>+</sup>, 293 (10) [Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 262 (100) [L<sup>1</sup>+H]<sup>+</sup>, 162 (20) [Cu(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup>. IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3052;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1598, 1575, 1479, 1457;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1384, 1247;  $\delta(\text{CH}_3)$  1395;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1188, 1141, 1112;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1034, 1009, 794, 650 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Cu(C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>] (484.68) obliczono: C, 42.13; H, 3.12; N, 8.67. Otrzymano: C, 42.17; H, 3.16, N, 8.65%.

**Charakterystyka kompleksu [Cu(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 12:**

Kompleks otrzymano w postaci zielonego osadu z wydajnością 67%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS: m/z (%) = 262 (100) [L<sup>1</sup>+H]<sup>+</sup>, 162 (40) [Cu(L<sup>1</sup>)]<sup>2+</sup>. IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3091, 3076, 3055;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2932;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1603, 1578, 1482, 1458;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1448, 1283, 1014;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1384, 1248;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1189, 1179, 1143;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1026, 791, 651 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Cu(C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (448.88) obliczono: C, 45.49; H, 3.37; N, 15.60. Otrzymano: C, 45.52; H, 3.32; N, 15.57%.

### 3. Część eksperymentalna

---

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$ **13**:

Kompleks otrzymano w postaci zielonego osadu z wydajnością 56%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru diizopropylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 423 (5)  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)]^+$ , 262 (20)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 162 (80)  $[\text{Cu}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu$  =  $\nu(\text{O-H})$  3326;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3073;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2853;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1605, 1576, 1480, 1459;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1383, 1247;  $\delta(\text{CH}_3)$  1395;  $\delta(\text{ClO}_4^-)$  1142, 1112, 1087;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1034, 1008, 793, 650;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  625  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (541.78) obliczono: C, 37.69; H, 3.16; N, 7.76. Otrzymano: C, 37.64; H, 3.18; N, 7.79%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ **14**:

Kompleks otrzymano w postaci żółtego osadu z wydajnością 75%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 360 (70)  $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ , 293 (5)  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ , 262 (50)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 163 (15)  $[\text{Zn}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu$  =  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3075, 3042;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2840;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1599, 1571, 1478, 1456;  $\delta(\text{CH}_3)$  1399;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1387, 1251;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1194, 1177, 1142;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1041, 1025, 789, 650  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 8.47 (d, 2H,  $J$  = 7.5 Hz), 8.38 (t, 1H,  $J$  = 6.9 Hz), 8.23 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz), 8.04 (t, 2H,  $J$  = 7.8 Hz), 7.56 (d, 2H,  $J$  = 7.5 Hz), 3.07 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analiza elementarna  $[\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}_2]$  obliczono (397.59) C, 51.35; H, 3.80; N, 10.57. Otrzymano: C, 51.53; H, 3.66; N, 10.42%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ **15**:

Kompleks otrzymano w postaci żółtego osadu z wydajnością 75%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do badań krystalograficznych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 387 (20)  $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]^+$ , 293 (5)  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ , 262 (100)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 163 (15)  $[\text{Zn}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr)  $\nu$  =  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3094, 3074, 3051;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2930;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1600, 1574, 1480, 1457;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1426, 1332, 1008;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1291, 1252;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1189, 1177, 1141;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1033, 789, 650  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 8.52 (d, 2H,  $J$  = 7.1 Hz), 8.44 (t, 1H,  $J$  = 6.6 Hz), 8.33 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz), 8.11 (t, 2H,  $J$  = 7.8 Hz), 7.62 (d, 2H,  $J$  = 7.5 Hz), 2.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analiza

### 3. Część eksperymentalna

---

elementarna  $[\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2]$  (450.71) obliczono: C, 45.30; H, 3.35; N, 15.54. Otrzymano: C, 45.45; H, 3.50; N, 15.37%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$ **16**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 73% w postaci pomarańczowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 402 (20)  $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ , 262 (60)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 184 (40)  $[\text{Pd}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3075;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2932;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2835;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1600, 1575, 1472;  $\delta(\text{CH}_3)$  1400;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1389, 1255;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1194, 1180, 1140;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1035, 1024, 790, 652  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Pd}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$  (438.65) obliczono: C, 46.55; H, 3.45; N, 9.58. Otrzymano: C, 46.52; H, 3.40; N, 9.60%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$ **17**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 65% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 453 (60)  $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Br}]^+$ , 196 (20)  $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 262 (60)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 187 (30)  $[\text{Cd}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3090, 3072;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2957;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2851;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1599, 1578, 1568, 1473, 1451;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1379, 1252, 1234;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1192, 1176, 1141;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1100, 1016, 1004, 825, 789, 649, 638  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Br}_2]$  (533.54) obliczono: C, 38.27; H, 2.83; N, 7.88. Otrzymano: C, 38.30; H, 2.80; N, 7.90%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ **18**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 67% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 435 (50)  $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]^+$ , 196 (20)  $[\text{Cd}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 262 (60)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 187 (30)  $[\text{Cd}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3101, 3067, 3040;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2960;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2852;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1595, 1574, 1466;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1453, 1324, 1007;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1384, 1291, 1285, 1275, 1252, 1241;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1191, 1177, 1139;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1026, 831, 814, 807, 789, 651, 642  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2]$  (497.74) obliczono: C, 41.02; H, 3.04; N, 14.07. Otrzymano: C, 41.05; H, 3.07; N, 14.05%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$ **19**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 72% w postaci szarego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 402 (30)  $[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ , 262 (60)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ , 184 (50)  $[\text{Pt}(\text{L}^1)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3089, 3065;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2955;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2846;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1601, 1575, 1564, 1478;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1380, 1259, 1237;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1198, 1171, 1138;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1095, 1016, 1008,

### 3. Część eksperymentalna

---

827, 785, 649, 635  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Pt}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}]\text{Cl}$  (438.65) obliczono: C, 46.55; H, 3.45; N, 9.58. Otrzymano: C, 46.58; H, 3.41; N, 9.60%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  **20**:

Kompleks otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 74%. ESI-MS (+):  $m/z$  (%) = 284 (90)  $[\text{Na}(\text{L}^1)]^+$ , 262 (100)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z$  (%) = 400 (100)  $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3108, 3058;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2918;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2854;  $\nu(\text{N-H})$  1631;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1595, 1569;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1472, 1316;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1457;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1116, 1076;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  995, 837, 791, 778, 737, 634  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3)][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  (723.72) obliczono: C, 28.21; H, 2.37; N, 15.48. Otrzymano: C, 28.10; H, 2.34; N, 15.47%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$  **21**:

Kompleks otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 82%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji toluenu do roztworu kompleksu w acetonitrylu. ESI-MS (+):  $m/z$  (%) = 284 (40)  $[\text{Na}(\text{L}^1)]^+$ , 262 (100)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z$  (%) = 401 (100)  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3002;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2916;  $\nu(\text{N-H})$  1635;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1601, 1569;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1473, 1320;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1457;  $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  1116, 1076;  $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  964, 837, 778, 737, 634  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3)][\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$  (725.33) obliczono: C, 28.15; H, 2.36; N, 15.45. Otrzymano: C, 28.09; H, 2.40; N, 15.55%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  **22**:

Kompleks otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 72%. ESI-MS(+):  $m/z$  (%) = 284 (40)  $[\text{Na}(\text{L}^1)]^+$ , 262 (60)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z$  (%) = 407 (100)  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2918;  $\nu(\text{N-H})$  1635;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1596, 1569;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1473, 1312;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1456;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1116, 1075;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  995, 837, 791, 778, 737, 634  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3)][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  (732.29) obliczono: C, 27.88; H, 2.34; N, 15.30. Otrzymano: C, 27.90; H, 2.31; N, 15.35%.

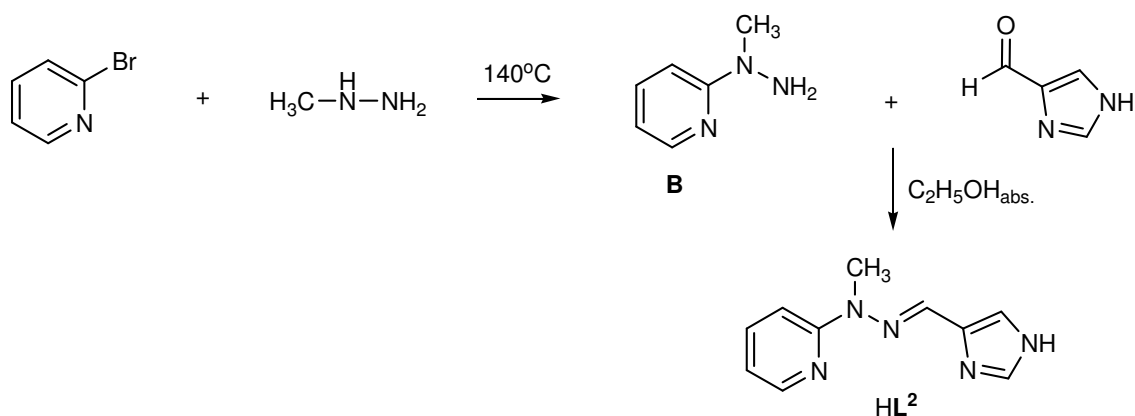
Charakterystyka kompleksu  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]$  **23**:

Kompleks otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 78%. ESI-MS (+):  $m/z$  (%) = 262 (100)  $[\text{L}^1+\text{H}]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z$  (%) = 412 (100)  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3110, 3059;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2918;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2855;  $\nu(\text{N-H})$  1629;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1595, 1569;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1473, 1313;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1457;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1115, 1076;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  995, 836, 791, 778,

### 3. Część eksperymentalna

---

737, 635  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3)][\text{Dy}(\text{NO}_3)_5]$  (735.86) obliczono: C, 27.75; H, 2.33; N, 15.23. Otrzymano: C, 27.80; H, 2.29; N, 15.30%.

3.2. Preparatyka liganda HL<sup>2</sup>

**N-metylo-N-pirydyn-2-yl-hydrazyna B:** W kolbce dwuszyjnej o objętości 100 ml zaopatrzonej w miesządko magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 2-bromopirydynę (2.5 ml, 2.5 mmol). Układ ewakuowano w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz i następnie w atmosferze gazu obojętnego dodano za pomocą strzykawki *N*-metylohydrazynę (10 ml, 180.0 mmol). Reakcję prowadzono 2 godziny w temperaturze 140°C, następnie rozpuszczalnik (*N*-metylohydrazynę) odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej SiO<sub>2</sub> stosując dichlorometan jako eluent. Otrzymano 2.284 g (74%) *N*-metylo-*N*-pirydyn-2-yl-hydrazyny w postaci jasnożółtego oleju. FAB-MS: *m/z* (%) = 124.0. (100, M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.09 (d, 1H, *J*=7.8 Hz), 7.41 (t, 1H, *J*=8.3 Hz), 6.86 (d, 1H, *J*=8.6 Hz), 6.53 (t, 1H, *J*=5.9 Hz), 3.99 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm. Analiza elementarna (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>) (123.16) obliczono C, 58.51; H, 7.37; N, 34.12. Otrzymano: C, 58.53; H, 7.33; N, 34.11%.

**2-((1*H*-imidazol-4-yl)metyleno)-1-metylohydrazyno)pirydyna HL<sup>2</sup>:** Do kolbki dwuszyjnej o objętości 50 ml zaopatrzonej w miesządko magnetyczne zawierającej roztwór *N*-metylo-*N*-pirydyn-2-yl-hydrazyny (0.510 g, 4.0 mmol) w etanolu absolutnym (10 ml) w atmosferze gazu obojętnego dodano 1*H*-imidazol-4-karbaldehyd (0.390 g, 4.0 mmole). Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze pokojowej. Roztwór zatężono do objętości 2 ml i dodano eteru dietylowego w ilości wystarczającej do wytracenia związku otrzymując jasnożółty krystaliczny osad, który następnie odsączono, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu. Otrzymano 0.770 g (93%) liganda HL<sup>2</sup>. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych

### 3. Część eksperymentalna

---

otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji heksanu do roztworu liganda w dichlorometanie. Temperatura topnienia: 164.2-165.5°C. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 202 (100)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3346;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3096, 3006;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2950;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2820;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1656;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1592, 1567, 1545, 1481;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1436, 1354;  $\delta(\text{CH}_3)$  1384;  $\nu(\text{C-N})$  1252;  $\nu(\text{N-N})$  1210;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1130, 1109;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  981, 936, 887, 771, 764, 653, 587  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.15$  (d, 1H,  $J=7.8$  Hz), 7.61 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.48 (m, 2H,  $J=4.8$  Hz), 7.22 (d, 1H,  $J=3.9$  Hz), 6.70 (t, 1H,  $J=6.6$  Hz), 3.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analiza elementarna ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5$ ) (201.23) obliczono: C, 59.69; H, 5.51; N, 34.80. Otrzymano: C, 59.62; H, 5.55; N, 34.83%.

#### 3.2.1. Preparatyka kompleksów jonów metali *d*-elektronowych z ligandem $\text{HL}^2$

Kompleksy jonów metali *d*-elektronowych z ligandem  $\text{HL}^2$  zostały otrzymane w taki sam sposób. Do roztworu liganda  $\text{HL}^2$  (21.1 mg, 0.1 mmola) w mieszaninie acetonitryl/metanol (1:1) (10 ml) dodano odpowiednią sól metalu (50  $\mu\text{mola}$ ). Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie roztwór zatężono do objętości około 2 ml i dodano eteru dietylowego w ilości wystarczającej do wytrącenia kompleksu. Otrzymany osad odsączono, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$  **24**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 78% w postaci żółtego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru diizopropylowego do roztworu kompleksu w metanolu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 456 (50)  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 255 (50)  $[\text{Mn}(\text{L}^2)]^+$ , 288 (20)  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2]^{2+}$ , 202 (50)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3279;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3102, 3066;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2990;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2876;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1661;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1601, 1569, 1560, 1488;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1442, 1333;  $\delta(\text{CH}_3)$  1390;  $\nu(\text{C-N})$  1238;  $\nu(\text{N-N})$  1212;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1151, 1106;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  1086, 623;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  990, 932, 877, 769, 735, 565  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{ClO}_4)_2$  (656.29) obliczono: C, 36.60; H, 3.38; N, 21.34. Otrzymano: C, 36.62; H, 3.40; N, 21.30%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **25**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 65% w postaci pomarańczowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 457 (40)  $[\text{Fe}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 256 (60)  $[\text{Fe}(\text{L}^2)]^+$ , 229 (30)  $[\text{Fe}(\text{HL}^2)_2]^{2+}$ ,

### 3. Część eksperymentalna

202  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3277;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3082, 3028;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2944;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2874;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1640;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1605, 1565, 1537, 1492;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1445, 1336, 1315;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 825;  $\delta(\text{CH}_3)$  1375;  $\nu(\text{C-N})$  1235;  $\nu(\text{N-N})$  1204;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1147, 1106;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1021, 989, 930, 845, 767, 611  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{NO}_3)_2$  (582.31) obliczono: C, 41.25; H, 3.81; N, 28.86. Otrzymano: C, 41.22; H, 3.83; N, 28.85%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **26**:

Kompleks otrzymano w postaci bordowego osadu z wydajnością 67%. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w metanolu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 459 (50)  $[\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 259 (80)  $[\text{Co}(\text{L}^2)]^+$ , 229 (30)  $[\text{Co}(\text{HL}^2)]^{2+}$ , 202 (30)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3218;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3064, 3029;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2939;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2860;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1644;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1612, 1568, 1538, 1494;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1433, 1320;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 825;  $\delta(\text{CH}_3)$  1374;  $\nu(\text{C-N})$  1274;  $\nu(\text{N-N})$  1209;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1150, 1111;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1027, 1003, 935, 846, 770, 616  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{NO}_3)_2$  (585.40) obliczono: C, 41.03; H, 3.79; N, 28.71. Otrzymano: C, 41.10; H, 3.80; N, 28.69%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{NO}_3)_2]$  **27**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 65% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 321 (30)  $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{NO}_3)]^+$ , 259 (40)  $[\text{Ni}(\text{L}^2)]^+$ , 202 (30)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ , 130 (10)  $[\text{Ni}(\text{HL}^2)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3227;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3111, 3044, 3033;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2943;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2837;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1643;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1601, 1561, 1483;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1441, 1383, 1316;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1428, 1329;  $\nu(\text{C-N})$  1305, 1279;  $\nu(\text{N-N})$  1200;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1165, 1146, 1125, 1100, 1071, 1059;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1040, 1024, 1014, 997, 979, 894, 846, 785, 766, 736, 618  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)(\text{NO}_3)_2]$  (383.93) obliczono: C, 31.28; H, 2.89; N, 25.54. Otrzymano: C, 31.30; H, 2.93; N, 25.50%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **28**:

Kompleks otrzymano w postaci zielonego osadu z wydajnością 78%. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 464 (40)  $[\text{Cu}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 264 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^2)]^+$ , 202 (90)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3250;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3104, 3061, 3037;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2940;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2877;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1644;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1607, 1569, 1542, 1489;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1447, 1434, 1317;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 828;  $\nu(\text{C-N})$  1275;  $\nu(\text{N-N})$  1211;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1161, 1120, 1080;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1039, 1018, 1000, 971,

### 3. Część eksperymentalna

---

851, 771, 623  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{NO}_3)_2$  (590.01) obliczono: C, 40.71; H, 3.76; N, 28.49. Otrzymano: C, 40.73; H, 3.70; N, 28.46%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$ **29**:

Kompleks otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 72%. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 465 (50)  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 264 (70)  $[\text{Zn}(\text{L}^2)]^+$ , 233 (20)  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]^{2+}$ , 202 (100)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3253;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3102, 3064;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2936;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2873;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1641;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1601, 1571, 1563, 1488;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1442, 1316;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 833;  $\delta(\text{CH}_3)$  1354;  $\nu(\text{C-N})$  1285;  $\nu(\text{N-N})$  1212;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1165, 1149, 1106, 1083;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1038, 1004, 993, 849, 765, 618  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{NO}_3)_2$  (591.86) obliczono: C, 40.59; H, 3.75; N, 28.40. Otrzymano: C, 40.60; H, 3.70; N, 28.41%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Pd}(\text{HL}^2)\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ **30**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci pomarańczowego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru diizopropylowego do roztworu kompleksu w metanolu. ESI-MS:  $m/z$  = 342 (20)  $[\text{Pd}(\text{HL}^2)\text{Cl}]^+$ , 306 (30)  $[\text{Pd}(\text{L}^2)]^+$ , 202 (100)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3387;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3094, 3066, 3054, 3007;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2958;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2866;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1637;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1593, 1566, 1554, 1479;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1436, 1354;  $\delta(\text{CH}_3)$  1384;  $\nu(\text{C-N})$  1309;  $\nu(\text{N-N})$  1209;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1165, 1124, 1112, 1051;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1030, 981, 975, 936, 886, 844, 830, 773, 673, 654, 624, 598  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (410.60) obliczono: C, 32.18; H, 3.68; N, 17.06. Otrzymano: C, 32.20; H, 3.70; N, 17.03%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Ag}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ **31**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  = 348 (10)  $[\text{Ag}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , 308 (100)  $[\text{Ag}(\text{HL}^2)]^+$ , 224 (90)  $[\text{Na}(\text{HL}^2)]^+$ , 202 (50)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3125;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3072, 3005;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2956;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2873;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1646;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1595, 1568, 1545, 1480;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1437, 1317;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 828;  $\delta(\text{CH}_3)$  1379;  $\nu(\text{C-N})$  1292;  $\nu(\text{N-N})$  1200;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1165, 1092, 1048;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1039, 1029, 974, 927, 887, 770, 621  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)(\text{NO}_3)]$  (412.15) obliczono: C, 34.97; H, 3.42; N, 23.79. Otrzymano: C, 34.80; H, 3.48; N, 23.82%.

### 3. Część eksperymentalna

---

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cd}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$ **32**:

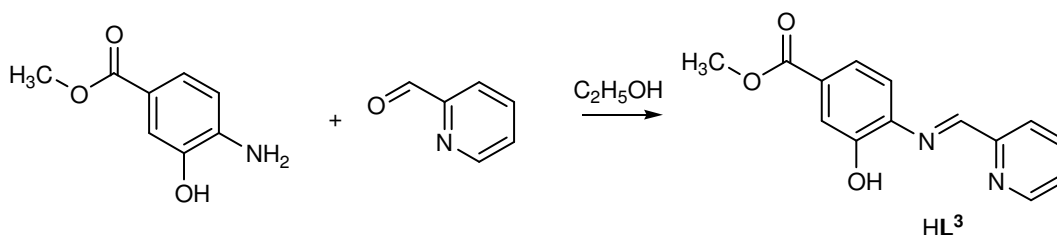
Kompleks otrzymano w postaci białego osadu z wydajnością 77%. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 157 (10)  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)]^{2+}$ , 514 (30)  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 258 (30)  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)_2]^{2+}$ , 202 (60)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3121;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3053, 2998;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2935;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2886;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1642;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1600, 1571, 1558, 1487;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1440, 1313;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 828;  $\delta(\text{CH}_3)$  1334;  $\nu(\text{C-N})$  1288;  $\nu(\text{N-N})$  1209;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1167, 1147, 1128, 1105, 1086;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1057, 1038, 1030, 1001, 989, 931, 918, 889, 848, 764, 618  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 8.34$  (m, 2H,  $J=7.5$  Hz), 7.82 (m, 6H,  $J=8.7$  Hz), 7.69 (m, 2H), 7.36 (m, 4H,  $J=8.7$  Hz), 6.94 (m, 2H,  $J=4.8$  Hz), 3.72 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analiza elementarna  $[\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{NO}_3)_2$  (638.88) obliczono: C, 37.60; H, 3.47; N, 26.31. Otrzymano: C, 37.62; H, 3.42; N, 26.28%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Pt}(\text{HL}^2)\text{Cl}]\text{Cl}$ **33**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 73% w postaci pomarańczowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 431 (30)  $[\text{Pt}(\text{HL}^2)\text{Cl}]^+$ , 395 (10)  $[\text{Pt}(\text{L}^2)]^+$ , 202 (100)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3362;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3108, 3018;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2932;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2835;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1635;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1600, 1578, 1551, 1486;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1441, 1316;  $\delta(\text{CH}_3)$  1338;  $\nu(\text{C-N})$  1299;  $\nu(\text{N-N})$  1207;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1161, 1120, 1100;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1040, 1031, 985, 922, 853, 620  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)\text{Cl}]\text{Cl}$  (467.21) obliczono: C, 25.71; H, 2.37; N, 14.99. Otrzymano: C, 25.75; H, 2.35; N, 14.95%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Hg}(\text{HL}^2)_2]\text{Cl}_2$ **34**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 602 (10)  $[\text{Hg}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$ , 302 (20)  $[\text{Hg}(\text{HL}^2)_2]^{2+}$ , 202 (100)  $[\text{HL}^2+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{N-H})$  3369;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3123, 3117, 3020;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2828;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imina}}$  1639;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1595, 1571, 1556, 1542, 1484;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1439, 1316;  $\delta(\text{CH}_3)$  1336;  $\nu(\text{C-N})$  1296;  $\nu(\text{N-N})$  1208;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1164, 1125, 1096;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1043, 1034, 980, 925, 851, 621  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Hg}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5)_2]\text{Cl}_2$  (673.95) obliczono: C, 35.64; H, 3.29; N, 20.78. Otrzymano: C, 35.68; H, 3.33; N, 20.76%.

3.3. Preparatyka liganda HL<sup>3</sup>

**3-hydroksy-4-(pirydyno-2-ylmetylenoamino)benzoesan metylu HL<sup>3</sup>:** W kolbce na 100 ml umieszczono 4-amino-3-hydroksybenzoesan metylu (0.612 g, 3.7 mmol) i następnie rozpuszczono w etanolu absolutnym (25 ml). Do roztworu dodano 2-pirydynokarboksyaldehyd (0.393 g, 3.7 mmol) i mieszano 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość przemyto eterem dietylowym w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów. Otrzymano 0.788 g (84%) 3-hydroksy-4-(pirydyno-2-ylmetylenoamino)benzoesanu metylu HL<sup>3</sup>. Temperatura topnienia: 143.9-145.1°C. FAB-MS: m/z = 257.08 (M<sup>+</sup>, 100). IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3378;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3051;  $\nu(\text{C-H})_{\text{imin.}}$  3010;  $\nu(\text{CH}_3)$  2950;  $\nu(\text{C=O})$  1713;  $\nu(\text{C=N})_{\text{imin.}}$  1606;  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  1585, 1566, 1500, 1467, 1450, 1438;  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  1310, 1295, 1278, 1213;  $\rho(\text{C-H})_{\text{ar}}$  1154, 1117;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{ar}}$  783, 766, 744, 582, 512 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.83$  (s, 1H, OH) 8.83 (s, 1H, H-C=N), 8.73 (d, 1H, *J*=4.8 Hz), 8.19 (d, 1H, *J*=7.6 Hz), 7.83 (t, 1H, *J*=8.0 Hz), 7.66 (d, 1H, *J*=1.6 Hz), 7.62 (t, 1H, *J*=6.4 Hz), 7.41 (s, 1H), 7.37 (d, 1H, *J*=8.0 Hz), 3.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. Analiza elementarna (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (256.26) obliczono: C, 65.62; H, 4.72; N, 10.93. Otrzymano: C, 65.58; H, 4.75; N, 10.90%.

3.3.1. Preparatyka kompleksów jonów Zn(II) i metali *f*-elektronowych z ligandem HL<sup>3</sup>

Kompleksy jonów Zn(II) i metali *f*-elektronowych z ligandem HL<sup>3</sup> zostały otrzymane w taki sam sposób. Do roztworu liganda HL<sup>3</sup> (15.0 mg, 58 μmola) w acetonitrylu (10 ml) dodano azotan(V) odpowiedniego jonu lantanowca(III) (19 μmola) i jednocześnie azotan(V) cynku (5.8 mg, 19 μmola). Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości metanolu i acetonitrylu (1:1) i dodano eteru dietylowego w celu wytrącenia kompleksu. Otrzymany pomarańczowy osad odsączono, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  **35**

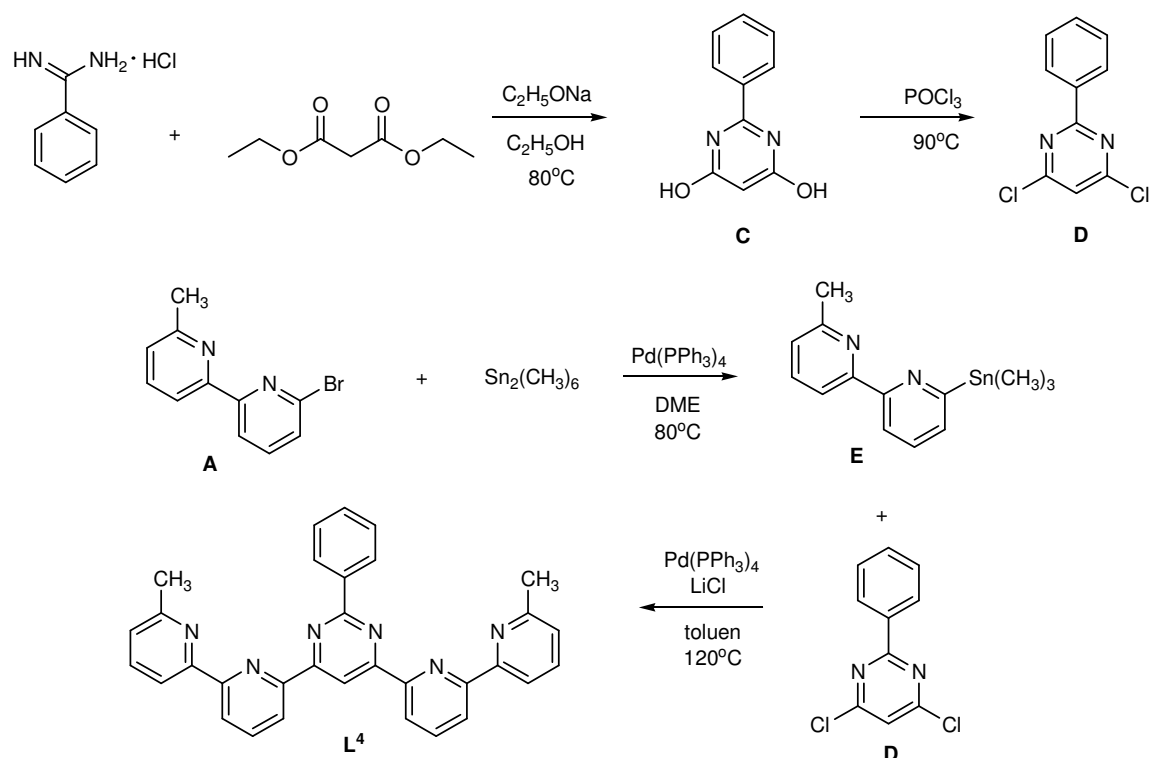
Kompleks otrzymano z wydajnością 71% w postaci pomarańczowego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w acetonitrylu. ESI-MS(+):  $m/z = 575$  (5)  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]^+$ , 319 (100)  $[\text{Zn}(\text{L}^3)]^+$ , 257 (20)  $[\text{HL}^3+\text{H}]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z = 400$  (100)  $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3383;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3063, 3026;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2958;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2850;  $\nu(\text{C=O})$  1715;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1613, 1594, 1569;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1470, 1384, 1312;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1456;  $\nu(\text{C-O})$  1228;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1123, 1070;  $\delta(\text{O-H})$  894;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  777, 766, 746, 634, 514  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  (1614.20) obliczono: C, 41.67; H, 2.97; N, 11.28. Otrzymano: C, 41.60; H, 3.03; N, 11.25%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  **36**

Kompleks otrzymano z wydajnością 69% w postaci pomarańczowego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w acetonitrylu. ESI-MS(+):  $m/z = 575$  (5)  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]^+$ , 319 (70)  $[\text{Zn}(\text{L}^3)]^+$ , 257 (100)  $[\text{HL}^3+\text{H}]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z = 407$  (100)  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3382;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3062, 3026;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2958;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2850;  $\nu(\text{C=O})$  1716;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1612, 1594, 1568;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1472, 1384, 1313;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1455;  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$  1229;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1123, 1070;  $\delta(\text{O-H})$  895;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  777, 766, 746, 634, 514  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  (1622.72) obliczono: C, 41.45; H, 2.86; N, 11.22. Otrzymano: C, 41.54; H, 2.85; N, 11.27%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)\text{L}^3]_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  **37**

Kompleks otrzymano z wydajnością 75% w postaci pomarańczowego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji alkoholu izopropylowego do roztworu kompleksu w acetonitrylu. ESI-MS(+):  $m/z = 319$  (100)  $[\text{Zn}(\text{L}^3)]^+$ . ESI-MS(-):  $m/z = 422$  (100)  $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_4]^-$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3371;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3060, 3023;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2951;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2855;  $\nu(\text{C=O})$  1712;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1612, 1594, 1567;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1475, 1457, 1384;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1457;  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$  1228;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1122, 1070;  $\delta(\text{O-H})$  890;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  777, 746, 634, 514  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (1696.93) obliczono: C, 41.76; H, 3.21; N, 10.73;. Otrzymano: C, 41.74; H, 3.02; N, 10.73%.

3.4. Preparatyka liganda L<sup>4</sup>

**2-fenylpirymidyno-4,6-diol C:** W kolbie dwuszyjnej na 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono roztwór chlorowodorek benzamidyny (2.511 g, 16.0 mmol) i malonianu dietylu (2.630 g, 16.4 mmol) w etanolu absolutnym (15 ml). Następnie dodano kroplami roztwór etanolanu sodu w etanolu (otrzymany w wyniku rozpuszczenia 0.920 g sodu w 15 ml etanolu). Otrzymaną białą zawiesinę ogrzewano 6 godzin w temperaturze 80°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w 50 ml wody destylowanej. Otrzymany roztwór zakwaszono do pH ~ 3 za pomocą 1M roztworu HCl otrzymując białe osad, który następnie odsączono, przemyto niewielką ilością wody i wysuszono na powietrzu. Otrzymano 2.175 g (72%) 2-fenylpirymidyno-4,6-diolu C. Temperatura topnienia: 318.9-319.2°C. FAB-MS: m/z (%) = 189.1 (M<sup>+</sup>, 100) IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3242;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3093, 3059, 3010;  $\nu(\text{C=C})$  1575, 1522, 1496;  $\nu(\text{C=N})$  1442, 1356, 1323, 1273, 1197;  $\rho(\text{C-H})$  1158, 1082, 1031;  $\gamma(\text{C-H})$  798, 726, 690, 673, 623 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>] DMSO, 300 MHz):  $\delta = 11.86$  (s, 2H, OH), 8.08 (d, 2H, *J*=5.4 Hz), 7.56 (m, 3H, *J*=8.0 Hz), 5.35 (s, 1H) ppm. Analiza elementarna (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (188.18) obliczono: C, 63.82; H, 4.28; N, 14.89. Otrzymano: C, 63.80; H, 4.30; N, 14.87%.

**4,6-dichloro-2-fenylopirymidyna D:** W kolbce dwuszyjnej o objętości 50 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 2-fenylopirymidyno-4,6-diol **C** (2.130 g, 11.3 mmol). Układ poddano ewakuacji w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz. Następnie za pomocą strzykawki dodano trichlorek fosforu(V) (5.7 ml, 61.3 mmol). Reakcję prowadzono 5 godzin w temperaturze 90°C i atmosferze gazu obojętnego. Następnie nadmiar POCl<sub>3</sub> odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w 40 ml dichlorometanu. Otrzymany roztwór przemyto kolejno wodą (50 ml), nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu (50 ml) i wysuszono za pomocą MgSO<sub>4</sub>. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosując jako eluent mieszaninę heksanu i dichlorometanu (3:2). Otrzymano 1.830 g (72%) 4,6-dichloro-2-fenylopirymidyny **D**. Temperatura topnienia: 95.8-97.3°C. FAB-MS: m/z (%) = 225.0 (M<sup>+</sup>, 100). IR (KBr)  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3096, 3064, 3029;  $\nu(\text{C=C})$  1547, 1516;  $\nu(\text{C=N})$  1390, 1377, 1367, 1259, 1233;  $\rho(\text{C-H})$  1096, 1026;  $\gamma(\text{C-H})$  839, 828, 814, 746, 690, 651, 639 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 8.44$  (d, 2H, *J*=6.2 Hz), 7.52 (m, 3H, *J*=6.0 Hz), 7.28 (s, 1H) ppm. Analiza elementarna (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) (225.07) obliczono: C, 53.36; H, 2.69; N, 12.45. Otrzymano: C, 53.33; H, 2.71; N, 12%.

**6-bromo-6'-metylo-2,2'-bipirydyna A:** preparatyka zamieszczona na str. 67.

**6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydyna E:** W kolbie dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 6-bromo-6'-metylo-2,2'-bipirydynę **A** (1.350 g, 5.4 mmol). Układ poddano ewakuacji w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz. Następnie w atmosferze gazu obojętnego dodano heksametylodicynę (1.780 g, 5.4 mmol) i tetrakis(trifenylofosfina)pallad(0) (0.320 g, 0.3 mmol) oraz za pomocą strzykawki suchy dimetoksyetan (30 ml). Reakcję prowadzono 15 godzin w temperaturze 80°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę **E**. Surowy produkt bez dalszego oczyszczania użyto w kolejnym etapie syntezy.

**6',6''-(2-fenylopirymid-4,6-diyl)bis(6-metylo-2,2'-bipirydyna) L<sup>4</sup>:** Do kolby dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną zawierającej 6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę **E** (1.414 g, 4.2 mmol) dodano za pomocą strzykawki w atmosferze gazu obojętnego odgazowany toluen (100 ml) oraz 4,6-dichloro-2-fenylopirymidynę **D** (0.382 g, 1.7 mmol), LiCl

(0.305 g, 7.0 mmol) i tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0) (0.246 g, 0.2 mmol). Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze 120°C, następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometanu i heksanu (6:4). Otrzymano 0.561 g (67%) liganda **L**<sup>4</sup> w postaci białego osadu. Temperatura topnienia: 242-245°C. FAB-MS: m/z (%) = 493.7 ([M+H]<sup>+</sup>, 100). IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3056;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2962;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2923;  $\nu(\text{C=C})$  1601, 1566, 1540, 1471;  $\nu(\text{C=N})$  1444, 1438, 1384, 1371, 1365;  $\rho(\text{C-H})$  1087, 1072;  $\gamma(\text{C-H})$  995, 826, 787, 756, 695, 643 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):  $\delta = 9.72$  (s, 1H), 8.77 (m, 4H,  $J=2.1$  Hz), 8.65 (d, 2H,  $J=7.8$  Hz), 8.62 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 8.05 (t, 2H,  $J=7.7$  Hz), 7.82 (t, 2H,  $J=7.7$  Hz), 7.58 (m, 3H,  $J=1.8$  Hz), 7.26 (d, 2H,  $J=6.9$  Hz), 1.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):  $\delta = 164.28, 164.07, 158.00, 155.93, 155.42, 153.84, 137.95, 136.89, 130.67, 128.54, 128.39, 123.49, 122.49, 121.56, 118.26, 111.71, 24.70$  ppm. Analiza elementarna (C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>) (492.57) obliczono: C, 78.03; H, 4.91; N, 17.06. Otrzymano: C, 78.05; H, 4.87; N, 17.04%.

#### 3.4.1. Preparatyka kompleksów jonów metali *d*-elektronowych z ligandem **L**<sup>4</sup>

Wszystkie kompleksy zostały otrzymane w taki sam sposób. Do roztworu liganda **L**<sup>4</sup> (20.7 mg, 42  $\mu$ mol) w mieszaninie dichlorometanu i acetonitrylu (9:1) (10 ml) dodano sól odpowiedniego jonu metalu (84  $\mu$ mol). Roztwór mieszano 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości acetonitrylu. Do roztworu stopniowo dodawano eteru dietylowego aż do wytrącenia osadu kompleksu, który następnie odsączono grawitacyjnie, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu.

Charakterystyka kompleksu [Mn(**L**<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub>] **38**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 75% w postaci żółtego osadu. LC-MS: m/z (%) = 618 (10) [Mn(**L**<sup>4</sup>)Cl(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, 582 (5) [Mn(**L**<sup>4</sup>)Cl]<sup>+</sup>, 515 (20) [Na(**L**<sup>4</sup>)]<sup>+</sup>, 273 (10) [Mn(**L**<sup>4</sup>)]<sup>2+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3109, 3090, 3065;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2923;  $\nu(\text{C=C})$  1597, 1567, 1533, 1482, 1469;  $\nu(\text{C=N})$  1440, 1386, 1364, 1292, 1246;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\rho(\text{C-H})$  1185, 1155, 1077, 1019;  $\gamma(\text{C-H})$  998, 920, 829, 808, 793, 763, 700, 652 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Mn(C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>] (618.42) obliczono: C, 62.15; H, 3.91; N, 13.59. Otrzymano: C, 62.20; H, 3.85; N, 13.65%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$  **39**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 63% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 645 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , 627 (40)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Br}]^+$ , 493 (70)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 515 (100)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 274 (30)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3139, 3098, 3070;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2964;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2912;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1594, 1571, 1536, 1482, 1465;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1440, 1398, 1379, 1293, 1285, 1247;  $\delta(\text{CH}_3)$  1353;  $\rho(\text{C-H})$  1185, 1154, 1095, 1072, 1019;  $\gamma(\text{C-H})$  918, 830, 807, 798, 792, 781, 719, 658, 651  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)\text{Br}_2]$  (707.32) obliczono: C, 54.34; H, 3.42; N, 11.88. Otrzymano: C, 54.28; H, 3.47; N, 11.90%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **40**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 72% w postaci żółtego osadu. LC-MS:  $m/z$  (%) = 610 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)]^+$ , 399 (10)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , 381 (5)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , 372 (10)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3097, 3072, 3055;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2971;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1596, 1572, 1538, 1486, 1469;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1384, 1363, 1303, 1247;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1445, 1297;  $\rho(\text{C-H})$  1182, 1077, 1020;  $\gamma(\text{C-H})$  921, 834, 810, 796, 764, 701, 658  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (850.47) obliczono: C, 45.19; H, 2.84; N, 16.47. Otrzymano: C, 54.22; H, 2.81; N, 16.45%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **41**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 69% w postaci żółtego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru *tert*-butylowo-metylowego do roztworu kompleksu w acetonitrylu. LC-MS:  $m/z$  (%) = 646 (5)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)]^+$ , 523 (10)  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{3+}$ , 520 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)_2]^{2+}$ , 515 (25)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 495 (10)  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$ , 481 (5)  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_3]^{3+}$ , 400 (10)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2]^{2+}$ , 356 (5)  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ , 273 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)]^{2+}$ , 282 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 211 (5)  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{6+}$ , 191 (10)  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2]^{6+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3320;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3107;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2971;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2930;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1600, 1572, 1538, 1486, 1471;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1396, 1385, 1360, 1292, 1247;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\rho(\text{C-H})$  1183, 1143, 1130, 1020;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  1088, 626;  $\gamma(\text{C-H})$  1019, 923, 827, 792, 772, 704, 659  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}_3(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1982.93) obliczono: C, 43.61; H, 3.46; N, 11.30. Otrzymano: C, 43.64; H, 3.48; N, 11.32%.

Charakterystyka kompleksu [Fe(L<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub>] **42**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci szarego osadu. ESI-MS: m/z (%) = 583 (40) [Fe(L<sup>4</sup>)Cl]<sup>+</sup>, 493 (30) [L<sup>4</sup>+H]<sup>+</sup>, 274 (50) [Fe(L<sup>4</sup>)]<sup>+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3086;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2969;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu(\text{C=C})$  1594, 1568, 1531, 1485, 1472;  $\nu(\text{C=N})$  1447, 1383, 1356, 1295, 1250;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\rho(\text{C-H})$  1185, 1144, 1111, 1097, 1077, 1026;  $\gamma(\text{C-H})$  1012, 922, 877, 828, 793, 761, 702, 658 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Fe(C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>] (619.32) obliczono: C, 62.06; H, 3.91; N, 13.57. Otrzymano: C, 62.10; H, 3.93; N, 13.58%.

Charakterystyka kompleksu [Fe<sub>3</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> **43**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 69% w postaci różowego osadu. ESI-MS: m/z (%) = 520 (20) [Fe(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 493 (30) [L<sup>4</sup>+H]<sup>+</sup>, 412 (20) [Fe<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>3+</sup>, 398 (10) [Fe<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)]<sup>3+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3404;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3066;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2942;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2921  $\nu(\text{C=C})$  1628, 1594, 1569, 1532, 1486, 1468;  $\nu(\text{C=N})$  1446, 1369, 1286, 1269, 1248;  $\delta(\text{CH}_3)$  1327;  $\rho(\text{C-H})$  1213, 1183;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  1155, 1087, 625;  $\gamma(\text{C-H})$  1026, 994, 921, 829, 797, 764, 653 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Fe<sub>3</sub>(C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (1949.62) obliczono: C, 44.36; H, 3.31; N, 11.49. Otrzymano: C, 44.40; H, 3.33; N, 11.47%.

Charakterystyka kompleksu [Fe<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> **44**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 63% w postaci pomarańczowego osadu. ESI-MS: m/z (%) = 515 (40) [Na(L<sup>4</sup>)]<sup>+</sup>, 493 (50) [L<sup>4</sup>+H]<sup>+</sup>, 274 (20) [Fe(L<sup>4</sup>)]<sup>2+</sup>, 156 (20) [Fe<sub>2</sub>(L<sup>4</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>4+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3402;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3062;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2970;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2923;  $\nu(\text{C=C})$  1626, 1600, 1586, 1568, 1533, 1485, 1471;  $\nu(\text{C=N})$  1445, 1368, 1284, 1269;  $\delta(\text{CH}_3)$  1330;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1084, 522;  $\gamma(\text{C-H})$  933, 902, 831, 796, 766, 740, 703, 652 cm<sup>-1</sup>. Analiza elementarna [Fe<sub>2</sub>(C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (1023.54) obliczono: C, 37.55; H, 3.15; N, 8.21. Otrzymano: C, 37.57; H, 3.18; N, 8.23%.

Charakterystyka kompleksu [Co(L<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub>] **45**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci zielonego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru diizopropylowego do roztworu kompleksu w acetonitrylu. LC-MS: m/z (%) = 586 (10) [Co(L<sup>4</sup>)Cl]<sup>+</sup>, 515 (20) [Na(L<sup>4</sup>)]<sup>+</sup>, 284 (10) [Co(L<sup>4</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3064;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2970;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu(\text{C=C})$  1598, 1590, 1569, 1535, 1483, 1470;  $\nu(\text{C=N})$  1447, 1427, 1387, 1357, 1295, 1251;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\rho(\text{C-H})$  1183, 1172,

### 3. Część eksperymentalna

---

1075, 1028;  $\gamma(\text{C-H})$  1012, 920, 895, 834, 810, 798, 696, 657  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)\text{Cl}_2]$  (622.41) obliczono: C, 61.75; H, 3.89; N, 13.50. Otrzymano: C, 61.74; H, 3.93; N, 13.52%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **46**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci żółtego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji toluenu do roztworu kompleksu w acetonitrylu. LC-MS:  $m/z$  (%) = 881 (5)  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ , 796 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 515 (20)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 368 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ , 311 (25)  $[\text{Co}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , 224 (5)  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)]^{3+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3093;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2978;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2930;  $\nu(\text{C=C})$  1602, 1572, 1537, 1511, 1485, 1473;  $\nu(\text{C=N})$  1384, 1362, 1300, 1250;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1445, 1297;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\rho(\text{C-H})$  1184, 1143, 1076, 1028;  $\gamma(\text{C-H})$  1011, 922, 835, 811, 796, 768, 699, 659  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (675.52) obliczono: C, 56.90; H, 3.58; N, 16.59. Otrzymano: C, 56.87; H, 3.60; N, 16.61%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6$  **47**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci żółtego osadu. LC-MS:  $m/z$  (%) = 526 (15)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{3+}$ , 515 (75)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 493 (25)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 486 (5)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_3]^{3+}$ , 396 (10)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{4+}$ , 370 (10)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{4+}$ , 350 (5)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{4+}$ , 285 (10)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{5+}$ , 252 (5)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)]^{5+}$ , 220 (5)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{6+}$ , 208 (10)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{6+}$ , 193 (10)  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2]^{6+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3396;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3068;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2927;  $\nu(\text{C=C})$  1599, 1572, 1536, 1487, 1469;  $\nu(\text{C=N})$  1394, 1384, 1363, 1297, 1249;  $\delta(\text{CH}_3)$  1328;  $\rho(\text{C-H})$  1141, 1121;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  1087, 626;  $\gamma(\text{C-H})$  1028, 1011, 941, 794, 704, 658  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}_3(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6$  (1958.89) obliczono: C, 44.15; H, 3.29; N, 11.44. Otrzymano: C, 44.19; H, 3.31; N, 11.42%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$  **48**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 77% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 515 (40)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 493 (50)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 276 (20)  $[\text{Co}(\text{L}^4)]^{2+}$ , 162 (30)  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ , 153 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)]^{4+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3429,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3062;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2929;  $\nu(\text{C=C})$  1600, 1571, 1532, 1487, 1472;  $\nu(\text{C=N})$  1445, 1392, 1365, 1299, 1250;  $\delta(\text{CH}_3)$  1329;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1053, 522;  $\gamma(\text{C-H})$  925, 829, 794, 769, 722, 706, 659  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna

### 3. Część eksperymentalna

---

$[\text{Co}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$  (1029.72) obliczono: C, 37.32; H, 3.13; N, 8.16. Otrzymano: C, 37.35; H, 3.15; N, 8.19%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **49**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 72% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 585 (30)  $[\text{Ni}(\text{L}^4)\text{Cl}]^+$ , 515 (20)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 493 (50)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 275 (30)  $[\text{Ni}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3069;  $\nu(\text{C=C})$  1638, 1600, 1573, 1563, 1471;  $\nu(\text{C=N})$  1394, 1381, 1364, 1293, 1245;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\gamma(\text{C-H})$  1032, 1004, 830, 809, 799, 768, 702, 662  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)\text{Cl}_2]$  (622.17) obliczono: C, 61.77; H, 3.89; N, 13.51. Otrzymano: C, 61.80; H, 3.94; N, 13.54%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **50**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 794 (5)  $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 612 (20)  $[\text{Ni}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)]^+$ , 515 (40)  $[\text{Na}(\text{L}^4)]^+$ , 493 (50)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 275 (20)  $[\text{Ni}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3079, 3052;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2974;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2928;  $\nu(\text{C=C})$  1604, 1573, 1536, 1520, 1465;  $\nu(\text{C=N})$  1383, 1365, 1273, 1253;  $\delta(\text{CH}_3)$  1329;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1445, 1293;  $\delta(\text{CH}_3)$  1325;  $\rho(\text{C-H})$  1185, 1142, 1119, 1104, 1076;  $\gamma(\text{C-H})$  1038, 1026, 1015, 865, 835, 800, 769, 698, 662  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (675.28) obliczono: C, 56.92; H, 3.58; N, 16.59. Otrzymano: C, 56.91; H, 3.60; N, 16.57%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2](\text{PF}_6)_2$  **51**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 73% w postaci czerwonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 564 (20)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 555 (40)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3080;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2952;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2921;  $\nu(\text{C=C})$  1600, 1570, 1475;  $\nu(\text{C=N})$  1438, 1415, 1385, 1250;  $\rho(\text{C-H})$  1180, 1112, 1069, 1011;  $\nu(\text{PF}_6^-)$  842;  $\gamma(\text{C-H})$  785, 740, 630, 555  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)_2](\text{PF}_6)_2$  (1402.17) obliczono: C, 54.82; H, 3.45; N, 11.99. Otrzymano: C, 54.85; H, 3.48; N, 11.95%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **52**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 62% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 590 (20)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Cl}]^+$ , 493 (40)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 278 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3057;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2962;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu(\text{C=C})$  1601, 1574, 1529, 1484, 1473;  $\nu(\text{C=N})$  1453, 1431, 1384, 1366, 1304, 1250;  $\delta(\text{CH}_3)$  1328;  $\rho(\text{C-H})$  1180, 1152, 1139, 1097, 1078, 1029, 1013;  $\gamma(\text{C-H})$  921, 896, 837, 829, 812, 794, 765, 741, 722, 699, 660  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. Część eksperymentalna

---

Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)\text{Cl}_2]$  (627.03) obliczono: C, 61.30; H, 3.86; N, 13.40. Otrzymano: C, 61.28; H, 3.85; N, 13.42%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$ **53**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 635 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Br}]^+$ , 493 (50)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 278 (50)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3053;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2971;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2920;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1600, 1575, 1528, 1486, 1472;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1447, 1432, 1376, 1368, 1297, 1250, 1216;  $\delta(\text{CH}_3)$  1330;  $\rho(\text{C-H})$  1181, 1141, 1097, 1076, 1033, 1011;  $\gamma(\text{C-H})$  875, 826, 808, 794, 763, 696, 655  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)\text{Br}_2]$  (715.23) obliczono: C, 53.68; H, 3.38; N, 11.74. Otrzymano: C, 53.65; H, 3.40; N, 11.75%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$ **54**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci zielonego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w acetonitrylu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 804 (10)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 617 (20)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)]^+$ , 493 (50)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 278 (50)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3086;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2933;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607, 1575, 1541, 1469, 1466;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1418, 1384, 1251;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1433, 1289;  $\rho(\text{C-H})$  1187, 1141, 1046, 1015;  $\gamma(\text{C-H})$  920, 885, 833, 811, 796, 767, 703, 664, 624  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (867.68) obliczono: C, 44.30; H, 2.79; N, 16.14. Otrzymano: C, 44.33; H, 2.82; N, 16.15%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cu}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6$ **55**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 524 (10)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2]^{2+}$ , 493 (60)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 403 (10)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\text{ClO}_4)]^{3+}$ , 278 (20)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3408,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3065;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2932;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1601, 1571, 1534, 1489, 1474;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1448, 1390, 1377, 1366, 1297, 1301, 1250;  $\delta(\text{CH}_3)$  1332;  $\rho(\text{C-H})$  1179, 1122;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  1087, 625;  $\gamma(\text{C-H})$  1035, 1008, 925, 792, 768, 703, 660  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_3(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6$  (1972.73) obliczono: C, 43.84; H, 3.27; N, 11.36. Otrzymano: C, 43.81; H, 3.25; N, 11.37%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$ **56**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 72% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 493 (60)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 296 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , 287 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 278 (20)

### 3. Część eksperymentalna

$[\text{Cu}(\mathbf{L}^4)]^{2+}$ , 164 (20)  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ , 155 (10)  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}^4)]^{4+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3430,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3060;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu(\text{C=C})$  1604, 1574, 1537, 1491, 1475;  $\nu(\text{C=N})$  1450, 1433, 1387, 1367, 1304, 1287, 1251, 1191;  $\delta(\text{CH}_3)$  1332;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1083, 1059, 521;  $\gamma(\text{C-H})$  927, 828, 795, 769, 723, 705, 661  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$  (1038.94) obliczono: C, 36.99; H, 3.10; N, 8.09. Otrzymano: C, 36.95; H, 3.12; N, 8.11%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **57**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 493 (70)  $[\mathbf{L}^4+\text{H}]^+$ , 287 (20)  $[\text{Cu}(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 278 (40)  $[\text{Cu}(\mathbf{L}^4)]^{2+}$ , 173 (20)  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ , 155 (10)  $[\text{Cu}_2(\mathbf{L}^4)]^{4+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3402;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3089;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2933;  $\nu(\text{C=C})$  1607, 1576, 1537, 1491, 1477;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1449, 1433, 1393, 1374;  $\delta(\text{CH}_3)$  1386;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1254, 1226, 1167, 1032;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1079;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  927, 835, 810, 795, 769, 705, 639;  $\delta(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  577, 517  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (1288.00) obliczono: C, 33.57; H, 2.50; N, 6.52; S, 9.96. Otrzymano: C, 33.54; H, 2.52; N, 6.50; S, 9.98%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **58**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 808 (10)  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^4)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 493 (50)  $[\mathbf{L}^4+\text{H}]^+$ , 341 (20)  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^4)(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ , 279 (30)  $[\text{Zn}(\mathbf{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3095;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2974;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2931;  $\nu(\text{C=C})$  1601, 1575, 1542, 1485;  $\nu(\text{C=N})$  1384, 1253;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1472, 1285;  $\delta(\text{CH}_3)$  1365;  $\rho(\text{C-H})$  1185, 1147, 1080, 1030;  $\gamma(\text{C-H})$  1013, 924, 834, 810, 794, 768, 701, 660  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (871.37) obliczono: C, 44.11; H, 2.78; N, 16.07. Otrzymano: C, 44.13; H, 2.80; N, 16.06%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$  **59**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 63% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 493 (60)  $[\mathbf{L}^4+\text{H}]^+$ , 279 (20)  $[\text{Zn}(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 279 (30)  $[\text{Zn}(\mathbf{L}^4)]^{2+}$ , 160 (10)  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ , 156 (20)  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^4)]^{4+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3386;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3082;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2927;  $\nu(\text{C=C})$  1601, 1569, 1538, 1486, 1473;  $\nu(\text{C=N})$  1455, 1447, 1391, 1328, 1257;  $\delta(\text{CH}_3)$  1360;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1083, 522;  $\rho(\text{C-H})$  1188, 1054, 1032;  $\gamma(\text{C-H})$  924, 836, 795, 770, 706, 659  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$  (1042.63) obliczono: C, 36.86; H, 3.09; N, 8.06. Otrzymano: C, 36.85; H, 3.07; N, 8.05%.

### 3. Część eksperymentalna

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Zn}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ **60**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 67% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 493 (70)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 297 (10)  $[\text{Zn}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , 279 (40)  $[\text{Zn}(\text{L}^4)]^{2+}$ , 160 (10)  $[\text{Zn}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ , 156 (10)  $[\text{Zn}_2(\text{L}^4)]^{4+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3370;  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3108;  $\nu(\text{C=C})$  1601, 1574, 1543, 1474;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1449, 1396, 1363, 1326;  $\delta(\text{CH}_3)$  1386;  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  1255;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1226, 1173, 1032, 1027;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1081;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  923, 834, 796, 769, 764, 744, 704, 640;  $\delta(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  577, 517  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (1291.69) obliczono: C, 33.47; H, 2.50; N, 6.51; S, 9.93. Otrzymano: C, 33.45; H, 2.54; N, 6.53; S, 9.95%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **61**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 82% w postaci białego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji toluenu do roztworu kompleksu w acetonitrylu. ESI-MS  $m/z$  (%) = 599 (100)  $[\text{Ag}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3059;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2853;  $\nu(\text{C=C})$  1599, 1564, 1537;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1461, 1445;  $\delta(\text{CH}_3)$  1380;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1253, 1231, 1171, 1033;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1087, 1073;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  994, 826, 790, 760, 740, 697, 643;  $\delta(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  576, 518  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.74$  (s, 2H), 8.49 (d, 4H,  $J=7.4$  Hz), 8.31 (m, 4H,  $J=4.2$  Hz), 8.15 (d, 8H,  $J=4.2$  Hz), 7.83 (m, 8H,  $J=8.1$  Hz), 7.50 (m, 6H,  $J=4.5$  Hz), 7.21 (d, 4H,  $J=7.8$  Hz), 1.88 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analiza elementarna  $[\text{Ag}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1517.02) obliczono: C, 52.25; H, 3.32; N, 11.08; S, 4.23. Otrzymano: C, 52.24; H, 3.30; N, 11.06; S, 4.22%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$ **62**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 67% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 684 (30)  $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Br}]^+$ , 493 (60)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 302 (20)  $[\text{Cd}(\text{L}^4)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3086, 3030;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2969;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2921;  $\nu(\text{C=C})$  1592, 1571, 1538, 1480, 1467;  $\nu(\text{C=N})$  1449, 1393, 1350, 1285, 1268, 1255;  $\delta(\text{CH}_3)$  1349;  $\rho(\text{C-H})$  1186, 1159, 1101, 1077, 1014;  $\gamma(\text{C-H})$  879, 831, 826, 807, 793, 767, 732, 701, 657, 650  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cd}(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6)\text{Br}_2]$  (764.79) obliczono: C, 50.25; H, 3.16; N, 10.99. Otrzymano: C, 50.28; H, 3.18; N, 10.97%.

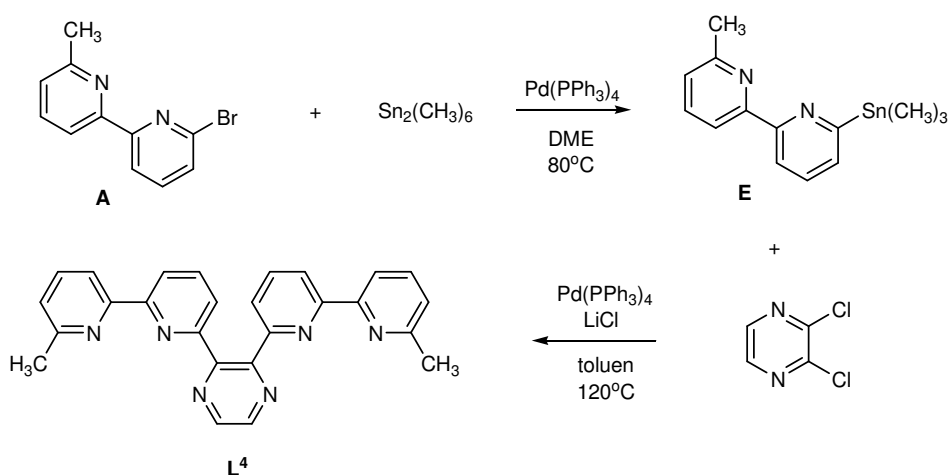
#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cd}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$ **63**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 62% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 902 (10)  $[\text{Cd}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 666 (20)  $[\text{Cd}(\text{L}^4)(\text{NO}_3)]^+$ , 493 (50)  $[\text{L}^4+\text{H}]^+$ , 302 (30)

### 3. Część eksperymentalna

---

[Cd(L<sup>4</sup>)]<sup>2+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3099, 3052;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2972;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C=C})$  1592, 1574, 1540, 1475, 1466;  $\nu(\text{C=N})$  1384, 1273;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1444, 1297;  $\rho(\text{C-H})$  1182, 1147, 1077, 1022;  $\gamma(\text{C-H})$  921, 837, 810, 797, 763, 702, 659, 652  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna [Cd<sub>2</sub>(C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (965.41) obliczono: C, 39.81; H, 2.51; N, 14.51. Otrzymano: C, 39.84; H, 2.53; N, 14.53%.

3.5. Preparatyka liganda L<sup>5</sup>

**6-bromo-6'-metylo-2,2'-bipirydyna A:** preparatykę zamieszczono na str. 67.

**6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydyna E:** preparatykę zamieszczono na str. 84.

**2,3-bis(6'-metylo-2,2'-bipirydyn-6-yl)pirazyna L<sup>5</sup>:** W kolbce dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną zawierającej 6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę E (1.805 g, 5.4 mmol) dodano za pomocą strzykawki świeżo przedestylowany toluen (100 ml) w atmosferze gazu obojętnego. Następnie do roztworu dodano 2,3-dichloropirazynę (0.321 g, 2.2 mmol), tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0) (0.320 g, 0.3 mmol) i LiCl (1.012 g, 23.5 mmol). Reakcję prowadzono 24 godziny w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 120°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/heksan (1:1) otrzymując 0.591 g (66%) 2,3-bis(6'-metylo-2,2'-bipirydyn-6-yl)pirazyny L<sup>5</sup>. Temperatura topnienia: 170.0-172.1°C. FAB-MS: m/z (%) = 417.3 (M<sup>+</sup>,100). IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3068, 3057, 3042;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2963;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2923;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1594, 1571, 1529, 1470;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1439, 1400, 1382, 1371, 1263;  $\rho(\text{C-H})$  1148, 1114, 1083, 1048;  $\gamma(\text{C-H})$  993, 902, 856, 830, 788, 742, 633 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 8.65 (s, 2H), 8.29 (d, 2H, *J*=7.6 Hz), 7.97 (d, 2H, *J*=7.6 Hz), 7.95 (t, 2H, *J*=7.7 Hz), 7.30 (t, 2H, *J*=7.8 Hz), 7.14 (d, 2H, *J*=7.8 Hz), 6.95 (d, 2H, *J*=7.6 Hz), 2.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. Analiza elementarna (C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>) (416.48) obliczono: C, 74.98; H, 4.84; N, 20.18. Otrzymano: C, 74.96; H, 4.82; N, 20.20%.

### 3.5.1. Preparatyka kompleksów jonów metali *d*-elektronowych z ligandem **L<sup>5</sup>**

Wszystkie kompleksy zostały otrzymane w taki sam sposób. Do roztworu liganda **L<sup>5</sup>** (23.1 mg, 55  $\mu\text{mol}$ ) w nitrometanie (10 ml) dodano sól odpowiedniego jonu metalu (55  $\mu\text{mol}$ ). Roztwór mieszano 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości acetonitrylu. Do roztworu stopniowo dodawano eteru dietylowego aż do wytrącenia osadu kompleksu, który następnie odsączono grawitacyjnie, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}(\text{L}^5)_2]\text{Cl}_2$  **64**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 506 (30)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)\text{Cl}]^+$ , 444 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 439 (50)  $[\text{Na}(\text{L}^5)]^+$ , 417 (10)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 236 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3055;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2961;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2920;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1590, 1568;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1417, 1397, 1384, 1261;  $\rho(\text{C-H})$  1166, 1096, 1037;  $\gamma(\text{C-H})$  875, 802, 713, 598, 527  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2]\text{Cl}_2$  (958.80) obliczono: C, 65.14; H, 4.21; N, 17.53. Otrzymano: C, 65.15; H, 4.20; N, 17.52%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}(\text{L}^5)_2]\text{Br}_2$  **65**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 67% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 551 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)\text{Br}]^+$ , 444 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 236 (30)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3064, 3052;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2918;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1604, 1596, 1572, 1477, 1464;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1432, 1413, 1384, 1307, 1250;  $\rho(\text{C-H})$  1184, 1170, 1113, 1092, 1070, 1016;  $\gamma(\text{C-H})$  836, 799, 745, 720, 697, 663, 634, 558  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2]\text{Br}_2$  (1047.70) obliczono: C, 59.61; H, 3.85; N, 16.04. Otrzymano: C, 59.64; H, 3.80; N, 16.02%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Mn}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_4]$  **66**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 73% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 512 (10)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 533 (60)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)]^+$ , 417 (10)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 236 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3080;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2954;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607, 1597, 1573, 1466;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1432, 1247;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 1309, 792;  $\rho(\text{C-H})$  1182, 1114, 1093, 1071, 1049;  $\gamma(\text{C-H})$  830, 741, 719, 660, 634  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (774.37) obliczono: C, 40.33; H, 2.60; N, 18.09. Otrzymano C, 40.36; H, 2.63; N, 18.08%.

### 3. Część eksperymentalna

---

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Mn}(\text{L}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$ **67**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 64% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 570 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)]^+$ , 444 (20)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (10)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 236 (70)  $[\text{Mn}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3090;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1608, 1598, 1573, 1479, 1466;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1452, 1436, 1414, 1383, 1337, 1310, 1253;  $\rho(\text{C-H})$  1185, 1172, 1036, 1017;  $\delta(\text{ClO}_4^-)$  1096, 1093;  $\gamma(\text{C-H})$  833, 825, 795, 746, 724, 699, 675, 664, 644  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  624  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{ClO}_4)_2$  (1086.79) obliczono: C, 57.47; H, 3.71; N, 15.47. Otrzymano: C, 57.50; H, 3.74; N, 15.42%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **68**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 71% w postaci fioletowego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru *tert*-butylowo-metylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 561 (20)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)(\text{BF}_4)]^+$ , 479 (50)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , 444 (100)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (30)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 236 (80)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3052;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2954;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2927;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1599, 1570, 1530, 1460;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1435, 1400, 1387, 1329, 1261, 1222;  $\rho(\text{C-H})$  1190, 1146, 1120, 1082;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1045, 525;  $\gamma(\text{C-H})$  832, 790, 742, 721, 673, 664, 632  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1080.42) obliczono: C, 57.81; H, 3.92; N, 15.56. Otrzymano: C, 57.83; H, 3.94; N, 15.52%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]\text{Cl}_2$ **69**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 78% w postaci fioletowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 538 (20)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ , 507 (60)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)\text{Cl}]^+$ , 444 (70)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (10)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 236 (100)  $[\text{Fe}(\text{L}^5)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3060;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2957;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2923;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1608, 1597, 1566, 1520, 1487, 1466;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1454, 1437, 1407, 1378, 1370, 1342, 1238;  $\rho(\text{C-H})$  1186, 1165, 1117, 1095, 1083, 1067, 1055, 1011;  $\gamma(\text{C-H})$  992, 853, 792, 743, 722, 698, 645, 632  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2]\text{Cl}_2$  (959.71) obliczono: C, 65.08; H, 4.20; N, 17.51. Otrzymano: C, 65.07; H, 4.23; N, 17.55%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]\text{Cl}_2$ **70**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 564 (80)  $[\text{Co}(\text{L}^5)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , 510 (70)  $[\text{Co}(\text{L}^5)\text{Cl}]^+$ , 446 (80)  $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 238 (100)  $[\text{Co}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3063;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2962;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2921;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1598,

### 3. Część eksperymentalna

---

1569, 1535, 1467;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1438, 1409, 1385, 1246;  $\rho(\text{C}-\text{H})$  1187, 1168, 1112, 1063, 1025, 1011;  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  836, 794, 745, 721, 648, 632  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2]\text{Cl}_2$  (962.79) obliczono: C, 64.87; H, 4.19; N, 17.46. Otrzymano: C, 64.85; H, 4.15; N, 17.46%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^5)\text{F}_4]$  **71**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 81% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 591 (20)  $[\text{Co}_2(\text{L}^5)\text{F}_3]^+$ , 494 (90)  $[\text{Co}(\text{L}^5)\text{F}]^+$ , 446 (60)  $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 238 (100)  $[\text{Co}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$  3084;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2962;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1609, 1599, 1573, 1468;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1455, 1438, 1412, 1381, 1315, 1251;  $\rho(\text{C}-\text{H})$  1187, 1175, 1120, 1073, 1026;  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  833, 794, 745, 722, 646  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)\text{F}_4]$  (610.34) obliczono: C, 51.16; H, 3.30; N, 13.77. Otrzymano: C, 51.12; H, 3.35; N, 13.74%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_4]$  **72**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 720 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 537 (50)  $[\text{Co}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)]^+$ , 446 (30)  $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 238 (100)  $[\text{Co}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$  3075;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2963;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1609, 1599, 1573, 1468;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1456, 1435, 1263;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 1351, 1313, 795;  $\rho(\text{C}-\text{H})$  1183, 1115, 1094, 1072, 1025, 1012;  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  833, 745, 722, 646  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (782.36) obliczono: C, 39.91; H, 2.58; N, 17.90. Otrzymano: C, 39.92; H, 2.54; N, 17.93%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Co}(\text{L}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$  **73**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 70% w postaci żółtego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 574 (40)  $[\text{Co}(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)]^+$ , 446 (30)  $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (20)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 238 (100)  $[\text{Co}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}$  3069;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2955,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2929;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1603, 1577, 1482;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1432, 1415, 1382, 1318, 1254;  $\rho(\text{C}-\text{H})$  1192, 1033, 1014;  $\delta(\text{ClO}_4^-)$  1119, 1086;  $\gamma(\text{C}-\text{H})$  833, 790, 748, 725, 695, 641  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  621  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Co}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{ClO}_4)_2$  (1090.79) obliczono: C, 57.26; H, 3.70; N, 15.41. Otrzymano: C, 57.24; H, 3.72; N, 15.38%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)\text{Cl}_4]$  **74**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 69% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 639 (10)  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)\text{Cl}_3]^+$ , 509 (70)  $[\text{Ni}(\text{L}^5)\text{Cl}]^+$ , 445 (30)  $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 237 (100)

### 3. Część eksperymentalna

---

$[\text{Ni}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3059;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2928;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1598, 1574, 1481, 1467;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1409, 1384, 1314, 1244;  $\rho(\text{C-H})$  1186, 1170, 1115, 1095, 1073, 1032, 1009;  $\gamma(\text{C-H})$  828, 797, 746, 722, 703, 664, 647  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)\text{Cl}_4]$  (675.68) obliczono: C, 46.22; H, 2.98; N, 12.44. Otrzymano: C, 46.20; H, 2.96; N, 12.46%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_4]$  **75**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 67% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 718 (10)  $[\text{Ni}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 536 (100)  $[\text{Ni}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)]^+$ , 445 (50)  $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 237 (20)  $[\text{Ni}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3070, 3055;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2963;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1599, 1573, 1483, 1468;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1455, 1437, 1262;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 1351, 1316, 796;  $\rho(\text{C-H})$  1186, 1115, 1095, 1074, 1031, 1011;  $\gamma(\text{C-H})$  825, 744, 722, 647  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ni}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (781.88) obliczono: C, 39.94; H, 2.58; N, 17.91. Otrzymano: C, 39.92; H, 2.55; N, 17.93%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2](\text{PF}_6)_2$  **76**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci brązowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 895 (40)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]^+$ , 479 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3088;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2956;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2921;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1599, 1570, 1470;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1441, 1411, 1382, 1249;  $\rho(\text{C-H})$  1180, 1112, 1069, 1011;  $\nu(\text{PF}_6^-)$  843;  $\gamma(\text{C-H})$  789, 740, 633, 557  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{PF}_6)_2$  (1041.46) obliczono: C, 59.97; H, 3.87; N, 16.14. Otrzymano: C, 59.96; H, 3.86; N, 16.16%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]\text{Cl}_2$  **77**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 76% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 514 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Cl}]^+$ , 448 (80)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (30)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 272 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ , 240 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3057;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2956;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2923;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607, 1597, 1570, 1535, 1483, 1468;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1438, 1407, 1386, 1315, 1287, 1245;  $\rho(\text{C-H})$  1188, 1166, 1111, 1085, 1068, 1048, 1030, 1010;  $\gamma(\text{C-H})$  836, 825, 795, 768, 745, 721, 653, 639, 632  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2]\text{Cl}_2$  (967.41) obliczono: C, 64.56; H, 4.17; N, 17.37. Otrzymano: C, 64.53; H, 4.15; N, 17.36%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]\text{Br}_2$  **78**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 65% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 560 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)\text{Br}]^+$ , 448 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (20)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 240 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3057;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2925;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1599, 1572, 1534, 1486, 1473;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1388, 1364, 1327, 1297, 1253;  $\rho(\text{C-H})$  1187, 1142, 1036, 1014;  $\gamma(\text{C-H})$  837, 829, 813, 796, 766, 743, 723, 700, 661  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2]\text{Br}_2$  (1056.31) obliczono: C, 59.13; H, 3.82; N, 15.91. Otrzymano: C, 59.15; H, 3.84; N, 15.94%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2](\text{ClO}_4)_2$  **79**:

Kompleks został otrzymany z wydajnością 77% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 578 (70)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)(\text{ClO}_4)]^+$ , 448 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 271 (100)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ , 240 (50)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3087;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2963,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1600, 1573, 1486;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1436, 1413, 1381, 1320, 1251;  $\rho(\text{C-H})$  1189, 1036, 1009;  $\delta(\text{ClO}_4^-)$  1121, 1088;  $\gamma(\text{C-H})$  832, 824, 792, 742, 722, 699, 645  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  624  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{ClO}_4)_2$  (1095.40) obliczono: C, 57.02; H, 3.68; N, 15.34. Otrzymano: C, 57.05; H, 3.65; N, 15.32%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_4$  **80**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 62% w postaci zielonego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu kompleksu w nitrometanie. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 448 (30)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 240 (50)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3089;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1601, 1574, 1469;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1437, 1412, 1383, 1320, 1286, 1250;  $\rho(\text{C-H})$  1189, 1172, 1086, 1011;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1058, 512;  $\gamma(\text{C-H})$  833, 793, 769, 744, 723, 699, 646  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_4$  (1307.26) obliczono: C, 47.78; H, 3.08; N, 12.86. Otrzymano: C, 47.75; H, 3.06; N, 12.87%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **81**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci zielonego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 448 (40)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 417 (20)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 240 (60)  $[\text{Cu}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3084;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2958;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1601, 1574, 1536, 1470;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1441, 1411, 1386, 1278;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1258, 1224, 1159, 1030;  $\rho(\text{C-H})$  1114, 1066;  $\gamma(\text{C-H})$  832, 796, 756, 745, 637  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (1556.32)

### 3. Część eksperymentalna

---

obliczono: C, 43.22; H, 2.59; N, 10.80; S, 8.24. Otrzymano: C, 43.24; H, 2.56; N, 10.83; S, 8.25%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2](\text{NO}_3)_2$  **82**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 542 (70)  $[\text{Zn}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)]^+$ , 448 (30)  $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 240 (100)  $[\text{Zn}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3070;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2961;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1610, 1599, 1575, 1494, 1468;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1436, 1371, 1351, 1263;  $\rho(\text{C-H})$  1148, 1114, 1083, 1048;  $\gamma(\text{C-H})$  993, 902, 856, 830, 788, 742, 633  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{NO}_3)_2$  (1022.35) obliczono: C, 61.09; H, 3.94; N, 19.18. Otrzymano: C, 61.06; H, 3.96; N, 19.17%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  **83**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 67% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 629 (90)  $[\text{Zn}(\text{L}^5)(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+$ , 448 (100)  $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]^{2+}$ , 240 (85)  $[\text{Zn}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3089;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2926;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1611, 1600, 1576, 1470;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1455, 1442, 1413, 1386, 1277;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1258, 1224, 1157, 1030;  $\rho(\text{C-H})$  1116, 1085, 1065;  $\gamma(\text{C-H})$  909, 834, 796, 756, 746, 637  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna:  $[\text{Zn}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (1196.48) obliczono: C, 54.21; H, 3.37; N, 14.05; S, 5.36. Otrzymano: C, 54.22; H, 3.35; N, 14.04; S, 5.34%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Pd}_2(\text{L}^5)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  **84**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci brązowego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 733 (10)  $[\text{Pd}_2(\text{L}^5)\text{Cl}_3]^+$ , 557 (20)  $[\text{Pd}(\text{L}^5)\text{Cl}]^+$ , 417 (50)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ , 261 (40)  $[\text{Pd}(\text{L}^5)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3059;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2928;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607, 1597, 1568, 1506, 1489, 1469;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1447, 1439, 1380, 1345, 1322, 1275;  $\rho(\text{C-H})$  1189, 1172, 1141, 1119, 1078, 1040, 1008;  $\gamma(\text{C-H})$  923, 835, 790, 722, 651  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Pd}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  (771.13) obliczono: C, 40.50; H, 2.61; N, 10.90. Otrzymano: C, 40.52; H, 2.63; N, 10.89%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Ag}(\text{L}^5)_2]\text{BF}_4$  **85**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 68% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 941 (10)  $[\text{Ag}(\text{L}^5)_2]^+$ , 525 (100)  $[\text{Ag}(\text{L}^5)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3057, 3043;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2964;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2924;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1595, 1572, 1529, 1462;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1439, 1401, 1383, 1332, 1263, 1223;  $\rho(\text{C-H})$  1193, 1174, 1149, 1115, 1084;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1049, 542;  $\gamma(\text{C-H})$  830, 800,

### 3. Część eksperymentalna

---

789, 740, 723, 696, 675, 661, 648, 634  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ag}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)$  (1027.63) obliczono: C, 60.78; H, 3.92; N, 16.36. Otrzymano: C, 60.74; H, 3.94; N, 16.34%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Ag}(\text{L}^5)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ **86**:

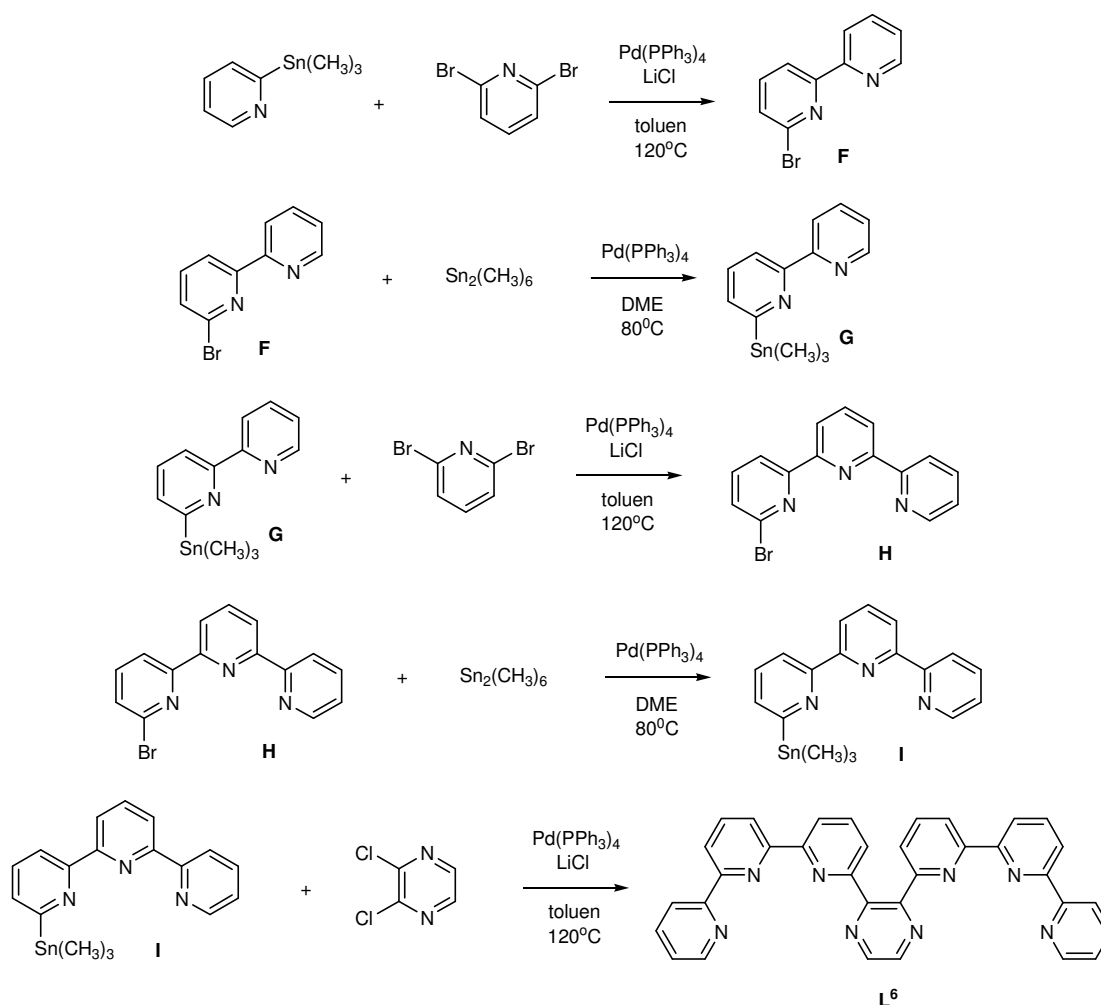
Kompleks otrzymano z wydajnością 76% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 941 (30)  $[\text{Ag}(\text{L}^5)_2]^+$ , 523 (100)  $[\text{Ag}(\text{L}^5)]^+$ , 439 (20)  $[\text{Na}(\text{L}^5)]^+$ , 417 (10)  $[\text{L}^5+\text{H}]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3078;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2963;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2921;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1621, 1591, 1573, 1466;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1440, 1421, 1383, 1279;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1261, 1223, 1157, 1029;  $\rho(\text{C-H})$  1109, 1067, 1058;  $\gamma(\text{C-H})$  872, 795, 756, 691, 637, 572  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ag}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (1089.89) obliczono: C, 58.41; H, 3.70; N, 15.42; S, 2.94. Otrzymano: C, 58.45; H, 3.72; N, 15.47; S, 2.95%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Ag}(\text{L}^5)_2]\text{NO}_3$ **87**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 78% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 941 (10)  $[\text{Ag}(\text{L}^5)_2]^+$ , 525 (100)  $[\text{Ag}(\text{L}^5)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3069;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2955;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2915;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1589, 1571, 1465,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1336, 1247, 1177;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384  $\rho(\text{C-H})$  1110, 1092, 1055, 1038;  $\gamma(\text{C-H})$  1003, 931, 873, 790, 740, 631  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Ag}(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)_2](\text{NO}_3)$  (1002.83) obliczono: C, 62.28; H, 4.02; N, 18.16. Otrzymano: C, 62.25; H, 4.05; N, 18.16%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Cd}_2(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_4]$ **88**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 73% w postaci białego osadu. ESI-MS:  $m/z$  (%) = 592 (100)  $[\text{Cd}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)]^+$ , 265 (30)  $[\text{Cd}(\text{L}^5)]^{2+}$ , 208 (100)  $[\text{Cd}_2(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{4+}$ , 176 (70)  $[\text{Cd}_2(\text{L}^5)(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{4+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3072;  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  2957;  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  2922;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1604, 1594, 1575, 1464;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1435, 1251;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 1361, 1304, 796;  $\rho(\text{C-H})$  1182, 1113, 1085, 1068, 1035, 1015;  $\gamma(\text{C-H})$  833, 747, 721, 663, 643, 634  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_6)(\text{NO}_3)_4]$  (889.32) obliczono: C, 35.11; H, 2.27; N, 15.75. Otrzymano: C, 35.14; H, 2.25; N, 15.76%.

3.6. Preparatyka liganda L<sup>6</sup>

**6-bromo-2,2'-bipirydyna F:** W kolbce dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 2-(trimetylostannylo)pirydynę<sup>[181]</sup> (3.256 g, 13.4 mmol). Układ ewakuowano w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz i w atmosferze gazu obojętnego (argonu) dodano świeżo destylowany toluen (45 ml). Następnie do roztworu dodano 2,6-dibromopirydynę (3.188 g, 13.4 mmol), LiCl (1.015 g, 23.9 mmol) i Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.779 g, 0.7 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano 24h w temperaturze 120°C. Toluen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej SiO<sub>2</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/heksan (8:2) otrzymując 2.057 g (65%) 6-bromo-2,2'-bipirydyny F. Temperatura topnienia: 72.3-73.1°C. FAB-MS: m/z (%) = 235.0 (100, M<sup>+</sup>). IR (KBr): ν = ν(C-H)<sub>ar</sub> 3041; ν(C=C)<sub>py</sub> 1595, 1576; ν(C=N)<sub>py</sub> 1418; ρ(C-H)<sub>py</sub> 1260, 1153, 1127, 1074; γ(C-H)<sub>py</sub> 985, 848, 777, 649, 630, 513, 419 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.67 (d, 1H, J=4.7 Hz), 8.41

(d, 1H,  $J=7.9$  Hz), 8.27 (m, 2H,  $J=8.7$  Hz), 7.48 (d, 1H,  $J=7.3$  Hz), 7.20 (d, 1H,  $J=7.0$  Hz) ppm. Analiza elementarna ( $C_{10}H_7BrN_2$ ) (235.08) obliczono: C, 51.09; H, 3.00; N, 11.92. Otrzymano: C, 51.11; H, 3.04; N, 11.90%.

**6-(trimetylostannylo)-2,2':6',2''-terpirydyna G:** W kolbie dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 6-bromo-2,2'-bipirydynę **F** (1.433 g, 4.5 mmol). Układ poddano ewakuacji w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz. Następnie w atmosferze gazu obojętnego dodano heksametylodicynę (1.504 g, 4.6 mmol) i tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0) (0.260 g, 0.2 mmol) oraz za pomocą strzykawki suchy dimetoksyetan (60 ml). Reakcję prowadzono 15 godzin w temperaturze 80°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 6-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę **G**. Surowy produkt bez dalszego oczyszczania użyto w kolejnym etapie syntezy.

**6-Bromo-2,2':6',2''-terpirydyna H:** Do kolby dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną zawierającej 6-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę **G** (3.339 g, 10.5 mmol) dodano w atmosferze gazu obojętnego za pomocą strzykawki świeżo destylowany toluen (100 ml). Następnie do roztworu dodano 2,6-dibromopirydynę (2.477 g, 10.5 mmol), LiCl (1.012 g, 23.9 mmol) i  $Pd(PPh_3)_4$  (0.600 g, 0.5 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano 24h w temperaturze 120°C. Toluen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej  $Al_2O_3$  stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/heksan (1:1) otrzymując 2.103 g (64%) 6-bromo-2,2':6',2''-terpirydyny **H**. Temperatura topnienia: 150.5-152.8°C. ESI-MS:  $m/z = 334$  (100)  $[Na(C_{15}H_{10}N_3Br)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(C-H)_{py}$  3055, 3048, 3039 2995;  $\nu(C=C)_{py}$  1584, 1578, 1563, 1550, 1474;  $\nu(C=N)_{py}$  1435, 1421, 1379, 1265;  $\rho(C-H)_{py}$  1154, 1131, 1085, 1071, 1062, 1042;  $\gamma(C-H)_{py}$  993, 986, 846, 838, 785, 774, 744, 678, 631;  $\nu(C-Br)$  420  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.71$  (d,  $J=4.8$  Hz, 1H), 8.60 (m,  $J=6.8$  Hz, 2H), 8.48 (d,  $J=4.3$  Hz, 1H), 8.46 (d,  $J=4.3$  Hz, 1H), 7.96 (t,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.86 (t,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.71 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.53 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.36 (t,  $J=4.8$  Hz, 1H) ppm.  $^{13}C$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 153.7, 149.2, 139.1, 138.0, 136.9, 128.0, 123.9, 121.6, 121.4, 121.1, 119.8$  ppm. Analiza elementarna ( $C_{15}H_{10}N_3Br$ ) (312.16) obliczono: C, 57.71; H, 3.23; N, 13.46. Otrzymano: C, 57.73; H, 3.26; N, 13.43%.

**6-(trimetylostannylo)-2,2':6',2''-terpirydyna I:** W kolbie dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 6-bromo-2,2':6',2''-terpirydynę **H** (1.433 g, 4.5 mmol). Układ poddano ewakuacji w trzykrotnym cyklu próżnia-gaz. Następnie w atmosferze gazu obojętnego dodano heksametylodicynę (1.504 g, 4.6 mmol) i tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0) (0.262 g, 0.2 mmol) oraz za pomocą strzykawki suchy dimetoksyetan (60 ml). Reakcję prowadzono 15 godzin w temperaturze 80°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 6-(trimetylostannylo)-2,2':6',2''-terpirydynę **I**. Surowy produkt bez dalszego oczyszczania użyto do syntezy liganda **L**<sup>6</sup>.

**2,3-bis(6-(6-(pirydino-2-yl)pirydino-2-yl)pirydino-2-yl)pirazyna L<sup>6</sup>:** Do kolby dwuszyjnej o objętości 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną zawierającej 6-(trimetylostannylo)-2,2':6',2''-terpirydynę **I** (1.818 g, 4.5 mmol) dodano w atmosferze gazu obojętnego za pomocą strzykawki świeżo destylowany toluen (100 ml). Następnie do roztworu dodano 2,3-dichloropirazyne (0.2735 g, 1.8 mmol), LiCl (0.4 g, 9.4 mmol) i Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.266 g, 0.23 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszano 24h w temperaturze 120°C. Toluen odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/octan etylu (3:2) otrzymując 0.732 g (73%) liganda **L**<sup>6</sup>. Temperatura topnienia: 246.8-248.8°C. ESI-MS: m/z = 565 (100) [Na(C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>. IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3057, 3045, 2998;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1587, 1578, 1568, 1562, 1475;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1457, 1428, 1398, 1266;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1114, 1078, 1038;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  990, 855, 815, 775, 747, 733, 633 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.74$  (s, 2H), 8.62 (d,  $J=4.8$  Hz, 2H), 8.52 (d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 8.51 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 8.28 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H), 8.08 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H), 8.02 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.80 (t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.64 (t,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J=7.9$  Hz, 2H), 7.26 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 156.52, 156.00, 155.08, 155.01, 154.78, 152.61, 148.97, 142.56, 137.47, 136.70, 123.61, 121.00, 120.84, 120.72, 120.31$  ppm. Analiza elementarna (C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>) (542.59) obliczono: C, 75.26; H, 4.09; N, 20.65. Otrzymano: C, 75.22; H, 4.11; N, 20.63%.

### 3.6.1. Preparatyka kompleksów jonów metali *d*-elektronowych z ligandem **L**<sup>6</sup>

Wszystkie kompleksy zostały otrzymane w ten sam sposób. Do roztworu liganda **L**<sup>6</sup> (17.8 mg, 33  $\mu\text{mol}$ ) w mieszaninie dichlorometanu i acetonitrylu (1:1) (10 ml) dodano

### 3. Część eksperymentalna

sól odpowiedniego jonu metalu (66  $\mu\text{mol}$ ). Roztwór mieszano 48 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości acetonitrylu. Do roztworu stopniowo dodawano eteru dietylowego aż do wytrącenia osadu kompleksu, który następnie odsączono grawitacyjnie, przemyto eterem dietylowym i wysuszono na powietrzu.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Mn}_2(\text{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_4$ **89**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 71% w postaci żółtego osadu. LC-MS m/z (%) = 952 (15)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^6)(\text{ClO}_4)_3]^+$ , 738 (30)  $[\text{Mn}(\text{L}^6)(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , 706 (30)  $[\text{Mn}_2(\text{L}^6)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 633 (45)  $[\text{Mn}(\text{L}^6)\text{Cl}]^{2+}$ , 565 (80)  $[\text{Na}(\text{L}^6)]^+$ , 299 (10)  $[\text{Mn}(\text{L}^6)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3076;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1596, 1572, 1493, 1478, 1463;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1449, 1419, 1378, 1248;  $\delta(\text{ClO}_4^-)$  1143, 1113, 1087;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1179, 1009, 940;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  817, 780, 686, 665, 636;  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  626  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Mn}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8)_2](\text{ClO}_4)_4$  (1592.86) obliczono: C, 51.27; H, 2.78; N, 14.07. Otrzymano: C, 51.25; H, 2.74; N, 14.08%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **90**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci fioletowego osadu. Pojedynczy kryształ odpowiedni do pomiarów dyfrakcyjnych otrzymano w wyniku powolnej dyfuzji eteru dietylowego do roztworu kompleksu w nitrometanie. LC-MS m/z (%) = 685 (10)  $[\text{Fe}(\text{L}^6)(\text{BF}_4)]^+$ , 660 (10)  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2(\text{BF}_4)\text{F}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 652 (20)  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2(\text{BF}_4)\text{F}]^{2+}$ , 617 (15)  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2]^{2+}$ , 565 (25)  $[\text{Na}(\text{L}^6)]^+$ , 380 (15)  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)(\text{BF}_4)\text{F}]^{2+}$ , 299 (10)  $[\text{Fe}(\text{L}^6)]^+$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3078;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1600, 1577, 1569, 1497, 1482, 1462;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1451, 1416, 1374, 1248;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1162, 1059;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1084, 522;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  890, 816, 779, 723, 653  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Fe}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (1453.52) obliczono: C, 56.19; H, 3.40; N, 15.42. Otrzymano: C, 56.22; H, 3.42; N, 15.44%.

#### Charakterystyka kompleksu $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ **91**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 70% w postaci żółtego osadu. LC-MS m/z (%) = 672 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2(\text{BF}_4)\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , 663 (15)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2(\text{BF}_4)\text{F}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 687 (20)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ , 654 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2(\text{BF}_4)\text{F}]^{2+}$ , 620 (15)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2]^{2+}$ , 445 (30)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , 415 (10)  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3204, 3089;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1599, 1574, 1568, 1531, 1478, 1462;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1442, 1419, 1407, 1383;

### 3. Część eksperymentalna

---

$\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1125, 1048;  $\nu(\text{BF}_4^-)$  1085, 522;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  993, 867, 816, 777, 738, 630  $\text{cm}^{-1}$ .  
Analiza elementarna  $[\text{Co}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  (1414.66) obliczono: C, 57.01; H, 3.24; N, 15.64. Otrzymano: C, 57.06; H, 3.20; N, 15.62%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  **92**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 69% w postaci niebieskiego osadu. Kompleks otrzymano z wydajnością 76% w postaci niebieskiego osadu. ESI-MS  $m/z$  (%) = 565 (70)  $[\text{Na}(\text{L}^6)]^+$ , 405 (15)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 396 (10)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ , 303 (20)  $[\text{Cu}(\text{L}^6)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{O-H})$  3413;  $\nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3065;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1599, 1577, 1569, 1563, 1461;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1426, 1277, 1257, 1246;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1383, 1375, 1354;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1193, 1140, 1085, 1043, 1005;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  818, 780, 684, 658, 651  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  (953.73) obliczono: C, 42.82; H, 2.75; N, 17.62. Otrzymano: C, 42.80; H, 2.71; N, 17.64%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93**:

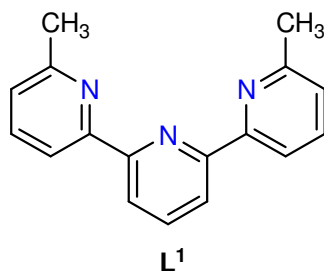
Kompleks otrzymano z wydajnością 72% w postaci żółtego osadu. LC-MS  $m/z$  (%) = 755 (30)  $[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^{2+}$ , 575 (20)  $[\text{Zn}(\text{L}^6)_2]^{2+}$ , 565 (50)  $[\text{Na}(\text{L}^6)]^+$ , 311 (30)  $[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2(\text{CH}_3\text{OH})]^{4+}$ , 303 (10)  $[\text{Zn}(\text{L}^6)]^{2+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3089;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1599, 1579, 1573, 1537, 1495, 1481, 1465;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1456, 1424, 1407, 1381;  $\nu(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  1258, 1229, 1164, 1032;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1088;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  1014, 817, 780, 761, 640  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Zn}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (1812.24) obliczono: C, 47.72; H, 2.45; N, 12.37; S, 7.08. Otrzymano: C, 47.70; H, 2.44; N, 12.35; S, 7.06%.

Charakterystyka kompleksu  $[\text{Cd}_2(\text{L}^6)(\text{NO}_3)_4]$  **94**:

Kompleks otrzymano z wydajnością 74% w postaci białego osadu. ESI-MS  $m/z$  (%) = 955 (10)  $[\text{Cd}(\text{L}^6)(\text{NO}_3)_3]^+$ , 565 (100)  $[\text{Na}(\text{L}^6)]^+$ , 445 (20)  $[\text{Cd}_2(\text{L}^6)(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ , 276 (70)  $[\text{Cd}_2(\text{L}^6)(\text{NO}_3)]^{3+}$ . IR (KBr):  $\nu = \nu(\text{C-H})_{\text{py}}$  3070;  $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$  1593, 1578, 1567, 1462;  $\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$  1447, 1425, 1248;  $\nu(\text{NO}_3^-)$  1384, 1351;  $\rho(\text{C-H})_{\text{py}}$  1179, 1009, 940;  $\gamma(\text{C-H})_{\text{py}}$  817, 780, 686, 665, 636; 626  $\text{cm}^{-1}$ . Analiza elementarna  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8)(\text{NO}_3)_4]$  (1015.43) obliczono: C, 40.22; H, 2.18; N, 16.55. Otrzymano: C, 40.25; H, 2.16; N, 16.53%.

## 4. Wyniki i dyskusja

### 4.1. Kompleksy z ligandem typu terpirydyny

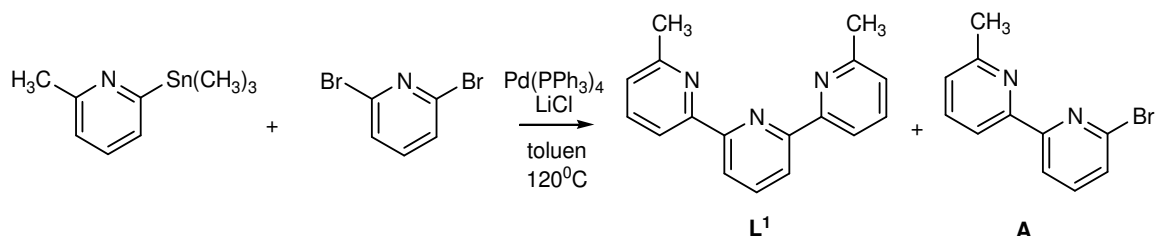


Terpirydyna została po raz pierwszy otrzymana w 1932 roku w wyniku dehydrogenacji pirydyny za pomocą bezwodnego chlorku żelaza(III) przebiegającej 36 godzin w temperaturze 340°C pod ciśnieniem 50 atm<sup>[182]</sup>. W wyniku reakcji kompleksowania ligandów terpirydynowych z jonami metali *d*-elektronowych można otrzymać dwa rodzaje kompleksów, nienasycone kompleksy o stechiometrii ligand:metal 1:1 lub nasycone o stechiometrii 2:1<sup>[183]</sup>. W kompleksach nienasyconych sferę koordynacyjną jonu metalu uzupełniają aniony lub cząsteczki rozpuszczalnika, które są labilnymi ligandami i łatwo mogą ulegać wymianie na inne cząsteczki. Z tego względu kompleksy tego typu są bardzo interesujące z punktu widzenia ich zastosowań w katalizie<sup>[184]</sup>. Kompleks Co(II) z 1,3-bis(6-metylopirydyn-2-yl)pirydyną **L<sup>1</sup>** jest efektywnym katalizatorem reakcji oligomeryzacji alkenów<sup>[185]</sup>. Kompleksy nasycone pełnią istotną rolę w syntezie nowocześniejszych materiałów wykazujących interesujące właściwości fizyko-chemiczne. Otrzymano wykazujący właściwości luminescencyjne polimeryczny kompleks Eu(III) z ligandem typu terpirydyny, w którym dwie cząsteczki terpirydyny połączone są se sobą za pomocą polisilsekwioxanów<sup>[186]</sup>. RuCl<sub>3</sub> w dwuetapowej reakcji z dwoma różnymi ligandami typu terpirydyny tworzy nasycony kompleks o stechiometrii M:L 1:2<sup>[187]</sup>. Otrzymany kompleks wykazuje interesujące właściwości redoks i może służyć jako związek modelowy w badaniu procesu redoks NAD<sup>+</sup>/NADH.

Kompleksy z ligandami typu terpirydyny znajdują zastosowanie w nanotechnologii<sup>[188]</sup> oraz jako diody emitujące światło<sup>[189]</sup>.

#### 4.1.1. Synteza liganda N<sub>3</sub>-donorowego L<sup>1</sup>

Zaprojektowany ligand L<sup>1</sup> otrzymano w reakcji sprzęgania Stille'a zgodnie ze schematem 6.

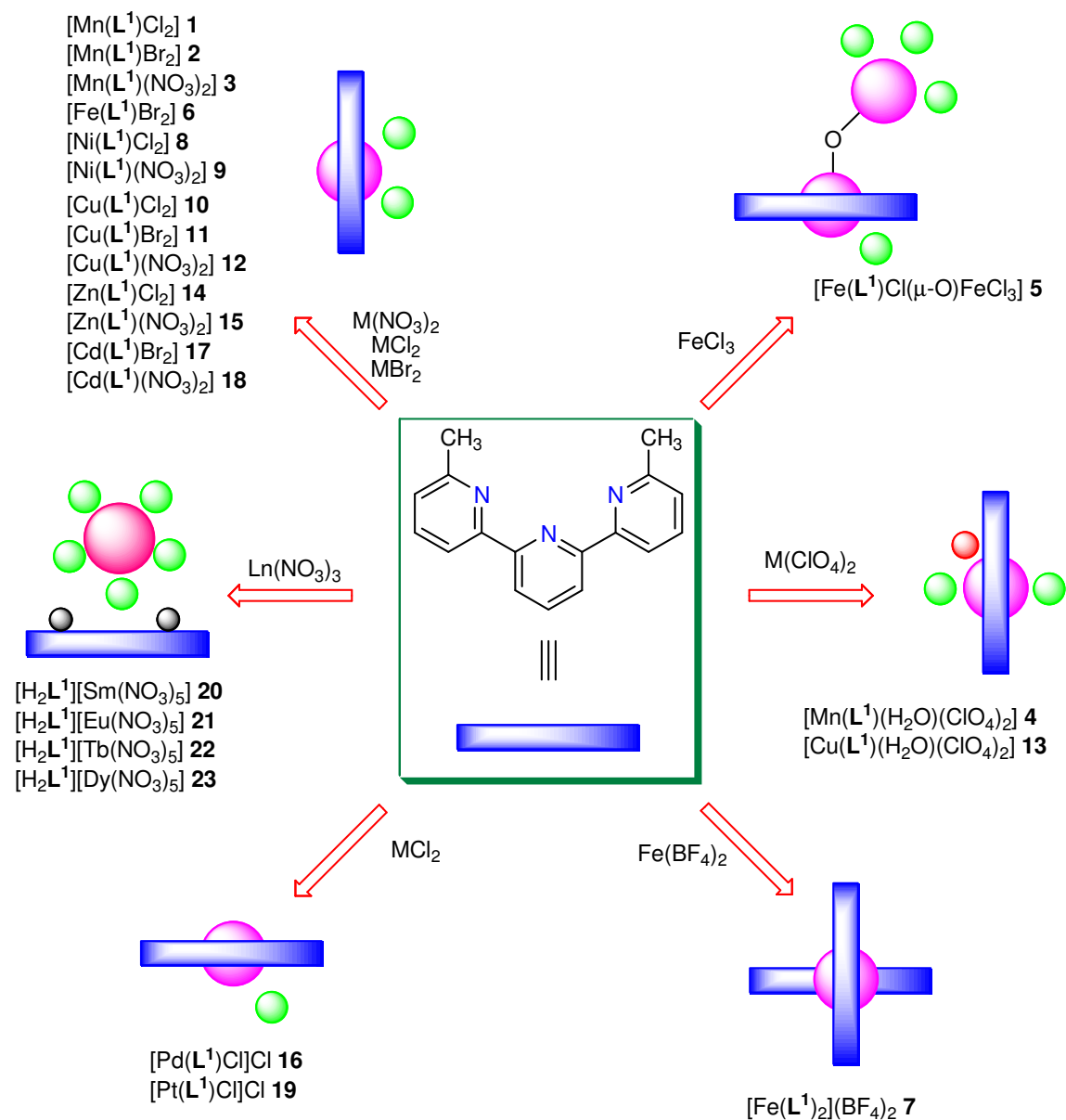


Schemat 6: Synteza liganda L<sup>1</sup>

2-metylo-6-trimetylostannylopirydynę zsyntezowano według opisanej w literaturze procedury<sup>[190]</sup>, a następnie poddano reakcji sprzęgania Stille'a z 2,6-dibromopirydyną w obecności LiCl jako aktywatora i tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0) jako katalizatora. Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze 120°C w atmosferze gazu obojętnego, 1,3-bis(6-metylopirydyn-2-yl)pirydynę L<sup>1</sup> otrzymano z wydajnością 31% i 6-bromo-6'-metylo-2,2'-bipyrdynę A z wydajnością 67%.

#### 4.1.2. Kompleksy liganda L<sup>1</sup> z jonami metali przejściowych

Reakcje kompleksowania liganda L<sup>1</sup> z solami metali przejściowych prowadzono 48 godzin w mieszaninie dichlorometan/acetonitryl (1:1) w temperaturze pokojowej. Kompleksy scharakteryzowano za pomocą metod analitycznych i spektroskopowych oraz analizy krystalograficznej. W wyniku samoorganizacji liganda L<sup>1</sup> z jonami metali przejściowych otrzymano sześć różnych rodzajów kompleksów supramolekularnych:

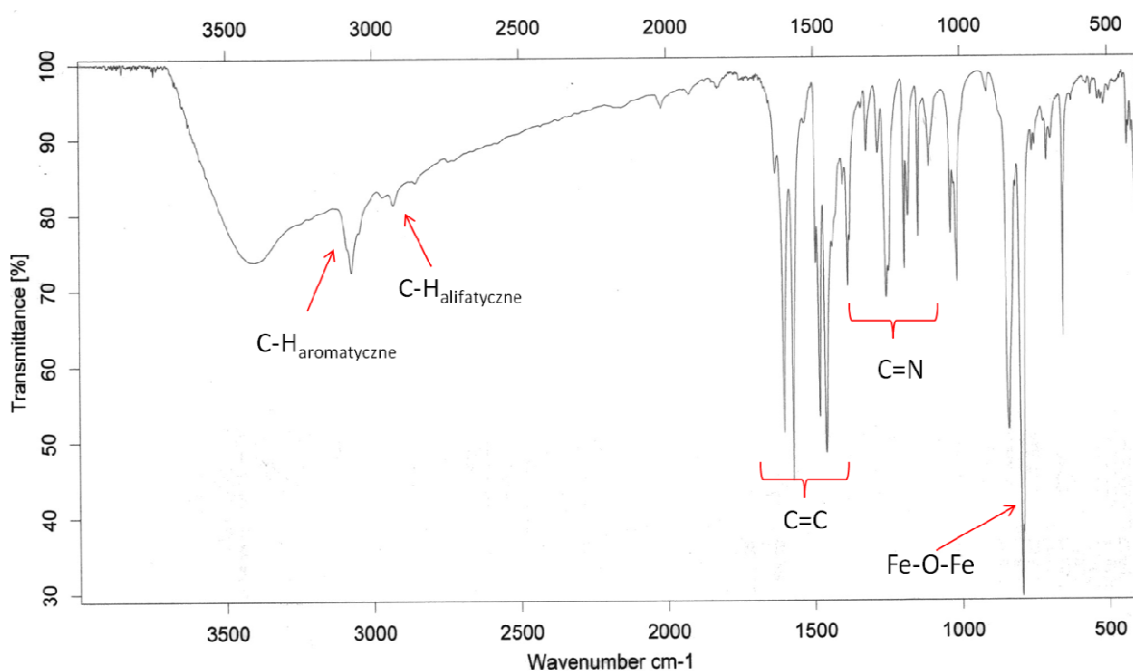


We wszystkich kompleksach ligand  $\text{L}^1$  koordynuje z jonami metali przejściowych poprzez wszystkie trzy donorowe atomy azotu. Jony metalu w zależności od przeciwnonu przyjmują różne liczby koordynacyjne.

W samoorganizacji liganda  $\text{L}^1$  oraz soli chlorkowych i bromkowych otrzymano kompleksy  $\text{Mn}(\text{II})^{[191]}$  **1** i **2**,  $\text{Fe}(\text{II})$  **6**,  $\text{Ni}(\text{II})$  **8**,  $\text{Cu}(\text{II})^{[192]}$  **10** i **11**,  $\text{Zn}(\text{II})^{[191]}$  **14**,  $\text{Cd}(\text{II})$  **17**, w których jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5. Również w obecności jonów azotanowych(V) jon metalu charakteryzuje się liczbą koordynacyjną 5 { $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$  **3**<sup>[191]</sup>,  $\text{Ni}(\text{II})$  **9**,  $\text{Cu}(\text{II})$  **12**<sup>[192]</sup>,  $\text{Zn}(\text{II})$  **15**<sup>[191]</sup>,  $\text{Cd}(\text{II})$  **18**}, a jony azotanowe(V) są jednofunkcyjne.

W reakcji liganda  $\text{L}^1$  z chlorkiem żelaza(III) otrzymano kompleks o stechiometrii M:L 2:1 i wzorze  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]$  **5**, w którym dwa jony żelaza

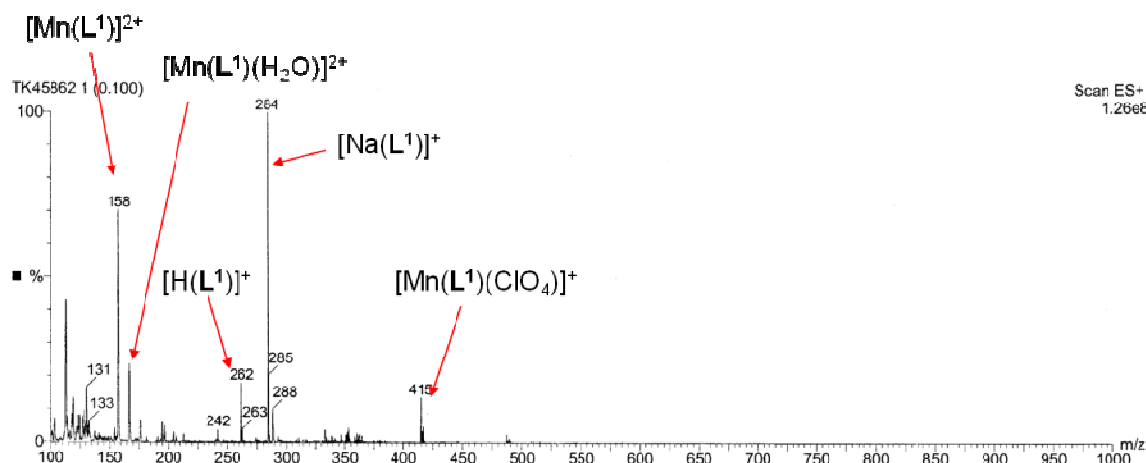
połączone są ze sobą za pomocą mostka tlenowego Fe-O-Fe. Wiązanie tego typu jest ważnym elementem budowy wielu enzymów niehemowych<sup>[193]</sup>, jak na przykład monooksygenaza metanowa. Obecność mostka tlenowego pomiędzy jonami żelaza została również potwierdzona za pomocą spektroskopii w podczerwieni, szerokie pasmo absorpcji pochodzące od wiązania Fe-O-Fe zaobserwowano przy długości fali 838 cm<sup>-1</sup> (rysunek 89).



Rysunek 89: Widmo w podczerwieni kompleksu  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]$  **5**

Na widmie w podczerwieni kompleksu  $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{FeCl}_3]$  **5** wyróżnić można także pasma przy 3073 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających aromatycznych wiązań C-H, 2928 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań asymetrycznych i 2854 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań symetrycznych rozciągających grupy -CH<sub>3</sub>.

W obecności jonów chloranowych(VII) otrzymano kompleksy Mn(II) **4**<sup>[191]</sup> i Cu(II) **13**<sup>[192]</sup>, w których sferę koordynacyjną jonu metalu wypełniają trzy atomy azotu cząsteczki liganda, jednofunkcyjny przeciwjon oraz atom tlenu cząsteczki wody, w wyniku czego jon metalu osiąga liczbę koordynacyjną 6. Na widmie spektroskopii masowej kompleksu  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  **4** znajdują się piki przy  $m/z = 415$  dla  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)]^+$ ,  $m/z = 167$  dla  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  oraz  $m/z = 158$  dla  $[\text{Mn}(\text{L}^1)]^{2+}$  (rysunek 90).



Rysunek 90: Widmo ESI-MS kompleksu  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  **4**

Na widmie ESI-MS widoczne są także piki pochodzące od sprotonowanego liganda  $\text{L}^1$  ( $m/z = 262$  dla  $[\text{L}^1 + \text{H}]^+$ ) oraz jego kompleksu z jonem Na(I) ( $m/z = 284$  dla  $[\text{Na}(\text{L}^1)]^+$ ).

Zbadano również właściwości magnetyczne kompleksów Cu(II) ( $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **10**,  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$  **11**,  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **12** i  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  **13**) i Mn(II) ( $[\text{Mn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **1**,  $[\text{Mn}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$  **2**,  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **3** i  $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  **4**), stwierdzono, że występują w nich słabe oddziaływania antyferromagnetyczne<sup>[191,192]</sup>.

W reakcji liganda  $\text{L}^1$  z  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  zawierającym słabo koordynujące aniony otrzymano nasycony kompleks  $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2](\text{BF}_4)_2$  **7** o stechiometrii M:L 1:2. W kompleksie tym jon metalu koordynuje z sześcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest oktaedrem.

W wyniku reakcji liganda  $\text{L}^1$  z jonami metali wykazującymi tendencję do płaskokwadratowej geometrii koordynacyjnej (Pd(II) **16**, Pt(II) **19**) otrzymano kompleksy typu  $[\text{M}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$ , w których jony metali koordynują z trzema atomami azotu liganda  $\text{L}^1$  i sferę koordynacyjną uzupełniają jony chlorkowe. Kompleks  $[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}$  **19** zbadano pod kątem jego właściwości katalitycznych i stwierdzono, że wykazuje on wysoką selektywność w reakcji hydrosililowania styrenu trójpodstawionymi silanami<sup>[194]</sup>.

Ligand  $\text{L}^1$  w obecności azotanów(V) metali *f*-elektronowych<sup>[195]</sup> tworzy kompleksy o wzorze ogólnym  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ , gdzie Ln = Sm(III) **20**, Eu(III) **21**, Tb(III) **22**, Dy(III) **23**, w których jon metalu koordynuje z pięcioma anionami azotanowymi(V) przyjmując liczbę koordynacyjną 10. Ujemny ładunek polianionu jest równoważony za pomocą podwójnie sprotonowanej cząsteczki liganda (na atomach

azotu dwóch zewnętrznych pierścieni pirydynowych). Widma spektroskopii masowej potwierdziły istnienie w roztworze sprotonowanego liganda  $[L^1+H]^+$  ( $m/z = 262$ ) oraz anionów kompleksowych  $[Ln(NO_3)_4]^-$ . Na widmach w podczerwieni pojawiają się dwa pasma pochodzące od anionów azotanowych(V) przy około  $1470\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1320\text{ cm}^{-1}$  wyraźnie wskazujące na dwufunkcyjny charakter jonów azotanowych(V).

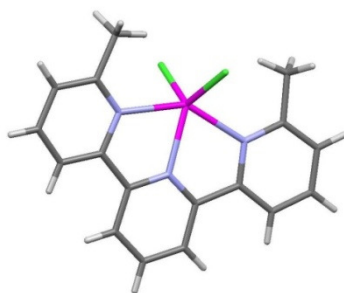
Jako wynik reakcji kompleksowania liganda  $L^1$  w obecności Cu(II) i *f*-elektronowych jonów metali powstają kompleksy o wzorze ogólnym  $[Cu(L^1)_2][Ln(NO_3)_5]$ , gdzie Ln = Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III)<sup>[195]</sup>. Jon Cu(II) koordynuje z dwoma cząsteczkami liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest oktaedrem, natomiast jon lantanowca(III) tworzy polianion i koordynuje z pięcioma dwufunkcyjnymi anionami azotanowymi(V) przyjmując liczbę koordynacyjną 10<sup>[195]</sup>.

We wszystkich kompleksach ligand  $L^1$  przyjmuje geometrię w przybliżeniu płaską. Wartość kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyznami zewnętrznymi pierścieni pirydynowych, który może służyć jako wyznacznik planarności jest największa dla kompleksów z jonami chloranowymi(VII) i wynosi  $10.52(12)^\circ$  dla  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4** oraz  $10.29(9)^\circ$  dla  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **13**.

#### 4.1.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem $L^1$

##### *Struktura krystaliczna kompleksu $[Mn(L^1)Cl_2]$ **1***

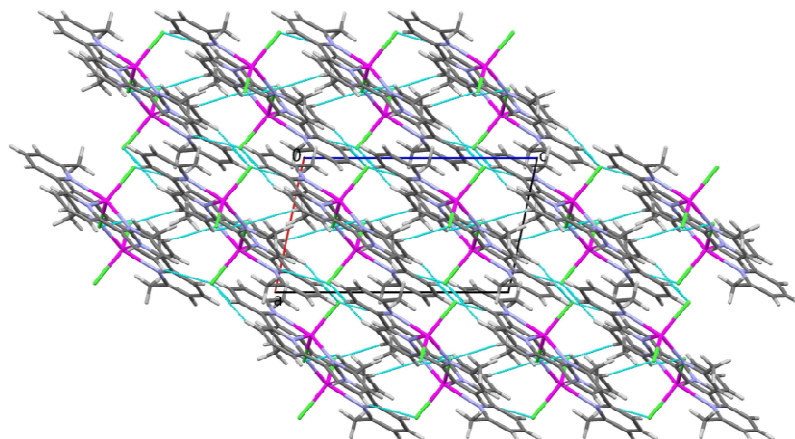
Kompleks **1** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . Sferę koordynacyjną jonu metalu wypełniają trzy atomy azotu cząsteczki liganda i dwa aniony chlorkowe (rysunek 91).



**Rysunek 91: Struktura kompleksu  $[Mn(L^1)Cl_2]$  **1****

Jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconą bipiramidą trygonalną. Pomiędzy jonami chlorkowymi i atomami

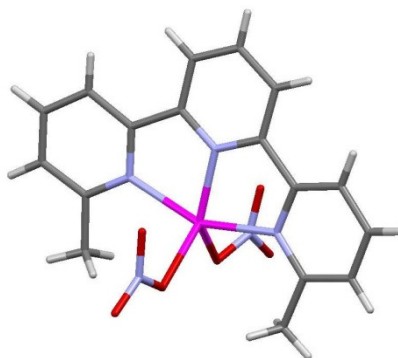
wodoru pierścieni pirydynowych występują krótkie i liniowe oddziaływania C-H...Cl (rysunek 92), które biorą udział w procesie tworzenia sieci krystalicznej.



**Rysunek 92:** Sieć przestrzenna kompleksu  $[Mn(L^1)Cl_2]$  **1**

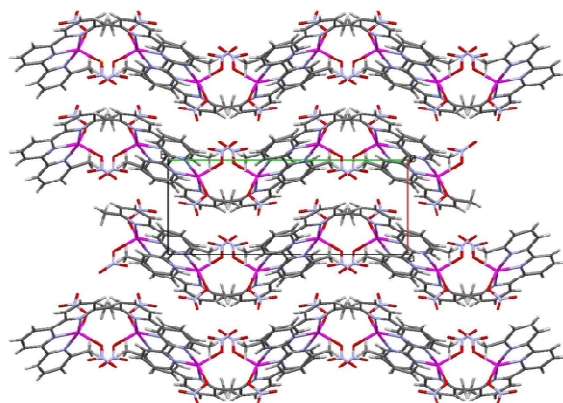
*Struktura krystaliczna kompleksów  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3***

Kompleks **3** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . Jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconą bipiramidą trygonalną (rysunek 93).



**Rysunek 93:** Struktura kompleksu  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3**

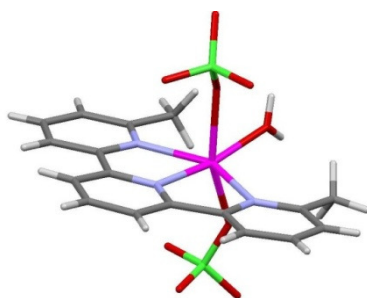
Sferę koordynacyjną jonów metali wypełniają trzy atomy azotu cząsteczki liganda i dwa jednofunkcyjne aniony azotanowe(V). Sieć krystaliczną kompleksu  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3** przedstawiono na rysunku 94.



**Rysunek 94:** Sieć przestrzenna kompleksu  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3**

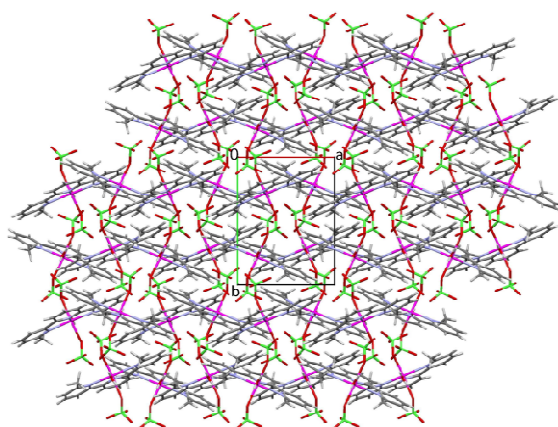
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4***

Kompleks **4** krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej  $P2_1/c$  i jest izostrukuralny z kompleksem  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **13**. Sferę koordynacyjną jonu Mn(II) wypełniają trzy atomy azotu cząsteczki liganda i leżący z nimi w przybliżeniu w jednej płaszczyźnie atom tlenu cząsteczki wody. Powyżej i poniżej tej płaszczyzny znajdują się jednofunkcyjne aniony chloranowe(VII) tworząc oktaedr (rysunek 95).



**Rysunek 95:** Struktura kompleksu  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4**

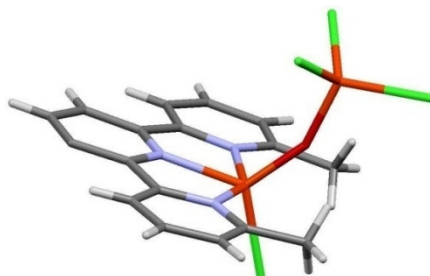
W sieci krystalicznej pomiędzy atomami wodoru cząsteczek wody i atomami tlenu jonów chloranowych(VII) występują wiązania wodorowe  $O-H \cdots O-Cl$ . Ułożenie cząsteczek kompleksu w sieci krystalicznej przedstawiono na rysunku 96.



**Rysunek 96:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4**

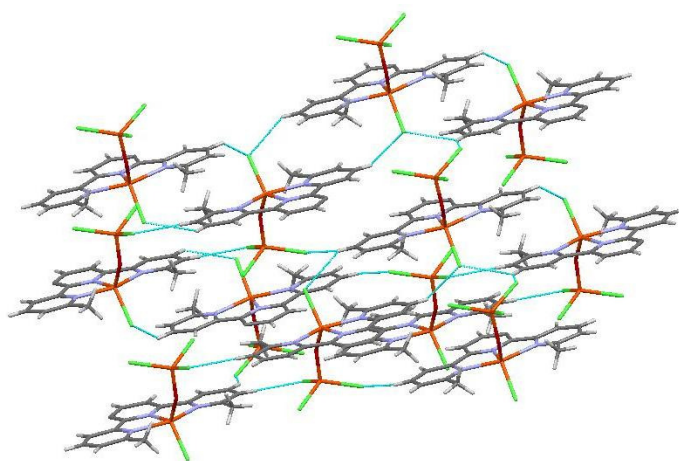
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Fe(L^1)Cl(\mu-O)FeCl_3] 5$*

Kompleks **5** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . W kompleksie tym znajdują się dwa atomy żelaza: jeden na stopniu utlenienia +2, a drugi na stopniu utlenienia +4 (rysunek 97).



**Rysunek 97: Struktura krystaliczna kompleksu  $[Fe(L^1)Cl(\mu-O)FeCl_3] 5$**

Jon Fe(II) koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda, anionem chlorkowym i atomem tlenu przyjmując liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconą bipiramidą trygonalną. Jon Fe(IV) koordynuje z trzema anionami chlorkowymi i jednym atomem tlenu przyjmując liczbę koordynacyjną 4, a wielościan koordynacyjny jest tetraedrem. Jony metalu łączy mostek tlenowy, w którym kąt Fe-O-Fe wynosi  $152.4(2)^\circ$ . Pomiedzy anionami chlorkowymi i grupami C-H pierścieni pirydynowych cząsteczek liganda występują oddziaływania międzycząsteczkowe C-H $\cdots$ Cl (rysunek 98).

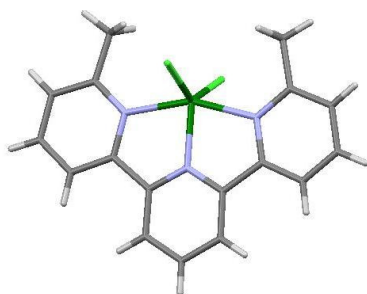


**Rysunek 98: Struktura krystaliczna kompleksu  $[Fe(L^1)Cl(\mu-O)FeCl_3] 5$**

Oddziaływania te są krótkie i silnie determinują tworzenie sieci krystalicznej.

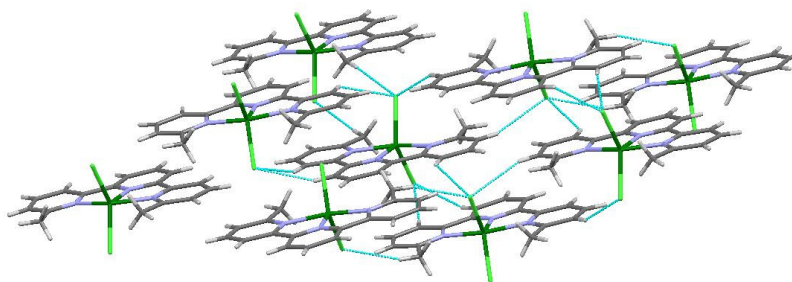
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Ni(L^1)Cl_2]$  **8***

Kompleks **8** krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym w grupie przestrzennej  $C2/c$ . Jon Ni(II) koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma anionami chlorkowymi (rysunek 99).



**Rysunek 99: Struktura kompleksu  $[Ni(L^1)Cl_2]$  **8****

Cząsteczka leży na osi dwukrotnej wobec tego ma symetrię  $C_2$ . W sieci krystalicznej cząsteczki kompleksu ułożone są w równoległe do siebie warstwy (rysunek 100).

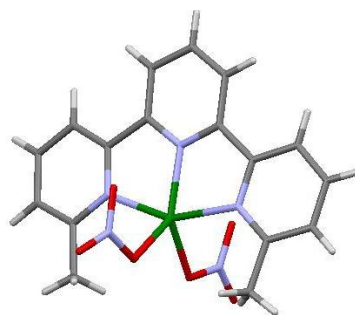


**Rysunek 100: Struktura krystaliczna kompleksu  $[Ni(L^1)Cl_2]$  **8****

Pomiędzy anionami chlorkowymi i grupami C-H pierścieni pirydynowych liganda występują krótkie oddziaływania międzycząsteczkowe. Jeden z jonów chlorkowych koordynujących z jonem metalu oddziałuje z dwoma atomami wodoru grup C-H pierścieni pirydynowych i atomem wodoru grupy metylowej cząsteczki liganda. Drugi jon chlorkowy tworzy wiązania wodorowe z dwoma atomami wodoru grup C-H pierścieni pirydynowych cząsteczki liganda.

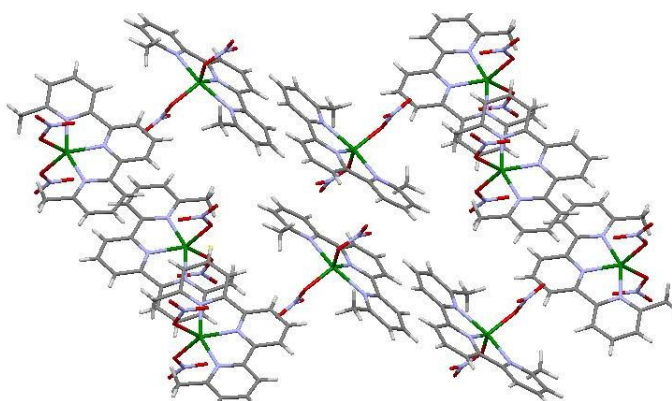
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Ni(L^1)(NO_3)_2]$  **9***

Kompleks **9** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2/n$ . Jon Ni(II) koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma jednofunkcyjnymi anionami azotanowymi(V) (rysunek 101).



**Rysunek 101: Struktura kompleksu  $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **9****

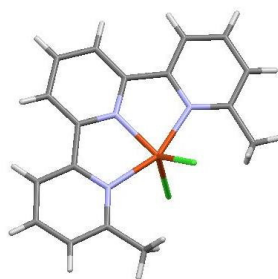
Odległości Ni-O wynoszą odpowiednio 2.118(3)Å i 2.475(3)Å. Jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconą bipiramidą trygonalną. Ułożenie cząsteczek kompleksu w sieci krystalicznej przedstawiono na rysunku 102.



**Rysunek 102: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **9****

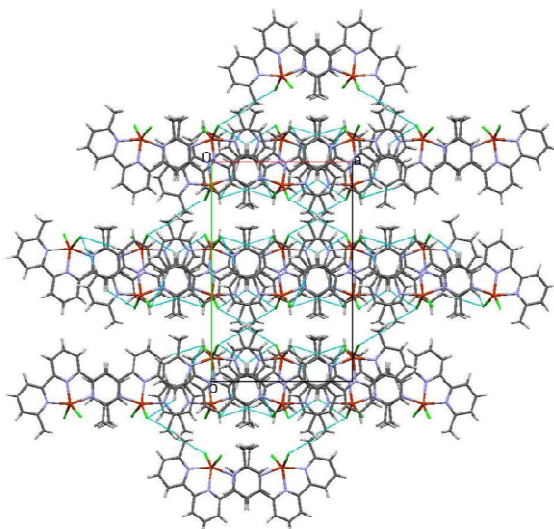
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **10***

Kompleks **10** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej I2/a. Jon Cu(II) koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma anionami chlorkowymi (rysunek 103).



**Rysunek 103: Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **10****

W sieci krystalicznej cząsteczki kompleksu układają się w warstwy naprzemiennie i oddziałują ze sobą za pomocą wiązań wodorowych C-H...Cl (rysunek 104).

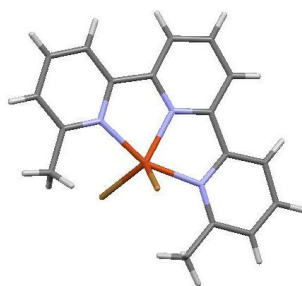


**Rysunek 104:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[Cu(L^1)Cl_2]$  **10**

Wiązania te powstają pomiędzy anionami chlorkowymi i atomami wodoru grup C-H cząsteczek liganda leżącymi w sąsiedniej warstwie i mają bardzo duży udział w tworzeniu się sieci krystalicznej.

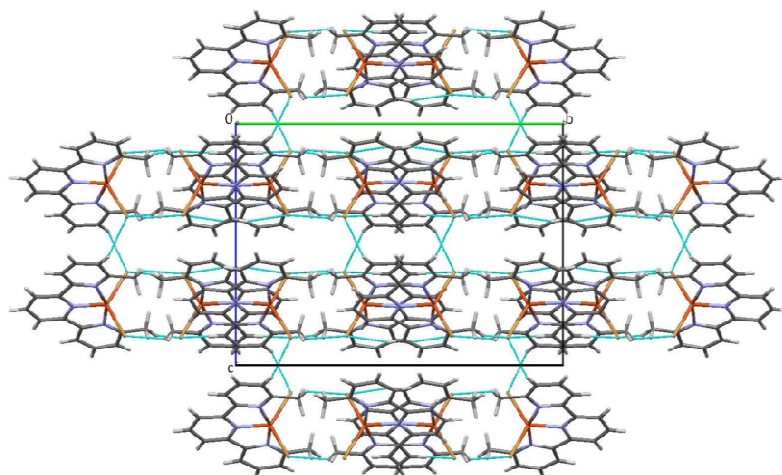
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Cu(L^1)Br_2]$  **11***

Kompleks **11** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $I2/a$  i jest izostrukturalny z kompleksem  $[Cu(L^1)Cl_2]$  **10**. Kompleksy te charakteryzują się podobnymi parametrami komórki elementarnej i takim samym rozmieszczeniem elementów strukturalnych w sieci przestrzennej. Podobnie jak w przypadku kompleksu  $[Cu(L^1)Cl_2]$  **10** jon  $Cu(II)$  koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma anionami bromkowymi (rysunek 105).



**Rysunek 105:** Struktura krystaliczna kompleksu  $[Cu(L^1)Br_2]$  **11**

Sieć krystaliczną kompleksu  $[Cu(L^1)Br_2]$  **11** przedstawia rysunek 106.

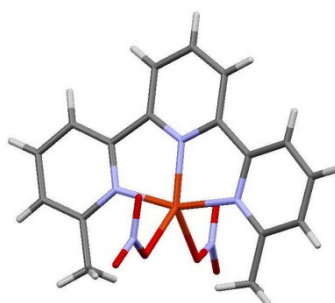


**Rysunek 106:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$  **11**

Podobnie jak w przypadku kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **10** tworzenie sieci krystalicznej jest zdeterminowane przez oddziaływania wodorowe  $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ .

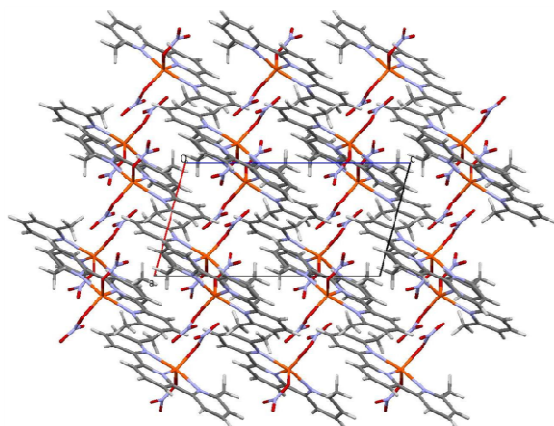
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **12***

Kompleks **12** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Jon  $\text{Cu}(\text{II})$  koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda oraz dwoma jednofunkcyjnymi anionami azotanowymi(V) (rysunek 107).



**Rysunek 107:** Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **12**

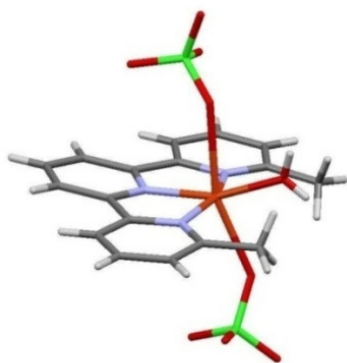
Jon  $\text{Cu}(\text{II})$  przyjmuje liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconą bipyramidą trygonalną. Sieć przestrzenną kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **12** przedstawia rysunek 108.



**Rysunek 108:** Sieć przestrzenna kompleksu  $[Cu(L^1)(NO_3)_2]$  **12**

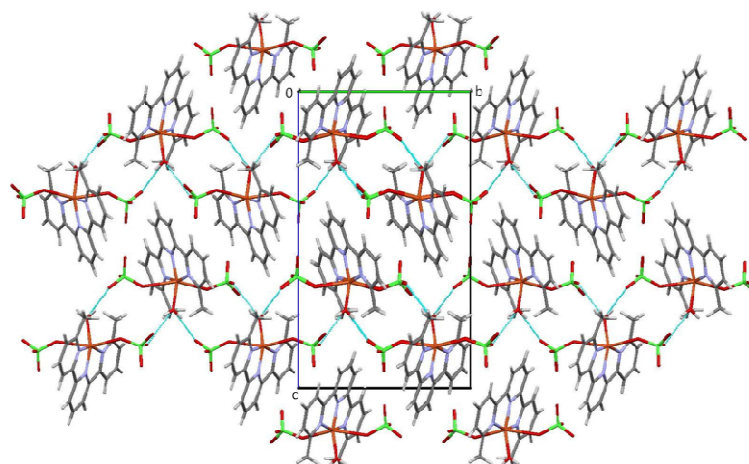
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **13***

Kompleks **13** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Strukturę krystaliczną kompleksu **13** przedstawia rysunek 109.



**Rysunek 109:** Struktura kompleksu  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **13**

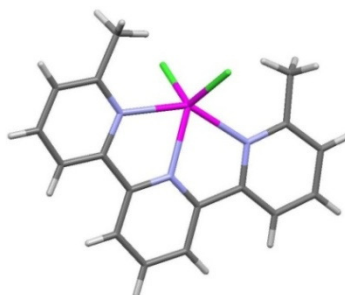
Jon  $Cu(II)$  koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda, dwoma jednofunkcyjnymi jonami chloranowymi(VII) i atomem tlenu cząsteczki wody. W wyniku takiej koordynacji jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest oktaedrem. Atom tlenu cząsteczki wody leży w tej samej płaszczyźnie co trzy atomy azotu cząsteczki liganda, natomiast jony chloranowe(VII) zajmują pozycje aksjalne oktaedru. W sieci krystalicznej pomiędzy atomami wodoru cząsteczek wody i atomami tlenu anionów chloranowych(VII) występują wiązania wodorowe  $O-H_{woda} \cdots O_{chloran(VII)}$  (rysunek 110).



**Rysunek 110:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  **13**; międzycząsteczkowe wiązania wodorowe zaznaczono liniami przerywanymi

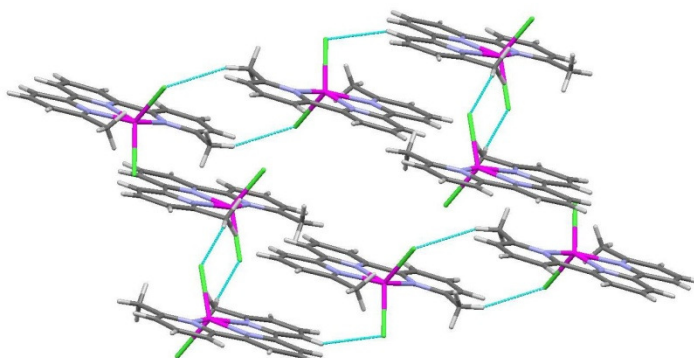
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **14***

Kompleks **14** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $I2/a$  i jest izostrukturalny z kompleksami  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **10** i  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Br}_2]$  **11**. Sferę koordynacyjną jonu metalu wypełniają trzy atomy azotu cząsteczki liganda i dwa aniony chlorkowe (rysunek 111).



**Rysunek 111:** Struktura kompleksu  $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **14**

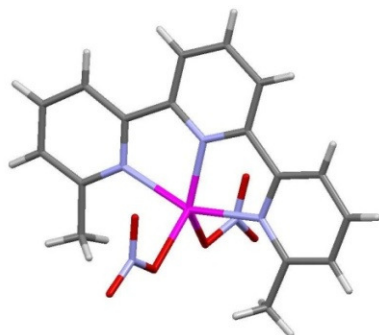
Pomiędzy jonami chlorkowymi i atomami wodoru pierścieni pirydynowych występują krótkie i liniowe oddziaływania  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  (rysunek 112), które odgrywają istotną rolę w procesie tworzenia sieci krystalicznej.



**Rysunek 112:** Sieć przestrzenna kompleksu  $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$  **14**

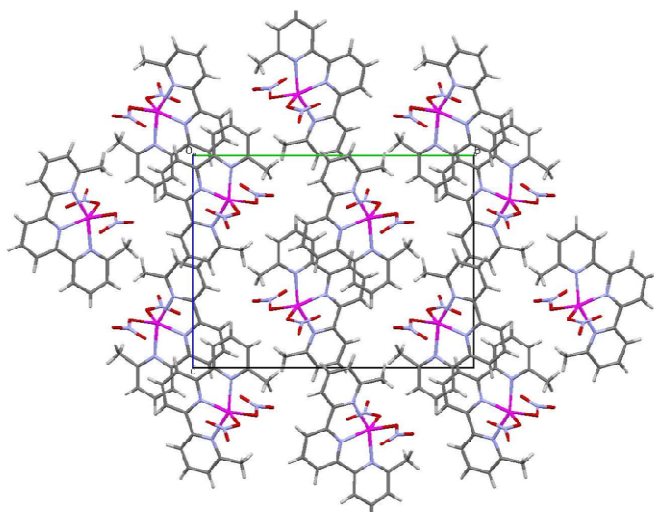
*Struktura krystaliczna kompleksu [Zn(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 15*

Kompleks **15** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c i jest izostrukturalny z kompleksem [Mn(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **3**. Jon metalu koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma jednofunkcyjnymi anionami azotanowymi(V) (rysunek 113).



**Rysunek 113: Struktura kompleksu [Zn(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 15**

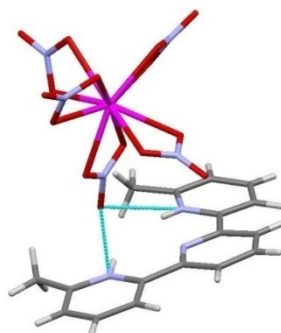
Jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny można opisać jako zniekształconą bipiramidę trygonalną. Sieć krystaliczną kompleksu [Zn(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **15** przedstawiono na rysunku 114.



**Rysunek 114: Sieć przestrzenna kompleksu [Zn(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 15**

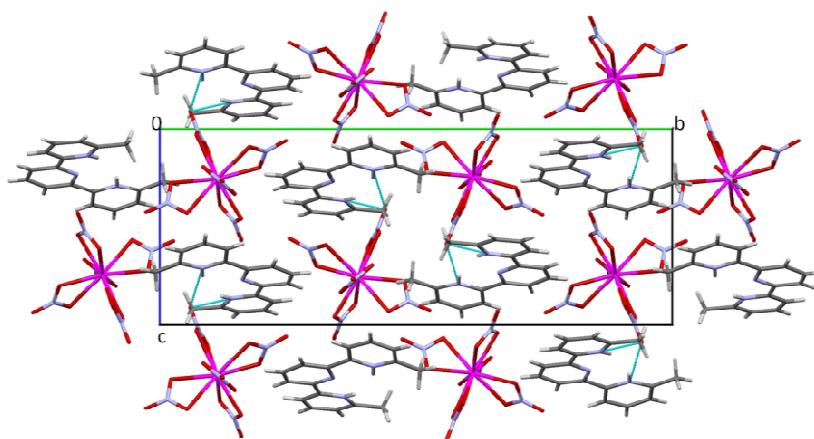
*Struktura krystaliczna kompleksu [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>][Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] 21*

Kompleks [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>][Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] **21** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/n. Jon Eu(III) koordynuje z pięcioma dwufunkcyjnymi anionami azotanowymi(V) przyjmując liczbę koordynacyjną 10 (rysunek 115).



Rysunek 115: Struktura kompleksu  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$  21

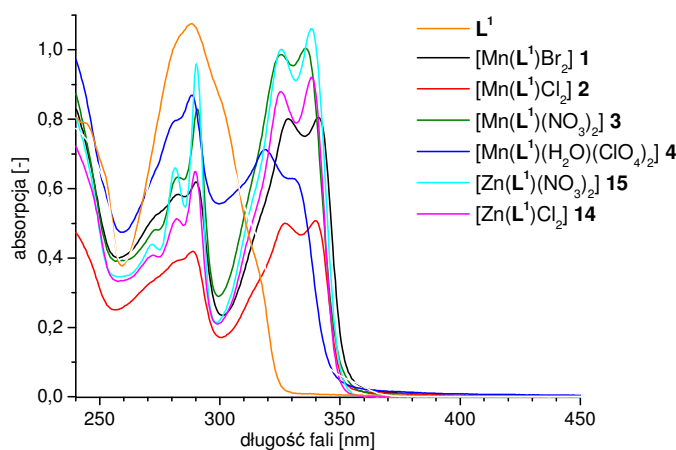
Ładunek ujemny anionu kompleksowego  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  jest równoważony za pomocą podwójnie sprotonowanej cząsteczki liganda. Protony znajdują się przy atomach azotu dwóch zewnętrznych pierścieni pirydynowych. W cząsteczce kompleksu występują stosunkowo krótkie wiązania wodorowe  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  łączące anion kompleksowy z kationem kompleksowym, które biorą udział w tworzeniu sieci krystalicznej (rysunek 116).



Rysunek 116: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{H}_2\text{L}^1][\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$  21

#### 4.1.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne liganda $\text{L}^1$ i jego kompleksów

Elektronowe widma absorpcyjne w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis) liganda  $\text{L}^1$  i jego kompleksów z jonami  $\text{Mn}(\text{II})$  i  $\text{Zn}(\text{II})$  (rysunek 117) zarejestrowano w acetonitrylu w temperaturze pokojowej.



Rysunek 117: Widma UV-Vis liganda  $L^1$  i kompleksów z jonami Mn(II) i Zn(II)

Położenia pasm absorpcyjnych i wartości molowych współczynników absorpcji,  $\epsilon$ , podano w tabeli 1.

Tabela 1: Maksima absorpcji ( $\lambda_{\max}$ , [nm]) i wartości molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon$  [ $\cdot 10^4$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]) liganda  $L^1$  i kompleksów Mn(II) i Zn(II)

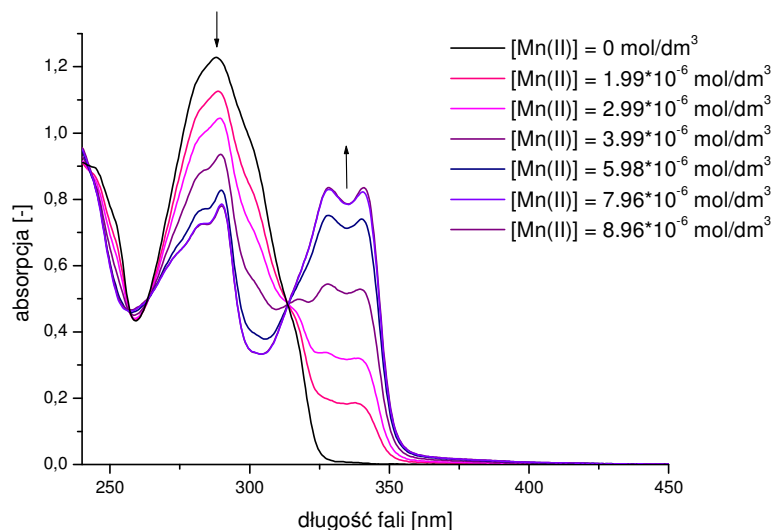
związek	$\lambda_{\max}$ , [nm] ( $\epsilon$ [ $\cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ])	Wydajność kwantowa luminescencji $\Phi$
$L^1$	290.0 (2.1)	-
$[Mn(L^1)Cl_2]$ <b>1</b>	289.0 (0.8), 327.0 (1.0), 340.0 (1.0)	0.341
$[Mn(L^1)Br_2]$ <b>2</b>	290.0 (1.2), 328.0 (1.6), 341.0 (1.6)	0.061
$[Mn(L^1)(NO_3)_2]$ <b>3</b>	291.0 (1.5), 326.0 (1.8), 336.0 (1.9)	0.012
$[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$ <b>4</b>	288.0 (1.7), 319.0 (1.4), 331.0 (1.2)	0.018
$[Zn(L^1)Cl_2]$ <b>14</b>	290,0 (1.4), 325.0 (1.9), 338.0 (2.0)	0.362
$[Zn(L^1)(NO_3)_2]$ <b>15</b>	291.0 (1.8), 338.0 (2.0), 326.0 (1.9)	0.188

Dla liganda  $L^1$  obserwowano silne pasmo absorpcyjne położone przy  $\lambda = 290$  nm, a na widmach wszystkich kompleksów dodatkowo pasma absorpcyjne położone w rejonie 319-341 nm. Pasma te można przypisać przejściom  $\pi \rightarrow \pi^*$ , które są typowe dla ligandów pirydynowych i ich kompleksów z jonami metali *d*-elektronowych<sup>[196]</sup>.

Dla kompleksu  $[Mn(L^1)Br_2]$  **2** nie powiodły się próby otrzymania monokryształu, dlatego tworzenie się w roztworze kompleksów o stechiometrii M:L 1:1 zostało potwierdzone metodą miareczkowania spektrofotometrycznego. W tym celu do roztworu liganda  $L^1$  w acetonitrylu dodawano stopniowo acetonitrylowy roztwór

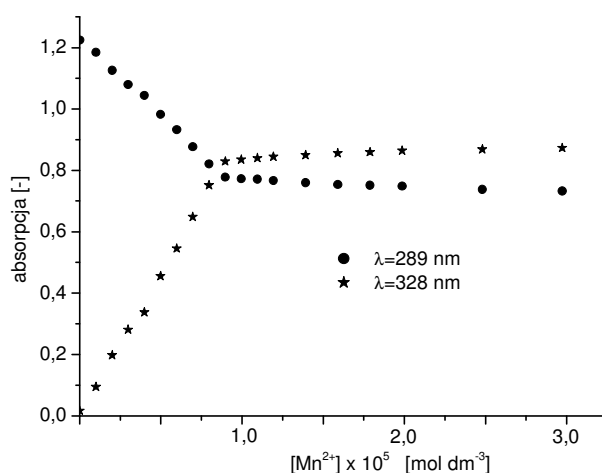
#### 4. Wyniki i dyskusja

$\text{MnBr}_2$  i każdorazowo rejestrowano widmo UV-Vis. Podczas miareczkowania obserwowano stopniowe zmniejszanie się pasma absorpcji przy długości fali  $\lambda = 289$  nm pochodzące od liganda  $\text{L}^1$  oraz tworzenie się dwóch nowych pasm przy  $\lambda = 328$  i 340 nm (rysunek 118).



**Rysunek 118:** Miareczkowanie spektrofotometryczne liganda  $\text{L}^1$  ( $c = 8.812 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>) za pomocą  $\text{MnBr}_2$

Zmiany absorbancji obserwowano dla długości fali  $\lambda = 289$  i 328 nm w zależności od stężenia jonów Mn(II) przedstawia rysunek 119.



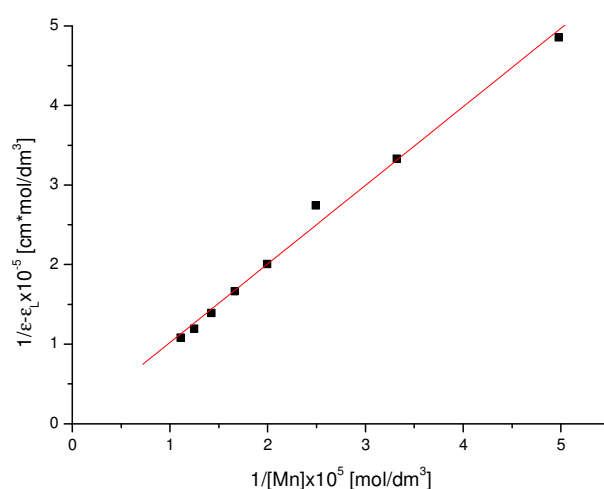
**Rysunek 119:** Wykres zależności zmian absorbancji od stężenia jonów Mn(II) przy długości fali 289 nm i 328 nm

Obserwowane zmiany w widmach absorpcji są związane z tworzeniem się kompleksu o stechiometrii M:L 1:1. W takich warunkach do wyznaczenia stałej tworzenia można zastosować następujący wzór<sup>[197]</sup>:

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_L} = \frac{1}{K(\varepsilon_C - \varepsilon_L) [Mn]} + \frac{1}{\varepsilon_C - \varepsilon_L}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{[L]}$$

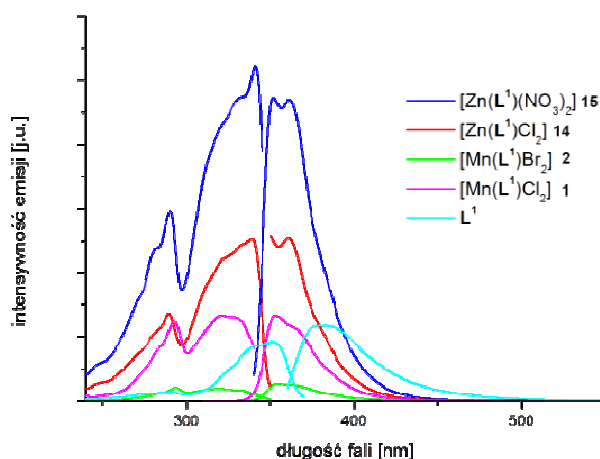
w którym  $K$  jest stałą tworzenia kompleksu,  $[L]$  i  $[Mn]$  - odpowiednio stężeniami molowymi liganda  $L$  i jonów  $Mn(II)$ ,  $\varepsilon_C$  i  $\varepsilon_L$  - molowymi współczynnikami absorpcji kompleksu i liganda przy danej długości fali oraz  $A$  - absorbancja układu przy danej długości fali. Wykres przedstawiony na rysunku 120 przedstawia prostoliniową zależność  $\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_L}$  od  $\frac{1}{[Mn]}$  (współczynnik korelacji  $R = 0.9984$  dla ośmiu punktów).



**Rysunek 120:** Wykres zależności  $\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_L}$  od  $\frac{1}{[Mn]}$  dla układu  $L^1$ - $MnBr_2$  w acetonitrylu ( $\lambda = 328$  nm)

Stosując powyższy wzór wyznaczono stałą tworzenia  $K$  kompleksu  $[Mn(L^1)Br_2]$  **2**, równą  $1.37 \cdot 10^4$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>.

Właściwości luminescencyjne liganda  $L^1$  i jego kompleksów z jonami  $Mn(II)$  i  $Zn(II)$  zostały zbadane w roztworach acetonitrylowych w temperaturze pokojowej i przedstawione na rysunku 121.

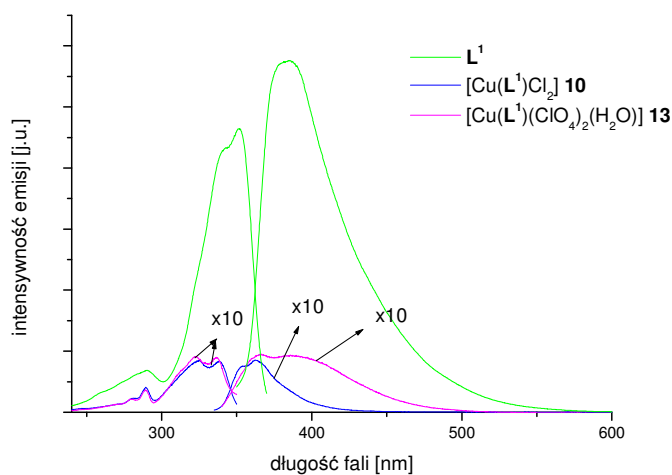


**Rysunek 121:** Wydmy wzbudzenia (po lewej) i emisji (po prawej) liganda  $L^1$  i kompleksów z Mn(II) i Zn(II) w acetonitrylu

W wyniku wzbudzenia liganda  $L^1$  promieniowaniem o długości fali  $\lambda = 340$  nm obserwowano emisję z maksimum przy długości fali  $\lambda = 383$  nm, która jest przypisana międzycząsteczkowemu przejściu  $\pi^* \rightarrow \pi$ . Maksymalne wartości natężenia luminescencji kompleksów Mn(II) ( $[Mn(L^1)Cl_2]$  **1**,  $[Mn(L^1)Br_2]$  **2**,  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3**,  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4**) i Zn(II) ( $[Zn(L^1)Cl_2]$  **14**,  $[Zn(L^1)(NO_3)_2]$  **15**) obserwowano odpowiednio dla  $\lambda = 355, 355, 354, 358, 361$  i  $363$  nm. Widma emisji kompleksów przesunięte są w kierunku fal krótszych w stosunku do widma emisji wolnego liganda  $L^1$ . Przesunięcie to jest wynikiem koordynacji jonów metali z ligandem  $L^1$ . Wzrost intensywności emisji w stosunku do intensywności emisji liganda  $L^1$  obserwowano w przypadku kompleksów  $[Zn(L^1)Cl_2]$  **14** i  $[Zn(L^1)(NO_3)_2]$  **15**. W kompleksie  $[Mn(L^1)Cl_2]$  **1** obserwowano emisję o natężeniu zbliżonym do natężenia emisji liganda  $L^1$ . Natomiast kompleksy  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3** i  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4** charakteryzują się natężeniem emisji 30 razy niższym, a kompleks  $[Mn(L^1)Br_2]$  **2** 3 razy niższym od natężenia emisji liganda  $L^1$ .

Kompleksy  $[Mn(L^1)Cl_2]$  **1**,  $[Zn(L^1)Cl_2]$  **14**, i  $[Zn(L^1)(NO_3)_2]$  **15** charakteryzują się dobrymi właściwościami emisyjnymi i ich wydajności kwantowe luminescencji  $\phi$ , wynoszą odpowiednio 0.341, 0.362 i 0.188 (tabela 1). Kompleksy te są obiecującymi materiałami do konstrukcji diod emitujących światło (OLED). Dla kompleksów  $[Mn(L^1)Br_2]$  **2**,  $[Mn(L^1)(NO_3)_2]$  **3** i  $[Mn(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **4** wydajności kwantowe wynoszą odpowiednio 0.061, 0.012 i 0.018 (tabela 1).

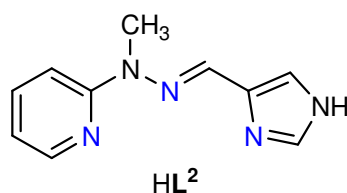
Jony Cu(II) wygaszają emisję liganda  $L^1$ , na przykład w kompleksach  $[Cu(L^1)Cl_2]$  **10** i  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **13** (rysunek 122) obserwuje się natężenie emisji 70-krotnie niższe w porównaniu z natężeniem emisji wolnego liganda  $L^1$ .



**Rysunek 122:** Widma wzbudzenia (po lewej) i emisji (po prawej) liganda  $L^1$  i kompleksów  $[Cu(L^1)Cl_2]$  i  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$ .

Kompleks  $[Zn(L^1)Cl_2]$  **14** wykazał silną emisję w roztworze acetonitrylowym i najwyższą wartość wydajności kwantowej luminescencji i z tego względu może być dobrym kandydatem jako materiał luminescencyjny do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych.

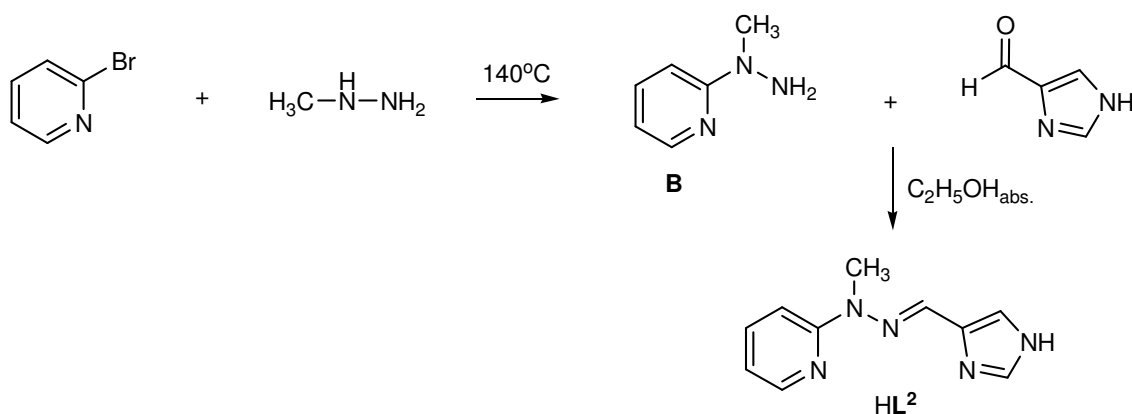
## 4.2. Kompleksy z ligandem imidazolowym typu zasady Schiffa



Kompleksy z ligandami zawierającymi jednostki imidazolowe są bardzo interesujące ze względu na to, że wykazują właściwości zarówno donorowe, jak i akceptorowe. W tworzeniu bardziej złożonych struktur dużą rolę odgrywają wiązania wodorowe, które mogą powstawać pomiędzy imidazolową grupą N-H i atomem donorowym pochodzącym z innej cząsteczki<sup>[198]</sup>. Grupa N-H może także ulegać deprotonacji w środowisku zasadowym i atom azotu posiadający wolną parę elektronową może koordynować do innego centrum metalicznego. Kompleksy z ligandami imidazolowymi zawierającymi długie łańcuchy węglowe samoorganizują się tworząc ciekłe kryształy o strukturze lamelarniej<sup>[199]</sup>. Kompleksy z pochodnymi imidazolowymi wykazują także interesujące właściwości magnetyczne<sup>[200,201]</sup> oraz są efektywnymi katalizatorami w reakcjach hydrogenacji<sup>[202]</sup>, polimeryzacji norbornenu<sup>[203]</sup> oraz w reakcjach sprzęgania Suzuki, Hecka i Sonogashiry<sup>[204]</sup>.

### 4.2.1. Synteza liganda imidazolowego typu zasady Schiffa HL<sup>2</sup>

Ligand imidazolowy typu zasady Schiffa HL<sup>2</sup> został otrzymany w dwuetapowej syntezie (schemat 7).



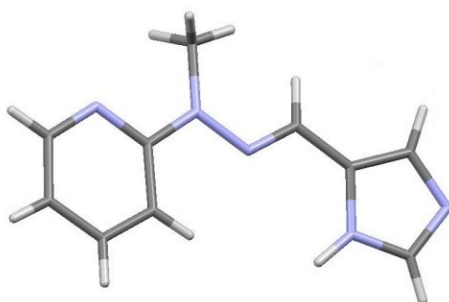
Schemat 7: Synteza liganda HL<sup>2</sup>

W wyniku reakcji pomiędzy 2-bromopirydyną i metylohydrazyną otrzymano *N*-metylo-*N*-pirydyn-2-yl-hydrazynę **B** zgodnie z opisaną w literaturze procedurą<sup>[205]</sup>. Związek **B** otrzymano z wydajnością 58% w postaci żółtego oleju i następnie poddano działaniu

1*H*-imidazol-4-karbaldehydu. Reakcję prowadzono 24 godziny w temperaturze pokojowej w atmosferze gazu obojętnego w etanolu absolutnym. 2-(2-((1*H*-imidazol-4-yl)metyleno)-1-metylohydrazyno)pirydynę **HL**<sup>2</sup> otrzymano z wydajnością 78% w postaci żółtego osadu i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi oraz za pomocą analizy krystalograficznej.

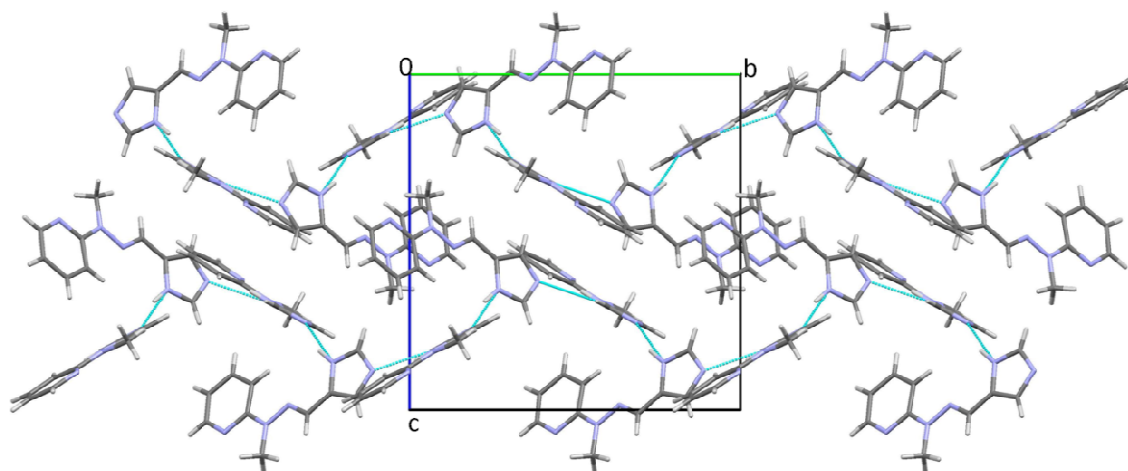
#### Struktura krystaliczna liganda **HL**<sup>2</sup>

Ligand **HL**<sup>2</sup> krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ .



Rysunek 123: Struktura krystaliczna liganda **HL**<sup>2</sup>

Badania krystalograficzne wykazały, że ligand przyjmuje konformacje *transoidalne* dookoła wiązań: pojedynczego  $C_{\text{pirydyna}}-C_{\text{imina}}$  oraz podwójnego  $C=N$ . W sieci krystalicznej pomiędzy imidazolowymi grupami N-H oraz imidazolowymi atomami azotu (rysunek 124) występują oddziaływania wodorowe biorące udział w tworzeniu sieci krystalicznej.

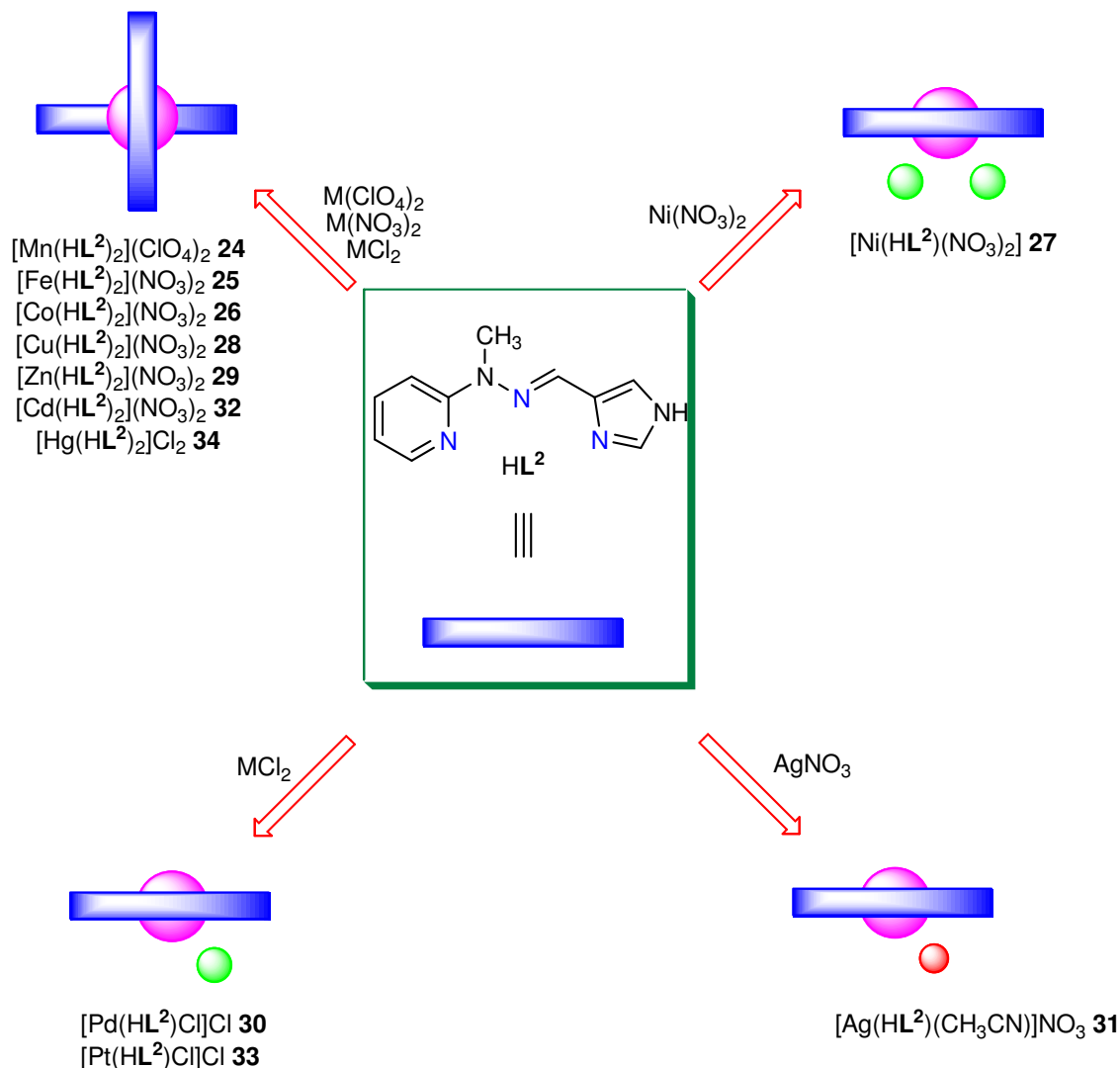


Rysunek 124: Sieć krystaliczna liganda **HL**<sup>2</sup>

Atomy azotu pierścieni pirydynowych nie biorą udziału w tworzeniu wiązań wodorowych.

4.2.2. Kompleksy jonów metali przejściowych z ligandem imidazolowym HL<sup>2</sup>

W wyniku reakcji kompleksowania liganda HL<sup>2</sup> z solami metali przejściowych otrzymano cztery rodzaje kompleksów.



Z jonami metali preferującymi oktaedryczną geometrię koordynacyjną otrzymano kompleksy o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{HL}^2)_2]\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  **24**,  $\text{M} = \text{Fe}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  **25**,  $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  **26**,  $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  **28**,  $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  **29**,  $\text{M} = \text{Cd}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  **32**,  $\text{M} = \text{Hg}(\text{II})$  i  $\text{X} = \text{Cl}^-$  **34**).

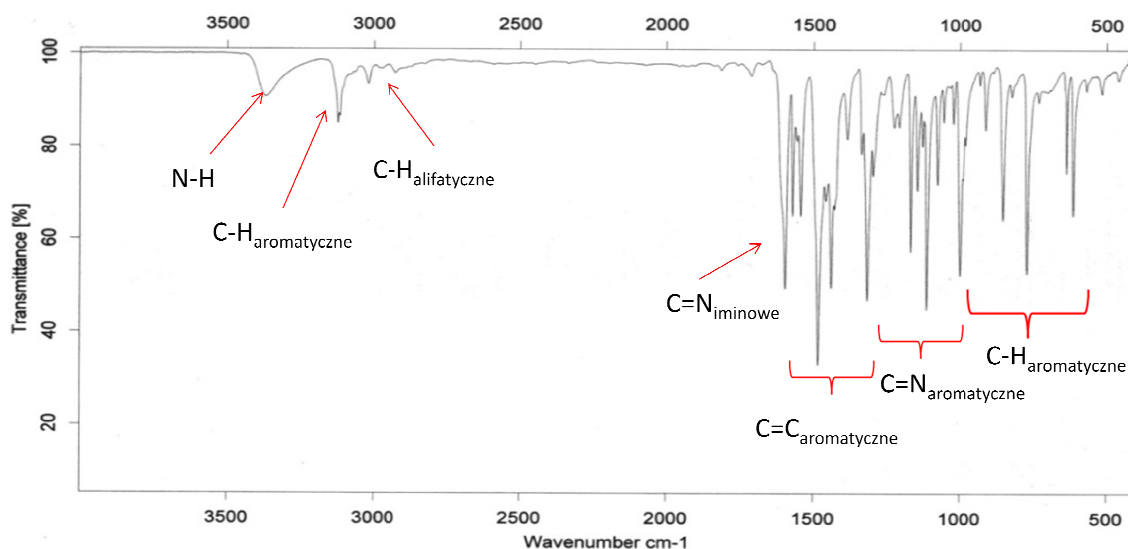
W reakcji liganda HL<sup>2</sup> z azotanem(V) niklu(II) otrzymano kompleks o stechiometrii M:L 1:1  $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{NO}_3)_2]$  **27**, w którym sferę koordynacyjną jonu metalu uzupełniają do 5 dwa jednofunkcyjne jony azotanowe(V).

Z jonami metali wykazującymi preferencje do geometrii płaskokwadratowej ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  i  $\text{M} = \text{Pd}(\text{II})$  **30**,  $\text{Pt}(\text{II})$  **33**) powstają kompleksy o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{HL}^2)\text{X}]\text{X}$ .

W przypadku reakcji z jonem Ag(I) **31** otrzymano kompleks [Ag(HL<sup>2</sup>)(CH<sub>3</sub>CN)](NO<sub>3</sub>) **31**, w którym jon Ag(I) przyjmuje liczbę koordynacyjną 4, a atomy donorowe (trzy donorowe atomy azotu cząsteczki liganda HL<sup>2</sup> oraz atom azotu cząsteczki acetonitrylu) znajdują się w narożach tetraedru.

Kompleksy zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi i za pomocą analizy elementarnej, a kompleksy Mn(II) **24**, Pd(II) **30** i Cd(II) **32** również za pomocą analizy krystalograficznej.

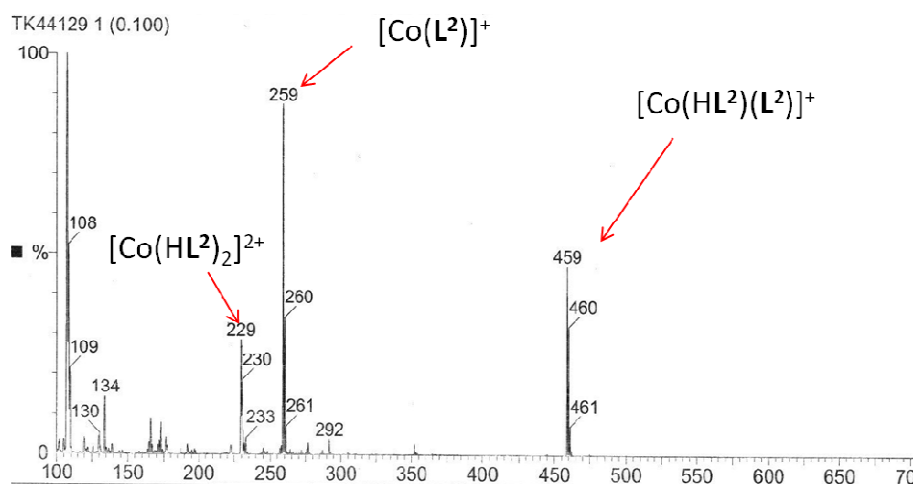
Na widmach w podczerwieni liganda HL<sup>2</sup> i kompleksów z jonami metali przejściowych (np. [Hg(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> **34**) wyróżnić można pasmo przy około 1600 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań wiązania C=N grupy hydrazonewej (rysunek 125).



Rysunek 125: Widmo w podczerwieni kompleksu [Hg(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> **34**

Widoczne jest także pasmo przy około 3350 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań wiązania N-H pierścienia imidazolowego, świadczące o tym, że podczas reakcji kompleksowania grupa N-H pierścienia imidazolowego liganda nie ulega deprotonacji.

Na widmie masowym kompleksu [Co(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **26** (rysunek 126) zaobserwowano pik pochodzący od jonów metali skoordynowanych przez dwie cząsteczki liganda [M(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (m/z = 229 dla [Co(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>).



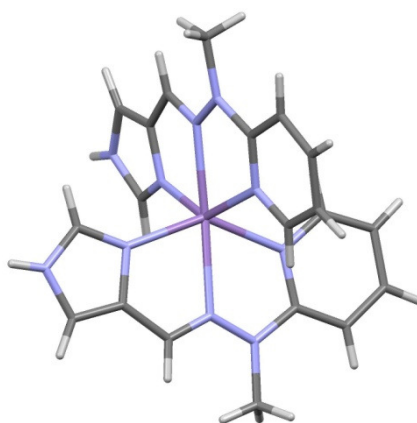
**Rysunek 126:** Widmo ESI-MS kompleksu  $[\text{Co}(\text{HL}^2)](\text{NO}_3)_2$  **26**

Grupa N-H pierścienia imidazolowego liganda  $\text{HL}^2$  w roztworze może ulegać deprotonacji i w wyniku tego na widmie ESI-MS widoczne są sygnały przy  $m/z = 459$  i  $m/z = 259$  odpowiadające jonom  $[\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{L}^2)]^+$  oraz  $[\text{Co}(\text{L}^2)]^+$ .

#### 4.2.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem $\text{HL}^2$

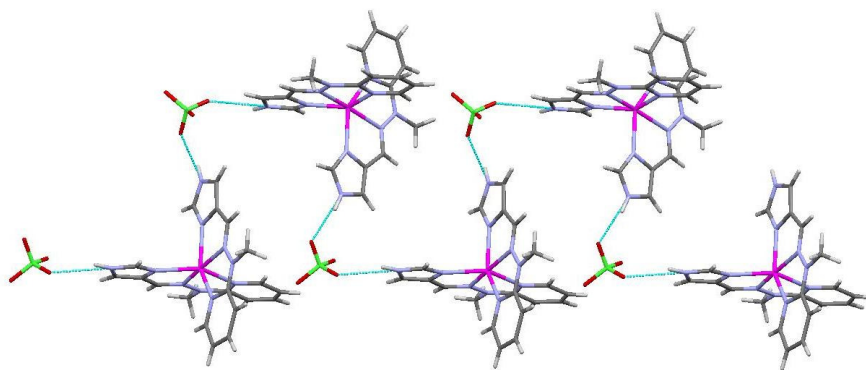
##### *Struktura kompleksu $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ **24***

Kompleks **24** krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Jon Mn(II) koordynuje z sześcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest oktaedrem (rysunek 127).



**Rysunek 127:** Struktura krystaliczna kationu kompleksowego  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2]^{2+}$  **24**

Każdy z anionów chloranowych(VII) tworzy dwa silne wiązania wodorowe z atomami wodoru grup N-H pierścieni imidazolowych łącząc dwa sąsiadujące ze sobą kationy kompleksowe (rysunek 128).

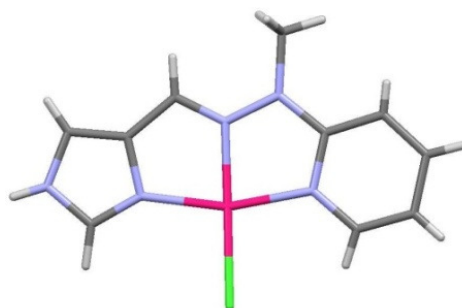


**Rysunek 128:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[Mn(HL^2)_2](ClO_4)_2$  24

Wiązania wodorowe  $N-H \cdots O_{chloran(VII)}$  mają bardzo duży wpływ na tworzenie się sieci krystalicznej.

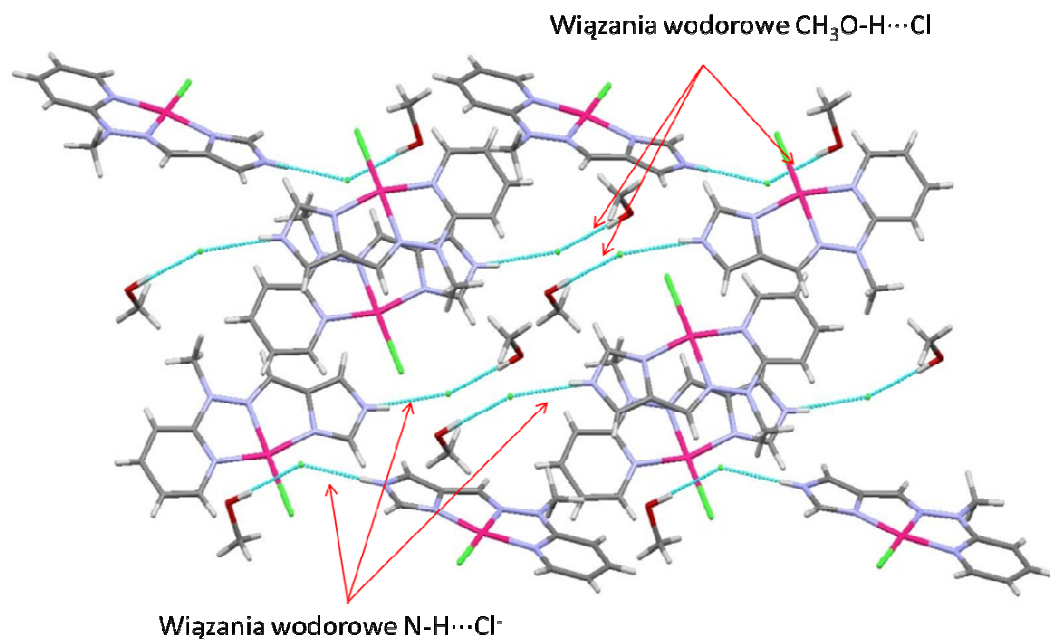
*Struktura kompleksu  $[Pd(HL^2)Cl]Cl \cdot CH_3OH$  30*

Kompleks **30** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Jon  $Pd(II)$  koordynuje z trzema donorowymi atomami azotu cząsteczki liganda, a jego sferę koordynacyjną uzupełnia jeden anion chlorkowy (rysunek 129).



**Rysunek 129:** Struktura krystaliczna kationu kompleksowego  $[Pd(HL^2)Cl]^+$  30

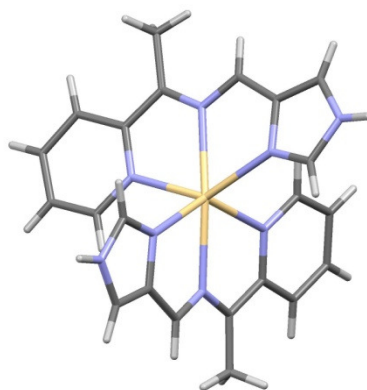
W wyniku takiej koordynacji jon  $Pd(II)$  przyjmuje liczbę koordynacyjną 4, a wielościan koordynacyjny jest płaskim kwadratem. Dodatni ładunek kationu kompleksowego jest neutralizowany przez anion chlorkowy znajdujący się poza sferą koordynacyjną. Anion ten oddziałuje za pomocą wiązań wodorowych z atomem wodoru grupy  $N-H$  pierścienia imidazolowego liganda  $HL^1$  oraz z cząsteczką rozpuszczalnika znajdującą się w sieci krystalicznej (rysunek 130).



Rysunek 130: Sieć krystaliczna kompleksu [Pd(HL<sup>2</sup>)Cl]Cl·CH<sub>3</sub>OH **30**

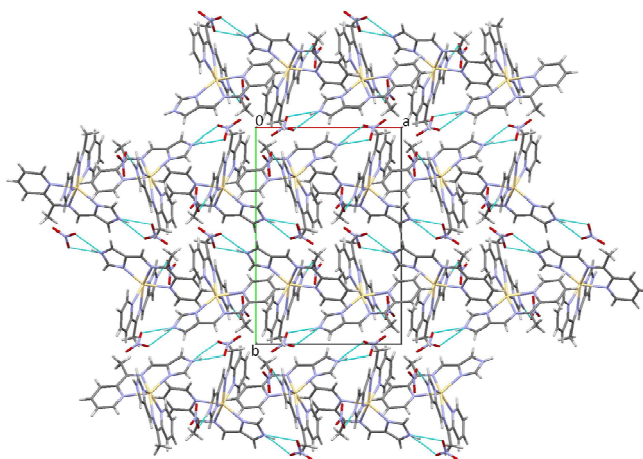
Struktura kompleksu [Cd(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **32**

Kompleks **32** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/n. Jon metalu koordynuje z sześcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest oktaedrem (rysunek 131).



Rysunek 131: Struktura krystaliczna kompleksu [Cd(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> **32**

Sieć krystaliczną kompleksu [Cd(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **32** przedstawiono na rysunku 132.

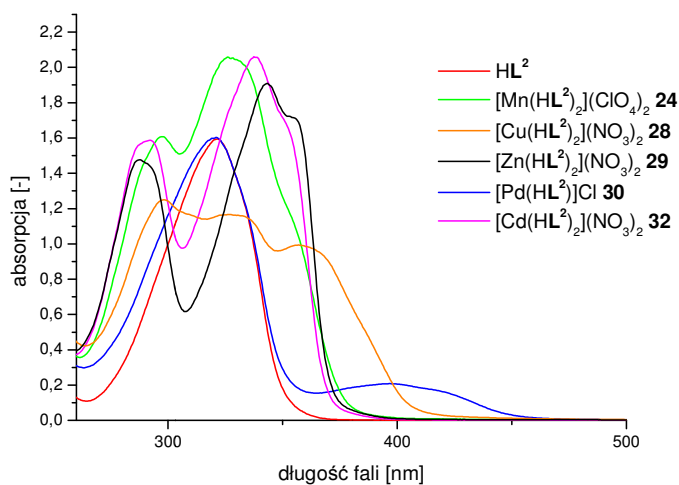


**Rysunek 132: Sieć krystaliczna kompleksu  $[Cd(HL^2)_2](NO_3)_2$  32**

Grupy N-H pierścieni imidazolowych w obu cząsteczkach liganda nie są zdeprotonowane. Pomiedzy grupą N-H pierścienia imidazolowego jednej cząsteczki liganda i anionem azotanowym(V) tworzy się silne wiązanie wodorowe, natomiast drugi anion azotanowy(V) tworzy dwa wiązania wodorowe z atomem wodoru grupy N-H pierścienia imidazolowego drugiej cząsteczki liganda.

#### 4.2.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów jonów metali *d*-elektronowych z ligandem $HL^2$

Elektronowe widma absorpcyjne liganda  $HL^2$  i jego kompleksów Mn(II) 24, Cu(II) 28, Zn(II) 29, Pd(II) 30 i Cd(II) 32 (rysunek 133) zostały zarejestrowane w acetonitrylu w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów równych  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.



**Rysunek 133: Elektronowe widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis liganda  $HL^2$  i jego kompleksów z jonami metali *d*-elektronowych**

#### 4. Wyniki i dyskusja

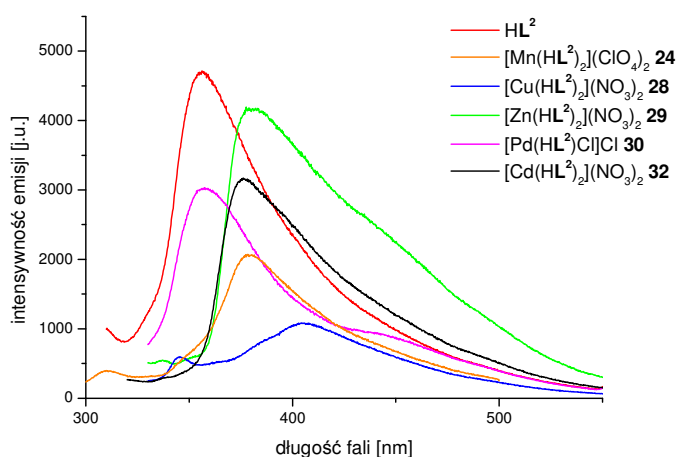
Położenia psam absorpcyjnych i wartości molowych współczynników absorpcji,  $\epsilon$ , podano w tabeli 2.

**Tabela 2:** Maksima absorpcji ( $\lambda_{\text{max}}$ , [nm]) i wartości molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon$  [ $\cdot 10^4$   $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]) liganda  $\text{HL}^2$  i kompleksów jonów metali przejściowych

Związek	$\lambda_{\text{max}}$ , [nm] ( $\epsilon$ [ $\cdot 10^4$ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ])
$\text{HL}^2$	321.0 (3.1)
$[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ <b>24</b>	297.0 (3.2), 326.0 (4.0)
$[\text{Cu}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$ <b>28</b>	298.0 (2.5), 330.0 (2.3), 359.0 (2.0)
$[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$ <b>29</b>	288.0 (2.9), 343.0 (3.7), 355.0 (3.4)
$[\text{Pd}(\text{HL}^2)\text{Cl}]\text{Cl}$ <b>30</b>	321.0 (3.2), 400.0 (0.4)
$[\text{Cd}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$ <b>32</b>	292.0 (3.0), 339.0 (3.9)

W widmie absorpcyjnym liganda  $\text{HL}^2$  obserwowano jedno pasmo absorpcji z maksimum przypadającym przy  $\lambda = 321$  nm. W przypadku kompleksów w widmach UV-Vis pojawiały się dodatkowo jedno lub dwa nowe pasma absorpcyjne (rysunek 133).

Właściwości luminescencyjne liganda  $\text{HL}^2$  i jego kompleksów z jonami metali przejściowych zostały zbadane w roztworach acetonitrylowych w temperaturze pokojowej i przedstawione na rysunku 134.

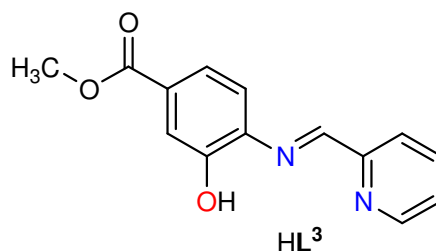


**Rysunek 134:** Widma emisyjne liganda  $\text{HL}^2$  i jego kompleksów z jonami metali  $d$ -elektronowych

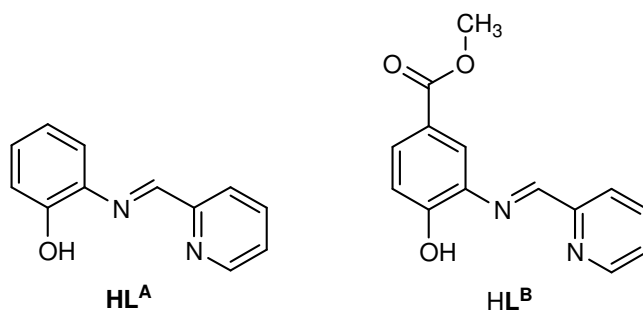
Ligand  $\text{HL}^2$  w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb.}} = 280$  nm wykazał szerokie pasmo emisji z maksimum przy długości fali  $\lambda_{\text{em.}} = 357$  nm. Pasma emisji wszystkich kompleksów o stechiometrii M:L 1:2 przesunięte są w kierunku fal

dłuższych w stosunku do wolnego liganda  $\text{HL}^2$ , natomiast pasmo emisji kompleksu  $[\text{Pd}(\text{HL}^2)\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** (stechiometria M:L 1:1) znajduje się, podobnie jak pasmo emisji liganda przy długości fali  $\lambda_{\text{em.}} = 357$  nm ( $\lambda_{\text{wzb.}} = 280$  nm). Maksymalne wartości natężenia emisji pozostałych kompleksów obserwowano przy długościach fal  $\lambda_{\text{em.}} = 379, 407, 381$  i  $376$  nm odpowiednio dla kompleksów  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$  **24**,  $[\text{Cu}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **28**,  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **29** i  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **32**. Kompleks  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **29** charakteryzuje się natężeniem emisji o wartości porównywalnej z natężeniem emisji wolnego liganda  $\text{HL}^2$ . W pozostałych kompleksach metali przejściowych obserwowano zdecydowanie niższe wartości natężenia emisji. Natężenie emisji jakie obserwowano dla kompleksu  $[\text{Pd}(\text{HL}^2)\text{Cl}]\text{Cl}$  **30** i  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **32** stanowiło 70%, a kompleksu  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$  **24** jedynie 50% natężenia emisji wolnego liganda  $\text{HL}^2$ .

Spośród przebadanych kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem  $\text{HL}^2$  najlepszymi właściwościami emisyjnymi charakteryzuje się kompleks  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)_2$  **29**.

4.3. Kompleksy z ligandem N<sub>2</sub>O-donorowym typu zasady Schiffa

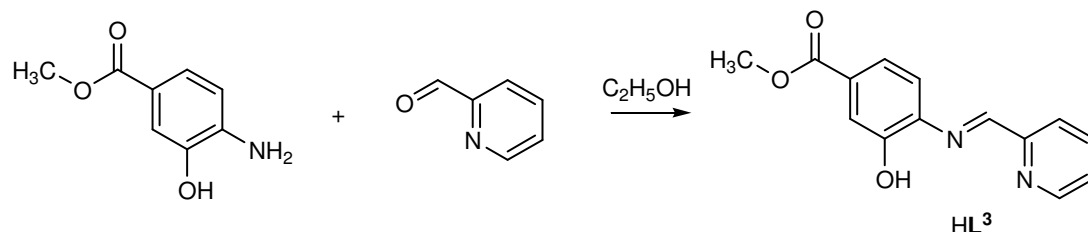
Zasady Schiffa stanowią ważną klasę ligandów w chemii koordynacyjnej ze względu na interesujące i łatwe do modyfikacji właściwości steryczne i elektronowe<sup>[206]</sup>. W wyniku reakcji aldehydu pikolinowego z pochodnymi 2-aminofenolu otrzymano trzy ligandy typu zasad Schiffa HL (HL = HL<sup>3</sup>, HL<sup>A</sup> i HL<sup>B</sup>)<sup>[2]</sup>:



Ligandy te w reakcjach z jonami Fe(III)<sup>[207]</sup> i Ni(II)<sup>[208]</sup> tworzą kompleksy monordzeniowe [Fe(L<sup>A</sup>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>·CH<sub>3</sub>OH, [Fe(L<sup>A</sup>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, oraz [Ni(HL<sup>A</sup>)(L<sup>A</sup>)](ClO<sub>4</sub>)·0,16H<sub>2</sub>O. Z jonami Cd(II)<sup>[208]</sup> powstaje dwurdzeniowy kompleks [Cd<sub>2</sub>(L<sup>A</sup>)<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. Otrzymano kompleksy homodwurdzeniowe typu [M(HL)(L)]<sub>2</sub>[M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] z azotanami(V) Zn(II) i Co(II), z solami Ag(I) kompleksy typu [Ag(HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, natomiast z solami Cu(I) i Cu(II) związki o wzorze ogólnym [Cu(HL)(L)]X (gdzie X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> lub PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sup>[2]</sup>. Znany jest również kompleks trójrdzeniowy z jonami Zn(II)<sup>[208]</sup> ([Zn(L<sup>A</sup>)Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Zn(L<sup>A</sup>)]). W reakcjach ligandów N<sub>2</sub>O-donorowych z azotanami(V) pierwiastków ziem rzadkich takimi jak Y(III), La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) i Lu(III)<sup>[209]</sup> tworzą się kompleksy typu [M<sub>2</sub>(L<sup>A</sup>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], i kompleksy heterodwurdzeniowe lantanowców(III) typu [MM<sup>1</sup>(L<sup>A</sup>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], gdzie M = Eu(III), M<sup>1</sup> = Dy(III). W reakcji liganda HL<sup>A</sup> z azotanem(V) cynku(II) i azotanem(V) europu(III) otrzymano kompleks [EuZn(L<sup>A</sup>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[209]</sup>.

4.3.1. Synteza liganda HL<sup>3</sup>

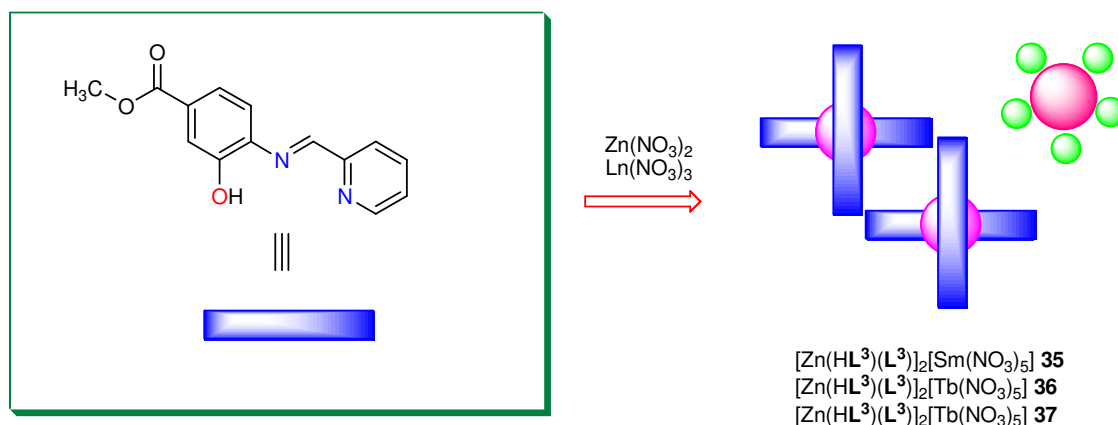
Ligand HL<sup>3</sup> został otrzymany w jednoetapowej reakcji przedstawionej na schemacie 8.

Schemat 8: Synteza liganda HL<sup>3</sup>

4-Amino-3-hydroksybenzoesan metylu otrzymano zgodnie z opisaną w literaturze procedurą<sup>[210]</sup>. 3-hydroksy-4-(pirydino-2-ylmetylenoamino)benzoesan metylu HL<sup>3</sup> otrzymano z wydajnością 87% w wyniku reakcji pomiędzy 4-amino-3-hydroksybenzoesaniem metylu i 2-pirydynokarboksyaldehydem. Reakcję prowadzono 24 godziny w etanolu absolutnym w temperaturze pokojowej.

4.3.2. Kompleksy jonów metali *f*-elektronowych i Zn(II) z ligandem HL<sup>3</sup>

Analogicznie do wcześniej otrzymanych kompleksów z ligandem HL<sup>A</sup> podjęto próby otrzymania heterodwurdzeniowych kompleksów Zn(II) i jonów Ln(III) z ligandem HL<sup>3</sup><sup>[211]</sup>.



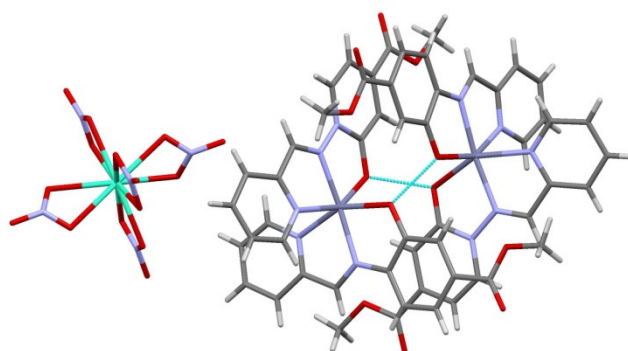
Reakcje prowadzono 48 godzin w temperaturze pokojowej w mieszaninie acetonitryl/metanol (1:1). W wyniku samoorganizacji otrzymano heterordzeniowe kompleksy, w których jon Zn(II) koordynuje z dwoma cząsteczkami liganda HL<sup>3</sup>, natomiast jon lantanowca(III) koordynuje z anionami azotanowymi(V) tworząc polianion. Próby otrzymania kompleksów heterordzeniowych w wyniku dwuetapowej

syntezy (do roztworu liganda  $HL^3$  dodano azotan(V) lantanowca(III), a po 24 godzinach mieszania azotan(V) cynku) doprowadziły do otrzymania takich samych kompleksów<sup>[211]</sup>.

#### 4.3.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem $HL^3$

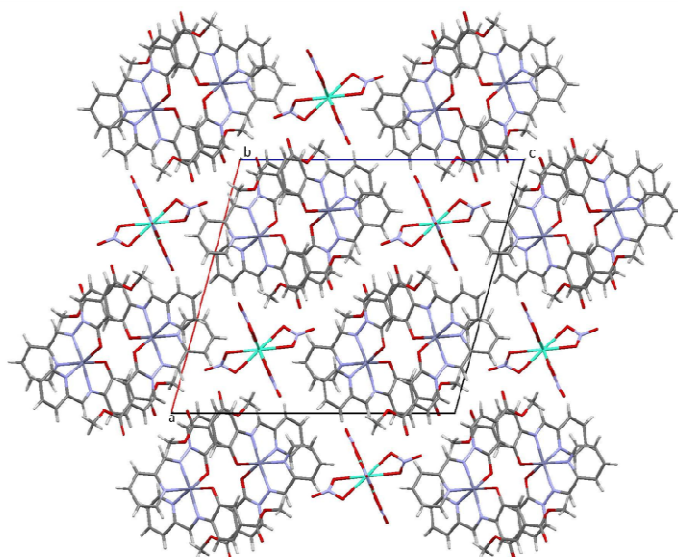
##### *Struktura krystaliczna kompleksu $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Sm(NO_3)_5]$ **35***

W kompleksie **35** jon Zn(II) koordynuje z czterema atomami azotu i dwoma atomami tlenu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconym oktaedrem (rysunek 135).



**Rysunek 135: Struktura krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Sm(NO_3)_5]$  **35****

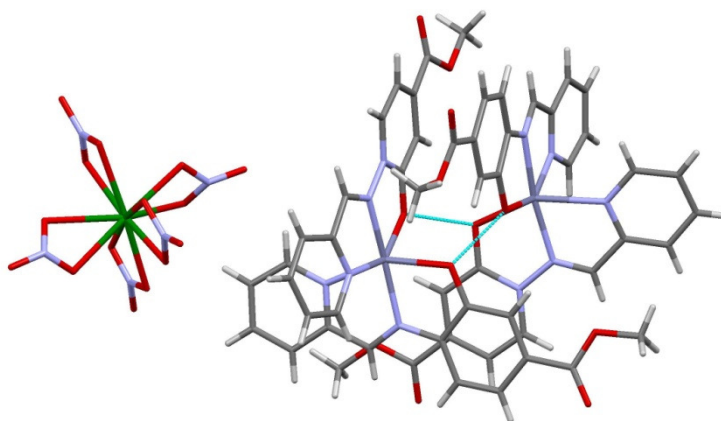
Dwie cząsteczki kompleksu są połączone ze sobą za pomocą bardzo silnych wiązań wodorowych  $OH \cdots O$  pomiędzy grupą OH nie ulegającą deprotonacji i atomem tlenu cząsteczki liganda pochodzącej z sąsiedniej cząsteczki kompleksu. W wyniku utworzenia wiązań wodorowych kationy kompleksowe występują w postaci dimerów. Jon Sm(III) koordynuje z pięcioma dwufunkcyjnymi anionami azotanowymi(V) przyjmując liczbę koordynacyjną 10. Sieć krystaliczną kompleksu przedstawiono na rysunku 136.



**Rysunek 136:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Sm(NO_3)_5]$  **35**

*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Tb(NO_3)_5]$  **36***

Kompleks **36** jest izostrukturalny z kompleksem  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Sm(NO_3)_5]$  **35**. Oba kompleksy krystalizują w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2/n$  i mają praktycznie takie same parametry komórki elementarnej oraz rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej. Jon  $Zn(II)$  koordynuje z dwoma cząsteczkami liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6 (rysunek 137).



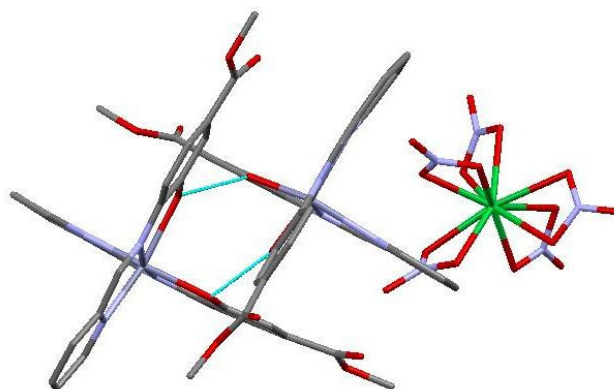
**Rysunek 137:** Struktura krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Tb(NO_3)_5]$  **36**

Pomiędzy cząsteczkami sąsiednich kompleksów występują silne wiązania wodorowe  $OH \cdots O$  w wyniku czego kationy kompleksowe występują w postaci dimerów.

*Struktura krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Yb(NO_3)_5] \cdot C_3H_8O$  **37***

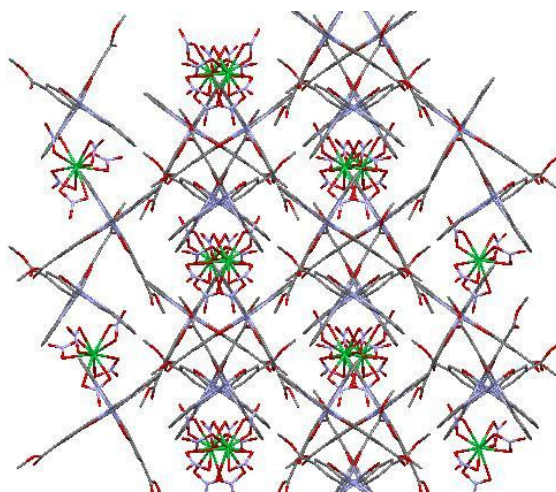
Kompleks **37** krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $Pna2_1$ . Podobnie jak w przypadku kompleksów  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Sm(NO_3)_5]$  **34** i  $[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Tb(NO_3)_5]$  **35** jon  $Zn(II)$  koordynuje

z dwoma cząsteczkami liganda, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconym oktaedrem (rysunek 138).



Rysunek 138: Struktura krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)_2][Yb(NO_3)_5] \cdot C_3H_8O$  37

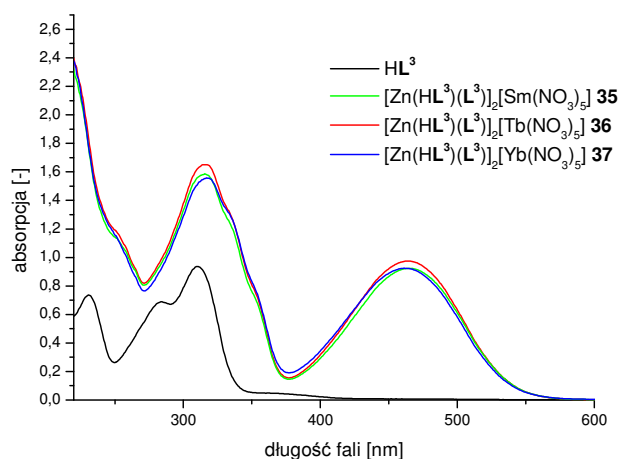
Pomiędzy cząsteczkami liganda sąsiednich cząsteczek kompleksu występują oddziaływania wodorowe  $OH \cdots O$  powodując tworzenie dimerów. Kompleks ten różni się od pozostałych dwóch tym, że w sieci krystalicznej występują dodatkowo cząsteczki 2-propanolu. Sieć krystaliczną kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)_2][Yb(NO_3)_5] \cdot C_3H_8O$  37 przedstawiono na rysunku 139.



Rysunek 139: Sieć krystaliczna kompleksu  $[Zn(HL^3)(L^3)_2][Yb(NO_3)_5] \cdot C_3H_8O$  37

#### 4.3.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów z ligandem $HL^3$

Elektronowe widma absorpcyjne, a także widma wzbudzenia i emisji kompleksów z ligandem  $HL^3$  zarejestrowano w metanolowych roztworach w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów równych  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> i przedstawione na rysunku 140.



**Rysunek 140:** Elektronowe widma absorpcyjne kompleksów jonów Zn(II) i lantanowców(III) z ligandem  $HL^3$

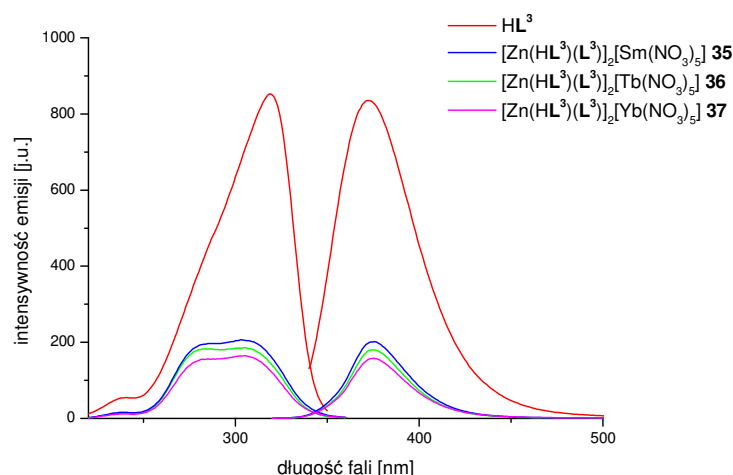
Położenia pasm absorpcyjnych i wartości molowych współczynników absorpcji,  $\epsilon$ , podano w tabeli 3.

**Tabela 3:** Maksima absorpcji ( $\lambda_{max}$ , [nm]) i wartości molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon \cdot 10^4 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) liganda  $HL^2$  i kompleksów jonów metali przejściowych

związek	$\lambda_{max}$ , [nm] ( $\epsilon \cdot 10^4 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
$HL^3$	209.5 (2.1), 231.0 (1.5), 284.5 (1.4), 310.0 (1.9)
$[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Sm(NO_3)_5]$ <b>35</b>	214.5 (4.9), 315.5 (3.2), 464.5 (1.8)
$[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Tb(NO_3)_5]$ <b>36</b>	215.0 (5.0), 316.5 (3.3), 464.0 (2.0)
$[Zn(HL^3)(L^3)]_2[Yb(NO_3)_5]$ <b>37</b>	216.0 (4.9), 317.0 (3.1), 461.0 (1.8)

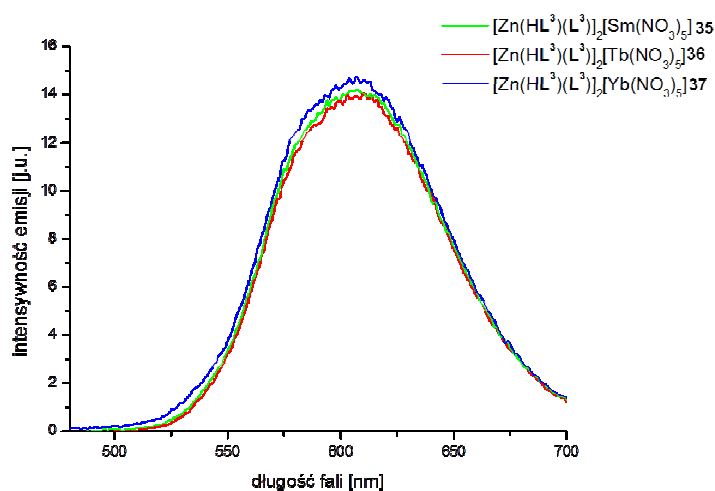
Widmo absorpcyjne metanolowego roztworu liganda  $HL^3$  charakteryzuje się obecnością czterech pasm  $\lambda_1 = 209.5$  nm,  $\lambda_2 = 231$  nm,  $\lambda_3 = 284.5$  nm i  $\lambda_4 = 310$  nm. W wyniku koordynacji przez ligand  $HL^3$  z jonami Zn(II) w widmie absorpcyjnym obserwuje się dwa efekty: po pierwsze batochromowe przesunięcie położenia maksimum pasm z 310 do około 317 nm, a po drugie powstawanie nowego pasma w zakresie widzialnym widm z maksimum położonym w zakresie długości fal od 461 do 464.5 nm.

Widma wzbudzenia i emisji liganda  $HL^3$  i jego kompleksów z jonami Zn(II) i lantanowców(III) przedstawiono na rysunku 141.



**Rysunek 141: Widma wzbudzenia (po lewej) i emisji (po prawej) liganda  $\text{HL}^3$  i jego kompleksów z jonami  $\text{Zn(II)}$  i lantanowców(III)**

W widmie wzbudzenia liganda  $\text{HL}^3$  obserwuje się pojedyncze pasmo z maksimum przy długości fali  $\lambda_{\text{wzb.}} = 319 \text{ nm}$ . W wyniku wzbudzenia liganda  $\text{HL}^3$  promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb.}} = 319 \text{ nm}$  obserwowano pasmo emisji z maksimum przy długości fali  $\lambda_{\text{em.}} = 372 \text{ nm}$ . W widmach wzbudzenia kompleksów  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  **35**,  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  **36** i  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  **37** obserwowano dwa pasma odpowiednio przy długościach  $\lambda_1 = 283 \text{ nm}$  i  $\lambda_2 = 308 \text{ nm}$ . Maksymalne wartości natężenia luminescencji kompleksów  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  **35**,  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  **36** i  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  **37** obserwowano odpowiednio dla  $\lambda_{\text{em.}} = 376, 376$  i  $375 \text{ nm}$ , których natężenie emisji jest około 75% niższe od natężenia emisji liganda  $\text{HL}^3$ . W wyniku wzbudzenia kompleksów promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb.}} = 364 \text{ nm}$  dla  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  **35** oraz  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  **36** i  $\lambda_{\text{wzb.}} = 361 \text{ nm}$  dla  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  **37** obserwowano drugie szerokie pasmo emisji w zakresie widzialnym o długości fali odpowiadającej barwie pomarańczowej ( $\lambda_{\text{em.}} = 607 \text{ nm}$  dla  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$  **35** oraz  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  **37** i  $\lambda_{\text{em.}} = 610 \text{ nm}$  dla  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  **36**) (rysunek 142).

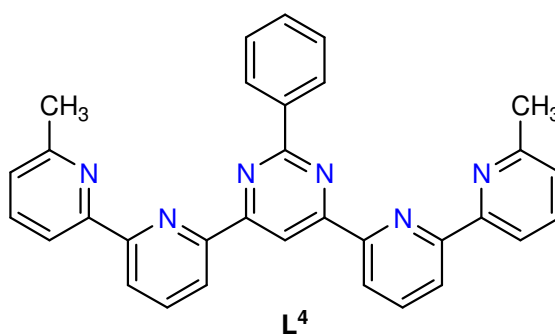


Rysunek 142: Widma emisji kompleksów liganda  $HL^3$  z jonami  $Zn(II)$  i lantanowców(III)

W przypadku liganda  $HL^3$  pasmo emisji w zakresie widzialnym nie występuje.

Otrzymane kompleksy charakteryzują się gorszymi natężeniami emisji w porównaniu do liganda  $HL^3$  oraz słabym pasmem emisji w zakresie widzialnym o długości fali odpowiadającej barwie pomarańczowej.

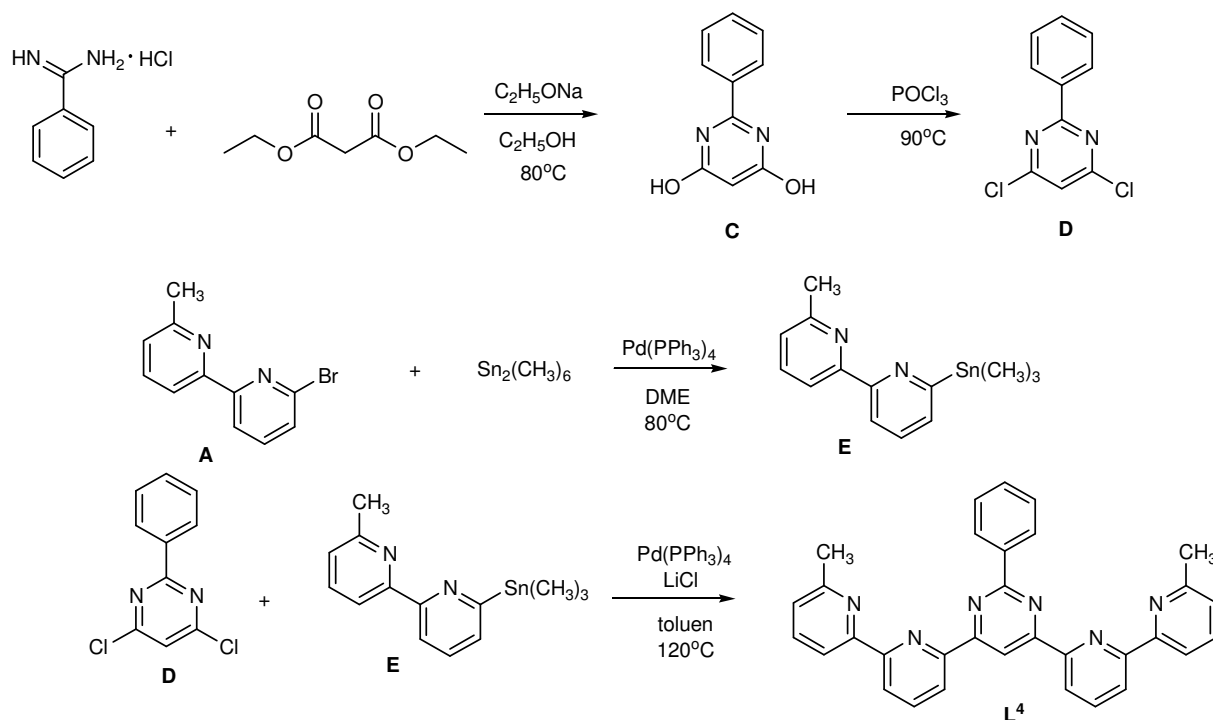
#### 4.4. Kompleksy z ligandem pirymidynowo-(bis)bipirydynowym



Ligandy pirymidynowo-(bis)bipirydynowe są dobrymi czynnikami kompleksującymi w tworzeniu złożonych struktur supramolekularnych<sup>[212-215]</sup>. W wyniku ich samoorganizacji z jonami metali preferującymi geometrię oktaedryczną otrzymano kompleksy kratkowe typu  $[2 \times 2]$ <sup>[212,213]</sup> oraz kompleksy wieszakowe<sup>[214]</sup>, natomiast z jonami metali preferującymi tetraedryczną geometrię koordynacyjną dwurdzeniowe kompleksy helikalne<sup>[215]</sup>. Wprowadzenie do cząsteczki liganda podstawników zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, takich jak na przykład -NH<sub>2</sub> możliwe jest otrzymanie dwu- lub trójwymiarowych sieci, w których kompleksy kratkowe typu  $[2 \times 2]$  łączą się ze sobą za pomocą wiązań wodorowych<sup>[216]</sup>. Poprzez funkcjonalizację liganda za pomocą długich łańcuchów alkilowych możliwe jest otrzymanie dwuwymiarowych układów supramolekularnych możliwych do zaobserwowania za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego (STM)<sup>[217]</sup>.

##### 4.4.1. Synteza liganda N<sub>6</sub>-donorowego L<sup>4</sup>

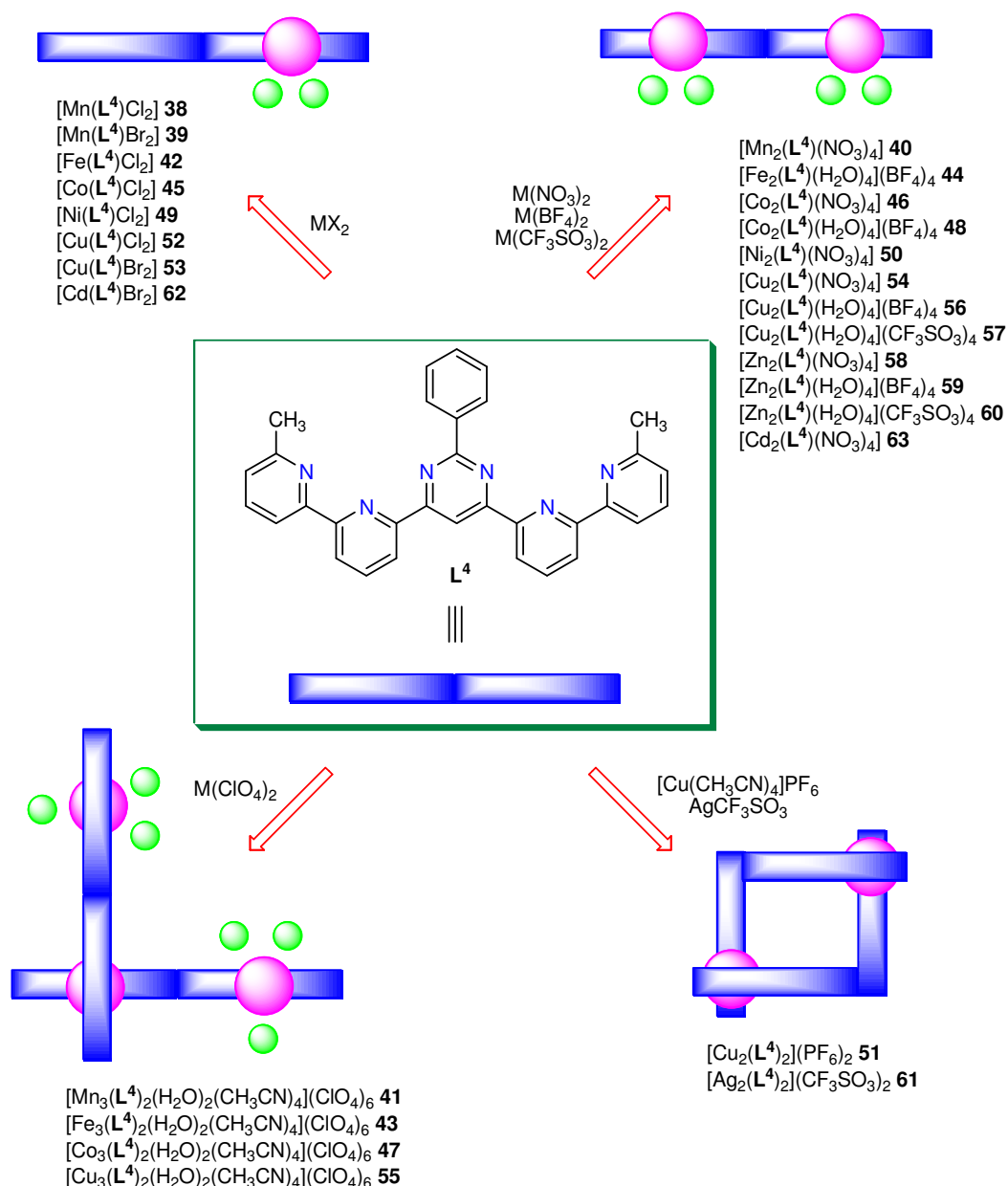
Ligand N<sub>6</sub>-donorowy otrzymano w wieloetapowej reakcji przedstawionej na schemacie 9.

Schemat 9: Schemat syntezy liganda  $N_6$ -donorowego  $L^4$ 

W pierwszym etapie syntezy 4,6-dichloro-2-fenylopirymidyny **D** w wyniku reakcji chlorowodorku benzimidamidyny z malonianem dietylu w obecności etanolanu sodu otrzymano 2-fenylopirymidyno-4,6-diol **C**. Reakcję prowadzono 5 godzin w temperaturze wrzenia etanolu. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszczono w wodzie. W wyniku zakwaszenia otrzymanego roztworu do  $\text{pH} \sim 2$  otrzymano biały osad **C**, który następnie poddano reakcji z trójchlorkiem fosforu(V) otrzymując 4,6-dichloro-2-fenylopirymidynę **D**. 6-bromo-6'-metylo-2,2'-bipirydynę **A** poddano reakcji z heksametylocycyną w obecności tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0) jako katalizatora. Syntezę prowadzono 15 godzin w dimetoksyetanie (DME) w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  i atmosferze gazu obojętnego. W wyniku odparowania rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano 6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę **E**, którą bez dalszego oczyszczania użyto w reakcji sprzęgania Stille'a z 4,6-dichloro-2-fenylopirymidyną **D** w obecności tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0) jako katalizatora i  $\text{LiCl}$  jako aktywatora. Ligand  $L^4$  otrzymano z wydajnością 67%.

4.4.2. Kompleksy jonów metali z ligandem L<sup>4</sup>

Syntezę kompleksów metali przejściowych z ligandem L<sup>4</sup> prowadzono 48 godzin w mieszaninie dichlorometan/acetonitryl (9:1) w temperaturze pokojowej, w stosunku molowym substratów M:L 2:1. W procesie samoorganizacji w zależności od rodzaju anionu obecnego w mieszaninie reakcyjnej otrzymano różne typy kompleksów supramolekularnych:



W wyniku reakcji z halogenkami metali otrzymano kompleksy monordzeniowe o stechiometrii M:L 1:1 i wzorze ogólnym  $[M(L^4)X_2]$ , gdzie M = Mn(II), X = Cl<sup>-</sup> **38**, M = Mn(II), X = Br<sup>-</sup> **39**, M = Fe(II), X = Cl<sup>-</sup> **42**, M = Co(II), X = Cl<sup>-</sup> **45**, M = Ni(II), X = Cl<sup>-</sup> **49**, M = Cu(II), X = Cl<sup>-</sup> **52**, M = Cu(II), X = Br<sup>-</sup> **53**, M = Cd(II), X = Br<sup>-</sup> **62**. W

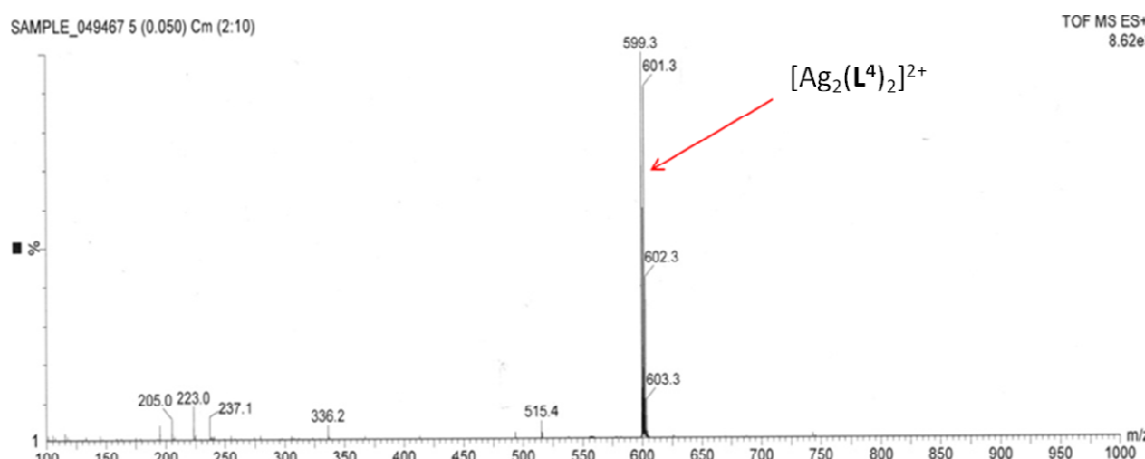
kompleksach tych jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5 i koordynuje z trzema atomami azotu jednej N<sub>3</sub>-donorowej podjednostki koordynacyjnej liganda **L**<sup>4</sup> i dwoma anionami halogenkowymi. Druga N<sub>3</sub>-donorowa podjednostka liganda nie bierze udziału w koordynacji.

W reakcjach z azotanami(V) metali przejściowych otrzymano dwurdzeniowe kompleksy bagietkowe o stechiometrii M:L 2:1 i wzorze ogólnym [M<sub>2</sub>(**L**<sup>4</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], gdzie M = Mn(II) **40**, Co(II) **46**, Ni(II) **50**, Cu(II) **54**, Zn(II) **58** i Cd(II) **63**. W kompleksach tych wszystkie atomy donorowe liganda **L**<sup>4</sup> biorą udział w koordynacji z centrami metalicznymi. Oba jony metalu przyjmują liczbę koordynacyjną 5 i koordynują z trzema atomami pirydynowymi azotu cząsteczki liganda i atomami tlenu dwóch jednofunkcyjnych jonów azotanowych(V).

Stosując aniony słabo koordynujące, takie jak BF<sub>4</sub><sup>-</sup> lub CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> otrzymano dwurdzeniowe kompleksy bagietkowe o wzorze ogólnym [M<sub>2</sub>(**L**<sup>4</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]X<sub>4</sub>, gdzie M = Fe(II), X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **44**, M = Co(II), X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **48**, M = Cu(II), X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **56**, M = Cu(II), X = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> **57**, M = Zn(II), X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **59** i M = Zn(II), X = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> **60**. W kompleksach tych jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5 i koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i atomami tlenu dwóch cząsteczek wody.

Reakcje liganda **L**<sup>4</sup> z chloranami(VII) metali przejściowych prowadzą do utworzenia trójrdzeniowych kompleksów o wzorze ogólnym [M<sub>3</sub>(**L**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> gdzie M = Mn(II) **41**, Fe(II) **43**, Co(II) **47** i Cu(II) **55**. W kompleksach tych jeden jon metalu koordynuje z sześcioma atomami azotu podjednostek N<sub>3</sub>-donorowych cząsteczek dwóch ligandów w wyniku czego wielościan koordynacyjny jest oktaedrem. Każdy z pozostałych jonów metali koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda, a ich liczbę koordynacyjną uzupełniają do 6 atomy azotu dwóch cząsteczek acetonitrylu i atom tlenu cząsteczki wody.

W reakcji liganda **L**<sup>4</sup> z jonami Ag(I) i Cu(I) preferującymi tetraedryczną geometrię koordynacyjną otrzymano dwurdzeniowe kompleksy helikalne [Cu<sub>2</sub>(**L**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **51** i [Ag<sub>2</sub>(**L**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O **61**. W kompleksach tych jon metalu koordynuje z czterema pirydynowymi atomami azotu dwóch cząsteczek liganda. Widmo ESI-MS kompleksu [Ag<sub>2</sub>(**L**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O **61** przedstawiono na rysunku 143.



**Rysunek 143:** Widmo ESI-MS kompleksu  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **61**

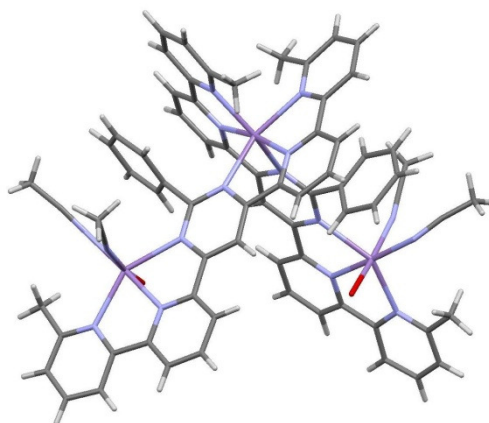
Pik przy  $m/z = 599$  wskazuje na obecność w roztworze dwurdzeniowego kationu kompleksowego  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2]^{2+}$ .

Stwierdzono, że kompleks Ag(I) **61** wykazuje właściwości fotokatalityczne w redukcji ditlenku węgla do związków organicznych pod wpływem promieniowania UV-Vis, dlatego może pełnić rolę katalizatora rozkładu zanieczyszczeń organicznych (błękitu metylenowego)<sup>[218]</sup>.

#### 4.4.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem $\text{L}^4$

##### *Struktura krystaliczna kompleksu $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **41***

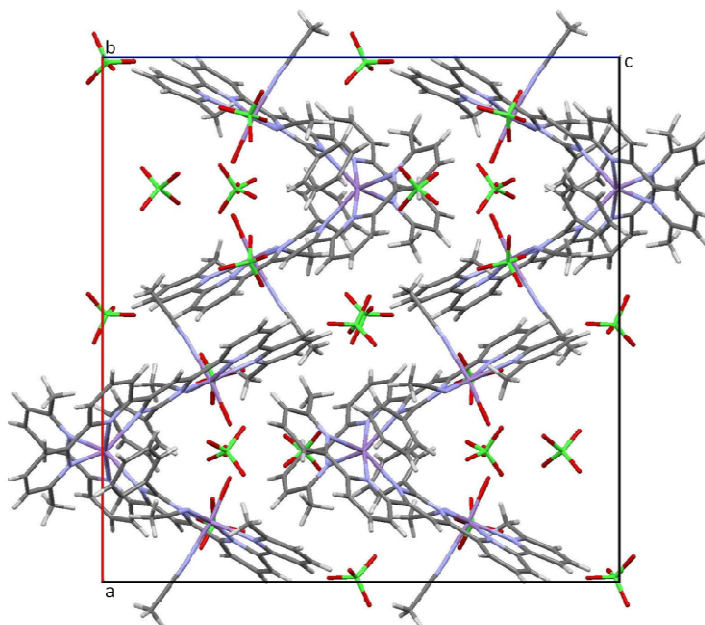
Kompleks **41** krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej Pccn. W kationie kompleksowym trzy jony Mn(II) koordynują z dwiema cząsteczkami liganda, czterema cząsteczkami acetonitrylu i dwiema cząsteczkami wody (rysunek 144).



**Rysunek 144:** Struktura krystaliczna kationu kompleksowego  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{6+}$  **41**

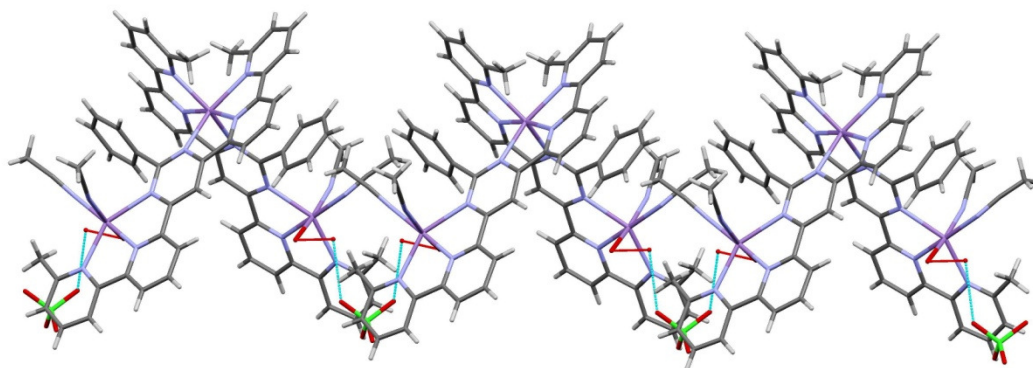
Wszystkie jony Mn(II) przyjmują liczbę koordynacyjną 6, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconym oktaedrem. Centralny jon Mn(II) koordynuje z sześcioma atomami

azotu dwóch cząsteczek liganda. Każdy z pozostałych dwóch jonów Mn(II) koordynuje z trzema atomami azotu N<sub>3</sub>-donorowej podjednostki cząsteczki liganda. Ich sferę koordynacyjną uzupełniają dwa atomy azotu dwóch cząsteczek acetonitrylu oraz atom tlenu cząsteczki wody. Dodatni ładunek kationu kompleksowego jest równoważony przez sześć jonów chloranowych(VII). W sieci krystalicznej występują także nieskoordynowane cząsteczki wody (rysunek 145).



**Rysunek 145:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  41

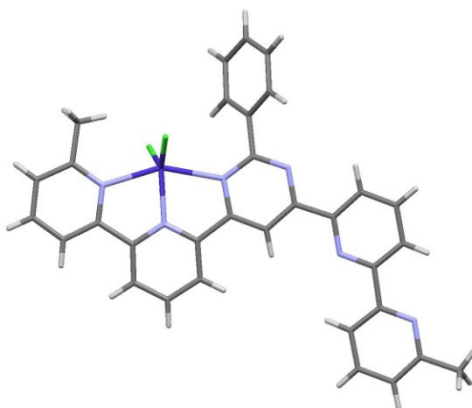
W tworzeniu sieci krystalicznej dużą rolę odgrywają wiązania wodorowe tworzące się pomiędzy atomami wodoru cząsteczek wody koordynujących z jonami Mn(II) i atomami tlenu nieskoordynowanych cząsteczek wody ( $\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2$ ) oraz atomami wodoru niekoordynujących cząsteczek wody i atomami tlenu anionów chloranowych(VII) ( $\text{O}-\text{H} \cdots \text{OCIO}_3$ ) (rysunek 146).



**Rysunek 146:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Mn}_3(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  41; wiązania wodorowe  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2$  zaznaczono liniami czerwonymi, a  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{OCIO}_3$  niebieskimi

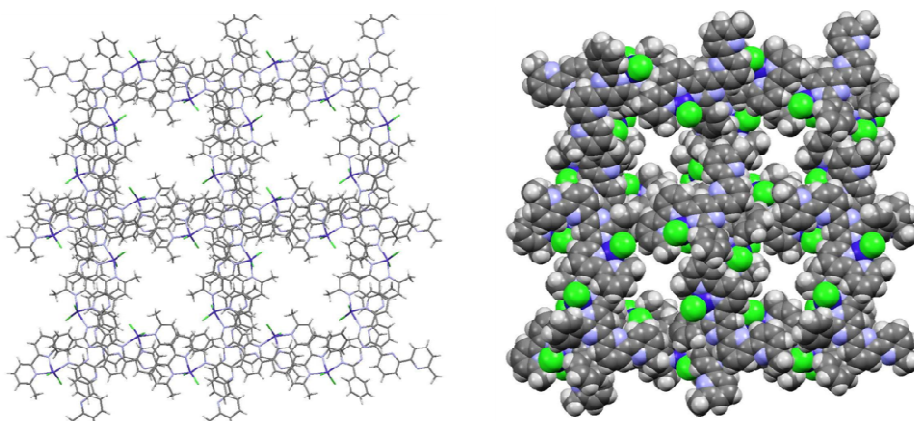
*Struktura krystaliczna kompleksu [Co(L<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub>] 45*

Kompleks **45** krystalizuje w tetragonalnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej I4<sub>1</sub>/a. Jon Co(II) przyjmuje liczbę koordynacyjną 5 i koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma anionami chlorkowymi (rysunek 147).



**Rysunek 147:** Struktura krystaliczna kompleksu [Co(L<sup>4</sup>)Cl<sub>2</sub>] **45**

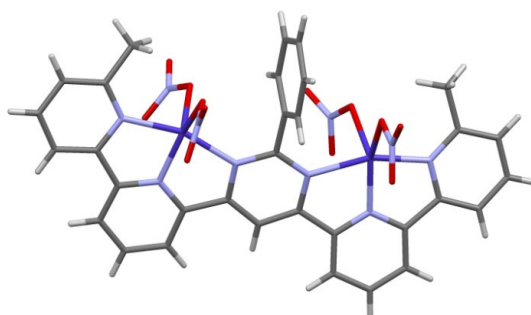
Otoczenie koordynacyjne jonu metalu jest analogiczne do otrzymanego wcześniej kompleksu Co(II) z 6-(6-chloro-2-fenylpirymidyno-4-yl)-6'-metylo-2,2'-bipirydyną<sup>[219]</sup>. W kompleksie tym dwie N<sub>3</sub>-donorowe podjednostki liganda L<sup>4</sup> mają różne rozmieszczenie donorowych atomów azotu. W koordynującej części liganda wszystkie trzy atomy azotu ułożone są w stosunku do siebie w konformacji *cisoidalnej* (kąty torsyjne NCCN mają wartość bliską 0°), natomiast w niekoordynującej podjednostce N<sub>3</sub>-donorowej wszystkie atomy azotu ułożone są w stosunku do siebie w konformacji *transoidalnej* (kąty torsyjne NCCN mają wartość bliską 180°). Wszystkie sześć pierścieni aromatycznych cząsteczki liganda leży praktycznie w jednej płaszczyźnie, kąt dwuścienny pomiędzy zewnętrznymi pierścieniami pirydynowymi wynosi 22.48°. Płaszczyzna pierścienia fenyłowego tworzy z płaszczyzną pierścienia pirymidynowego kąt dwuścienny o wartości 40.62(10)°. W sieci krystalicznej cząsteczki kompleksu układają się w ten sposób, że powstają puste kanały o średnicy ponad 5 Å (rysunek 148).



**Rysunek 148:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Co}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **45**

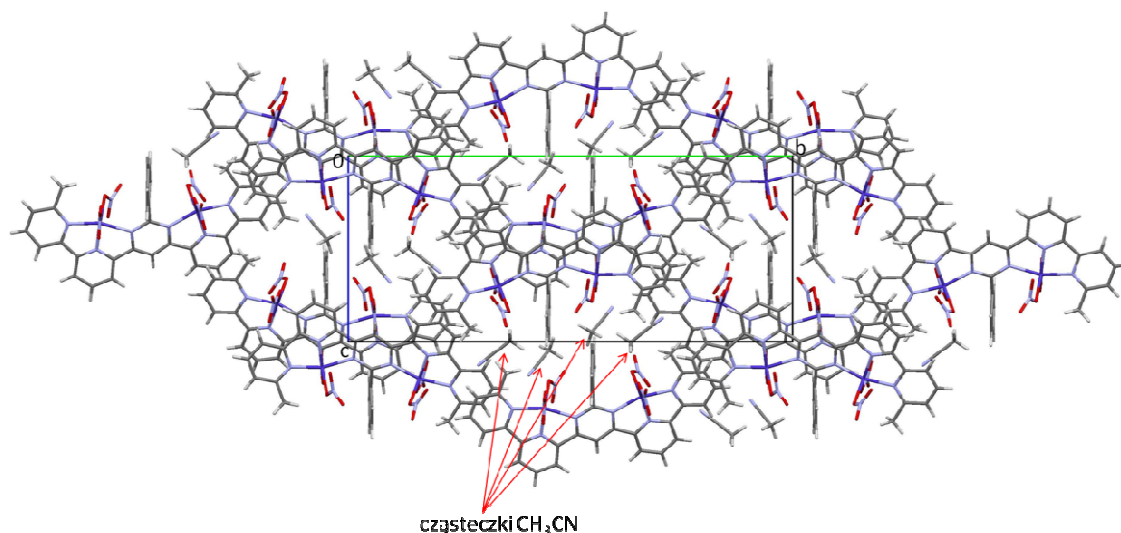
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **46***

Kompleks **46** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . W tym bagietkowym kompleksie jedna cząsteczka liganda koordynuje z dwoma jonami  $\text{Co}(\text{II})$ . Każdy z jonów  $\text{Co}(\text{II})$  przyjmuje liczbę koordynacyjną 5 i koordynuje z trzema atomami azotu każdej z  $\text{N}_3$ -donorowych podjednostek cząsteczki liganda i dwoma atomami tlenu dwóch jednofunkcyjnych anionów azotanowych(V) (rysunek 149).



**Rysunek 149:** Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **46**

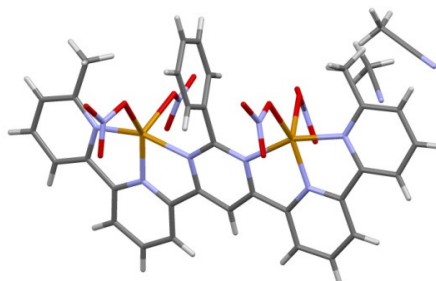
Obie  $\text{N}_3$ -donorowe podjednostki liganda  $\text{L}^4$  biorą udział w koordynacji i z tego względu wszystkie atomy azotu ułożone są w stosunku do siebie w konformacji *cisoidalnej* (wszystkie kąty torsyjne  $\text{NCCN}$  mają wartości bliskie  $0^\circ$ ). Cząsteczka liganda jest bardziej płaska, niż w przypadku kompleksu  $[\text{Co}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **45**, kąt dwuścienny pomiędzy zewnętrznymi pierścieniami pirydynowymi wynosi  $11.3(3)^\circ$ . Pierścień fenyłowy jest ułożony prawie prostopadle w stosunku do płaszczyzny kompleksu, jego płaszczyzna tworzy z płaszczyzną pierścienia pirymidynowego kąt dwuścienny o wartości  $77.8(2)^\circ$ . W sieci krystalicznej cząsteczki kompleksu układają się warstwowo tworząc wnęki wypełnione cząsteczkami acetonitrylu (rysunek 150).



**Rysunek 150:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **46** z cząsteczkami acetonitrylu

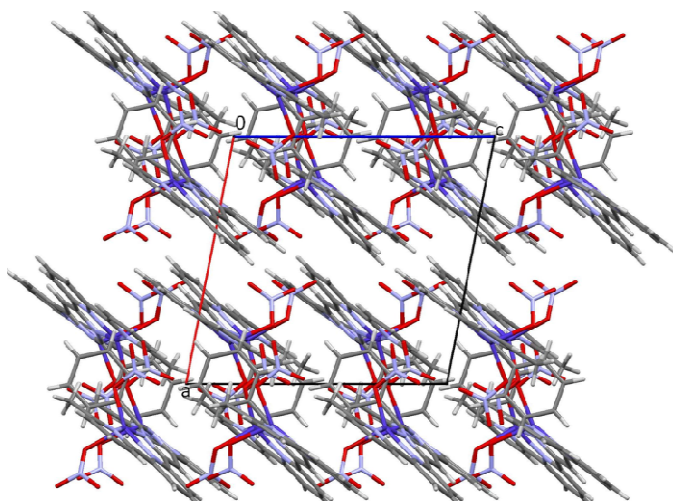
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **54***

Kompleks **54** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . W tym bagietskowym kompleksie jedna cząsteczka liganda koordynuje z dwoma jonami Cu(II). Każdy z jonów Cu(II) przyjmuje liczbę koordynacyjną 5 i koordynuje z trzema atomami azotu cząsteczki liganda i dwoma atomami tlenu dwóch jednofunkcyjnych anionów azotanowych(V) (rysunek 151).



**Rysunek 151:** Struktura kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **54**

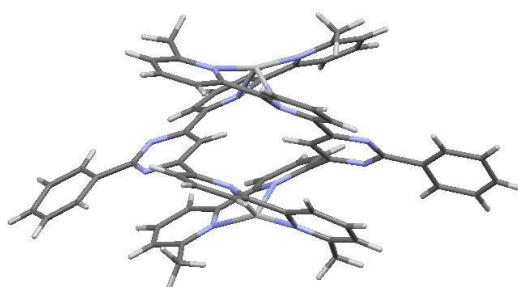
Sieć krystaliczną kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **54** przedstawiono na rysunku 152.



**Rysunek 152:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **54**

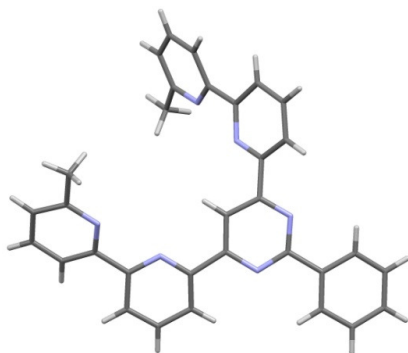
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **61***

Kompleks **61** krystalizuje w trójskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej P-1. Jony  $\text{Ag}(\text{I})$  koordynują z czterema pirydynowymi atomami azotu dwóch częścieczek liganda i przyjmują liczbę koordynacyjną 4 (rysunek 153).



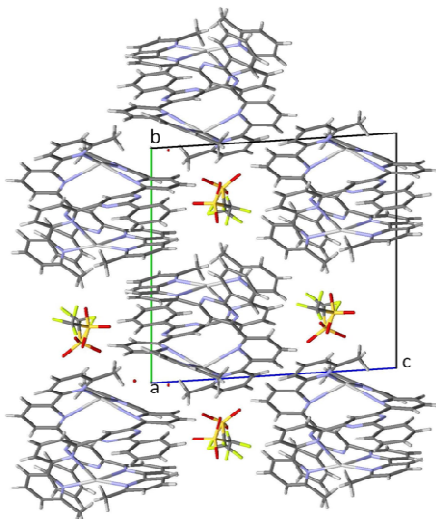
**Rysunek 153:** Struktura kationu kompleksowego  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2]^{2+}$  **61**

Wielościann koordynacyjny wokół jonu  $\text{Ag}(\text{I})$  można opisać jako spłaszczony tetraedr. Zniekształcenie to jest spowodowane geometrią liganda, którego obie częścieczki przyjmują podobną konformację (rysunek 154).



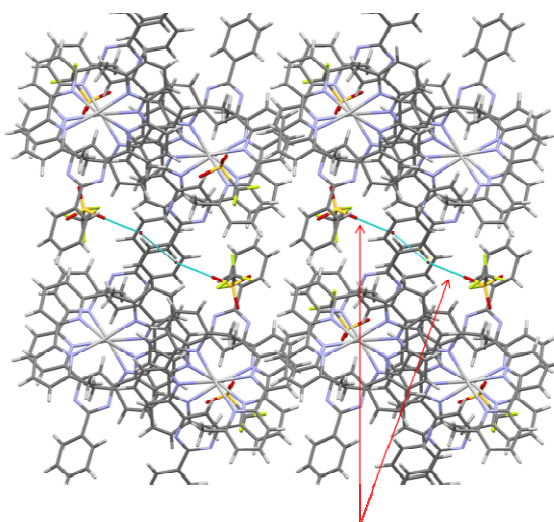
**Rysunek 154:** Konformacja liganda  $\text{L}^4$  w kompleksie  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **61**

Podobnie jak w przypadku kompleksu helikalnego Ag(I) z ligandem typu tetrapirydyny<sup>[3]</sup> kompleks  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **61** krystalizuje w postaci związku racemicznego (w sieci krystalicznej obecne są oba enancjomery). W sieci krystalicznej kationy kompleksowe układają się w homochiralne kolumny (rysunek 155).



Rysunek 155: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **61**

W obrębie jednej kolumny wszystkie kationy kompleksowe mają tę samą chiralność i są oddzielone od siebie przez aniony trifluorometanosulfonowe. W sieci krystalicznej występują także cząsteczki wody, które tworzą wiązania wodorowe (C-F...H) z przeciwionami (rysunek 156).



wiązania wodorowe C-F...H

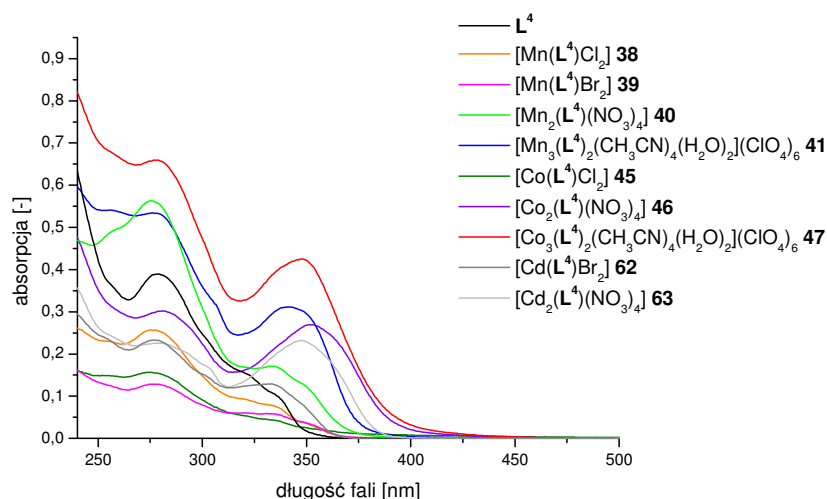
Rysunek 156: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **61**

#### 4.4.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne kompleksów jonów metali z ligandem $\text{L}^4$

Elektronowe widma absorpcyjne i widma emisyjne liganda  $\text{L}^4$  zarejestrowano w dichlorometanie, natomiast kompleksów jonów metali przejściowych w acetonitrylu

#### 4. Wyniki i dyskusja

w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów równych  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis liganda **L**<sup>4</sup> i jego kompleksów z jonami Mn(II) i Co(II) przedstawiono na rysunku 157.



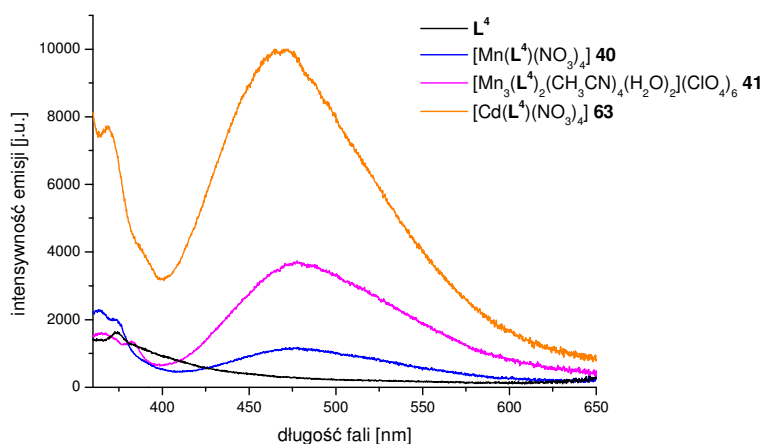
**Rysunek 157:** Elektronowe widma w zakresie UV-Vis liganda **L**<sup>4</sup> i jego kompleksów z jonami Mn(II) i Co(II)

Położenia pasm absorpcyjnych i wartości molowych współczynników absorpcji,  $\epsilon$ , podano w tabeli 4.

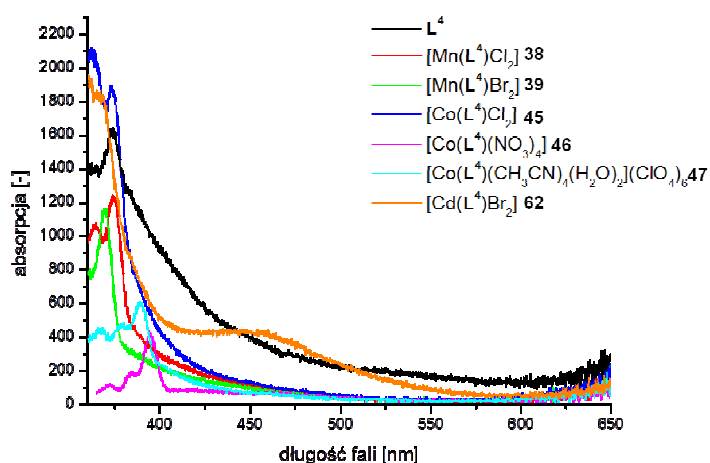
**Tabela 4:** Maksima absorpcji ( $\lambda_{\max}$ , [nm]) i wartości molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon$  [ $\cdot 10^4$  M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]) liganda **L**<sup>6</sup> i kompleksów z jonami metali przejściowych

związek	$\lambda_{\max}$ , [nm] ( $\epsilon$ [ $\cdot 10^4$ M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ])
<b>L</b> <sup>4</sup>	230.5 (8.4); 280.0 (3.8)
[Mn( <b>L</b> <sup>4</sup> )Cl <sub>2</sub> ] <b>38</b>	235.5 (8.0); 279.5 (6.3); 348.5 (4.0)
[Mn( <b>L</b> <sup>4</sup> )Br <sub>2</sub> ] <b>39</b>	278.0 (1.3); 335.0 (0.6)
[Mn <sub>2</sub> ( <b>L</b> <sup>4</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <b>40</b>	238.5 (4.6); 276.5 (5.5); 334.5 (1.7)
[Mn <sub>3</sub> ( <b>L</b> <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> <b>41</b>	237.0 (5.8); 278.0 (5.1); 343.5 (3.0)
[Co( <b>L</b> <sup>4</sup> )Cl <sub>2</sub> ] <b>45</b>	237.5 (1.7); 277.0 (1.6); 335.0 (0.5)
[Co <sub>2</sub> ( <b>L</b> <sup>4</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <b>46</b>	236.5 (6.0); 281.5 (5.3); 351.0 (3.1)
[Co <sub>3</sub> ( <b>L</b> <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> <b>47</b>	235.5 (8.0); 277.5 (6.2); 347.0 (4.0)
[Cd( <b>L</b> <sup>4</sup> )Br <sub>2</sub> ] <b>62</b>	276.0 (2.3); 331.0 (1.2)
[Cd <sub>2</sub> ( <b>L</b> <sup>4</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <b>63</b>	278.0 (2.4); 346.0 (2.5)

Właściwości emisyjne liganda  $L^4$  i jego kompleksów z jonami Mn(II), Co(II) i Cd(II) zostały przedstawione na rysunku 158 i 159.



Rysunek 158: Widma emisyjne liganda  $L^4$  i jego kompleksów z jonami Mn(II) i Cd(II)



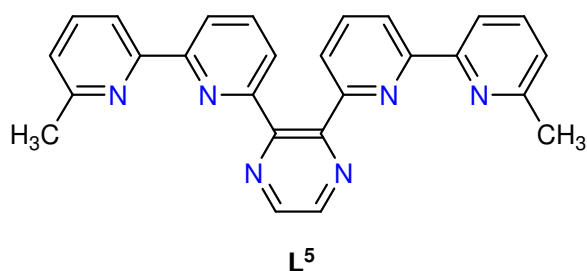
Rysunek 159: Widma emisyjne liganda  $L^4$  i jego kompleksów z jonami Mn(II) i Cd(II)

Ligand  $L^4$  w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{wzb.} = 334$  nm wykazał słabe pasmo emisji z maksimum przy długości fali  $\lambda_{em.} = 374$  nm. Zaobserwowano, że widma emisji kompleksów Mn(II) i Cd(II) silnie zależą od struktury kompleksu. Kompleksy  $[Mn_2(L^4)(NO_3)_4]$  **40**,  $[Mn_3(L^4)_2(CH_3CN)_4(H_2O)_2](ClO_4)_6$  **41** i  $[Cd_2(L^4)(NO_3)_4]$  **63** w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali odpowiednio  $\lambda_{wzb.} = 335$ ,  $342$  i  $346$  nm wykazały szerokie pasmo emisji z maksimum przy długości fali odpowiadającej barwie niebieskiej (odpowiednio  $\lambda_{em.} = 478$ ,  $478$  i  $471$  nm). Najwyższym natężeniem emisji charakteryzuje się kompleks  $[Cd_2(L^4)(NO_3)_4]$  **63**. Kompleks  $[Mn_3(L^4)_2(CH_3CN)_4(H_2O)_2](ClO_4)_6$  **41** wykazuje natężenie emisji około 50% niższe,

a kompleks  $[\text{Mn}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **40** około 80% niższe od natężenia emisji kompleksu  $[\text{Cd}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **63**. Pasma emisji występujące przy około 470 nm występuje tylko w przypadku kompleksów jonów metali wykazujących tendencję do wzmacniania emisji liganda (Mn(II) i Cd(II)), w których wszystkie atomy donorowe liganda  $\text{L}^4$  biorą udział w koordynacji do centrów metalicznych. W przypadku kompleksów  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **38**,  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$  **39** i  $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$  **62**, w których jedna z  $\text{N}_3$ -donorowych podjednostek liganda nie bierze udziału w koordynacji, pasmo to nie występuje. Wolny ligand  $\text{L}^4$  również nie wykazuje pasma emisji w tym zakresie. W przypadku jonów metali wykazujących tendencję do wygaszania emisji liganda (Co(II)) nawet w przypadku kompleksów  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **46** i  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6$  **47**, w których wszystkie atomy donorowe liganda  $\text{L}^4$  biorą udział w koordynacji nie zaobserwowano pasma emisji przy długości fali około 470 nm. Maksymalne wartości natężenia luminescencji kompleksów  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **38**,  $[\text{Mn}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$  **39**,  $[\text{Co}_3(\text{L}^4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_6$  **47** i  $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Br}_2]$  **62** obserwowano odpowiednio dla  $\lambda_{\text{em.}} = 374, 370, 374, 369$  nm. Natężenie emisji tych kompleksów jest porównywalne z natężeniem emisji liganda  $\text{L}^4$ . W przypadku kompleksów  $[\text{Co}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$  **45** i  $[\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **46** następuje wygaszenie emisji liganda w około 75%.

Spośród przebadanych kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem  $\text{L}^4$  najlepszymi właściwościami emisyjnymi charakteryzuje się kompleks  $[\text{Cd}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$  **63**, co sprawia że może on być obiecującym materiałem luminescencyjnym.

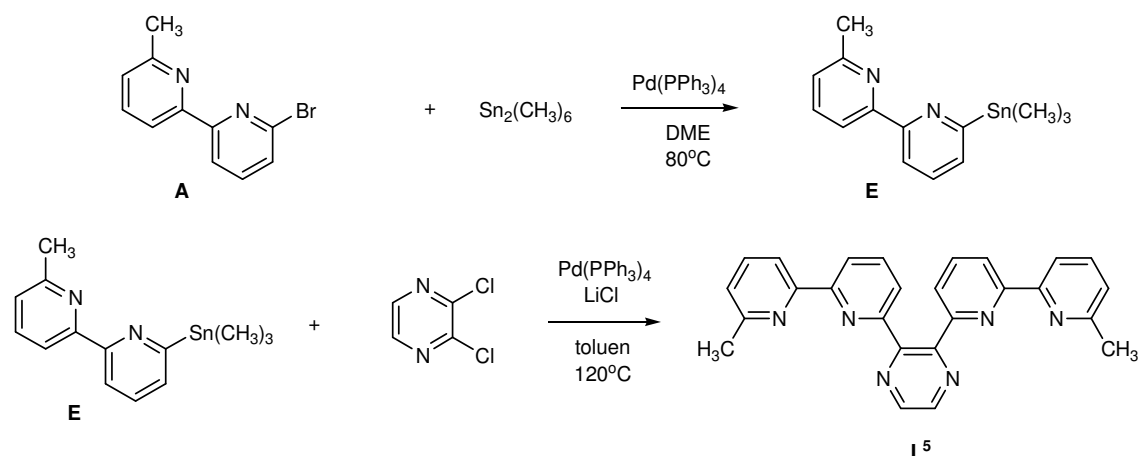
#### 4.5. Kompleksy z ligandem pirazynowo-(bis)bipirydynowym



Pochodne pirazynowe wykazują właściwości fizyko-chemiczne, takie jak moment dipolowy, czy zasadowość całkowicie odmienne od innych układów azaromatycznych. Z tego względu kompleksy z ligandami zawierającymi jednostki pirazynowe mogą znaleźć zastosowanie jako materiały ciekłokrystaliczne<sup>[220]</sup> czy przewody molekularne<sup>[221,222]</sup>. Otrzymano różne rodzaje symetrycznych<sup>[223]</sup> i niesymetrycznych<sup>[224]</sup> ligandów N-heterocyklicznych zawierających pierścienie pirazynowe. W wyniku samoorganizacji z jonami metali przejściowych otrzymano różne rodzaje kompleksów supramolekularnych, takie jak monordzeniowe<sup>[225]</sup> i dwurdzeniowe kompleksy wieszakowe<sup>[226]</sup>, monordzeniowe i dwurdzeniowe kompleksy bagietkowe<sup>[227,228]</sup> oraz dwurdzeniowe kompleksy metalocykliczne<sup>[229]</sup>.

##### 4.5.1. Synteza liganda N<sub>6</sub>-donorowego L<sup>5</sup>

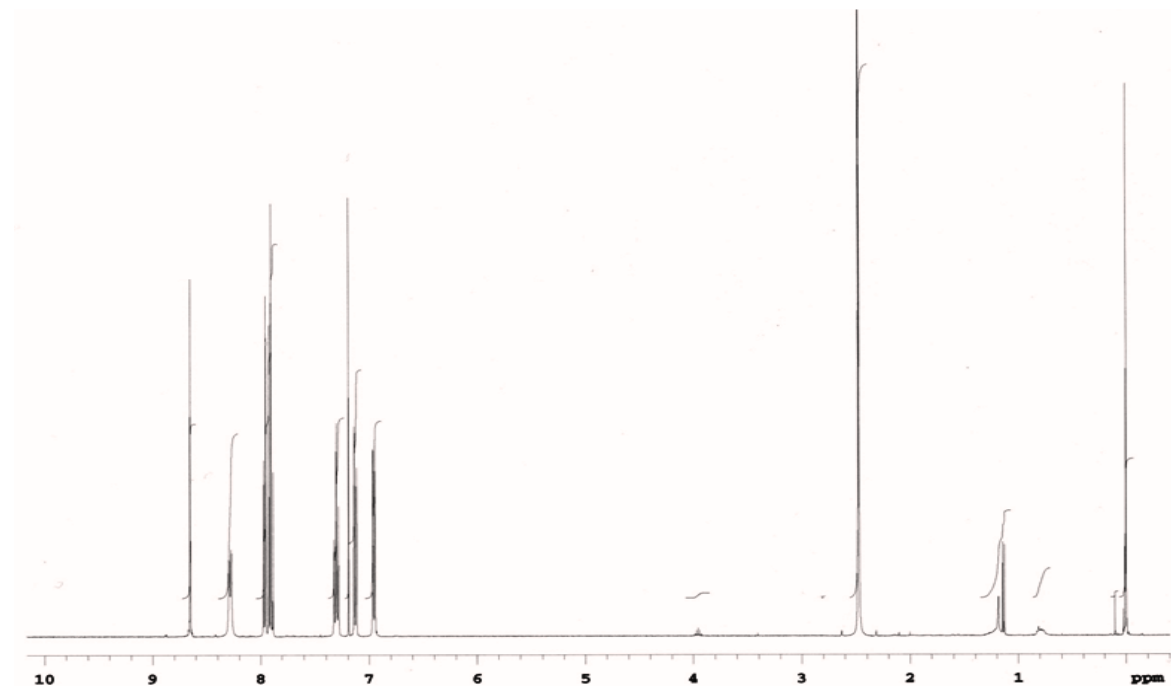
Ligand N<sub>6</sub>-donorowy L<sup>5</sup> zawierający dwie trójdonorowe podjednostki otrzymano w wieloetapowej syntezie jak przedstawiono na schemacie 10.



##### Schemat 10: Synteza liganda N<sub>6</sub>-donorowego L<sup>5</sup>

Ligand L<sup>5</sup> zsyntezowano z wydajnością 66% w wyniku reakcji sprzęgania Stille'a pomiędzy 6-metylo-6'-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydyną E i 2,3-dichloropirazydą. Reakcję prowadzono w toluenie w 120°C w atmosferze gazu obojętnego stosując jako

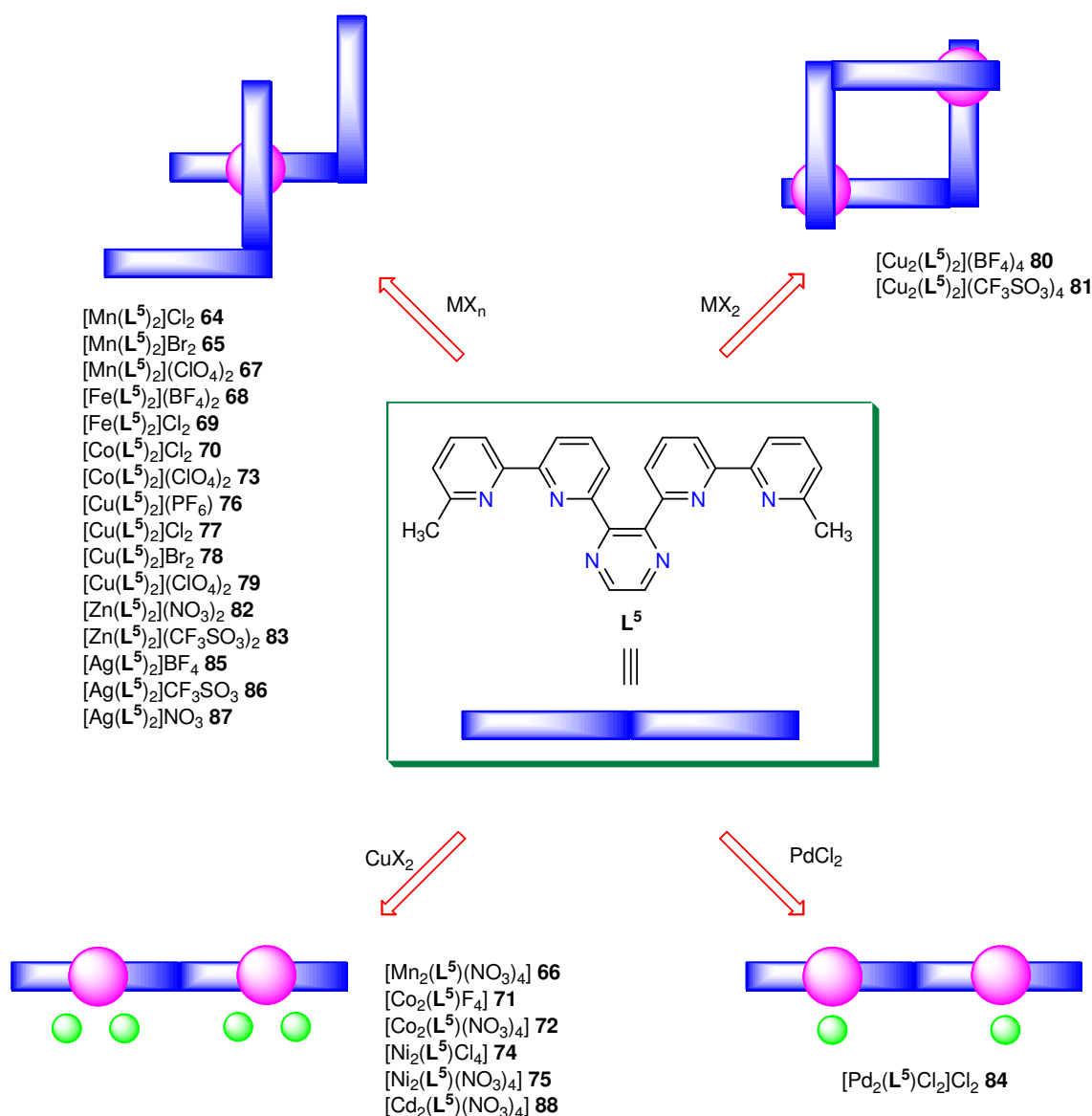
katalizator tetrakis(trifenylfosfina)pallad(0) oraz LiCl pełniący rolę aktywatora. Ligand  $L^5$  scharakteryzowano metodami spektroskopowymi oraz za pomocą analizy elementarnej. Na widmie  $^1H$  NMR (rysunek 160) wyróżnić można osiem sygnałów pochodzących od różnych atomów wodoru:  $\delta = 8.65$  (s, 2H), 8.29 (d, 2H,  $J=7.6$  Hz), 7.97 (d, 2H,  $J=7.6$  Hz), 7.95 (t, 2H,  $J=7.7$  Hz), 7.30 (t, 2H,  $J=7.8$  Hz), 7.14 (d, 2H,  $J=7.8$  Hz), 6.95 (d, 2H,  $J=7.6$  Hz), 2.48 (s, 6H,  $CH_3$ ) ppm.



Rysunek 160: Widmo  $^1H$  NMR liganda  $L^5$

#### 4.5.2. Kompleksy jonów metali z ligandem $L^5$

Reakcje kompleksowania liganda  $L^5$  z jonami metali przejściowych prowadzono 48 godzin w nitrometanie w temperaturze pokojowej. W wyniku reakcji samoorganizacji liganda  $L^5$  z jonami metali przejściowych powstały cztery rodzaje kompleksów supramolekularnych:

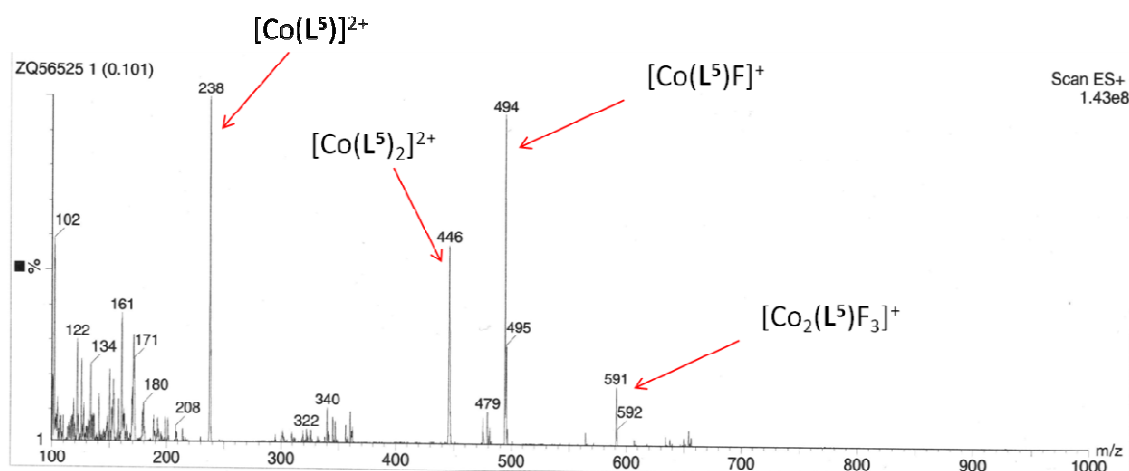


Otrzymano kompleksy monordzeniowe o stechiometrii M:L 1:2 i wzorze ogólnym  $[M(L^5)_2]X_n$ , gdzie M = Mn(II), n = 2 i X = Cl<sup>-</sup> **64**, Br<sup>-</sup> **65**, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> **66**, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> **67**, M = Fe(II), n = 2 i X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **68**, Cl<sup>-</sup> **69**, M = Co(II), n = 2 i X = Cl<sup>-</sup> **70**, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> **73**, M = Cu(I), n = 1 i X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup> **76**, M = Cu(II), n = 2 i X = Cl<sup>-</sup> **77**, Br<sup>-</sup> **78**, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> **79**, M = Zn(II), n = 2 i X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> **82**, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> **83**, M = Ag(I), n = 1 i X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **85**, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> **86**, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> **87**. W kompleksach tego typu jon metalu koordynuje z sześcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda (gdy n = 2) tworząc wielościan koordynacyjny o budowie oktaedrycznej lub z czterema pirydynowymi atomami azotu liganda (gdy n = 1), które znajdują się w narożach tetraedru. Jedna z N<sub>3</sub>-donorowych podjednostek każdej z cząsteczek liganda nie bierze udziału w koordynacji.

W samoorganizacji liganda  $L^5$  z  $Cu(BF_4)_2$  i  $Cu(CF_3SO_3)_2$  otrzymano dwurdzeniowe kompleksy o stechiometrii M:L 2:2 i wzorze ogólnym  $[Cu_2(L^5)_2]X_4$  X =  $BF_4^-$  **80** lub  $CF_3SO_3^-$  **81**. W tego typu kompleksach dwa jony metalu koordynują z pięcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 5. W koordynacji nie bierze udziału jeden z atomów azotu pierścienia pirazynowego cząsteczki liganda. Kompleksy te mają strukturę podwójnego dwurdzeniowego mezokatu.

Reakcja kompleksowania liganda  $L^5$  z  $PdCl_2$  preferującym płaskokwadratową geometrię koordynacyjną prowadzi do otrzymania dwurdzeniowego kompleksu supramolekularnego o wzorze  $[Pd_2(L^5)Cl_2]Cl_2$  **84**, w którym sferę koordynacyjną jonu metalu wypełniają trzy atomy azotu cząsteczki liganda i jon chlorkowy znajdujące się w narożach płaskiego kwadratu.

W reakcji liganda  $L^5$  z jonami metali przejściowych otrzymano także kompleksy bagietkowe o wzorze ogólnym  $[M_2(L^5)_2X_4]$ , gdzie M = Mn(II) i X =  $NO_3^-$  **67**, M = Co(II) i X =  $F^-$  **71**,  $NO_3^-$  **72**, M = Ni(II) i X =  $Cl^-$  **74**,  $NO_3^-$  **75**, M = Cd(II) i X =  $NO_3^-$  **88**. Sfera koordynacyjna każdego jonu metalu wypełniona jest przez trzy atomy azotu  $N_3$ -donorowej podjednostki liganda  $L^5$  i dwa jednofunkcyjne aniony w wyniku czego każdy jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 5. Kompleks  $[Co_2(L^5)_2F_4]$  **71** otrzymano w reakcji liganda  $L^5$  z  $Co(BF_4)_2$  w wyniku oderwania jonu fluorkowego od anionu tetrafluoroboranowego. Obecność jonu fluorkowego została potwierdzona za pomocą spektrometrii masowej. Na widmie ESI-MS kompleksu  $[Co_2(L^5)_2F_4]$  **71** (rysunek 161) wyróżnić można piki przy  $m/z = 591$ , pochodzący od kationu  $[Co_2(L^5)_2F_3]^+$  oraz przy  $m/z = 494$  pochodzący od kationu  $[Co(L^5)F]^+$ .



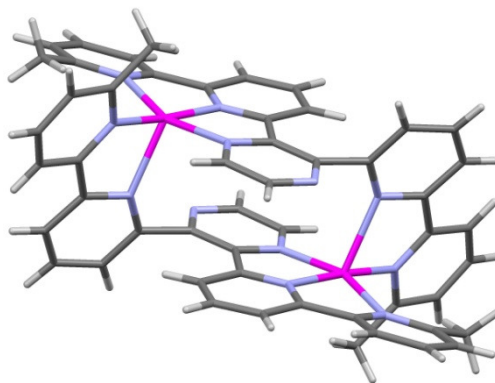
Rysunek 161: Widmo ESI-MS kompleksu  $[Co_2(L^5)_2F_4]$  **71**

Obecne są tam także piki przy  $m/z = 446$   $[\text{Co}(\text{L}^5)_2]^{2+}$  oraz  $m/z = 238$   $[\text{Co}(\text{L}^5)]^{2+}$ . Aniony fluorkowe powstają w wyniku oderwania anionu  $\text{F}^-$  od anionu tetrafluoroboranowego w obecności centrów metalicznych będących kwasami Lewisa<sup>[230]</sup>. Proces ten jest dobrze poznany i został wykorzystany między innymi w syntezie związków koordynacyjnych zawierających anion fluorkowy jako ligand mostkujący<sup>[231,232]</sup>.

#### 4.5.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem $\text{L}^5$

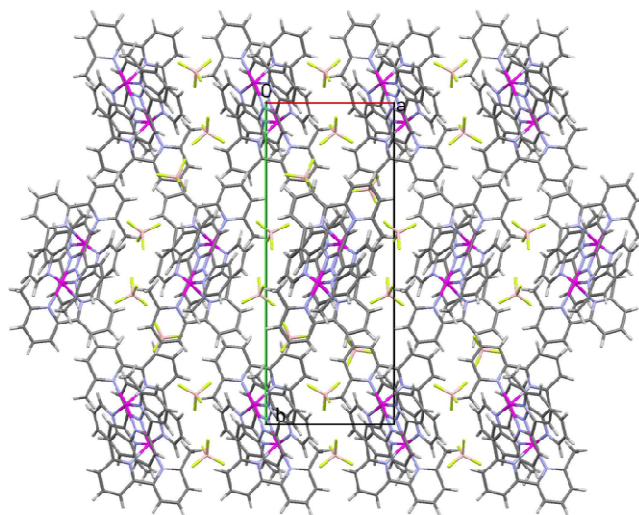
##### Struktura krystaliczna kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_4$ **80**

Kompleks **80** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $\text{P2}_1/\text{n}$ . Jony  $\text{Cu}(\text{II})$  koordynują z pięcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 5, a wielościan koordynacyjny jest zniekształconą piramidą tetragonalną (rysunek 162).



Rysunek 162: Struktura krystaliczna kationu kompleksowego  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2]^{4+}$  **80**

Jeden z atomów azotu pierścienia pirazynowego nie bierze udziału w koordynacji. W kationie kompleksowym cząsteczki liganda układają się w ten sposób, że trzy pierścienie aromatyczne (pirazynowy i dwa pirydynowe) jednej z cząsteczek liganda leżą w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień pirazynowy i dwa pierścienie pirydynowe drugiej cząsteczki liganda. Pozostałe dwa pierścienie pirydynowe każdej z cząsteczek liganda są ułożone niemal prostopadle w stosunku do reszty cząsteczki liganda. W sieci krystalicznej kationy kompleksowe układają się w warstwy (rysunek 163).

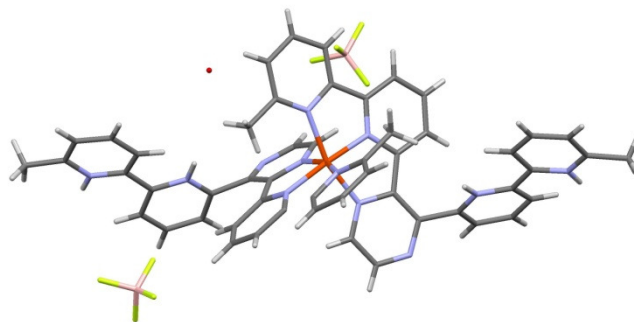


**Rysunek 163: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_4$  **80****

W obrębie jednej warstwy kationy kompleksowe oddzielone są od siebie przez aniony tetrafluoroboranowe, które znajdują się także pomiędzy sąsiednimi warstwami złożonymi z kationów kompleksowych i anionów tetrafluoroboranowych.

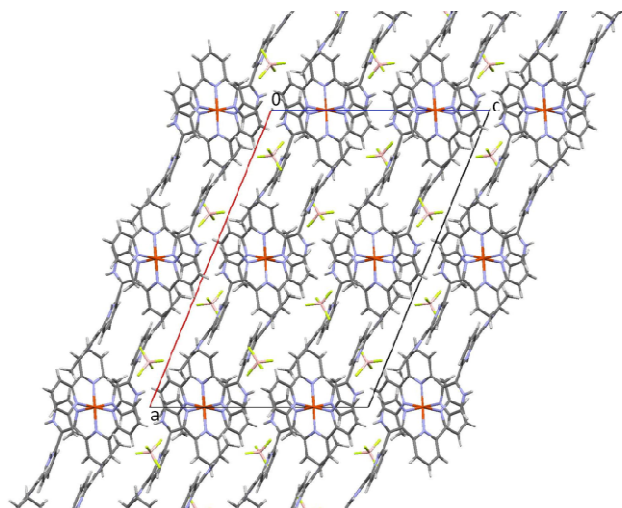
*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **68***

Kompleks **68** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej C2/c. Jon Fe(II) koordynuje z sześcioma atomami azotu N<sub>3</sub>-donorowych podjednostek dwóch cząsteczek liganda (rysunek 164).



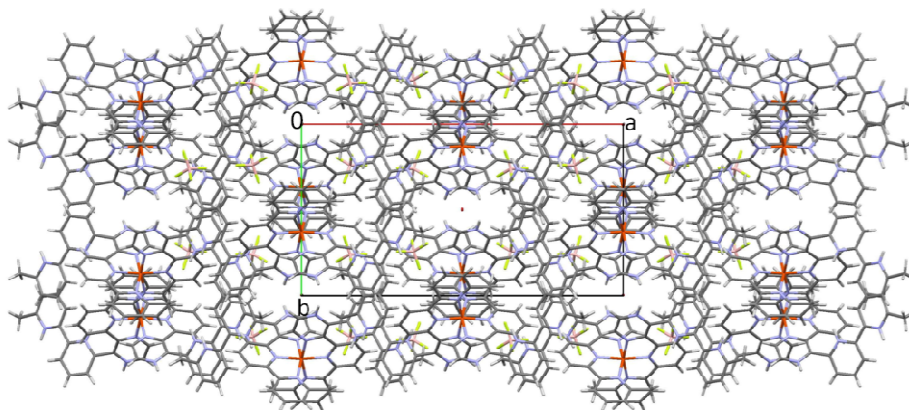
**Rysunek 164: Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **68****

Nie biorąca udziału w koordynacji N<sub>3</sub>-donorowa podjednostka powoduje powstawanie pustych przestrzeni w sieci krystalicznej (rysunek 165).



**Rysunek 165:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  68; widok wzdłuż osi  $b$

W sieci krystalicznej wzdłuż osi  $b$  cząsteczki kompleksu układają się warstwowo. W obrębie jednej warstwy cząsteczki kompleksu układają się w ten sposób, że niekoordynujące  $\text{N}_3$ -donorowe podjednostki cząsteczek liganda ułożone są równoległe do siebie. Sąsiadujące ze sobą warstwy oddzielone są od siebie przez aniony tetrafluoroborowe. W alternatywnym rzucie sieci krystalicznej (wzdłuż osi  $c$ ) widać kolumny, składające się z kationów kompleksowych otoczonych anionami tetrafluoroborowymi (rysunek 166).

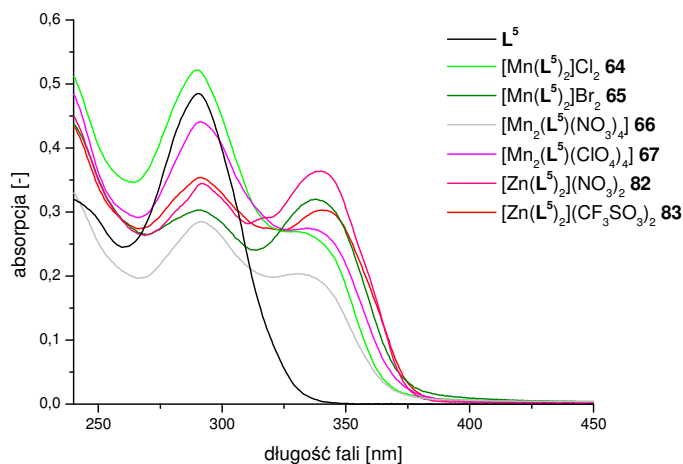


**Rysunek 166:** Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  68; widok wzdłuż osi  $c$

Kolumny układają się w taki sposób, że pomiędzy nimi tworzą się kanały, w których znajdują się cząsteczki wody.

#### 4.5.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne liganda $\text{L}^5$ i jego kompleksów

Elektronowe widma absorpcyjne liganda  $\text{L}^5$  i jego kompleksów z jonami  $\text{Mn}(\text{II})$  i  $\text{Zn}(\text{II})$  (rysunek 167) zarejestrowano w acetonitrylu w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .



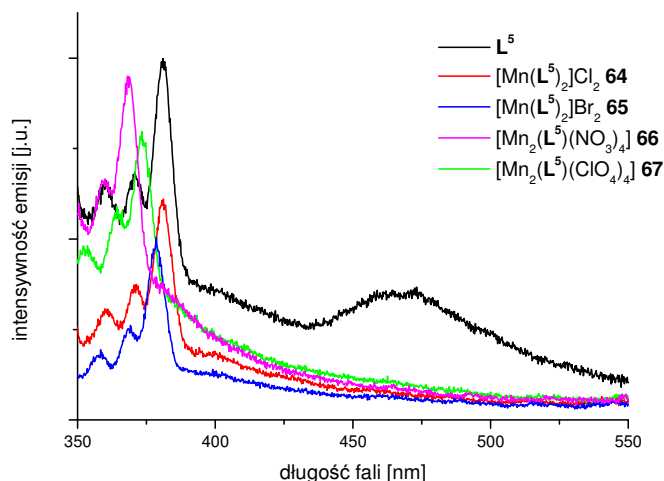
**Rysunek 167: Elektronowe widma absorpcyjne liganda  $L^5$  i kompleksów z jonami Mn(II) i Zn(II)**  
Położenia pasm absorpcyjnych i wartości molowych współczynników absorpcji,  $\epsilon$ , podano w tabeli 5.

**Tabela 5: Maksima absorpcji ( $\lambda_{max}$ , [nm]) i wartości molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon \cdot 10^4$   $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) liganda  $L^5$  i kompleksów z jonami Mn(II) i Zn(II)**

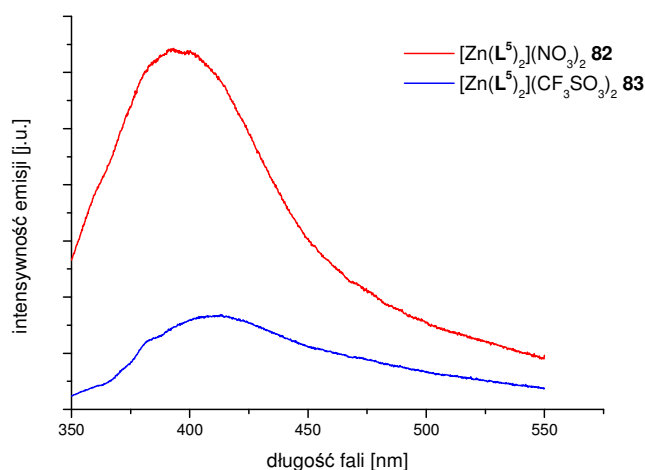
związek	$\lambda_{max}$ , [nm] ( $\epsilon \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
$L^5$	290.0 (4.6)
$[Mn(L^5)_2]Cl_2$ 64	290.0 (5.0); 330.0 (2.6)
$[Mn(L^5)_2]Br_2$ 65	291.0 (2.9); 338.0 (3.0)
$[Mn_2(L^5)(NO_3)_4]$ 66	291.5 (3.3); 330.5 (2.3)
$[Mn(L^5)_2](ClO_4)_2$ 67	291.5 (4.5); 334.0 (2.8)
$[Zn(L^5)_2](NO_3)_2$ 82	292.0 (3.2); 340.0 (3.4)
$[Zn(L^5)_2](CF_3SO_3)_2$ 83	291.0 (3.4); 338.0 (3.1)

W widmach absorpcyjnych liganda  $L^5$  oraz kompleksów z jonami Mn(II) i Zn(II) obecne są pasma, dla których maksima obserwuje się przy długości fal z zakresu 290-292 nm. W odróżnieniu od widm liganda  $L^5$  w widmach wszystkich kompleksów występuje pasmo z maksimum w zakresie od 330 do 340 nm. Pasma te są związane z przejściami  $\pi \rightarrow \pi^*$  i są charakterystyczne dla ligandów polipirydynowych i ich kompleksów z jonami metali przejściowych<sup>[196]</sup>.

Właściwości emisyjne liganda  $L^6$  i jego kompleksów z jonami Mn(II) (rysunek 168) i Zn(II) (rysunek 169) zbadano w acetonitrylu w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.



Rysunek 168: Widma emisyjne liganda  $L^5$  i kompleksów z jonami Mn(II)

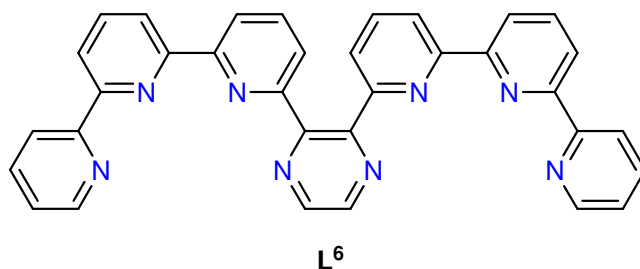


Rysunek 169: Widma emisyjne kompleksów liganda  $L^5$  z jonami Zn(II)

Wzbudzając ligand  $L^5$  promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{wzb.}=340$  nm obserwuje się w widmie emisyjnym trzy pasma  $\lambda_{em.}= 359.5$  nm, 370 nm i 381 nm. Właściwości emisyjne wszystkich kompleksów jonów Mn(II) ( $[Mn(L^5)_2]Cl_2$  **64**  $\lambda_{wzb.}= 340$  nm,  $[Mn(L^5)_2]Br_2$  **65**  $\lambda_{wzb.}= 338$  nm,  $[Mn_2(L^5)(NO_3)_4]$  **66**  $\lambda_{wzb.}= 330$  nm i  $[Mn(L^5)_2](ClO_4)_2$  **67**  $\lambda_{wzb.}= 334$  nm) są gorsze niż samego liganda  $L^5$ . Obserwowane w tych kompleksach pasma emisyjne są przesunięte hipsochromowo w porównaniu z pasmami liganda  $L^5$ . Natomiast w przypadku kompleksów Zn(II) ( $[Zn(L^5)_2](NO_3)_2$  **82** i  $[Zn(L^5)_2](CF_3SO_3)_2$  **83**) stosując  $\lambda_{wzb.} = 340$  nm w widmach emisyjnych pojawiało się szerokie pasmo z maksimum przypadającym odpowiednio dla  $\lambda_{em.} = 395$  i 410 nm. Zauważono jednocześnie, że natężenie tego pasma jest czterokrotnie wyższe w kompleksie  $[Zn(L^5)_2](NO_3)_2$  **82**, niż w  $[Zn(L^5)_2](CF_3SO_3)_2$  **83**.

Spośród przebadanych kompleksów liganda  $L^5$  dobre właściwości emisyjne wykazuje jedynie kompleks  $[Zn(L^5)_2](NO_3)_2$  **82**.

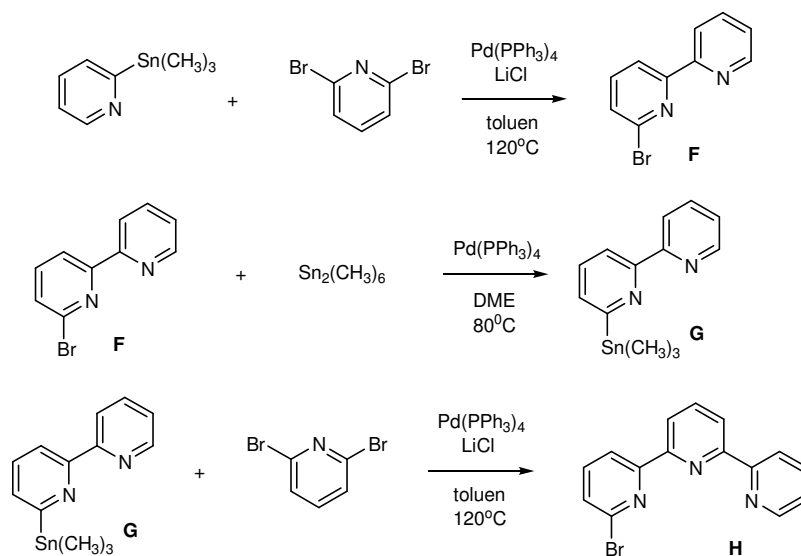
## 4.6. Kompleksy z ligandem pirazynowo-(bis)terpirydynowym

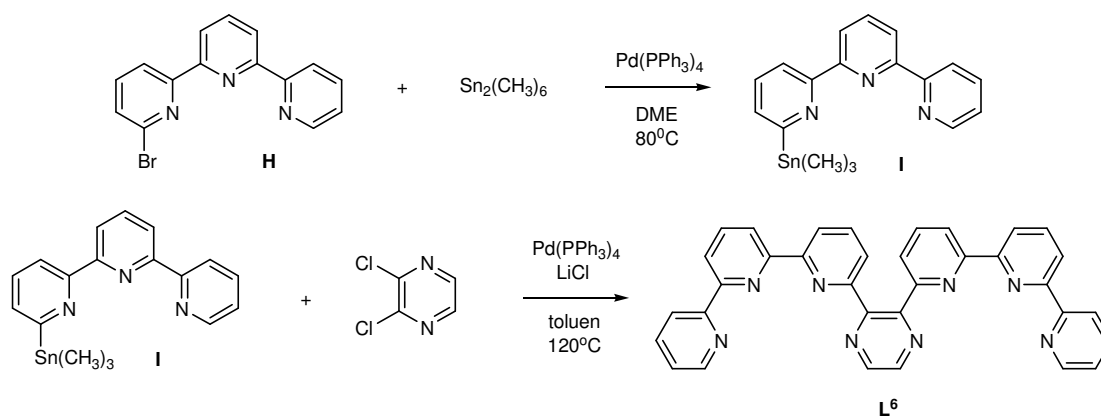


Ligandy polipirydynowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwość tworzenia różnorodnych struktur supramolekularnych<sup>[233]</sup>. W przypadku tego typu ligandów do centrum metalicznego może koordynować tylko część ich atomów donorowych. Wówczas donorowe atomy azotu nie biorące udziału w koordynacji do jednego centrum metalicznego mogą koordynować do innego jonu metalu i tworzyć homo-<sup>[234]</sup> lub heterordzeniowe<sup>[235]</sup> kompleksy. Ligandy N-donorowe mogą być także skutecznymi receptorami anionów<sup>[236]</sup>. Kompleksy z ligandami polipirydynowymi mogą znaleźć zastosowanie jako barwniki w ogniach fotochemicznych<sup>[237,238]</sup>, sondy biologiczne<sup>[239]</sup> lub nanomagnesy<sup>[240]</sup>.

4.6.1. Synteza liganda N<sub>8</sub>-donorowego L<sup>6</sup>

Nowy ligand N<sub>8</sub>-donorowy zawierający dwie czterodonorowe podjednostki otrzymano w wieloetapowej syntezie przedstawionej na schemacie 11.

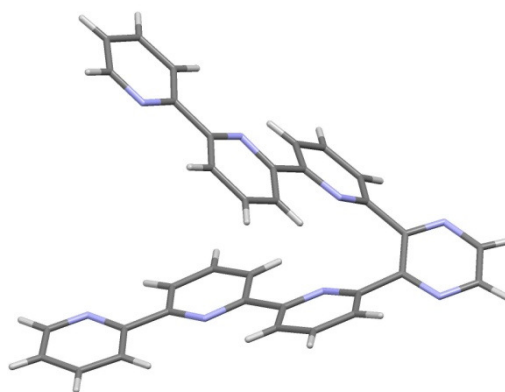


Schemat 11: Synteza liganda N<sub>8</sub>-donorowego L<sup>6</sup>

6-bromo-2,2'-bipirydynę **F** otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy 2-(trimetylostannylo)pirydyną i 2,6-dibromopirydyną zgodnie z procedurą przedstawioną w literaturze<sup>[241]</sup>. W kolejnym etapie syntezy 6-bromo-2,2'-bipirydynę **F** poddano reakcji z heksametylodicyną w obecności katalizatora - tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0). Reakcję prowadzono 15 godzin w temperaturze 80°C w dimetoksyetanie w atmosferze gazu obojętnego. W wyniku odparowania rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano 6-(trimetylostannylo)-2,2'-bipirydynę **G**, którą bez dalszego oczyszczania poddano reakcji sprzęgania Stille'a z 2,6-dibromopirydyną w obecności katalizatora tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0) i LiCl jako aktywatora. Reakcję prowadzono 24 godziny w toluenie w temperaturze 120°C w atmosferze gazu obojętnego. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosując jako eluent mieszaninę dichlorometan/heksan (1:1). 6-bromo-2,2':6',2''-terpirydynę **H** otrzymano z wydajnością 64% w postaci białego osadu i poddano reakcji z heksametylodicyną w obecności 5% molowych tetrakis(trifenylfosfina)palladu(0). Reakcję prowadzono 15 godzin w temperaturze 80°C w dimetoksyetanie w atmosferze gazu obojętnego. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 6-(trimetylostannylo)-2,2':6',2''-terpirydynę **I**. Ligand N<sub>8</sub>-donorowy **L<sup>6</sup>** otrzymano z wydajnością 73% w wyniku kolejnej reakcji sprzęgania Stille'a z 2,3-dichloropirazydą.

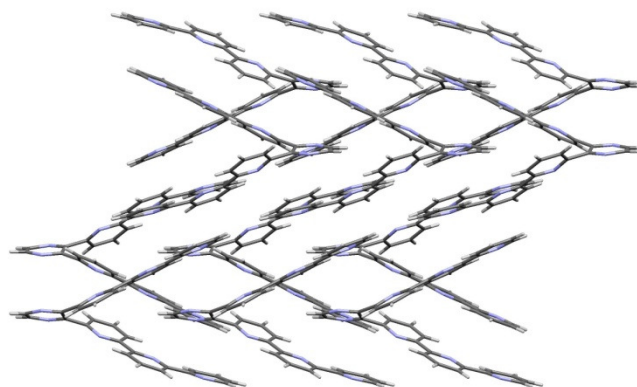
#### Struktura krystaliczna liganda L<sup>6</sup>

Ligand **L<sup>6</sup>** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c<sup>[242]</sup>.



Rysunek 170: Struktura krystaliczna liganda  $L^6$

Nieskompleksowana cząsteczka liganda  $L^6$  przyjmuje geometrię w kształcie litery V. Wszystkie trzy pierścienie pirydynowe  $N_4$ -donorowych podjednostek leżą w jednej płaszczyźnie. Centralny pierścień pirazynowy jest nachylony pod kątem  $50^\circ$  w stosunku do końcowych pierścieni pirydynowych. Dookoła wszystkich wiązań C-C pomiędzy pierścieniami pirydynowymi oraz pomiędzy pierścieniami pirydynowymi i pirazynowym występuje geometria *trans*. Sieć krystaliczną liganda  $L^6$  przedstawia rysunek 171.

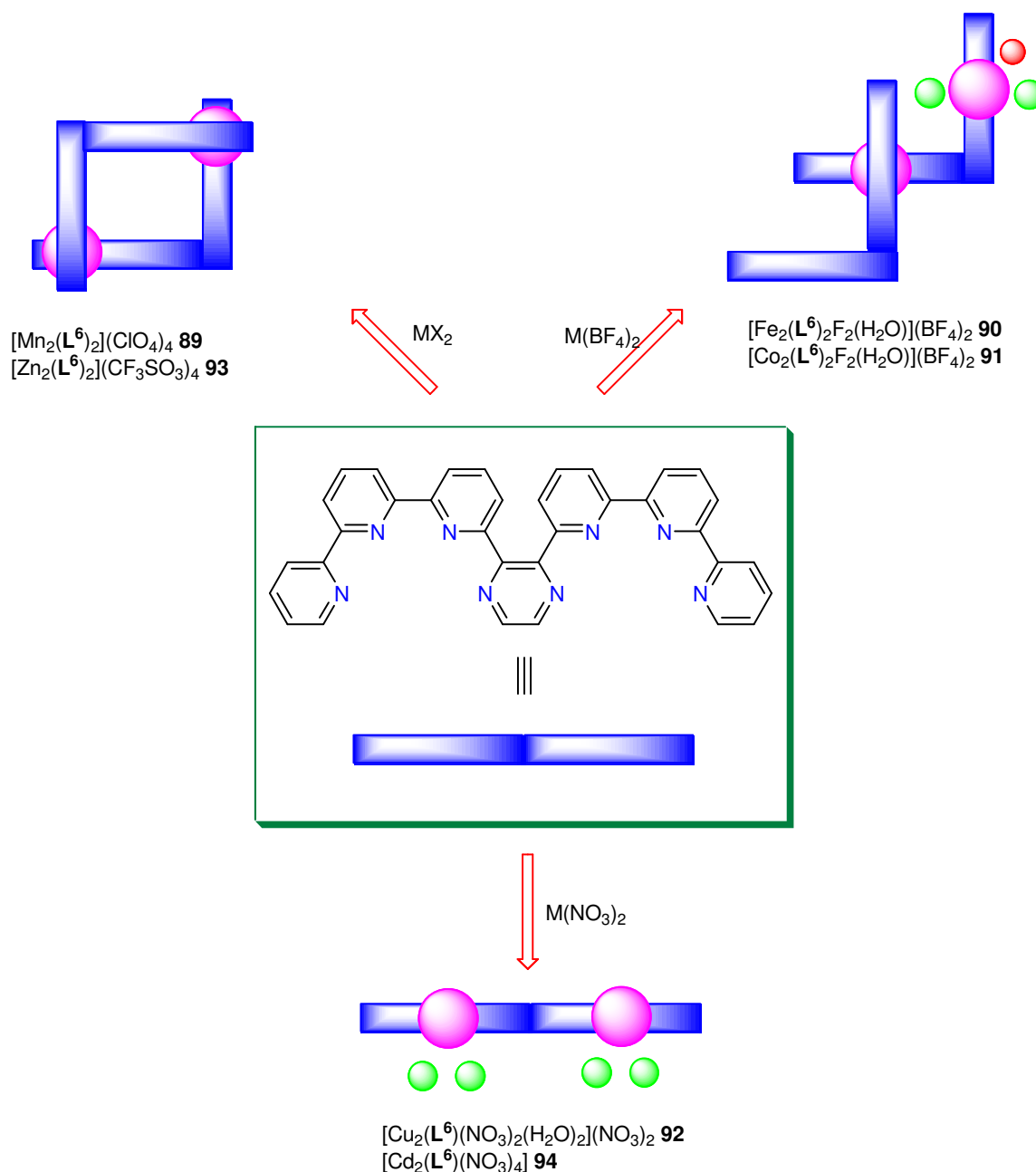


Rysunek 171: Sieć krystaliczna liganda  $N_8$ -donorowego  $L^6$

Przedstawiona struktura jest czwartą<sup>[243-245]</sup> rozwiązaną strukturą siedmiopięścieniowego bez jonu metalu.

#### 4.6.2. Kompleksy liganda $L^6$ z jonami metali przejściowych

Reakcje kompleksowania liganda  $L^6$  z jonami metali przejściowych prowadzono 48 godzin w temperaturze pokojowej w mieszaninie dichlorometanu i acetonitrylu (1:1). W wyniku reakcji otrzymano trzy rodzaje kompleksów supramolekularnych:



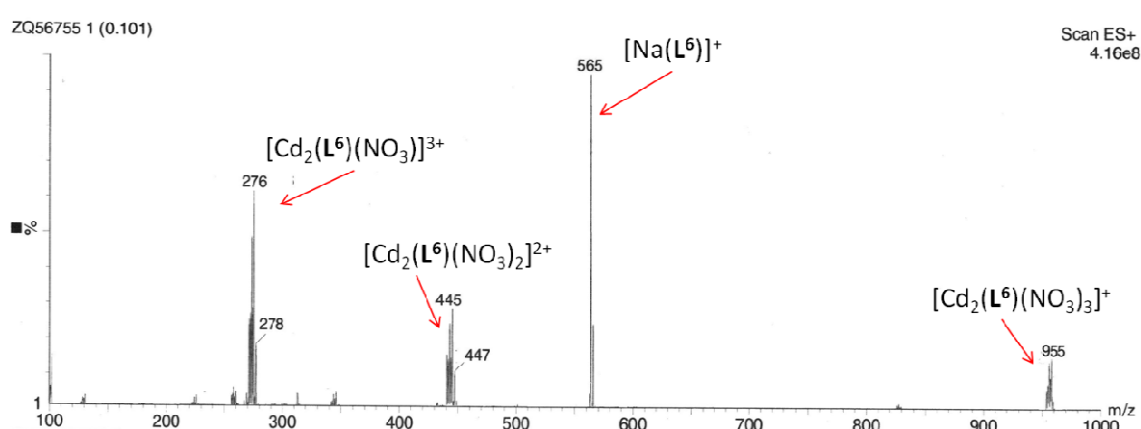
Struktury powstających kompleksów zależą od rodzaju przeciwjonu obecnego w mieszaninie reakcyjnej.

Gdy w roztworze znajdują się jony słabo koordynujące, takie jak  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  lub  $\text{ClO}_4^-$  w wyniku samoorganizacji powstają dwurdzeniowe kompleksy mezokątowe o stechiometrii M:L 2:2, w których dwie cząsteczki liganda koordynują z dwoma jonami metalu:  $[\text{Mn}_2(\text{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_4$  **89** i  $[\text{Zn}_2(\text{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93**.

Reakcje liganda  $\text{L}^6$  z tetrafluoroboranami  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  i  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$  prowadzą do otrzymania dwurdzeniowych kompleksów o stechiometrii M:L 2:2  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **90** i  $[\text{Co}_2(\text{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **91**, w których jeden z jonów

metal koordynuje z sześcioma pirydynowymi atomami azotu dwóch cząsteczek liganda, natomiast drugi jon metalu koordynuje z wszystkimi atomami azotu  $N_4$ -donorowej podjednostki jednej cząsteczki liganda i anionami fluorkowymi. Aniony fluorkowe powstają w wyniku oderwania anionu  $F^-$  od anionu tetrafluoroborowego w obecności centrów metalicznych będących kwasami Lewisa<sup>[230]</sup>.

Obecność w mieszaninie reakcyjnej silnie koordynujących anionów azotanowych(V) powoduje tworzenie kompleksów bagietkowych o stechiometrii M:L 2:1, w których jedna cząsteczka liganda koordynuje z dwoma jonami metalu  $[Cu_2(L^6)(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  **92** i  $[Cd_2(L^6)(NO_3)_4]$  **94**. Na widmie ESI-MS kompleksu  $[Cd_2(L^6)(NO_3)_4]$  **94** (rysunek 172) widoczne są piki przy  $m/z = 955$ ,  $m/z = 445$  i  $m/z = 276$  odpowiadające kationom kompleksowym  $[Cd_2(L^6)(NO_3)_3]^+$ ,  $[Cd_2(L^6)(NO_3)_2]^{2+}$  oraz  $[Cd_2(L^6)(NO_3)]^{3+}$ .



Rysunek 172: Widmo ESI-MS kompleksu  $[Cd_2(L^6)(NO_3)_4]$  **94**

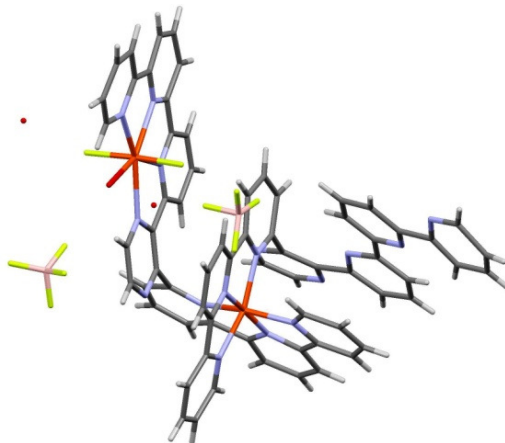
W kompleksie  $[Cu_2(L^6)(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$  **92** jony Cu(II) posiadają różne otoczenia koordynacyjne. Jeden z jonów Cu(II) koordynuje z trzema pirydynowymi atomami azotu  $N_4$ -donorowej podjednostki liganda, dwoma atomami tlenu dwufunkcyjnego jonu azotanowego(V) oraz atomem tlenu cząsteczki wody. Drugi z jonów Cu(II) koordynuje z czterema atomami azotu drugiej podjednostki liganda, jednym atomem tlenu jednofunkcyjnego jonu azotanowego(V) i jednym atomem tlenu cząsteczki wody.

#### 4.6.3. Struktury krystaliczne kompleksów z ligandem $L^6$

##### Struktura krystaliczna kompleksu $[Fe_2(L^6)_2(H_2O)F_2](BF_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ **90**

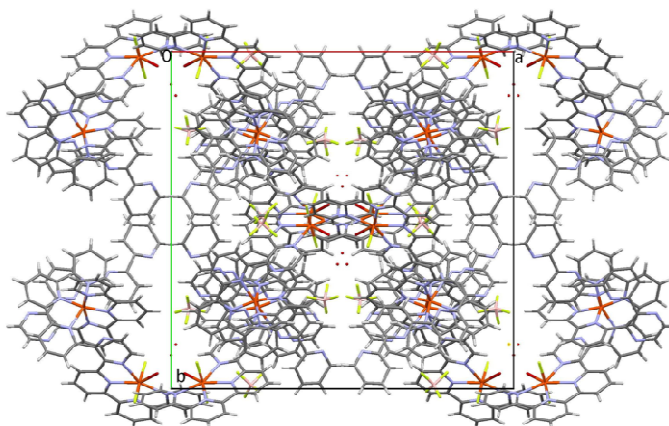
Kompleks **90** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ . Reakcja kompleksowania liganda  $L^6$  powoduje zmianę

konformacji liganda. W cząsteczce kompleksu dwie cząsteczki liganda układają się w ten sposób, że cztery pierścienie aromatyczne jednej cząsteczki liganda i trzy pierścienie pirydynowe drugiej cząsteczki liganda leżą w niemalże równoległych w stosunku do siebie płaszczyznach (rysunek 173).



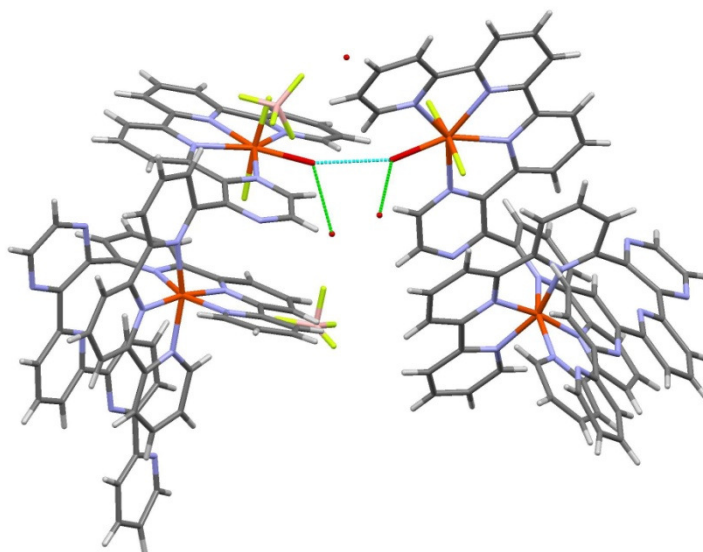
**Rysunek 173: Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  90**

Jony Fe(II) posiadają różne otoczenia koordynacyjne. Jeden z jonów Fe(II) koordynuje z sześcioma atomami azotu pierścieni pirydynowych dwóch cząsteczek liganda, które znajdują się w narożach oktaedru. Drugi z jonów Fe(II) koordynuje z czterema atomami azotu  $\text{N}_4$ -donorowej podjednostki cząsteczki liganda (pełniące rolę łącznika). Sferę koordynacyjną tego jonu uzupełniają dwa aniony fluorkowe i atom tlenu cząsteczki wody, zatem przyjmuje on liczbę koordynacyjną 7, a wielościan koordynacyjny jest bipiramidą pentagonalną. Dwa aniony fluorkowe znajdują się na wierzchołkach tej bipiramidy, natomiast pozostałe atomy wyznaczają płaszczyznę pięciokąta. Jedna z  $\text{N}_4$ -donorowych podjednostek jednej cząsteczki liganda nie bierze udziału w koordynacji i jest przyczyną powstawania pustych przestrzeni w sieci krystalicznej (rysunek 174).



**Rysunek 174: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  90**

W sieci krystalicznej na dwie cząsteczki kompleksu przypadają trzy cząsteczki wody (rysunek 175).

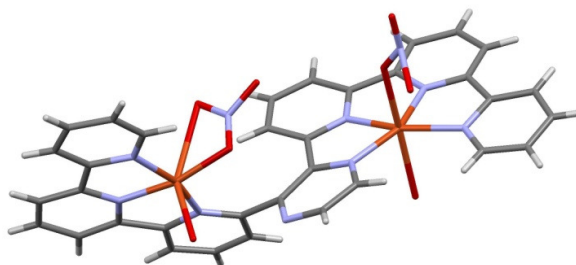


**Rysunek 175:** Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  **90**; wiązania wodorowe  $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}$  zaznaczono liniami niebieskimi

Dwie z tych cząsteczek tworzą wiązania wodorowe  $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}$  z cząsteczką wody koordynującą z jonem  $\text{Fe}(\text{II})$  (oznaczone kolorem zielonym). Wiązania wodorowe  $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}$  powstają także pomiędzy cząsteczkami wody skoordynowanymi z jonami  $\text{Fe}(\text{II})$  dwóch różnych kompleksów (oznaczone kolorem niebieskim) w wyniku czego w sieci krystalicznej powstają dimery kompleksów.

*Struktura krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  **92***

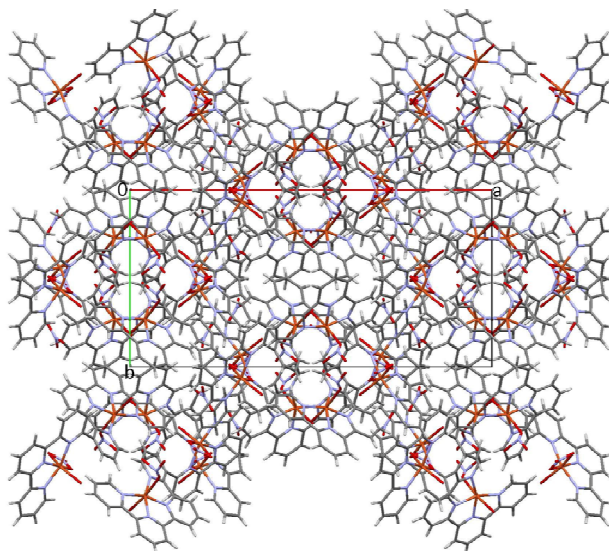
Kompleks **92** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej  $\text{C}2/c$ . Jony  $\text{Cu}(\text{II})$  przyjmują liczbę koordynacyjną 6, ale posiadają różne otoczenie koordynacyjne (rysunek 176).



**Rysunek 176:** Struktura kationu kompleksowego  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$  **92**

Jeden z jonów  $\text{Cu}(\text{II})$  koordynuje z trzema pirydynowymi atomami azotu  $\text{N}_4$ -donorowej podjednostki liganda, dwoma atomami tlenu dwufunkcyjnego jonu azotanowego(V) oraz atomem tlenu cząsteczki wody. Drugi z jonów  $\text{Cu}(\text{II})$  koordynuje

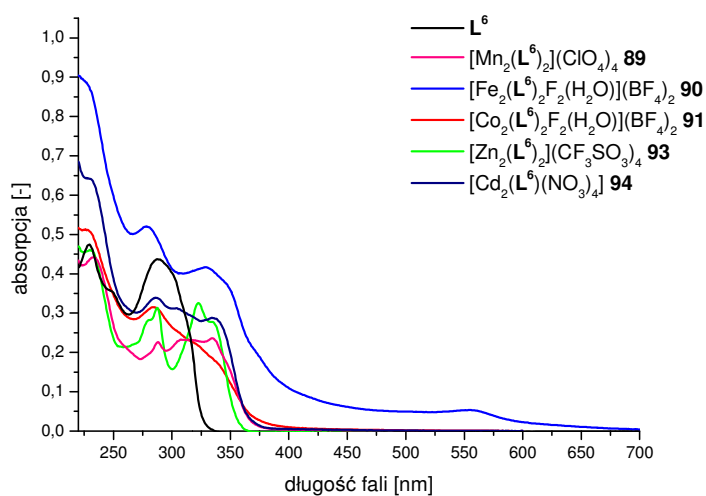
z czterema atomami azotu drugiej podjednostki liganda, jednym atomem tlenu jednofunkcyjnego jonu azotanowego(V) i jednym atomem tlenu cząsteczki wody. Sieć krystaliczną kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  **92** przedstawiono na rysunku 177.



Rysunek 177: Sieć krystaliczna kompleksu  $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  **92**

#### 4.6.4. Właściwości absorpcyjne i emisyjne liganda $\text{L}^6$ i jego kompleksów

Elektronowe widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis liganda  $\text{L}^6$  zostały zarejestrowane w dichlorometanie, natomiast kompleksów z jonami metali przejściowych (rysunek 178) w acetonitrylu w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów równych  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.



Rysunek 178: Elektronowe widma absorpcyjne liganda  $\text{L}^6$  i kompleksów z jonami metali przejściowych

#### 4. Wyniki i dyskusja

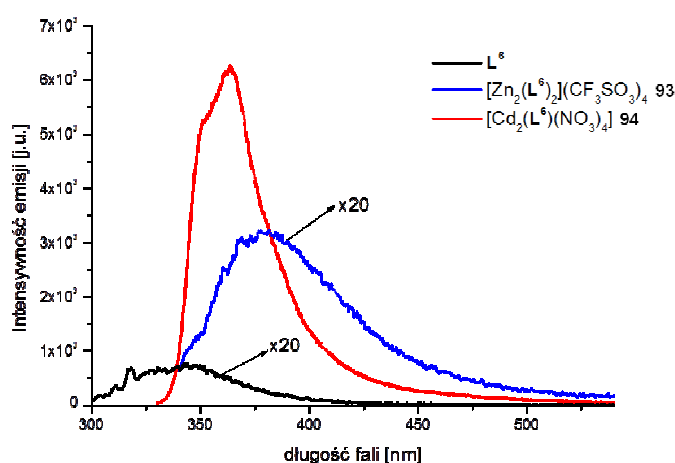
Położenia pasm absorpcyjnych i wartości molowych współczynników absorpcji podano w tabeli 6.

**Tabela 6:** Maksima absorpcji ( $\lambda_{\text{max}}$ , [nm]) i wartości molowych współczynników absorpcji ( $\epsilon$  [ $\cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]) liganda  $\mathbf{L}^6$  i kompleksów z jonami metali przejściowych

związek	$\lambda_{\text{max}}$ , [nm] ( $\epsilon$ [ $\cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ])
$\mathbf{L}^6$	288.0 (4.0)
$[\text{Mn}_2(\mathbf{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_4$ <b>89</b>	287.5 (2.2); 308.0 (2.2); 334.5 (2.2)
$[\text{Fe}_2(\mathbf{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ <b>90</b>	278.0 (5.1); 329.0 (4.1); 559.0 (0.5)
$[\text{Co}_2(\mathbf{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ <b>91</b>	285.0 (3.2)
$[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ <b>93</b>	288.0 (3.0); 322.5 (3.2); 335.5 (2.7)
$[\text{Cd}_2(\mathbf{L}^6)(\text{NO}_3)_4]$ <b>94</b>	286.0 (3.3); 304.5 (3.1); 336.5 (2.8)

Elektronowe widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis są typowe dla przejść  $\pi \rightarrow \pi^*$  obserwowanych w ligandach polipirydynowych<sup>[196]</sup>. W przypadku kompleksu  $[\text{Fe}_2(\mathbf{L}^6)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **90** w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego występuje szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy długości fali  $\lambda = 559$  nm. Pasma to jest wynikiem przeniesienia ładunku z jonu metalu do cząsteczki liganda (MLCT)<sup>[246]</sup>.

Właściwości emisyjne liganda  $\mathbf{L}^6$  zbadano w dichlorometanie, natomiast kompleksów z jonami metali przejściowych (rysunek 179) w acetonitrylu w temperaturze pokojowej dla stężeń roztworów równych  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .



**Rysunek 179:** Widma emisyjne liganda  $\mathbf{L}^6$  i kompleksów  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93** i  $[\text{Cd}_2(\mathbf{L}^6)(\text{NO}_3)_4]$  **94**

Podczas wzbudzenia liganda  $\mathbf{L}^6$  promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb.}} = 288$  nm obserwuje się szerokie pasmo emisji z maksimum przy długości fali  $\lambda_{\text{em.}} = 346$  nm. Zbadano również właściwości emisyjne kompleksów  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93** i  $[\text{Cd}_2(\mathbf{L}^6)(\text{NO}_3)_4]$  **94** wzbudzając je odpowiednio promieniowaniem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb.}} = 320$  i  $330$  nm. W wyniku wzbudzenia obserwowano emisję pochodzącą od tych kompleksów, których maksymalna wartość natężeń luminescencji była obecna przy długości fali  $\lambda_{\text{em.}} = 364$  i  $382$  nm odpowiednio dla kompleksu  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93** i  $[\text{Cd}_2(\mathbf{L}^6)(\text{NO}_3)_4]$  **94**. Położenia pasm emisyjnych są batochromowo przesunięte odpowiednio o  $18$  i  $36$  nm względem pasma emisyjnego liganda  $\mathbf{L}^6$ . Obserwowana emisja kompleksu cynkowego jest 155-krotnie, a kadmowego 4-krotnie wyższa niż natężenie emisji samego liganda  $\mathbf{L}^6$ .

Kompleks  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^6)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93** charakteryzuje się dobrymi właściwościami luminescencyjnymi (wyznaczona wartość kwantowa luminescencji  $\phi = 0.07$ ).

## 5. Podsumowanie

- Otrzymano i scharakteryzowano sześć nowych ligandów N-heterocyklicznych. Polipirydynowe ligandy  $L^1$ ,  $L^4$ ,  $L^5$  i  $L^6$  otrzymano w wyniku wieloetapowych syntez z wykorzystaniem reakcji sprzęgania Stille'a. Ligandy typu zasad Schiffa  $HL^2$  i  $HL^3$  zostały otrzymane w wyniku reakcji kondensacji pomiędzy odpowiednią aminą i aldehydem.
- W reakcjach N-heterocyklicznych ligandów z solami pierwiastków przejściowych otrzymano różne architektury kompleksów w zależności od zdolności koordynujących jonów metali i rodzaju przeciwjonu.
- W wyniku samoorganizacji liganda  $L^1$  z jonami metali przejściowych otrzymano sześć różnych rodzajów kompleksów supramolekularnych. W wyniku reakcji liganda  $L^1$  z chlorkami metali preferującymi płaskokwadratową geometrię koordynacyjną (Pd(II), Pt(II)) otrzymano kompleksy typu  $[M(L^1)Cl]Cl$ . Reakcje liganda  $L^1$  z chlorkami Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), bromkami Mn(II), Fe(II), Cu(II), Cd(II) lub azotanami(V) Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) lub Cd(II) prowadzą do powstania kompleksów monordzeniowych o wzorze ogólnym  $[M(L^1)X_2]$ , natomiast w reakcjach z chloranami(VII) Mn(II) i Cu(II) powstają kompleksy typu  $[M(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$ . W reakcji z solą metalu zawierającą anion słabo koordynujący ( $BF_4^-$ ) otrzymano kompleks  $[Fe(L^1)_2](BF_4)_2$  o stechiometrii M:L 1:2. W reakcji liganda  $L^1$  z chlorkiem żelaza(III) otrzymano kompleks o stechiometrii M:L 2:1 i wzorze  $[Fe(L^1)Cl(\mu-O)FeCl_3]$ , w którym dwa jony żelaza połączone są ze sobą za pomocą mostka tlenowego Fe-O-Fe. Ligand  $L^1$  w obecności azotanów(V) lantanowców(III) tworzy kompleksy o wzorze ogólnym  $[H_2L^1][Ln(NO_3)_5]$ .
- Przeprowadzono reakcje kompleksowania liganda typu zasady Schiffa  $HL^2$  zawierającego pierścień imidazolowy z jonami metali *d*-elektronowych, w wyniku których otrzymano cztery rodzaje kompleksów. Z jonami metali preferującymi oktaedryczną geometrię koordynacyjną (Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)) otrzymano kompleksy nasycone monordzeniowe o wzorze ogólnym  $[M(HL^2)_2]X_2$ . W przypadku reakcji liganda  $HL^2$  z  $Ni(NO_3)_2$  otrzymano kompleks  $[Ni(HL^2)(NO_3)_2]$ . W reakcji z jonami Ag(I) otrzymano kompleks

$[\text{Ag}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{NO}_3)$ , natomiast z jonami metali preferującymi geometrię płaskokwadratową (Pd(II), Pt(II)) kompleksy o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{HL}^2)\text{X}]\text{X}$ . Kompleksy zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi i za pomocą analizy elementarnej, a kompleksy Mn(II), Pd(II) i Cd(II) również za pomocą analizy krystalograficznej.

- W wyniku reakcji liganda  $\text{HL}^3$  typu zasady Schiffa z azotanem(V) cynku i azotanami(V) lantanowców(III) otrzymano heterordzeniowe kompleksy o wzorze ogólnym  $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{L}^3)]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ , w których jon Zn(II) koordynuje z dwoma cząsteczkami liganda  $\text{HL}^3$  (z których jedna występuje w formie zdeprotonowanej), natomiast jon lantanowca(III) koordynuje z pięcioma anionami azotanowymi(V) tworząc polianion. Kompleksy zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi, za pomocą analizy elementarnej oraz analizy krystalograficznej.
- Samoorganizacja liganda pirymidynowo-bis(bipirydynowego)  $\text{L}^4$  z jonami metali przejściowych prowadzi do otrzymania czterech rodzajów kompleksów supramolekularnych. W reakcjach z halogenkami metali przejściowych otrzymano kompleksy monordzeniowe o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{L}^4)\text{X}_2]$ . W wyniku reakcji z azotanami(V) metali przejściowych  $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$  i  $\text{Cd}(\text{II})$  otrzymano kompleksy dwurdzeniowe o stechiometrii jon M:L 2:1 i wzorze ogólnym  $[\text{M}_2(\text{L}^4)(\text{NO}_3)_4]$ . W przypadku anionów słabo koordynujących takich jak  $\text{BF}_4^-$  lub  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  otrzymano dwurdzeniowe kompleksy bagietkowe z jonami Fe(II), Co(II), Cu(II) i Zn(II) o wzorze ogólnym  $[\text{M}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_4$ . Z kolei reakcje liganda  $\text{L}^4$  z chloranami(VII) metali przejściowych prowadzą do utworzenia trójrdzeniowych kompleksów o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_6$  gdzie  $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$  i  $\text{Cu}(\text{II})$ . W reakcji liganda  $\text{L}^4$  z jonami Ag(I) i Cu(I) preferującymi tetraedryczną geometrię koordynacyjną otrzymano dwurdzeniowe kompleksy helikalne  $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)]_2(\text{PF}_6)_2$  i  $[\text{Ag}_2(\text{L}^4)]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- W wyniku samoorganizacji liganda pirazynowo-(bis)bipirydynowego  $\text{L}^5$  z jonami metali przejściowych otrzymano cztery rodzaje kompleksów supramolekularnych. Otrzymano kompleksy monordzeniowe o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{L}^5)_2]\text{X}_n$  ( $n = 1$  lub  $2$ )

oraz kompleksy dwurdzeniowe o wzorze ogólnym  $[M_2(L^5)X_4]$ . W reakcji kompleksowania liganda  $L^5$  z  $Cu(BF_4)_2$  i  $Cu(CF_3SO_3)_2$  otrzymano mezokatowe kompleksy o stechiometrii M:L 2:2 i wzorze ogólnym  $[Cu_2(L^5)_2]X_4$ . Reakcja kompleksowania liganda  $L^5$  z  $PdCl_2$  preferującym płaskokwadratową geometrię koordynacyjną prowadzi do otrzymania dwurdzeniowego kompleksu supramolekularnego o wzorze  $[Pd_2(L^5)Cl_2]Cl_2$ .

- Samoorganizacja liganda pirazynowo-(bis)terpirydynowego  $L^6$  z jonami metali przejściowych prowadzi do powstania trzech rodzajów struktur supramolekularnych. Struktury kompleksów zależne są od rodzaju przeciwjonu obecnego w mieszaninie reakcyjnej. Gdy w roztworze znajdują się jony słabo koordynujące, takie jak  $CF_3SO_3^-$  lub  $ClO_4^-$ , w wyniku samoorganizacji powstają mezokatowe kompleksy  $[M_2(L^6)_2]X_4$ , w których dwie cząsteczki liganda koordynują z dwoma jonami metalu. Z kolei gdy w roztworze obecne są aniony koordynujące takie jak na przykład  $NO_3^-$ , powstają kompleksy o stechiometrii M:L 2:1, w których jedna cząsteczka liganda koordynuje z dwoma jonami metalu. Reakcje liganda  $L^6$  z tetrafluoroboranami Fe(II) i Co(II) prowadzą do oderwania jonu fluorkowego od jonu tetrafluoroboranowego i utworzenia dwurdzeniowych kompleksów  $[M_2(L^6)_2F_2(H_2O)](BF_4)_2$ , w których jeden z jonów metalu koordynuje z sześcioma atomami azotu dwóch cząsteczek liganda, natomiast drugi jon metali koordynuje z atomami azotu jednej cząsteczki liganda i anionami fluorkowymi.
- Wykazano właściwości wiążące N-heterocyklicznych ligandów w stosunku do jonów *d*-elektronowych, natomiast nie zaobserwowano takich oddziaływań z jonami metali *f*-elektronowych. Znane tendencje lantanowców(III) do tworzenia stabilnych polianionów<sup>[247]</sup> potwierdziły reakcje jonów *f*-elektronowych z ligandami  $L^1$  i  $HL^3$ .
- Zbadano właściwości fizykochemiczne wybranych kompleksów i stwierdzono, że:
  - kompleks  $[Pt(L^1)Cl]Cl$  **19** może pełnić rolę katalizatora platynowego wykazującego wysoką aktywność katalityczną w procesie hydrosililowania olefin trójpodstawionymi silanami
  - kompleksy Cu(II) ( $[Cu(L^1)Cl_2]$  **10**,  $[Cu(L^1)Br_2]$  **11**,  $[Cu(L^1)(NO_3)_2]$  **12** i  $[Cu(L^1)(H_2O)(ClO_4)_2]$  **13**) i Mn(II) ( $[Mn(L^1)Cl_2]$  **1**,  $[Mn(L^1)Br_2]$  **2**,

$[\text{Mn}(\mathbf{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **3** i  $[\text{Mn}(\mathbf{L}^1)(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2]$  **4** charakteryzują się interesującymi właściwościami antyferromagnetycznymi i mogą służyć jako nowoczesne materiały magnetyczne

- kompleks  $[\text{Ag}_2(\mathbf{L}^4)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  **61** wykazał właściwości fotokatalityczne w redukcji ditlenku węgla do związków organicznych oraz w reakcji rozkładu zanieczyszczeń organicznych (błękitu metylenowego) pod wpływem promieniowania UV-Vis
  - kompleksy  $[\text{Zn}(\mathbf{L}^1)\text{Cl}_2]$  **14**,  $[\text{Zn}(\mathbf{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$  **15** i  $[\text{Zn}_2(\mathbf{L}^6)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  **93** posiadają dobre właściwości emisyjne i mogą służyć jako materiały luminescencyjne w konstrukcji diod elektroluminescencyjnych.
- Spontaniczna samoorganizacja kompleksów supramolekularnych jest uzależniona od informacji zawartych w ligandzie i od koordynacyjnych właściwości jonu metalu.
  - Przeprowadzone syntezy potwierdziły efektywność N-heterocyklicznych ligandów w tworzeniu nowych mono-, dwu- i trójrdzeniowych architektur supramolekularnych typu: helikatów, mezokatów, kompleksów bagietkowych i wieszakowych.

## 6. Literatura

- [1] V. Patroniak, J.-M. Lehn, M. Kubicki, A. Ciesielski, M. Wałęsa, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2643-2649
- [2] A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa-Chorab, H. B. Szcześniak, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. Harrowfield, *Polyhedron*, **2010**, 29, 178-187
- [3] A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa, P. Jankowski, A. Ciesielski, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. M. Harrowfield, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2910-2920
- [4] A. Ciesielski, A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa-Chorab, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. M. Harrowfield, *Supramolec. Chem.*, **2009**, 21, 48-54
- [5] M. Wałęsa-Chorab, V. Patroniak, G. Schroeder, R. Frański, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 16, 163-168
- [6] A. Ciesielski, M. Wałęsa, V. Patroniak, *Pol. J. Chem.*, **2008**, 82, 1231-1236
- [7] P. Gross, Y. Fort, *Curr. Org. Chem.*, **2003**, 7, 629-648
- [8] M. Hapke, L. Brandt, A. Lützen, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2782-2797
- [9] E.-I. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6738-6746
- [10] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 9047-9050
- [11] F. Ullmann, J. Bielecki, *J. Chem. Ber.*, **1901**, 34, 2174-2185
- [12] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1359-1469
- [13] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1986**, 25, 508-524
- [14] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4704-4734
- [15] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 6722-6737
- [16] C. F. R. A. C. Lima, J. E. Rodriguez-Borges, L. M. N. B. F. Santos, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 689-697
- [17] C. Mollar, M. Besora, F. Maseras, G. Asensio, M. Medio-Simón, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 13390-13397
- [18] A. O. King, N. Okukado, E.-I. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 683-684
- [19] V. B. Phapale, D. J. Cárdenas, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1598-1607
- [20] Ch. Kremer, A. Lützen, *Synthesis*, **2011**, 2, 210-212
- [21] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374-4376

- [22] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 144
- [23] P. Knochel, T. Thaler, C. Diene, *Isr. J. Chem.*, **2010**, *50*, 547-557
- [24] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 918-920
- [25] A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 1715-1727
- [26] S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2978-2986
- [27] A. Rudolph, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2656-2670
- [28] I. J. S. Fairlamb, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **2004**, *100*, 113-148
- [29] M. Wang, Z. Lin, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3077-3084
- [30] J.-H. Li, Y. Liang, D.-P. Wang, W.-J. Liu, Y.-X. Xie, D.-L. Yin, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2832-2834
- [31] A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6343-6348
- [32] F. Li, T. S. A. Hor, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 2391-2400
- [33] A. Pal, R. Ghosh, N. N. Adarsh, A. Sarkar, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 5451-5458
- [34] D. Astruc, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1884-1894
- [35] H. Zhao, G. Zheng, W. Hao, M. Cai, *Appl. Organometal. Chem.*, **2010**, *24*, 92-98
- [36] S. Jana, S. Haldar, S. Koner, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 4820-4823
- [37] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2599-2626
- [38] M.-J. Jin, D.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1119-1122
- [39] N. Kim, M. S. Kwon, C. M. Park, J. Park, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 7057-7059
- [40] J. Y. Kim, Y. Jo, S.-K. Kook, S. Lee, H. C. Choi, *J. Mol. Catal. A*, **2010**, *323*, 28-32
- [41] M. Egi, L. S. Liebeskind, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 801-802
- [42] S. R. Dubbaka, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15292-15293
- [43] E.-I. Negishi, *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis vol. 1*, Wiley, New York, **2002**, 266
- [44] C. T. Brain, A. Chen, A. Nelson, N. Tanikkul, E. J. Thomas, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 6613-6625
- [45] T. Saito, H. Fuwa, M. Sasaki, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 429-445
- [46] N. Konomata, J. Suzuki, H. Kubota, K. Nishimura, T. Enomoto, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 2740-2743
- [47] W. Lu, L.-H. Zhang, X.-S. Ye, J. Su, Z. Yu, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 1806-1816

- [48] A. Abbotto, F. Sauvage, C. Barolo, F. De Angelis, S. Fantacci, M. Graetzel, N. Manfredi, C. Marinzi, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 232-242
- [49] Y. Yamamoto, A. Yanagi, *Chem. Pharm. Bull.*, **1982**, *30*, 1731-1737
- [50] U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 854-859
- [51] M. Benaglia, S. Toyota, C. R. Woods, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 4737-4740
- [52] V. Fargeas, F. Favresse, D. Mathieu, I. Beaudet, P. Charrue, B. Leuret, M. Piteau, J.-P. Quintard, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1711-1721
- [53] L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1058-1068
- [54] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, 1359-1469
- [55] L. S. Santos, G. B. Rosso, R. A. Pilli, M. N. Eberlin, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5809-5812
- [56] C. Amatore, G. Broeker, A. Jutand, F. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5176-5185
- [57] A. Jutand, *Appl. Organometal. Chem.*, **2004**, *18*, 574-582
- [58] S. Verbeeck, C. Meyers, P. Franck, A. Jutand, B. U. W. Maes, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 12831-12837
- [59] Y. Peng, W.-D. Z. Li, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 6703-6718
- [60] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5905-5911
- [61] X. Han, B. M. Stoltz, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7600-7605
- [62] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1305-1309
- [63] W.-S. Kim, C.-G. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14288-14289
- [64] Ch. R. K. Glasson, G. V. Meehan, Ch. A. Motti, J. K. Clegg, P. Turner, P. Jensen, L. F. Lindoy, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12153-12159
- [65] H.-L. Ueung, K.Ch. Sham, W.-Y. Wong, Ch.-Y. Wong, H.-L. Kwong, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 5112-5124
- [66] S. E. Howson, P. Scott, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10268-10277
- [67] D. J. Mercer, S. J. Loeb, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 6385-6387
- [68] A. Brown, P. D. Beer, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 118-129
- [69] D. J. Mercer, V. N. Vukotic, S. J. Loeb, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 896-898

- [70] M. J. Langton, J. D. Matichak, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1897-1901
- [71] J. D. Megiatto, Jr., D. I. Schuster, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1808-1811
- [72] L. Fang, S. Basu, Ch.-H. Sue, A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 396-399
- [73] I. D. Giles, H. T. Chifotides, M. Shatruk, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12604-12606
- [74] S. M. W. Rahaman, D. Das, N. Sadhukhan, A. Sinha, J. K. Bera, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *374*, 320-326
- [75] D. Zhang, Y. Chen, Q. Zhao, Y. Wu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, *637*, 1175-1177
- [76] E. Pardo, D. Cangussu, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Pasán, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4661-4673
- [77] F. Loiseau, F. Nastasi, A.-M. Stadler, S. Campagna, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6144-6147
- [78] A. R. Stefankiewicz, J. Harrowfield, A. Madalan, K. Rissanen, A. N. Sobolev, J.-M. Lehn, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12320-12332
- [79] M. C. Carrión, I. M. Ortiz, F. A. Jalón, B. R. Manzano, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 1766-1776
- [80] F. Robert, B. Tinant, R. Clérac, P.-L. Jacquemin, Y. Garcia, *Polyhedron*, **2010**, *29*, 2739-2746
- [81] Ch. R. K. Glasson, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, G. V. Meehan, L. F. Lindoy, Ch. A. Motti, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 540-543
- [82] J. Hamacek, D. Poggiali, S. Zebret, B. El Aroussi, M. W. Schneider, M. Mastalerz, *Chem. Commun.*, **2012**, DOI: 10.1039/C2CC17322K
- [83] S. O. Scott, E. L. Gavey, S. J. Lind, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12117-12124
- [84] O. R. Clegg, R. V. Fennessy, L. P. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, N. C. Fletcher, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12381-12387
- [85] Y. Ma, F. Xue, X. Tang, B. Chen, R. Yuan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *15*, 285-287
- [86] R. Carballo, N. Fernández-Hermida, A. B. Lago, S. Rodríguez-Hermida, E. M. Vázquez-López, *Polyhedron*, **2012**, *31*, 118-127

- [87] X.-M. Zhang, Y.-Q. Wang, X.-B. Li, E.-Q. Gao, *Dalton Trans.*, **2012**, DOI: 10.1039/C1DT11692D
- [88] W.-Q. Kan, J.-F. Ma, B. Liu, J. Yang, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 286-299
- [89] C. S. Campos-Fernández, B. L. Schottel, H. T. Chifotides, J. K. Bera, J. Bacsa, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12909-12923
- [90] Ch.-P. Li, M. Du, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5958-5972
- [91] B.-Ch. Tzeng, H.-T. Yeh, T.-Y. Chang, G.-H. Lee, *Cryst. Growth Design*, **2009**, *9*, 2552-2555
- [92] R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 935-944
- [93] M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3644-3662
- [94] J. I. van Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 1576-1585
- [95] B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9274-9277
- [96] M. I. Ortiz, M. L. Soriano, M. P. Carranza, F. A. Jalón, J. W. Steed, K. Mereiter, A. M. Rodríguez, D. Quiñonero, P. M. Deyà, B. R. Manzano, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8828-8847
- [97] A. M. Stadler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4751-4770
- [98] P. N. W Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4510-4517
- [99] F. Meier, J. Levy, D. Loss, *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 134417
- [100] A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *6*, 1803-1808
- [101] M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10257-10265
- [102] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2364-2367
- [103] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, S. Serroni, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5936-5946
- [104] J. Ramírez, A.-M. Stadler, G. Rogez, M. Drillon, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2456-2463

- [105] A.-M. Stadler, F. Puntoriero, S. Campagna, N. Kyritsakas, R. Welter, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3997-4009
- [106] A.-M. Stadler, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 5645-5660
- [107] E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. R. Price, J. A. Zampese, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, *13*, 683-685
- [108] E. C. Constable, S. Decurtins, C. E. Housecroft, T. D. Keene, C. G. Palivan, J. R. Price, J. A. Zampese, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2337-2343
- [109] K. Kobayashi, M. Ishikubo, K. Kanaizuka, K. Kosuge, S. Masaoka, K. Sakai, K. Nozaki, M. Haga, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6954-6963
- [110] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1993**, *90*, 5394-5398
- [111] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2565-2569
- [112] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2005-2062
- [113] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta*, **1991**, *74*, 1843-1852
- [114] L. J. Prins, J. Huskens, F. de Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature*, **1999**, *398*, 498-502
- [115] Z. Ma, Y. Xing, M. Yang, M. Hu, B. Liu, M. F. C. Guedes de Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 2921-2926
- [116] C.-S. Tsang, H.-L. Yeung, W.-T. Wong, H.-L. Kwong, *Chem. Commun.*, **2009**, 1999-2001
- [117] Q. Sun, Y. Bai, G. He, C. Duan, Z. Lin, Q. Meng, *Chem. Commun.*, **2006**, 2777-2779
- [118] N. K. Al-Rasbi, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4770-4780
- [119] Z. Zhang, D. Dolphin, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11550-11555
- [120] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1838-1840
- [121] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsseaeer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10956-10962

- [122] J. Hamblin, F. Tuna, S. Bunce, L. J. Childs, A. Jackson, W. Errington, N. W. Alcock, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, E. Leize-Wagner, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 9286-9296
- [123] S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, O. Mamula, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3905-3919
- [124] K. E. Allen, R. A. Faulkner, L. P. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannessen, M. L. Voss, M. Whitehead, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6655-6658
- [125] R. L. Paul, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 4883-4888
- [126] A. Stephenson, S. P. Argent, T. Riis-Johannessen, I. S. Tidmarsh, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 858-870
- [127] N. K. Al-Rasbi, I. S. Tidmarsh, S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11641-11649
- [128] R. Custelcean, J. Bosano, P. V. Bonnesen, V. Kertesz, B. P. Hay, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4025-4029
- [129] W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3479-3483
- [130] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483-3537
- [131] D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 437-445
- [132] M.-L. Ho, Ch.-H. Shih, Ch.-H. Lee, G.-H. Lee, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 992-1002
- [133] D. L. Reger, E. A. Foley, R. P. Watson, P. J. Pellechia, M. D. Smith, F. Grendjean, G. J. Long, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10658-10669
- [134] I. Eryzaici, P. Wang, Ch. N. Moorefield, M. Panzer, S. Durmus, C. D. Shreiner, G. R. Newkome, *Dalton Trans.*, **2007**, 626-628
- [135] E. C. Constable, K. Harris, C. E. Housecroft, N. Neuburger, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 1524-1534
- [136] F. Li, J. K. Clegg, L. Goux-Capes, G. Chastanet, D. M. D'Alessandro, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2820-2823
- [137] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770-818
- [138] Y.-J. Fan, J.-Y. Liu, S.-Q. Zang, Y. Zhou, H.-W. Hou, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2011**, *21*, 718-722

- [139] T. Ni, Y. Zhao, M. Shao, S. Zhu, F. Xing, M. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, 637, 689-697
- [140] Y. Sun, W. Guo, M. Du, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 873-876
- [141] C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Dalton Trans.*, **2006**, 308-327
- [142] A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *ChemCatChem*, **2011**, 3, 1384-1406
- [143] H.-L. Kwong, H.-L. Yeung, W.-S. Lee, W.-T. Wong, *Chem. Commun.*, **2006**, 4841-4843
- [144] G.-F. Liu, L.-L. Li, Z.-G. Ren, H.-X. Li, Z.-P. Cheng, J. Zhu, X.-L. Zhu, J.-P. Lang, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 201, 1654-1660
- [145] Q. Khamker, Y. D. M. Champouret, K. Singh, G. A. Solan, *Dalton Trans.*, **2009**, 8935-8944
- [146] M. L. Merlau, M. P. Mejia, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4239-4242
- [147] J. Kang, J. Santamaria, G. Hilmersson, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7389-7390
- [148] O. Ohmori, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **2004**, 1586-1587
- [149] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13794-13807
- [150] A. M. Tondreau, J. M. Darmon, B. M. Wile, S. K. Floyd, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometalics*, **2009**, 28, 3928-3940
- [151] Ch.-T. Yeung, K.-Ch. Sham, W.-S. Lee, W.-T. Wong, W.-Y. Wong, H.-L. Kwong, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3267-3273
- [152] H. Zhang, L. Chen, H. Song, G. Zi, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 366, 320-336
- [153] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1347-1349
- [154] M. Yoshizawa, S. Miyagi, M. Kawano, K. Ishiguro, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9172-9173
- [155] J.-I. Setsune, M. Kwama, T. Nishinaka, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 1773-1777
- [156] M. Chadlaoui, B. Abarca, R. Ballesteros, C. Ramírez de Arellano, J. Aguilar, R. Aucejo, E. García-España, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 9030-9034
- [157] H.-L. Kwong, W.-L. Wong, Ch.-S. Lee, Ch.-T. Yeung, P.-F. Teng, *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 815-818
- [158] D. Saha, S. Das, D. Maity, S. Dutta, S. Baitalik, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 46-61

- [159] P. Das, A. Ghosh, M. K. Kesharwani, V. Ramu, B. Ganguly, A. Das, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3050-3058
- [160] J. Du, X. Wang, M. Jia, T. Li, J. Mao, Z. Guo, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11*, 999-1002
- [161] S. Ji, W. Wu, W. Wu, H. Guo, Q. Yang, Q. Wang, X., Zhang, Y. Wu, *Front. Chem. China*, **2010**, *5*, 193-199
- [162] H. Sato, K. Tamura, M. Taniguchi, A. Yamagishi, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 617-622
- [163] M. W. Cooke, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1466-1476
- [164] A. Winter, Ch. Friebe, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, *29*, 1679-1686
- [165] X. Chen, Q. Zhou, Y. Cheng, Y. Geng, D. Ma, Z. Xie, L. Wang, *J. Luminesc.*, **2007**, *126*, 81-90
- [166] A. Winter, Ch. Friebe, M. Chipper, U. S. Schubert, M. Presselt, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, *ChemPhysChem*, **2009**, *10*, 787-798
- [167] D. Pucci, A. Crispini, M. Ghedini, E. I. Szerb, M. La Deda, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4614-4622
- [168] C. Rothe, Ch.-J. Chiang, V. Jankus, K. Abdullah, X. Zeng, R. Jitchati, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 2038-2044
- [169] S. H. Wadmann, Y. M. van Leeuwen, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Kling, G. van Koten, *Organometalics*, **2010**, *29*, 5635-5645
- [170] S. Roy, S. Roy, S. Saha, R. Majumdar, R. R. Dighe, E. D. Jemmis, A. R. Chakravarty, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 1233-1242
- [171] W. Jiang, Y. Gao, Y. Sun, F. Ding, Y. Xu, Z. Bian, F. Li, J. Bian, Ch. Huang, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3252-3260
- [172] B. Banik, P. K. Sasmal, S. Roy, R. Majumdar, R. R. Dighe, A. R. Chakravarty, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1425-1435
- [173] S. S. Bhat, A. A. Kumbhar, H. Heptullah, A. A. Khan, V. V. Gobre, S. P. Gejji, V. G. Puranik, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 545-558
- [174] Ch.-M. Che, R. W.-Y. Sun, W.-Y. Yu, Ch.-B., Ko, N. Zhu, H. Sun, *Chem. Commun.*, **2003**, 1718-1719
- [175] S.-Y. Wong, R. W.-Y. Sun, N. P.-Y. Chung, Ch.-L. Lin, Ch.-M. Che, *Chem. Commun.*, **2005**, 3544-3546

- [176] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991-1024
- [177] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 4, 1542-1548
- [178] Agilent Technologies (2011) CrysAlis PRO (Version 1.171.33.36d). Agilent Technologies Ltd.
- [179] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, **2008**, 64:112-122
- [180] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350
- [181] P. Jutzi, G. Ullrich, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 246, 163-168
- [182] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 20-30
- [183] H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 373-399
- [184] A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *CatChemCat*, **2011**, 3, 1384-1406
- [185] Y. Sato, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 744-750
- [186] P. Zhang, Y. Wang, H. Liu, Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 18462-18466
- [187] H. Tannai, T. Koizumi, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7112-7115
- [188] P. R. Andres, U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1043-1068
- [189] A. Wild, A. Winter, F. Schlütter, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1459-1511
- [190] G. V. Long, S. E. Boyd, M. M. Harding, I. E. Buys, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3175-3180
- [191] M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, D. Ciesielski, Z. Hnatejko, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2011**, 30, 730-737
- [192] M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, A. Gorczyński, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2011**, 30, 233-240
- [193] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2625-2657
- [194] M. Wałęsa-Chorab, P. Pawluć, V. Patroniak, *dane nieopublikowane*
- [195] M. Wałęsa-Chorab, A. Gorczyński, D. Marcinkowski, M. Kubicki, V. Patroniak, *J. Rare Earths*, **2010**, 28, 61-65
- [196] S. Ji, W. Wu, W. Wu, P. Song, K. Han, Z. Wang, S. Liu, H. Guo, J. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 1953-1963
- [197] H. A. Benessi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 2703-2707
- [198] Y. Sunatsuki, Y. Motoda, N. Matsumoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 226, 199-209

- [199] S. J. Hsu, K. M. Hsu, M. K. Leong, I. J. B. Lin, *Dalton Trans.*, **2008** 1924-1931
- [200] Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Iijima, N. Matsumoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1871-1881
- [201] S.-F. Tong, H. Yang, Y.-N. Lao, G.-H. Liu, H.-X. Wu, S.-P. Yang, J. Yu, H. Tan, W. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 2340-2346
- [202] V. Udayakumar, S. Alexander, V. Gayathri, Shivakumaraiah, K.R. Patil, B. Viswanathan, *J. Mol. Cat. A*, **2010**, 317, 111-117
- [203] Y. Kong, H. Ren, S. Xu, H. Song, B. Liu, B. Wang, *Organomet.*, **2009**, 28, 5934-5940
- [204] F. Li, T.S.A. Hor, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 2391-2400
- [205] W. G. Senke, E. Couzigné, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5560-5566
- [206] Q. Shi, L. Xu, J. Ji, Y. Li, R. Wang, Z. Zhou, R. Cao, M. Hong, A. S. C. Chan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 1254-1257
- [207] G. Juhász, S. Hayami, O. Sato, Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 364, 164-170
- [208] A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick, N. Chattopadhyay, S. Mitra, *Polyhedron*, **2006**, 1753-1762
- [209] V. Patroniak, A. R. Stefankiewicz, J.-M. Lehn, M. Kubicki, M. Hoffman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 144-149
- [210] S. C. MacTough, S. J. deSolms, A. W. Shaw, M. T. Abrams, T. M. Ciccarone, J. P. Davide, K. A. Hamilton, J. H. Hutchinson, K. S. Koblan, N. E. Kohl, R. B. Lobell, R. G. Robinson, S. L. Graham, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 1257-1260
- [211] M. Wałęsa-Chorab, A. Gorczyński, M. Kubicki, Z. Hnatejko, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2012**, 31, 51-57
- [212] J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1421-1428
- [213] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2504-2507
- [214] P. Ceroni, A. Credi, V. Balzani, S. Campagna, G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1409-1414
- [215] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Commun.*, **2007**, 4884-4886
- [216] E. Breuning, U. Ziener, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1515-1521

- [217] A. Mourran, U. Ziener, M. Möller, E. Breuning, M. Ohkita, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2641-2647
- [218] V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab, B. Michalkiewicz, G. Kądziołka, zgłoszenie patentowe nr P.3986989 z dn. 15.11.2011r.
- [219] A. Ciesielski, A. Gorczyński, P. Jankowski, M. Kubicki, V. Patroniak, *J. Mol. Struct.*, **2010**, 973, 130-135
- [220] J. Szydłowska, A. Krówczyński, D. Pocięcha, J. Szczytko, P. Budzowski, A. Twardowski, E. Górecka, *ChemPhysChem*, **2010**, 11, 1735-1741
- [221] Y.-W. Zhong, S.-H. Wu, S. E. Burkhardt, Ch.-J. Yao, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 517-524
- [222] A.-M. Stadler, F. Puntoriero, F. Nastasi, S. Campagna, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 5645-5660
- [223] F. R. Heitzler, M. Neuburger, M. Zehnder, E. C. Constable, *Liebigs Ann.*, **1997**, 297-301
- [224] F. Heitzler, M. Neuburger, K. Kulike, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2002**, 809-820
- [225] F. Heitzler, P. Jones, M. Neuburger, M. Zehnder, *Polyhedron*, **1999**, 18, 601-608
- [226] F. R. Heitzler, M. Neuburger, M. Zehnder, S. J. Bird, K. G. Orrell, V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 565-574
- [227] S. E. Page, K. C. Gordon, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4452-4459
- [228] M. R. Waterland, A. Flood, K. C. Gordon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 121-127
- [229] F. Heitzler, S. Santi, K. Howland, T. Weyhermüller, *Dalton Trans.*, **2006**, 4722-4729
- [230] D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, M. D. Smith, P. J. Pellechia, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10088-10097
- [231] E. Tomat, L. Cuesta, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6224-6226
- [232] F. E. Hahn, H. Schröder, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4373-4377
- [233] O. Mamula, A. von Zalewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 242, 87-95
- [234] N. Arockia Samy, V. Alexander, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8630-8642
- [235] M. Sommovigo, G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, C. Mingazzini, C. Mariotti, A. Juris, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3318-3323

- [236] P. Dydio, T. Zieliński, J. Jurczak, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 1076-1078
- [237] S. M. Feldt, G. Wang, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 21500-21507
- [238] A. Abbotto, N. Manfredi, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12421-12438
- [239] K. K.-W. Lo, M.-W. Louie, K. Y. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 2603-2622
- [240] J. Mroziński, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2534-2548
- [241] S. T. Gaballah, Ch. E. Kerr, B. E. Eaton, T. L. Netzel, *Nucleos. Nucleot.*, **2002**, *21*, 547-560
- [242] M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, M. Kubicki, V. Patroniak, *dane nieopublikowane*
- [243] C. Diebold, D. M. Weekes, M. T. Navarrete, P. Mobian, N. Kyritsakas, M. Henry, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 6949-6956
- [244] G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 765-766
- [245] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Rivière, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.*, **1997**, *75*, 169-182
- [246] V. Kalsani, M. Schmittel, A. Listorti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2061-2067
- [247] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2125-2128

---

## 7. Spis publikacji autorki

1. V. Patroniak, J.-M. Lehn, M. Kubicki, A. Ciesielski, M. Wałęsa, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2643-2649
2. A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa, P. Jankowski, A. Ciesielski, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. M. Harrowfield, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2910-2920
3. A. Ciesielski, M. Wałęsa, V. Patroniak, *Pol. J. Chem.*, **2008**, 82, 1231-1236
4. A. Ciesielski, A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa-Chorab, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. M. Harrowfield, *Supramolec. Chem.*, **2009**, 21, 48-54
5. A. R. Stefankiewicz, M. Wałęsa-Chorab, H. B. Szcześniak, V. Patroniak, M. Kubicki, Z. Hnatejko, J. Harrowfield, *Polyhedron*, **2010**, 29, 178-187
6. M. Wałęsa-Chorab, V. Patroniak, G. Schroeder, R. Frański, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 16, 163-168
7. M. Wałęsa-Chorab, A. Gorczyński, D. Marcinkowski, M. Kubicki, V. Patroniak, *J. Rare Earths*, **2010**, 28, 61-65
8. M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, A. Gorczyński, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2011**, 30, 233-240
9. M. Wałęsa-Chorab, A. R. Stefankiewicz, D. Ciesielski, Z. Hnatejko, M. Kubicki, J. Kłak, M. J. Korabik, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2011**, 30, 730-737
10. M. Wałęsa-Chorab, A. Gorczyński, M. Kubicki, Z. Hnatejko, V. Patroniak, *Polyhedron*, **2012**, 31, 51-57

### Zgłoszenie patentowe:

V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab, B. Michalkiewicz, G. Kądziołka „Nowy helikalny kompleks srebra, sposób jego otrzymania i zastosowanie katalityczne oraz nowa pochodna bis(terpirydyny) oraz sposób jej otrzymywania”, nr zgłoszenia P.3986989 z dn. 15.11.2011r.

\* publikacje wchodzące w skład pracy doktorskiej oznaczono pogrubioną czcionką