



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Kompleksy metali przejściowych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz magnetycznych

Author: Joanna Palion-Gazda

Citation style: Palion-Gazda Joanna. (2017). Kompleksy metali przejściowych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz magnetycznych. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



Uniwersytet Śląski
Instytut Chemii



mgr Joanna Palion-Gazda

**„Kompleksy metali przejściowych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną
w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz magnetycznych”**

Rozprawa doktorska

Promotor: prof. Barbara Machura

Katowice 2017

*Składam najserdeczniejsze podziękowania Pani
prof. Barabrze Machurze za pomoc merytoryczną
oraz ogromne wsparcie przy tworzeniu tej pracy.
Jestem szczerze wdzięczna za poświęcony mi czas, a
także za życzliwą i miłą atmosferę podczas
powstawania mojej pracy.*

*Pragnę podziękować Panu Profesorowi
Julve oraz pracownikom Zakładu Krystalografii
Uniwersytetu Śląskiego za życzliwość oraz
okazaną pomoc.*

*Dziękuję moim rodzicom
i całej rodzinie za wiarę we mnie.*

*Pracę dedykuję mojemu mężowi oraz
synowi, którzy każdego dnia nadają mojemu
życiu sens i motywują do działania.*

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW	4
1. Wstęp	8
2. Charakterystyka strukturalna tppz	10
3. Charakterystyka związków kompleksowych z tppz o koordynacji bidentnej.....	17
4. Charakterystyka związków koordynacyjnych z tppz o koordynacji tridentnej.	26
4.1. Jednordzeniowe związki koordynacyjne zawierające ugrupowanie $M(tppz)$	27
4.2. Jednordzeniowe związki koordynacyjne zawierające ugrupowanie $M(tppz)_2$	34
4.3. Wielordzeniowe kompleksy z terminalnym ligandem <i>tppz</i>	43
4.4. Wielordzeniowe związki koordynacyjne zawierające ugrupowanie $M(tppz)M'$	47
5. Cel pracy i zakres badań	71
6. Część doświadczalna	72
6.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych.	72
6.2. Metody analizy związków koordynacyjnych metali przejściowych z ligandem <i>tppz</i>	72
6.3. Prezentacja i dyskusja wyników własnych.	75
6.3.1. <i>Związki koordynacyjne manganu(II)</i>	75
6.3.2. <i>Związki koordynacyjne kobaltu(II) o wzorze ogólnym $[Co(tppz)_2]X_n$</i>	109
6.3.3. <i>Polimery koordynacyjne kobaltu(II) i niklu(II)</i>	136
6.3.4. <i>Związki koordynacyjne renu(IV) oraz renu(III)</i>	154
6.3.5. <i>Związki koordynacyjne kadmu(II)</i>	170
7. Podsumowanie	201
8. Literatura.....	205
9. Życiorys i dorobek naukowy	226

WYKAZ SKRÓTÓW

2-Clpz – 2-chloropirazyna

2-CN-1,10-phen – 2-cyjano-1,10-fenantrolina

2-qcH – kwas 2-chinolinokarboksylowy.

2,2'-bpy – 2,2'-bipirydyna

2,2'-dpa – 2,2'-dipirydyloamina

2-mepyz – 2-metylopirazyna

2,5-me₂pyz – 2,5-dimetylopirazyna

3-ampy – 3-aminopirydyna

3,4-dmpy – 3,4-dimetylopirydyna

3,5-lut – 3,5-dimetylopirydyna

4,4'-(CH₃)₂bpy – 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna

4-Etpy – 4-etylopirydyna

4-terpyridone – 2,6-bis(2-pirydylo)-4(1*H*)-pirydon

8-qcH – kwas 8-chinolinokarboksylowy

[12]aneN₃ – 1,5,9-triazacyklododekan

azpy – 4,4'-azopirydyna

BArF – B[3,5-C₆H₃(CF₃)₂]₄

BEDT-TTF – bis(etylenoditio)tetratiafulwalen

BIANI – N,N'-bis(4-metylofenylo)acenaftyleno-1,2-diimina

BIAN2 – N,N'-bis(4-metoksyfenylo)acenaftyleno-1,2-diimina

bpe – 1,2-bis(4-pirydylo)eten

bpea – N,N-bis(2-pirydylometylo)etyloamina

bta – 1,2-bis(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)diimina

C₁₄-terpy – 4'-tetradecyloksy-2,2':6',2''-terpirydyna

C₁₆-terpy – 4'-hexadecyloksy-2,2':6',2''-terpirydyna

Clterpy – 4'-chloro-2,2':6',2''-terpirydyna

Cp – cyklopentadienyl

cyclam – 1,4,8,11-tetraazacyklododekan

dca – anion dicyjanoamidowy

dipa – bis(2-pirydylo)metanoamina

DAPH – dihydrazon 2,6-diacetylopirydyny

DM-BEDT-TTF – dimetylo-bis(etylenoditio)tetratiafulwalen

DMF – N,N-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotenek
en – etylenodiamina
Fctpy - 4'-ferrocenylo-2,2':6',2''-terpirydyna
H₂BBIP – 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyna
H₂biim – 2,2'-biimidazol
Hbpp – 3,5-bis(2-pirydylo)pirazol
H₂ba – 2,5-dibromo-3,6-dihydroksybenzochinon
H₂ca – 2,5-dichloro-3,6-dihydroksybenzochinon
Hdipic – kwas pirydyno-2,6-dikarboksylowy
Hdpzca – *N*-(2-pirazynokarbonylo)-2-pirazynokarboksyamid
H₂DTBQ – 3,5-bis(tert-butylo)katechol
Hhmp – 2-(hydroksymetylo)pirydyna
Hpic – kwas pirydyno-2-karboksylowy
Hpz– pirazol
L – 2,6-bis(5-trifluorometylo-1H-pirazol-3-ylo)pirydyna
L1 – 2-(*N*'-(3-metylofenylo)azopirydyna)
L2 – 2,4-pentanodion
L3 – 3,5-heptanodion
L3b – 2-(2,6-dimetylofenyloamino)etylo-*N,N*-bis(2-pirydylometyleno)amina
L4 – 2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodion
L5 – 3-metylo-2,4-pentanodion
L6 – 1-(di-*p*-toliloamino)-3,5-bis(2-pirydylo)benzen
L7 – *N,N'*-bis(2-pirydylometyleno)-1,2-etylenodiamina
L8 – 2,4,6-tris[*N*-metylo-*N*-(2-pirydylo)metylideno}hydrazyno]-1,3,5-triazyna
L9 – 4'-(3,4,5-trimetoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
L10 – 4'-(3,4-dihydroksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
L11 – 4'-(3,4-dimetoksyfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
L12 – 2,6-bis(pirazyno)pirydyna
L13 – 2,6-bis(pirymidyn-4-ylo)pirydyna
L14 – *N*¹-(1-(2-pirydylo)etylideno)propano-1,3-diamina
L15 – bis(3-aminopropylo)metyloamina
L16 – *N,N*-dimetylopropano-1,3-diamina
L17 – *N*¹, *N*³-bis(4-metoksybenzylo)dietylenotriamina
L¹ – *N,N'*-bis((2-pirydylo)metyleno)-2-propyn-1-amina

L^2 – ligand z grupy zasad Schiffa
 L^3 – N-(1-metylo-1H-imidazol-2-yl)-N-(2-pirydylometyleno)-2-propyn-1-amina
 L_1 – 4,6-dimetylo-2-[2-{1-(2-pirydylo)etylideno}hydrazyno]pirymidyna
 L_2 – 4,6-dimetylo-2-[2-{(2-pirydylo)metyleno}hydrazyno]pirymidyna
 L_3 – 4,6-dimetylo-2-[2-{fenylo(2-pirydylo)metyleno}hydrazyno]pirymidyna
 L_4 – 4,6-dimetylo-2-[2-{2-pirydylo(2-pirydylo)metyleno}hydrazyno]pirymidyna
 L^1Et – bis(2-pirydylometylo)aminoocetan etylu
 L^4Et – (2-pirydylometylo)[(1-metyloimidazol-2-yl)metylo]aminoocetan etylu
 L^{OH} – N,N-bis(2-(2-pirydylo)etylo)hydroksyloamina
 $L-H$ – (E)-3-chloro-6-[2-(2-pirazynometyleno)hydrazynylo]pirydazyna
medien – N^2 -metylodietylenotriamina
MeOterpy – 4'-metoksy-2,2':6',2''-terpirydyna
mpbpa – N-(3-metoksypropylo)-N,N-bis(2-pirydylometyleno)amina
m-rad – 3-(N,N-ditlenek 4,4,4,5-tetrametylo-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-ylo)-N-metylopirydyna
MV – metylowiologen
OH-C6-terpy – 4'-(6-hydroksyheksylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
OH-C12-terpy – 4'-(12-hydroksydodecylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
OH-C14-terpy – 4'-(14-hydroksytetradecylo)-2,2':6',2''-terpirydyna
ox – anion szczawianowy
pdz – pirydazyna
PEt₃ – trietylofosfina
phdpa – N-benzylo-bis(2-pirydylometyleno)amina
phen – 1,10-fenantrolina
Phterpy – 4'-fenylo-2,2';6',2''-terpirydyna
PPh₃ – trifenylofosfina
PPNCl – chlorek bis(trifenylofosfino)iminiowy
p-rad – 4-(N,N-ditlenek 4,4,4,5-tetrametylo-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-ylo)-N-metylopirydyna
PrOterpy – 4'-propoksy-2,2':6',2''-terpirydyna
py – pirydyna
pym – pirymidyna
py-pzppyz – 4-(4-pirydylo)-2,5-dipirazyno-pirydyna
pyterpy – 4'-(4''''-pirydylo)-2,2':6',2''-terpirydyna

pz – pirazyna

Q – *o*-benzochinonodiimina

qptpy = 4'-(*p*-kwaterfenylo)-2,2':6',2''-terpirydyna

qy – chinolina

tcm – anion tricyjanometylowy

TCNQ – 7,7,8,8-tetracyjano-*p*-chinodimetan

terpy – 2,2';6',2"-terpirydyna

terpyR4 – 4''-butoksy-2,2':6',2''-terpirydyna

terpyR8 – 4''-oktyloksy-2,2':6',2''-terpirydyna

THF – tetrahydrofuran

TIE – tetrajodoeten

tppz – 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna

tptpy – 4'-terfenylo-2,2':6',2''-terpirydyna

tptz – 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna

ttp – 4'-(*p*-tolilo)-2,2';6',2"-terpirydyna

ttp-N₃ – 4'-(*p*-azydometylofenylo)-2,2';6',2"-terpirydyna

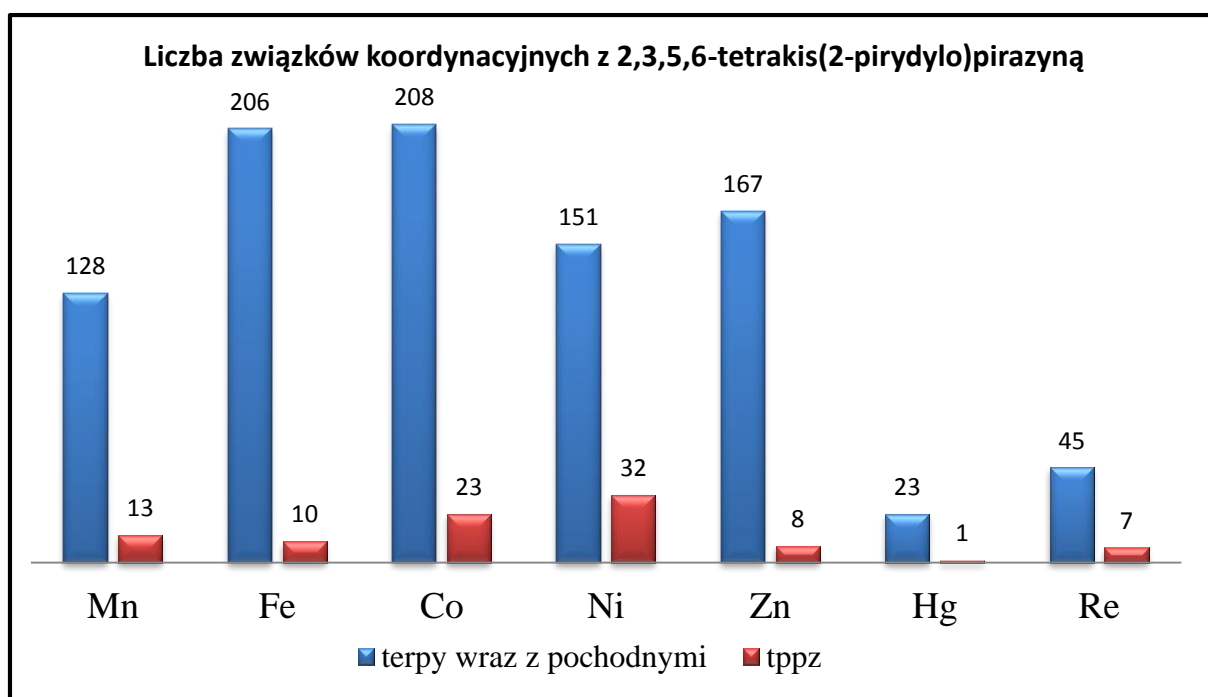
1. Wstęp

2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna (*tppz*), otrzymana po raz pierwszy w 1959 roku przez Goodwina i Lionsa w reakcji 2-hydroksy-1,2-di-2-pirydyloetanonu z octanem amonu [1], jest zaliczana do wielokleszczowych ligandów N-heterocyklicznych. Związki tego typu znajdują się w centrum zainteresowania chemii koordynacyjnej ze względu na swoje właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne, jak i również różnorodne sposoby koordynacji do jonów metali przejściowych, co stwarza możliwość syntezy funkcjonalnych materiałów nieorganicznych o intrygujących strukturach i wielu potencjalnych zastosowaniach w różnych dziedzinach nauki.

2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna została zaprojektowana jako analog 2,2';6',2"-terpirydyny. Ze względu jednak na obecność aż sześciu atomów donorowych zakładano również możliwość koordynowania *tppz* do jonu metalu w sposób mostkowy i tworzenia struktur dwu- i wielordzeniowych. Początkowo jednak syntezy z udziałem *tppz* kończyły się jedynie wyizolowaniem kompleksów jednordzeniowych, zawierających ugrupowania $[M(tppz)]^{n+}$ lub $[M(tppz)_2]^{n+}$. Niepowodzenie w syntezie dwu- i wielordzeniowych związków metali z *tppz* tłumaczono zawadą steryczną związaną z ułożeniem pierścieni pirydylowych, a sam ligand stosowano głównie w celach analitycznych, ze względu na jego dużą zdolność do chelatacji i tworzenia kompleksów o intensywnym zabarwieniu [2]. Pierwszy związek koordynacyjny, w którym *tppz* koordynował do jonu metalu w sposób bis(tridentny) został otrzymany w 1988 roku, a był nim dwurdzeniowy kompleks rutenu(II) o wzorze $[(terpy)Ru(\mu-tppz)Ru(terpy)](PF_6)_2$ [3]. Natomiast pierwszy polimer koordynacyjny, w którym rolę mostka pomiędzy atomami Cu(II) pełnił ligand *tppz*, otrzymano dopiero w 2003 roku [4].

Dotychczasowe badania nad związkami koordynacyjnymi 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną potwierdzają ich interesujące właściwości magnetyczne, katalityczne oraz fotofizyczne, dzięki którym materiały te mogą być wykorzystywane do celów analitycznych, jako sensory fluorescencji [5] lub jako sondy biologiczne dla cząsteczek DNA [6]. W chwili obecnej *tppz* i jego związki stosuje się również w konstrukcji ogniw paliwowych [7], czy w terapiach fotodynamicznych w medycynie [8]. W ostatnich latach intensywnie wykorzystywano również *tppz* jako blok budulcowy w projektowaniu polimerycznych struktur zawierających klasteru tj. $[(Mo_5O_{15})(HOPO_3)_2]^{4-}$ [9], $[Mo_5O_{15}(O_3PR)_2]^{4-}$ [10,11] oraz $Mo_8O_{26}^{4-}$ [12-14].

Warto jednak nadmienić, że do dnia dzisiejszego otrzymano jedynie 206 związków z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną, co w porównaniu ze związkami koordynacyjnymi zawierającymi 2,2';6',2"-terpirydynę stanowi niewielki procent (Schemat 1). Dlatego też, określenie czynników determinujących dany typ koordynacji liganda *tppz* oraz zbadanie możliwości kształtowania struktury i właściwości fizykochemicznych związków koordynacyjnych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną pozostaje nadal intrygującym zadaniem i stało się głównym przedmiotem badań wchodzących w zakres niniejszej pracy doktorskiej.



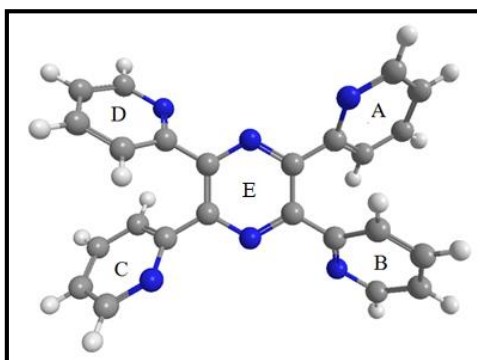
Schemat 1. Wykres przedstawiający liczbę struktur z ligandem *tppz* według bazy CSD (Cambridge Structural Database, wersja 5.36).

W części pierwszej rozprawy doktorskiej przedstawiłam szczegółową charakterystykę strukturalną 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny oraz otrzymanych dotychczas związków koordynacyjnych metali przejściowych z tym ligandem wraz z omówieniem właściwości wybranych związków. W drugiej części dysertacji przedyskutowałam rezultaty swoich badań dla nowych związków koordynacyjnych metali przejściowych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną, które obejmowały badania struktury krystalicznej oraz pełną charakterystykę spektroskopową wszystkich otrzymanych przeze mnie kompleksów, a także badania aktywności katalitycznej związków Mn(II), analizę właściwości magnetycznych związków zawierających paramagnetyczne atomy centralne oraz pomiary luminescencyjne związków Cd(II).

Pragnę również zaznaczyć, że przedstawione w niniejszej rozprawie badania są integralne z tematyką projektu badawczego trzeciej edycji konkursu PRELUDIUM finansowanego przez NCN (2012/07/N/ST5/02213) pt. „Nowe kompleksy metali przejściowych z ligandem 2,3,5,6-tetra(2-pirydylo)pirazyna w aspekcie badań strukturalnych, magnetycznych oraz spektroskopowych”.

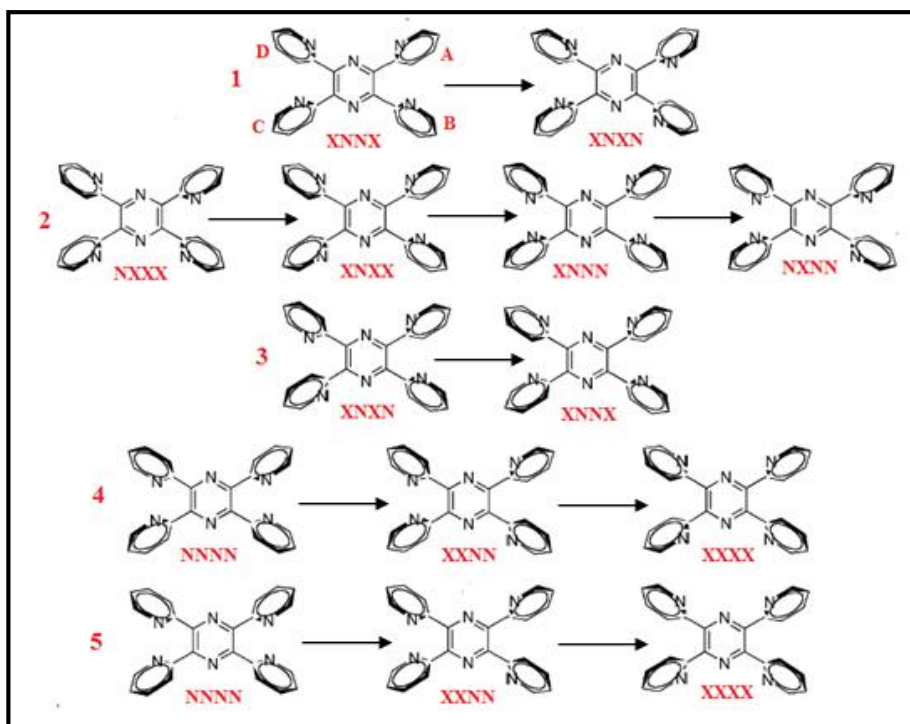
2. Charakterystyka strukturalna tppz

Cząsteczka 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny zawiera sześć atomów donorowych - dwa atomy azotu centralnego pierścienia pirazyny oraz cztery atomy azotu należące do pierścieni pirydylowych przyłączonych do pierścienia pirazynowego w pozycjach 2, 3, 5 i 6, oznaczonych na Rys. 2.1 odpowiednio jako pierścienie A, B, C i D.



Rys. 2.1. Struktura molekularna 2,3,5,6-tetra(2-pirydylo)pirazyny.

Dotychczasowe badania wykazały dużą uniwersalność liganda *tppz* w tworzeniu związków koordynacyjnych. Cząsteczka ta może koordynować do jonu centralnego w sposób bidentny, tridentny, tris-bidentny lub bis-tridentny. Tak duża różnorodność sposobów koordynacji 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny wynika nie tylko z obecności sześciu potencjalnych miejsc donorowych, ale jest także konsekwencją dużej liczby możliwych konformacji cząsteczki liganda. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonane metodą RHF/6-31++G** wskazują na występowanie aż 14 niskoenergetycznych konformacji, których cechą charakterystyczną jest to, że każdy z pierścieni pirydylowych skrzywiony jest o około 50° względem średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego. Zawada steryczna uniemożliwia ułożenie wszystkich pierścieni pirydylowych w płaszczyźnie pirazyny. Ze względu na ułożenie atomów azotu pierścieni pirydylowych względem średniej płaszczyzny pirazyny (nad lub pod płaszczyzną) te niskoenergetyczne konformacje dzieli się na pięć rodzin [2] (Rys. 2.2).



Rys.2.2. Czternaście konformacji 2,3,5,6-tetra(2-pirydył)pirazyny z orientacją pierścieni pirydylowych. (publikowane za zgodą C. W. Padgett, W. T. Pennington, T.W. Hanks, *Cryst. Growth Des.* 5, 2005, 737.

Prawa autorskie (2005) dla American Chemical Society.)

W przypadku konformerów należących do rodziny pierwszej atomy azotu wszystkich pierścieni pirydylowych znajdują się nad średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego. Konformery pozostałych grup charakteryzują się tym, że jeden lub dwa atomy azotu pierścieni pirydylowych zajmują pozycję pod płaszczyzną pierścienia pirazyny. W przypadku konformerów rodziny 2 jest to atom azotu w pierścieniu D, dla rodziny 3 - są to atomy azotu w pierścieniach C i D, dla rodziny 4 - atomy azotu w pierścieniach B i D, natomiast dla grupy 5 - atomy azotu w pierścieniach w B i C. Na skutek rotacji pierścieni wokół wiązania pojedynczego, odmiany izomeryczne należące do danej rodziny łatwo mogą przechodzić wzajemnie w siebie, a bariera energetyczna przejścia jest mniejsza niż 2 kJ/mol. Precyzyjny opis konformacji cząsteczki *tppz* opiera się na kątach torsyjnych $N_{pz}-C-C-N_{py}$. Każdy z atomów azotu pierścienia pirydylowego może wykazywać konformację *exo(X)* lub *endo(N)*. Konformacja *exo* występuje wówczas gdy azot pirydylowy skierowany jest w kierunku pierścienia pirazynowego ($|N_{pz}-C-C-N_{py}| > 90^\circ$), natomiast konformacja *endo* pojawia się gdy atom azotu skierowany jest na zewnątrz cząsteczki ($|N_{pz}-C-C-N_{py}| < 90^\circ$) [2].

Wiele z tych konformacji zostało potwierdzonych eksperymentalnie. Tabela 2.1 prezentuje wybrane parametry strukturalne dla dwóch znanych odmian polimorficznych

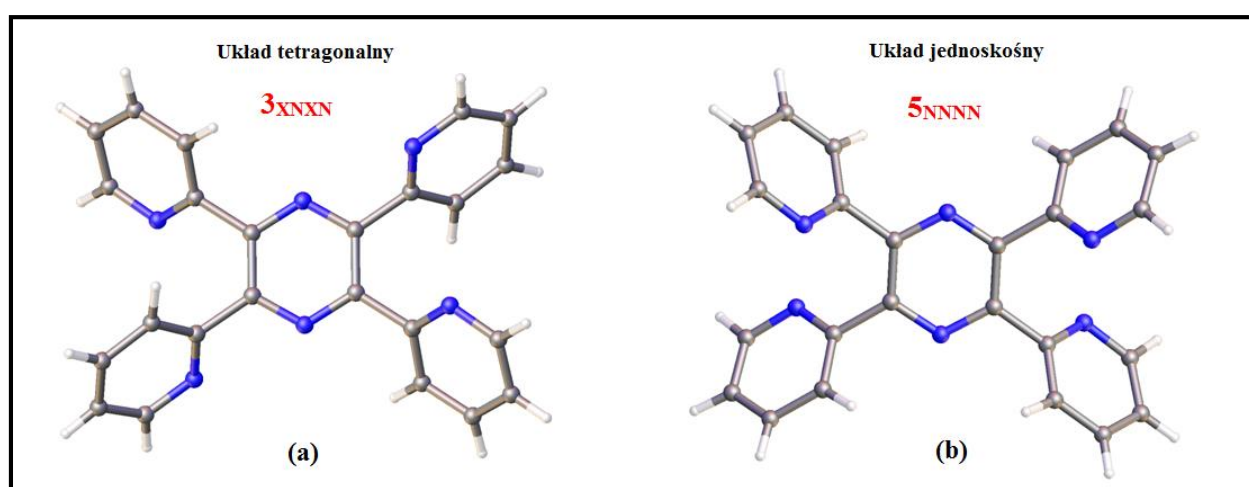
Tabela 2.1. Parametry strukturalne cząsteczek 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny oraz jej kompleksów opartych na wiązaniach halogenowych i wodorowych.

Związek	Kąt dwuścienny A/B(C/D) ^a [°]	Kąt dwuścienny A/E, B/E ^a (C/E, D/E) [°]	N _{py} ...N _{py} ' [Å]	C _{pz} -C _{pz} [Å]	C _{pz} -C _{py} [Å]	N _{pz} -C _{pz} -C _{pz} [°]	N _{pz} -C _{pz} -C _{py} [°]	C _{pz} -C _{pz} -C _{py} [°]	N _{py} -C _{py} -C _{pz} [°]	Lit.
<i>tppz</i> (układ tetragonalny)	60,46(10)	59,40(11) 46,78(11)	3,645(3)	1,399(3)	1,494(3) 1,500(3)	121,1(2) 120,5(2)	115,0(2) 116,0(2)	123,5(2) 123,8(2)	115,0(2) 116,0(2)	15
<i>tppz</i> (układ jednoskośny)	62,67(4)	49,47(19) 52,11(19)	3,239(2)	1,401(1)	1,485(1) 1,490(1)	120,8(4)	115,2(4) 115,4(4)	123,86(8) 123,57(9)	115,52(9) 115,63(8)	16
<i>tppz</i> •6I ₂	55,1(12)	47,2(12) 57,5(11)	3,95(4)	1,40(4)	1,46(5) 1,52(5)	119(3) 125(3)	119(3) 112(3)	120(3) 122(3)	113(3) 115(3)	17
<i>tppz</i> •TIE	50,78(13)	48,2(1) 51,96(11)	3,127(4)	1,395(4)	1,489(4)	121,3(2) 122,1(3)	116,7(3) 116,3(3)	122,1(3) 122,5(3)	115,4(3) 115,7(3)	17
<i>tppz</i> •2I ₂	56,7(3)	28,5 56,1	3,95(4)	1,406(12)	1,481(12) 1,506(12)	118,9(8) 121,8(8)	114,7(7) 116,1(7)	124,8(8) 123,5(8)	116,1(7) 114,7(7)	18
<i>tppz</i> •2I ₂ Br	55,52(2) 56,08(2)	57,0(4) 56,5(4) 27,9(4) 30,6(4)	2,964(4) 2,982(4)	1,399(4) 1,394(4)	1,486(5) 1,487(4) 1,488(4) 1,487(5)	120,1(3) 121,3(3) 120,2(3) 121,5(3)	115,7(3) 113,8(3) 115,3(3) 114,0(3)	124,2(3) 124,3(3) 124,9(3) 124,5(3)	116,3(3) 118,6(3) 116,2(3) 118,8(3)	19
(H ₄ tppz)(I ₂ (I ₃) ₂)	52,9(2)	38,9(3) 31,5(2)	4,518(7)	1,402(8)	1,493(8) 1,471(8)	120,8(5) 119,7(5)	112,6(5) 114,3(5)	126,5(5) 125,9(5)	116,0(5) 117,1(5)	17
(H ₄ tppz)Br ₄ •2H ₂ O	61,2(3)	39,9(3) 42,2(3)	4,574(7)	1,412(9)	1,482(10) 1,487(9)	119,5(6) 120,6(6)	113,7(6) 114,1(5)	126,6(6) 125,1(6)	115,3(5) 115,0(5)	17
(H ₄ tppz)(Br) ₂ Br ₄	57,8(1)	38,18(10) 39,74(11)	4,550(4)	1,395(4)	1,486(4) 1,478(3)	120,7(3) 120,5(2)	113,0(3) 112,9(3)	126,1(2) 126,4(3)	116,0(3) 116,2(3)	24
(H ₄ tppz)Cl ₄ •2H ₂ O	60,49(7)	41,25(8) 38,44(8)	4,563(3)	1,408(3)	1,487(3) 1,498(3)	120,57(8) 119,50(18)	113,98(18) 113,76(13)	125,27(18) 126,54(17)	114,81(17) 114,90(18)	17
(H ₂ tppz)(I ₂ •I ₃) ₂	11,1(3)	18,53(16)	2,563(5)	1,441(11)	1,484(7)	117,0(4)	113,2(5)	129,6(4)	120,8(6)	18
(H ₂ tppz)(Hca) ₂ 295(K)	29,41(4)	19,73(5) 19,17(5)	2,551(1)	1,426(1)	1,487(1) 1,501(1)	118,61(8)	111,77(7) 111,90(7)	129,57(9) 130,19(9)	120,38(8) 119,99(8)	20
(H ₂ tppz)(Hca) ₂ 100(K)	24,27(3) 35,41(3)	16,20(3) 16,56(3) 22,31(3) 23,57(3)	2,5345(8) 2,5694(8)	1,4312(8) 1,4248(8)	1,4976(9) 1,4913(10) 1,4869(10) 1,4925(9)	118,25(6) 117,91(7) 118,22(7) 118,42(6)	112,10(5) 111,43(5) 112,43(5) 111,30(5)	129,62(7) 130,66(6) 129,35(6) 130,23(7)	119,94(5) 120,19(5) 120,77(5) 119,46(5)	20
(H ₂ tppz)(Hba) ₂ 370(K)	31,24(8)	19,88(8) 21,31(8)	2,5451(12)	1,4224(12)	1,4955(17) 1,4892(17)	118,32(10) 118,48(10)	111,53(8) 111,94(8)	130,09(12) 129,58(11)	120,10(9) 119,45(9)	20
(H ₂ tppz)(Hba) ₂ 200(K)	26,61(9) 35,79(9)	17,01(8) 18,51(8) 23,43(8) 23,41(8)	2,5294(12) 2,5571(12)	1,4263(12) 1,4204(12)	1,492(2) 1,4933(19) 1,4916(19) 1,487(2)	118,43(13) 118,10(12) 118,31(12) 118,52(14)	111,40(9) 111,83(9) 111,36(9) 112,45(9)	130,17(13) 130,03(14) 130,28(14) 129,03(13)	119,74(9) 119,87(9) 120,70(10) 112,45(9)	20
(H ₂ tppz)(ICl ₂) ₂	35,9(2)	22,5(2) 22,7(2)	2,528(7)	1,399(8)	1,486(9) 1,516(7)	118,9(5) 119,7(5)	111,3(5) 110,0(5)	129,7(5) 130,4(5)	120,1(5) 118,0(5)	19
(H ₂ tppz)(B(C ₆ H ₅) ₄) ₂	32,60(9)	20,67(11) 25,95(11)	2,527(3)	1,419(2)	1,495(2) 1,497(3)	118,96(15) 118,76(17)	111,41(14) 111,31(14)	129,62(17) 129,92(17)	119,40(15) 118,7(2)	16
(H ₂ tppz)[AuCl ₄] ₂	34,14(9)	20,79(10) 25,11(10)	2,538(3)	1,414(3)	1,491(4) 1,494(3)	118,8(3) 118,7(3)	111,43(19) 111,3(2)	129,6(2) 130,0(3)	119,55(9) 119,3(2)	21

^a Oznaczenia pierścieni w cząsteczce *tppz* zostały przedstawione na Rys. 1

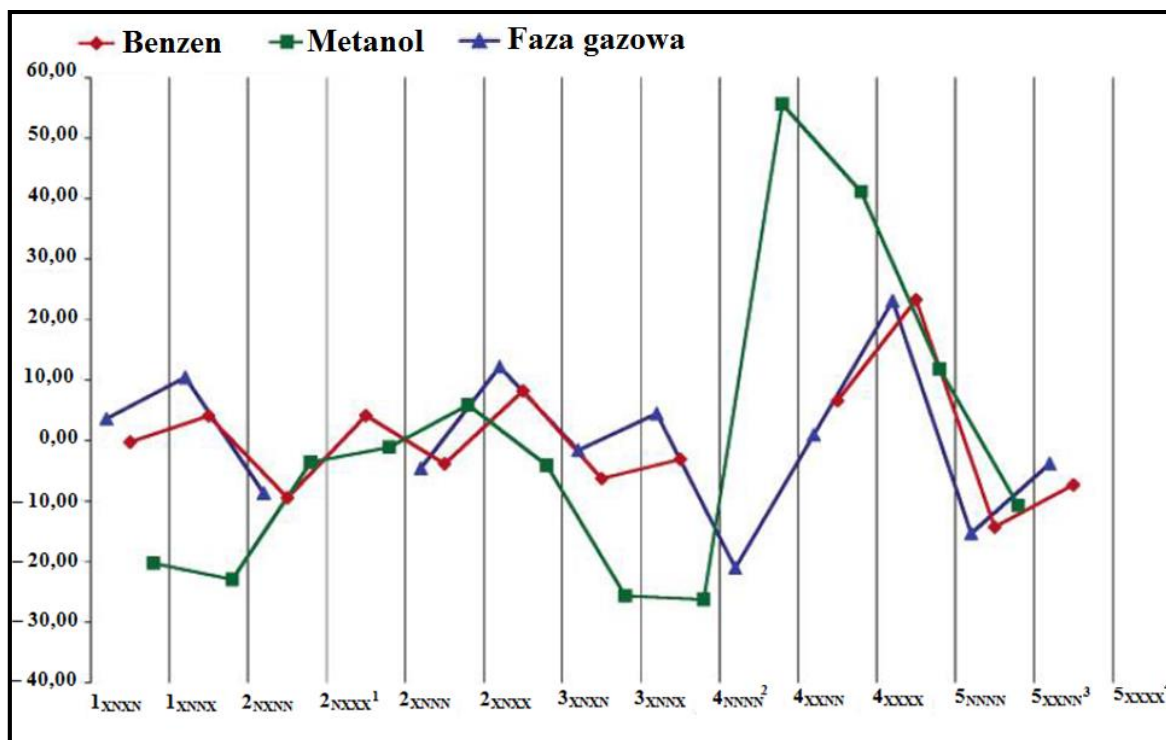
2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny, kompleksów charge-transfer z *tppz* oraz soli zawierających kationy H_2tppz^{2+} i H_4tppz^{4+} .

W obu odmianach polimorficznych, krystalizujących odpowiednio w układzie tetragonalnym ($I4_1/a$) oraz jednoskośnym ($P2_1/n$), cząsteczki *tppz* posiadają tę samą symetrię C_i , a kąty dwuścienne pomiędzy pierścieniami przyjmują wartości leżące w zakresie 46,6–62,7°. Różnią się one natomiast wzajemną orientacją atomów azotu z grup pirydylowych. W cząsteczce krystalizującej w układzie tetragonalnym, sąsiadujące pierścienie pirydylowe przyjmują *endo-exo* konformację (3_{XNXN}) (Rys. 2.3a), natomiast w układzie jednoskośnym pirydylowe atomy azotu wykazują *endo-endo* konformację (5_{NNNN}) (Rys. 2.3b) [15,16,18].



Rys.2.3. Struktury dwóch izomerów konformacyjnych cząsteczki *tppz*, krystalizujące w układzie tetragonalnym oraz jednoskośnym.

Tetragonalna odmiana polimorficzna *tppz* powstaje gdy krystalizacja jest prowadzona w rozpuszczalniku polarnym, podczas gdy w przypadku krystalizowania *tppz* z rozpuszczalników niepolarnych otrzymuje się jednoskośną odmianę polimorficzną. Różnice te można łatwo wyjaśnić wykorzystując wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych metodą RHF/6-31++G**. Geometria 14 izomerów konformacyjnych *tppz* była optymalizowana zarówno w fazie gazowej jak również w fazie ciekłej z zastosowaniem modelu polaryzowalnego kontinuum (PCM – Polarizable Continuum Model), który uwzględnia między innymi stałą dielektryczną, gęstość oraz promień cząsteczki rozpuszczalnika, z którego zbudowana jest wnęka. Energie dla zoptymalizowanych geometrii 14 niskoenergetycznych izomerów konformacyjnych *tppz* prezentuje Rysunek 2.4.



Rys. 2.4. Energie (kJ/mol) dla 14 zoptymalizowanych konformerów cząsteczki *tppz* w metanolu oraz benzenie. (publikowane za zgodą C. W. Padgett, W. T. Pennington, T.W. Hanks, *Cryst. Growth Des.* 5, 2005, 737. Prawa autorskie (2005) dla American Chemical Society.)

Analiza danych zawartych na Rysunku 2.4 pozwala stwierdzić, że w metanolu najniższą energię przyjmują cztery konformery 1_{XNXX} , 1_{XNXX} , 3_{XNXX} oraz 3_{XNXX} , a wśród nich konformer 3_{XNXX} jako jedyny jest niepolarny. Dlatego też, w rozpuszczalnikach polarnych forma 3_{XNXX} jest najmniej rozpuszczalna i wytrąca się najszybciej. Z kolei, w przypadku rozpuszczalników niepolarnych (benzen), najniżej energetyczna jest konformacja 5_{NNXX} występującą w strukturze odmiany krystalizującej w układzie jednoskośnym [2]. Pozwala to również przypuszczać, że rodzaj rozpuszczalnika może mieć kluczowy wpływ na to, które sposoby koordynacji będą możliwe gdy wprowadzimy cząsteczkę *tppz* w środowisko akceptora elektronów, jakim jest jon metalu przejściowego.

Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdzono również występowanie różnych izomerów konformacyjnych cząsteczki *tppz* w połączeniach *tppz*·2I₂, *tppz*·2IBr, *tppz*·6I₂ oraz *tppz*·TIE [17–19]. Pierwsze dwa tworzą proste addukty, w których dwie cząsteczki I₂ lub IBr łączą się z *tppz* poprzez atomy azotu pochodzące z dwóch pierścieni pirydylowych zajmujących pozycję 2 i 5 pirazyny, a odległości N•••I wynoszą 2,562(8) Å dla *tppz*·2I₂ oraz 2,405(3) Å i 2,410(3)Å dla *tppz*·2IBr. Krótsze odległości N•••I w związku *tppz*·2IBr wynikają bezpośrednio z wyższej kwasowości cząsteczki IBr w stosunku do I₂. W

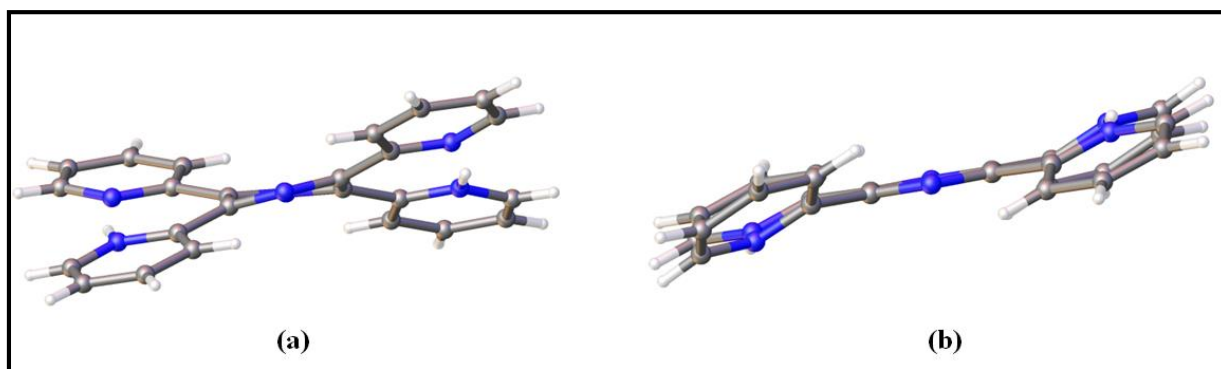
obu kompleksach charge-transfer $tppz \cdot 2I_2$, $tppz \cdot 2IBr$, cząsteczki $tppz$ wykazują konformację *endo-endo* (5_{NNNN}), w której sąsiadujące pierścienie pirydylowe leżą po przeciwnej stronie średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego. Interesującym jest porównanie parametrów strukturalnych dla cząsteczki $tppz$ w związkach $tppz \cdot 2I_2$ i $tppz \cdot 2IBr$ z parametrami dla odmiany polimorficznej 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny krystalizującej w układzie jednoskośnym, w przypadku której również potwierdzono konformację *endo-endo* (5_{NNNN}). Ze względu jednak na obecność wiązań halogenowych, utworzonych w rezultacie przeniesienia ładunku pomiędzy atomem halogenu, który pełni rolę akceptora elektronów a atomem azotu cząsteczki $tppz$ posiadającym niewiążącą parę elektronów, obserwuje się znaczne odchylenia wartości kątów dwuściennych pomiędzy pierścieniami pirydyłowymi związanymi z cząsteczkami halogenów, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego ($28,5^\circ$ dla $tppz \cdot 2I_2$ oraz $30,6^\circ$ i $27,9^\circ$ dla $tppz \cdot 2IBr$) względem wolnej cząsteczki $tppz$ ($49,47^\circ$ i $52,11^\circ$). Prowadzi to w konsekwencji do zmniejszenia odległości $N \cdots N$ pomiędzy dwoma sąsiadującymi pierścieniami pirydyłowymi z $3,243(4)$ Å dla wolnej cząsteczki $tppz$ do $2,98(1)$ Å dla $tppz \cdot 2I_2$ oraz $2,964(4)$ Å i $2,982(4)$ Å dla kompleksu $tppz \cdot 2IBr$.

Pozostałe dwa związki, $tppz \cdot 6I_2$ oraz $tppz \cdot TIE$, charakteryzują się odmienną budową tworząc polijodanowe łańcuchy, w których cząsteczki I_2 pełnią rolę zarówno akceptora jak i donora elektronów. W przeciwieństwie do $tppz \cdot 2I_2$, w związku $tppz \cdot 6I_2$ cząsteczka 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny przyjmuje konformację *endo-exo* (3_{XNXN}), analogiczną dla tej stwierdzonej w przypadku cząsteczek $tppz$ tetragonalnej odmiany polimorficznej. Z kolei, w związku $tppz \cdot TIE$ cząsteczki $tppz$ przyjmują metastabilną konformację 4_{NNNN} , zbliżoną do konformacji charakterystycznej dla układu jednoskośnego (5_{NNNN}). Co ciekawe rozkład związku $tppz \cdot TIE$, zachodzący poprzez łagodne dwudniowe ogrzewanie ($\sim 60^\circ$) próbki w próżni, prowadzi do otrzymania stabilnego polimorfu $tppz$ krystalizującego w układzie jednoskośnym.

Niezwykle interesujące są także sole $(H_2tppz)X_2$ zawierające diprotonowany kation H_2tppz^{2+} . Związki te mogą tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $N-H \cdots N$, pełniąc funkcje gąbki protonowej.

Gąbki protonowe zostały odkryte w 1968 roku przez Adler'a i współpracowników i stanowią one grupę związków, które posiadają dwa atomy azotu przyłączone do stosunkowo sztywnego rdzenia organicznego. Mała odległość pomiędzy atomami azotu (mniej niż $2,75$ Å) umożliwia tworzenie silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, które mogą być symetryczne $N \cdots H \cdots N$, bądź też asymetryczne $N-H \cdots N$. Wiązania te stabilizują kationową formę związku, co z kolei jest powodem silnej zasadowości gąbki protonowej [16, 20–21].

Do chwili obecnej otrzymano 6 struktur z ligandem *tppz* mających właściwości gąbki protonowej [16, 20–22]. Analiza parametrów strukturalnych tych związków (Tabela 2.1), pozwala stwierdzić, że kation H_2tppz^{2+} może przyjąć dwa typy ułożenia przestrzennego: ‘skręcony’ (z ang. *twisted*) lub ‘pochylony’ (z ang. *bowed*). Pierwsza konformacja została zaobserwowana tylko w przypadku soli $(H_2tppz)(I_2 \cdot I_3)$. W ułożeniu tym pierścienie pirydylowe, zaangażowane w tworzenie wiązania wodorowego są umieszczone po przeciwnej stronie średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego (Rys.2.5a). W pozostałych pięciu kompleksach, kation $(H_2tppz)^{2+}$ przyjmuje konformację ‘pochyloną’, w której pierścienie pirydylowe tworzące mostek wodorowy umieszczone są po tej samej stronie pirazyny (Rys.2.5b) [18].



Rys. 2.5. Ułożenie przestrzenne (a) skręcone i (b) pochylone kationu $[H_2tppz]^{2+}$.

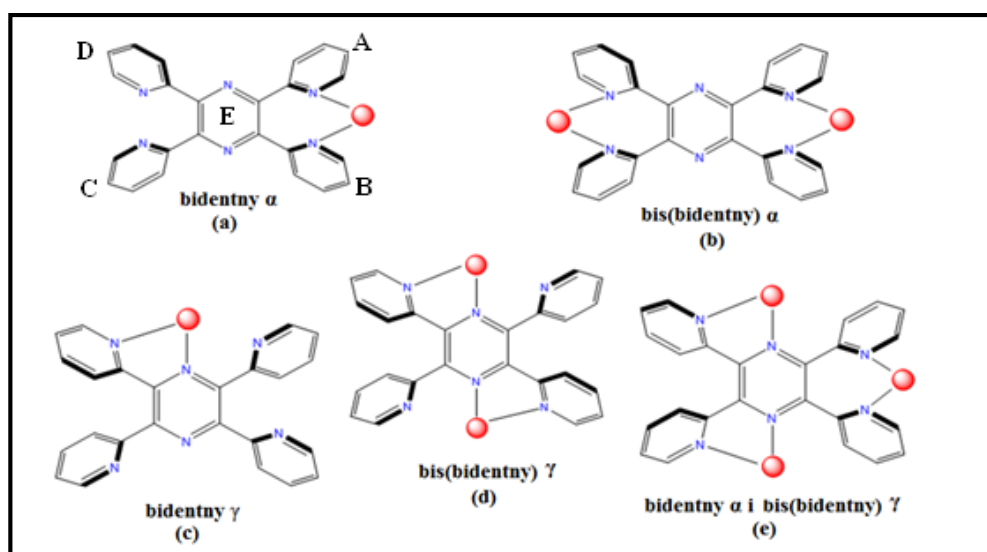
Różnice w budowie przestrzennej obu konformerów diprotonowanego kationu H_2tppz^{2+} dotyczą przede wszystkim kąta dwuściennego pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydylowych tworzących wiązanie wodorowe oraz odkształcenia pierścienia pirazynowego od płaszczyzny. W konformacji ‘skręconej’ odkształcenie pierścienia pirazynowego jest znacznie większe (0,101 Å dla związku $(H_2tppz)(I_2 \cdot I_3)$) niż w przypadku konformacji ‘pochylonej’ (np. 0,0004 Å dla $[tppz(H)_2](B(C_6H_5)_4)_2$). Natomiast kąt dwuścienny w związkach o konformacji ‘pochylonej’ jest niemalże trzykrotnie większy od kąta dwuściennego w kompleksie $(H_2tppz)(I_2 \cdot I_3)$ (Tabela 2.1) [16,18]. Pomimo tak znaczących różnic pomiędzy obiema konformacjami, obliczenia kwantowo mechaniczne wykazały że energia interkonwersji pomiędzy nimi jest niewielka, a ich występowanie jest prawdopodobnie uzależnione od rodzaju przeciwjonu mającego wpływ na upakowanie cząsteczki w sieci krystalicznej.

Nieco mniej liczną grupę stanowią sole zawierające tetraprotonowany kation $(H_4tppz)^{4+}$ [17,22]. W związkach tego typu mogą występować jedynie międzycząsteczkowe

wiązania wodorowe, a tworzenie się wiązań wodorowych ściśle zależy od zastosowanego przeciwjonu. Tworzeniu wiązań wodorowych sprzyja obecność lżejszych jonów halogenkowych, podczas gdy jony jodkowe sprzyjają raczej tworzeniu się wiązań halogenowych.

3. Charakterystyka związków kompleksowych z *tppz* o koordynacji bidentnej.

Wśród bidentnych sposobów koordynacji cząsteczki *tppz* można wyróżnić koordynację α - lub γ -bidentną, Koordynacja α występuje wówczas, gdy ligand *tppz* łączy się z jonem centralnym poprzez dwa pierścienie pirydylowe A i B lub C i D (Rys. 3.1 (a)). Natomiast, koordynacja γ następuje, gdy ligand łączy się poprzez dwa atomy azotu pochodzące z pierścienia pirazynowego i pirydylowego (Rys. 3.1 (c)). W sposób bidentny cząsteczka *tppz* może koordynować do jednego, dwóch lub trzech jonów metalu tworząc odpowiednio koordynację mono- (Rys. 3.1(a) i (c)), bis- (Rys. 3.1 (b) i 6(d)), i tris(bidentną) (Rys. 3.1 (e)) [2, 23-25].

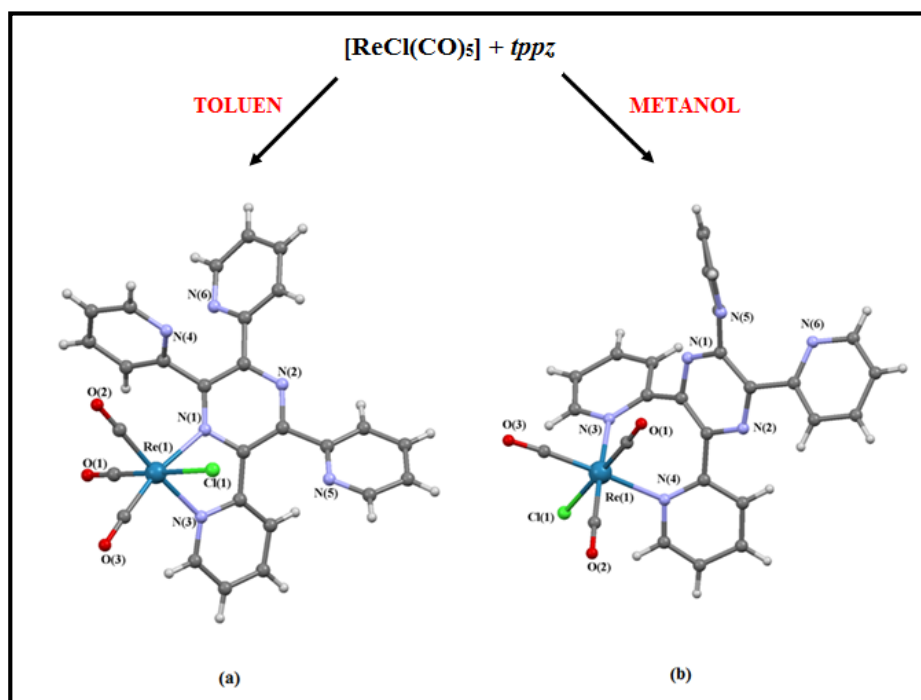


Rys.3.1. Bidentne sposoby koordynacji 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny do jonu metalu M^{n+} .

Do chwili obecnej otrzymano 19 związków koordynacyjnych, w których cząsteczka *tppz* wiąże się z jonem metalu w sposób bidentny, w tym 7 struktur, w których ligand wykazuje koordynację α -bidentną, 11 o koordynacji γ bidentnej oraz jeden związek trójrdzeniowy, w którym *tppz* koordynuje zarówno w sposób α - i γ -bidentny jak pokazano na Rys.6e. Wśród nich można wyróżnić związki z takimi jonami jak Re(I), Ru(II), Pt(II), Ir(II), Cu(II) i Ag(I).

Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że sposób koordynacji liganda *tppz* do jonu metalu przejściowego zależy od wielu czynników, w tym rodzaju jonu centralnego, stosunku stechiometrycznego jonu metalu do liganda *tppz*, rozpuszczalnika zastosowanego do syntezy czy temperatury w jakiej prowadzi się reakcję syntezy.

Wpływ rozpuszczalnika na sposób koordynacji *tppz* do jonu metalu potwierdzają w tej grupie związków wyniki badań dla karbonylków renu(I) typu $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{tppz})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), otrzymanych w reakcji $[\text{ReX}(\text{CO})_5]$ z *tppz* [26]. Syntezę tych związków prowadzono w dwóch różnych rozpuszczalnikach toluenie i metanolu, a wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziły różny sposób koordynacji cząsteczki *tppz* do jonu metalu w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, γ -bidentny w przypadku $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{tppz})]$ otrzymanego, gdy reakcja była prowadzona w toluenie, oraz α -bidentny dla $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{tppz})]$ otrzymanego z metanolu (Rys. 3.2). W rozpuszczalnikach polarnych, jak wykazują obliczenia teoretyczne [2], atomy azotu sąsiadujących pierścieni pirydylowych przyjmują pozycje po tej samej stronie pierścienia pirazynowego, co sprzyja koordynacji α bidentnej, podczas gdy w rozpuszczalnikach niepolarnych, ligand zwykle koordynuje w sposób γ bidentny.



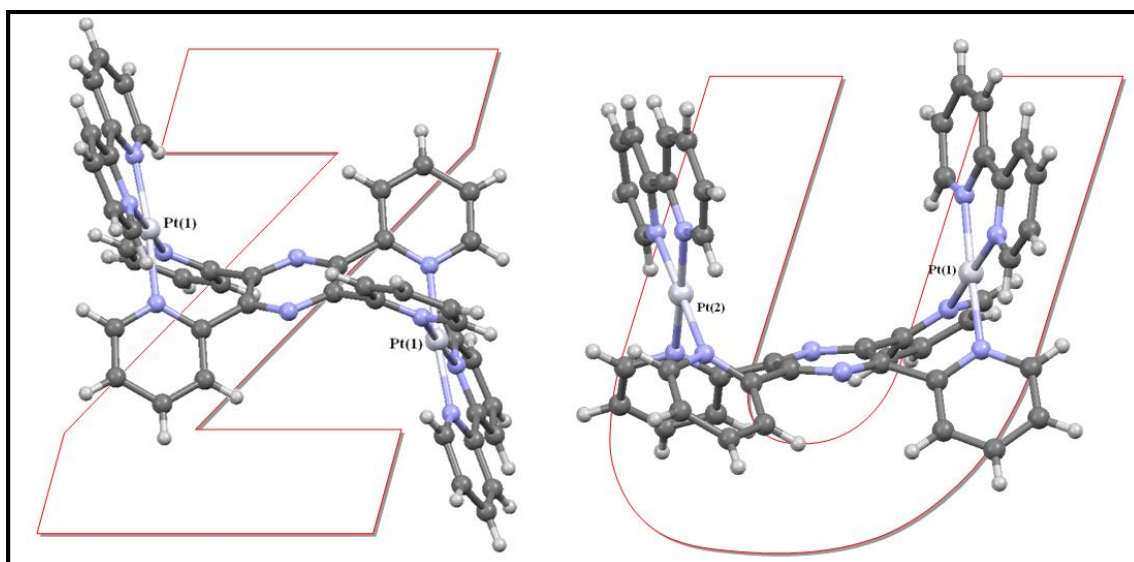
Rysunek 3.2. Struktury cząsteczkowe kompleksów $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{tppz})]$, w których *tppz* koordynuje (a) γ -bidentnie i (b) α -bidentnie.

Znane są także dwu- i trójrdzeniowe karbonylowe związki Re(I) zawierające ligand *tppz* koordynujący sposób bidentny - $[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-tppz})]$ i $[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-tppz})]$ [26].

W pierwszym z nich, centra metaliczne łączą się ze sobą za pomocą *tppz* koordynującego do każdego z jonów Re(I) w sposób γ -bidentny. W trójdzeniowym $[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-tppz})]$ natomiast ligand *tppz* łączy się z trzema centrami metalicznymi w sposób α -bidentny oraz γ -bis(bidentny). Warto podkreślić, że związek $[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-tppz})]$ jest jedynym przykładem, w którym *tppz* koordynuje w sposób α -bidentny oraz γ -bis(bidentny). Obydwa związki $[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-tppz})]$ i $[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-tppz})]$ zostały otrzymane w reakcjach $[\text{ReX}(\text{CO})_5]$ z *tppz* przy zastosowaniu rozpuszczalników niepolarnych w stosunku stechiometrycznym 3:1 dla $[\{\text{ReBr}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-tppz})]$ oraz 4:1 dla $[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-tppz})]$. Próby wyizolowania karbonylków renu(I) z analogicznych syntez prowadzonych w rozpuszczalnikach polarnych zakończyły się niepowodzeniem, co uniemożliwiło określenie wpływu rozpuszczalnika na sposób koordynacji *tppz* do atomu centralnego dla tej grupy związków.

W dotychczas otrzymanych związkach koordynacyjnych irydu(II) $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{tppz})]\text{BF}_4$ i $[\{\text{Ir}_2(\text{H})_4(\text{PPh}_3)_4\}(\mu\text{-tppz})]\text{BF}_4$ [27] oraz rutenu(II) $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{tppz})](\text{PF}_6)_2$ [28] i $[\text{RuCp}(\text{PPh}_3)(\text{tppz})](\text{PF}_6)_2$ [29], ligand *tppz* zawsze koordynuje w sposób γ -bidentny, a jego sposób koordynacji nie zależy od polarności rozpuszczalnika zastosowanego do syntezy.

Interesujące wyniki badań otrzymano dla $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [31]. W tym przypadku głównym czynnikiem wpływającym na finalną strukturę związków Pt(II) była temperatura reakcji. W obydwu dimerach $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [31], ligand *tppz* koordynuje do każdego z jonów centralnych w sposób α -bidentny, ale przyjmuje różne ułożenie przestrzenne. I tak, w wyniku prowadzenia reakcji w 40°C dwurdzeniowe jednostki $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ w kompleksie $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ przyjmują kształt litery „Z”. Natomiast powolne ogrzewanie konformeru „Z” do temperatury wrzenia rozpuszczalnika prowadzi do powstania dimeru $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, w którym kationowe jednostki przyjmują kształt litery „U” (Rys. 3.3).



Rys. 3.3. Struktury dwurdzeniowych kompleksów kationowych $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$. (a) Izomer Z, (b) izomer U.

W związku $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (izomer „Z”), jednostki $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$ są połączone za pomocą liganda *tppz* przyjmującego orientację *anty*. Odległość pomiędzy atomami centralnymi wynosi 8,1181(5) Å, a kąt pomiędzy średnią płaszczyzną definiowaną przez atomy ugrupowania $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$ a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego jest równy 77,1(5)°. Natomiast w przypadku związku $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (izomer „U”) jednostki $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$ są umieszczone względem siebie w pozycji *syn*, a odległość pomiędzy centrami metalicznymi jest znacznie krótsza i wynosi 7,1761(4) Å. Kąty dwuścienne pomiędzy średnią płaszczyzną definiowaną przez atomy jednostki $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego wynoszą 77,87(15)° oraz 84,84(14)° i są porównywalne z kątami w izomerze „Z”. Struktury obu konformerów są dodatkowo stabilizowane poprzez oddziaływania C–Cl•••π oraz P–F•••π, występujące pomiędzy kationem $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$, a grupą PF_6^- i CHCl_3 znajdującymi się w sieci krystalicznej.

Oba związki były badane pod kątem zdolności wiązania do poczwórnej helisy DNA (z ang. *G-quadruplex*). Uważa się, że ten rodzaj nici DNA jest ściśle związany z procesem replikacji kodu genetycznego, a opracowanie metod jej blokowania lub kontrolowania umożliwi ograniczenie procesu namnażania się komórek rakowych. Wyniki badań wskazują na znacząco różne powinowactwo związków $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ do cząsteczki DNA. Izomer „U” wiąże się z cząsteczką DNA znacznie silniej niż konformer „Z”. Co ciekawe nieaktywny kompleks,

w którym kationowe jednostki przyjmują kształt litery „Z” może być przekształcony w izomer „U” poprzez utworzenie silnego wiązania z guanozyną. Powstały addukt guazyiny z kompleksem $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ silnie wiąże się z cząsteczką DNA, a system ten może być wykorzystany do kontrolowania powinowactwa poprzez konwersję izomerycznych form (Z→U) przy użyciu zewnętrznego czynnika chemicznego [31].

Orientację *syn* dla liganda *tppz* potwierdzono także w przypadku dwurdzeniowego ugrupowania $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}(\mu\text{-tppz})]^{2+}$ w strukturze związku $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}(\mu\text{-tppz})][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{PEt}_3)]$ [33]. Związki tego typu są wyjątkowo atrakcyjne ze względu na zdolność do katalizowania procesów hydroformylacji, uwodornienia lub karbonylacji olefin.

Jony Pt(II) w $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}(\mu\text{-tppz})]^{2+}$ połączone są ze sobą poprzez mostek $\mu\text{-tppz}$ koordynujący w sposób α -bis(bidentny). Odległość pomiędzy atomami centralnymi jest jednak znacznie krótsza od odległości obserwowanej w kompleksie $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ i wynosi 6,647(2) Å. Ta różnica w odległościach pomiędzy atomami centralnymi jest ściśle związana z ułożeniem cząsteczki PF_6^- pomiędzy ugrupowaniami $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$ w związku $\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

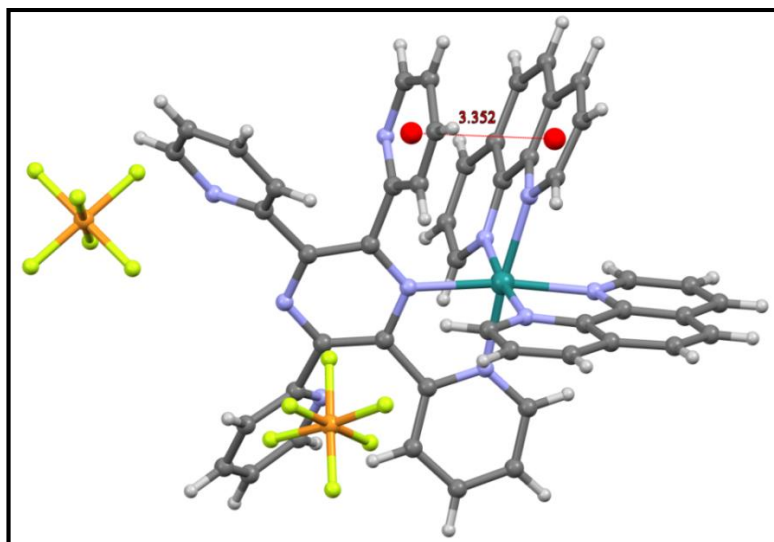
Wybrane parametry strukturalne dla związków koordynacyjnych renu, irydu, rutenu i platyny z ligandem *tppz*, koordynującym do atomu centralnego w sposób bidentny zostały zebrane w Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Wybrane parametry strukturalne związków koordynacyjnych z ligandem *tppz*, koordynującym do atomu centralnego w sposób bidentny.

Związek koordynacyjny	Sposób koordynacji	M–N _{pz} (Å)	M–N _{py} (Å)	N _{pz} –M–N _{py} (°)	N _{py} –M–N _{py} (°)	α (°)	β (°)	Lit.
[ReCl(CO) ₃ (<i>tppz</i>)]·MeOH	γ - bidentny	2,235(5)	2,139(5)	74,8(2)	–	26,82	59,07 33,76 44,68	26
	α - bidentny	–	2,207(8)	–	85,4(3)	59,03 39,96	30,22 48,94	26
[ReBr(CO) ₃ (<i>tppz</i>)]·MeOH	γ - bidentny	2,248(7)	2,166(8)	74,6(3)	–	31,13	39,43 57,31	26
[{ReBr(CO) ₃ } ₂ (μ- <i>tppz</i>)]	γ – bis(bidentny)	2,194(9) 2,212(9)	2,161(10) 2,182(10)	74,4(4) 74,7(4)	–	26,36 23,44	61,75 67,59	26
[{ReBr(CO) ₃ } ₃ (μ- <i>tppz</i>)]	α – bidentny i γ – bis(bidentny)	2,206(10) 2,211(10)	2,176(10) 2,170(9) 2,238(10) 2,253(10)	74, 9(4) 74,2(4)	80,7(4)	39,62 24,79 59,64 97,76	–	26
[Ir(H) ₂ (PPh ₃) ₂ (<i>tppz</i>)]BF ₄	γ – bis(bidentny)	2,157(3)	2,155(2)	76,5(1)	–	12,06	68,22	27
[{Ir ₂ (H) ₄ (PPh ₃) ₄ }(μ- <i>tppz</i>)]BF ₄	γ - bidentny	2,220(1)	2,137(1)	75,32(6)	–	15,44	71,75	27
[Ru(phen) ₂ (<i>tppz</i>)][(PF ₆) ₂]	γ - bidentny	2,119(4)	2,053(4)	78,6(1)	–	21,31	78,39 52,30 44,16	28
[RuCp(PPh ₃)(<i>tppz</i>)]PF ₆	γ – bidentny	2,090(6)	2,070(7)	76,1(2)	–	25,07	73,78 40,57 51,43	29
[Cu(L) ₂ (<i>tppz</i>)]·THF	γ – bidentny	2,406(9) 2,474(9)	1,996(9) 2,008(9)	74,4(4) 75,7(3)	–	36,64 34,07	40,00 50,08	30
[{Pt(2,2'- <i>bpy</i>)} ₂ (μ- <i>tppz</i>)](PF ₆) ₄ ·3CHCl ₃ ·4H ₂ O	α – bidentny	–	2,022(6) 2,008(8) 2,021(6) 2,013(5)	–	86,4(3) 85,4(3)	47,90 49,43 51,64 49,19	–	31
[{Pt(2,2'- <i>bpy</i>)} ₂ (μ- <i>tppz</i>)](PF ₆) ₄ ·2CH ₃ CN·1,5H ₂ O	α – bidentny	–	2,005(5) 2,009(4) 2,002(6) 2,022(4)	–	85,5(2) 85,4(2)	42,20 53,93 34,81 51,52	–	31
[{Pt(2,2'- <i>bpy</i>)} ₂ (<i>tppz</i>)](BF ₄)·[PtCl ₂ (2,2'- <i>bpy</i>)]·4,5H ₂ O	α – bidentny	–	2,03(2) 2,02(3) 2,05(2) 2,01(2)	–	86,1(9) 86,1(9)	42,71 42,70 49,01 48,97	–	31
[{Pt(PEt ₃) ₂ Cl}(μ- <i>tppz</i>)] [Pt(SnCl ₃) ₄ (PEt ₃)].	α – bidentny	–	2,081(20) 1,993(10) 2,104(20) 1,999(20)	–	85,1(7) 86,0(7)	42,25 66,84 42,96 59,45	–	32

α - kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazynowym, β - kąt dwuścienny pomiędzy nieskoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazynowym.

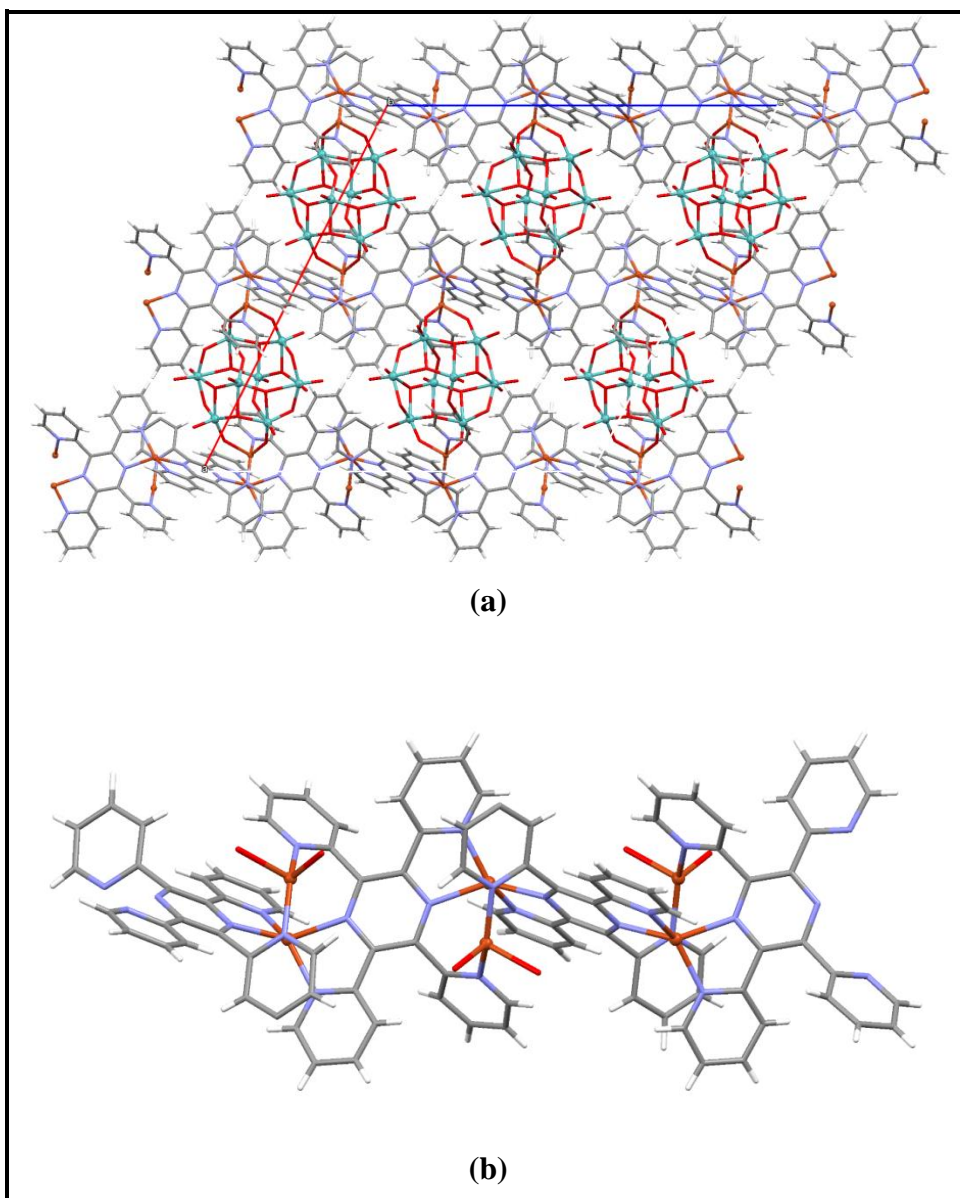
W związkach, w których ligand *tppz* wykazuje koordynację γ -bidentną, atom centralny wiąże się z ligandem poprzez jeden atom azotu z pierścienia pirazynowego i jeden atom azotu z sąsiedniego pierścienia pirydylowego, tworząc 5-członowy pierścień koordynacyjny, a kąt $N_{py}-Re-N_{pz}$ we wszystkich kompleksach tego typu przyjmuje wartości mieszczące się w zakresie od $74,2^\circ$ do $78,6^\circ$ (Tabela 3.1). W przypadku koordynacji α -bidentnej liganda *tppz*, atom centralny koordynuje do atomów azotu dwóch pierścieni pirydylowych tworząc pierścień 7-członowy, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia kąta $N_{py}-Re-N_{py}$ ($80,7(4)^\circ-86,4(3)^\circ$). Również kąty dwuściennie pomiędzy płaszczyznami skoordynowanych pierścieni pirydylowych a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego przyjmują różne wartości w zależności od sposobu koordynacji cząsteczki *tppz*. I tak, jeśli ligand *tppz* koordynuje do jonu metalu w sposób γ -bidentny, kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazynowym (kąt α , Tabela 3.1) osiąga wartości leżące w zakresie od $12,06^\circ$ do $36,64^\circ$. Najniższe wartości kąta α obserwowane są dla kompleksów Ir(II), wynoszą $12,06^\circ$ w przypadku $[Ir(H)_2(PPh_3)_2(tppz)]BF_4$ oraz $15,44^\circ$ dla $[Ir_2(H)_4(PPh_3)_4](\mu-tppz)]BF_4$ [27], co przypisuje się silniejszemu skręceniu nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych względem płaszczyzny pirazyny w porównaniu z innymi kompleksami o γ -bidentnej koordynacji liganda. W związkach, w których ligand *tppz* wykazuje koordynację α -bidentną kąty pomiędzy skoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazynowym, przyjmują większe wartości i mieszają się w przedziale od $34,81^\circ$ do $66,84^\circ$ [26-32]. Szczególnym przypadkiem jest trójrdzeniowy karbonylowy związek renu(I), w którym jednoczesna koordynacja trzech jonów Re(I) przyczynia się do znacznego skręcenia jednego z pierścieni pirydylowych koordynującego w sposób α -bidentny względem średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego prowadząc do wyraźnego zwiększenia kąta α ($97,76^\circ$) [26]. Kąty dwuściennie pomiędzy średnią płaszczyzną pierścieni nieskoordynowanych a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego (β) w związkach zawierających ligand *tppz* skoordynowany w sposób bidentny leżą w zakresie od $33,76^\circ$ – $78,39^\circ$. Nie zauważa się wyraźnych prawidłowości pomiędzy wartością kąta β a sposobem koordynacji liganda *tppz*. Największe odchylenie płaszczyzny nieskoordynowanego pierścienia pirydylowego ($78,39^\circ$) od płaszczyzny pierścienia pirazynowego można zaobserwować w przypadku związku $[Ru(phen)_2(tppz)](PF_6)_2$. Przypisuje się je wstępowaniu oddziaływań $\pi\cdots\pi$ stackingowych pomiędzy pierścieniem pirydylowym liganda *tppz* a pierścieniem 1,10-fenantroliny, jak pokazano na Rysunku 3.4 [28].



Rys. 3.4. Struktura molekularna związku koordynacyjnego $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{tppz})](\text{PF}_6)_2$, z zaznaczonym oddziaływaniem $\pi\cdots\pi$ stackingowym pomiędzy nieskoordynowanym pierścieniem pirydylowym liganda *tppz* a pierścieniem pirydyny cząsteczki fenantroliny.

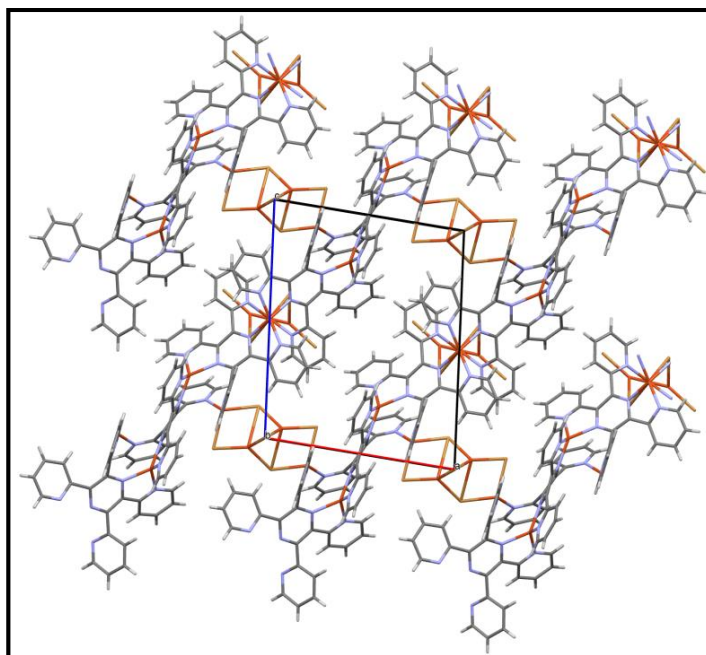
Odrębną grupą związków, w których *tppz* koordynuje w sposób bidentny są wielordzeniowe bimetaliczne połączenia zbudowane z klasterów $\{\text{Mo}_8\text{O}_{26}\}^{4-}$ lub $\{\text{V}_4\text{O}_{12}\}^{4-}$ połączonych przez kationowe podjednostki *metal–ligand* N-heterocykliczny. W tym przypadku ligand N-heterocykliczny pełni rolę łącznika i zapewnia strukturalną elastyczność prowadzącą do formowania niezwykle ciekawych wielowymiarowych struktur. Takie hybrydowe materiały wykazują niezwykłą różnorodność strukturalną i mogą znaleźć zastosowanie w sorpcji gazów, katalizie, a nawet mikroelektronice.

Do chwili obecnej otrzymano wiele struktur tego typu, jednakże wśród nich tylko kilka z nich charakteryzuje się obecnością liganda *tppz* koordynującego w sposób bidentny. Są nimi: $[\{\text{Ag}_4(\mu\text{-tppz})_2(\text{H}_2\text{O})\}\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ [33], $[\text{M}_2(\mu\text{-tppz})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}$, $x = 1,8$ (1); $\text{M} = \text{Ni}$, $x = 0,6$) [34], $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-tppz})\}_2\{\text{Mo}_8\text{O}_{26}\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [35] oraz $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-tppz})\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ [36]. Przykładowo, w związku $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-tppz})\}_2\{\text{Mo}_8\text{O}_{26}\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [35] kationowe jednostki $[\text{Cu}_2(\text{tppz})]^{2+}$ tworzą jednowymiarowy polimer koordynacyjny, w którym ligand *tppz* łączy atomy centralne w sposób γ -bidentny. Co ciekawe, dwa pozostałe pierścienie pirydylowe wiążą się z kolejnymi jonami Cu(II), które dalej łącząc się z odpowiednimi klasterami $\{\text{Mo}_8\text{O}_{26}\}^{4-}$ tworzy niezwykle interesującą trójwymiarową strukturę (Rys. 3.5a).



Rys. 3.5. (a) Struktura trójwymiarowego polimeru $[\{Cu_2(\mu\text{-tppz})\}_2\{Mo_8O_{26}\}] \cdot 7H_2O$ w płaszczyźnie (010), (b) fragment struktury $[\{Cu_2(\mu\text{-tppz})\}_2\{Mo_8O_{26}\}] \cdot 7H_2O$ złożony z łańcucha, w którym ligand *tppz* łączy atomy centralne w sposób γ -bidentny oraz monodentny.

Obecność łańcucha zbudowanego z jonów miedzi(I) powiązanych ze sobą za pomocą liganda *tppz* koordynującego w sposób γ -bidentny potwierdzono także w przypadku dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego $[Cu_{10}Br_{10}(\mu\text{-tppz})_3]$ [37] o strukturze pokazanej na Rys. 3.6. Analogicznie do $[\{Cu_2(\mu\text{-tppz})\}_2\{Mo_8O_{26}\}] \cdot 7H_2O$ pozostałe dwa pierścienie należące do liganda *tppz* koordynują w sposób monodentny do atomów miedzi(I) pochodzących z klastrow $\{Cu_3Br_5\}^{2-}$ oraz $\{Cu_4Br_5\}^-$.

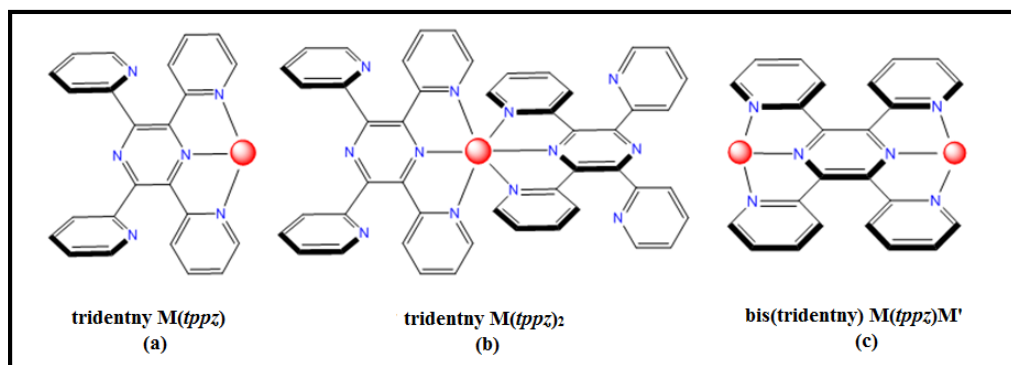


Rys.3.6. Struktura dwuwymiarowego polimeru $[\text{Cu}_{10}\text{Br}_{10}(\text{tppz})_3]_n$.

Warto podkreślić fakt, że wymienione powyżej związki zbudowane z łańcuchów opartych na 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynie są jednymi przykładami w którym *tppz* wykazuje (obok koordynacji γ bidentnej) koordynację monodentną (Rys. 3.5b)

4. Charakterystyka związków koordynacyjnych z *tppz* o koordynacji tridentnej.

Najliczniejszą, a zarazem najbardziej atrakcyjną w aspekcie potencjalnych zastosowań grupą związków koordynacyjnych z 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyną są kompleksy, w których ligand *tppz* przyjmuje koordynację tridentną. Wśród nich możemy wyróżnić 4 podgrupy: jednordzeniowe związki koordynacyjne oraz wielordzeniowe kompleksy z jednym ligandem *tppz* koordynującym w sposób terminalny, jednordzeniowe związki koordynacyjne z dwoma ligandami *tppz* oraz dwu- lub wielordzeniowe związki, w których sąsiadujące ze sobą jony metalu są połączone za pomocą liganda *tppz* koordynującego do każdego z jonów metalu w sposób tridentny. Na Rysunku 4.1 zostały przedstawione schematycznie trzy z czterech wymienionych powyżej podgrup i w uproszczeniu oznaczone jako $\text{M}(\text{tppz})$, $\text{M}(\text{tppz})_2$ oraz $\text{M}(\text{tppz})\text{M}' [2]$ (Rys. 4.1).

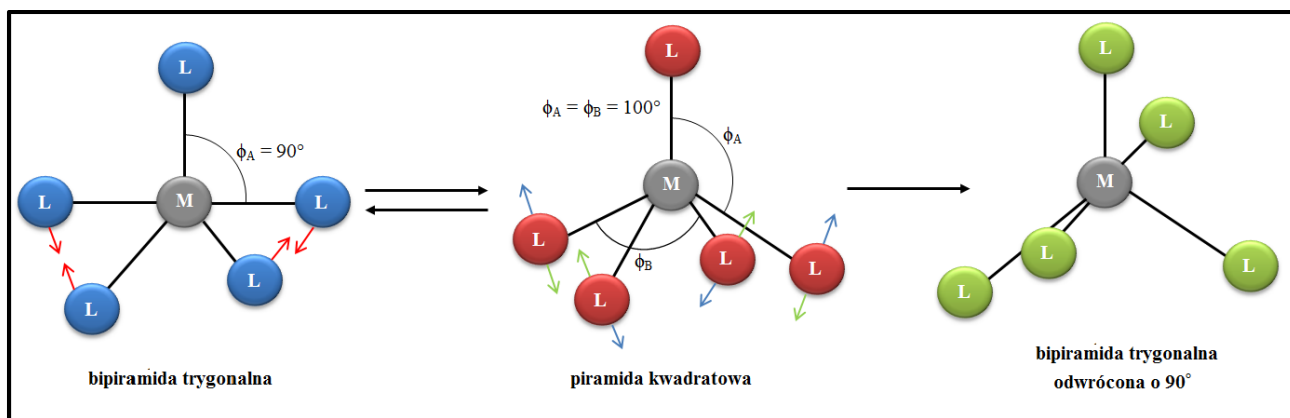


Rysunek 4.1. Tridentne sposoby koordynacji 2,3,5,6-tetra(2-pirydyl)pirazyny do jonu metalu M^{n+} .

Według bazy CCDC (Cambridge Structural Database, wersja 5.36) do chwili obecnej zbadano za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej 53 struktury związków koordynacyjnych, w których *tppz* koordynuje do jonu metalu terminalnie w sposób tridentny, w tym 23 jednordzeniowe kompleksy o wzorze ogólnym $[MX_n(tppz)]$ (gdzie $n = 2$ lub 3), 18 monomerów typu $[M(tppz)_2]X_n$ ($n = 1, 2$) i $[M(tppz)_2]_2X$ oraz 12 kompleksów wielordzeniowych. Związków koordynacyjnych zawierających ugrupowanie $M(tppz)M'$ (Rys. 4.19(c)), dla których została określona struktura molekularna za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej jest zdecydowanie więcej i do dnia dzisiejszego uzyskano aż 134 kompleksy.

4.1. Jednordzeniowe związki koordynacyjne zawierające ugrupowanie $M(tppz)$

Wśród jednordzeniowych związków koordynacyjnych z jednym ligandem *tppz* można wyróżnić związki o liczbie koordynacyjnej 5 lub 6. Związki kompleksowe o LK = 5 mogą posiadać strukturę przestrzenną zbliżoną do jednej z dwóch brył: piramidy kwadratowej (SPY) lub bipiramidy trygonalnej (TBY). Zazwyczaj kompleksy te są zdeformowane i wykazują geometrię pośrednią, w której kąty pomiędzy atomem centralnym a atomami donorowymi przyjmują wartości leżące w przedziale od wartości charakterystycznych dla piramidy kwadratowej ($\phi_A \approx \phi_B \approx 100^\circ$, z uwagi na przesunięcie jonu centralnego nieco poza płaszczyznę kwadratu) do tych odpowiadającym bipiramidzie trygonalnej ($\phi_A \approx 90^\circ$, $\phi_B \approx 120^\circ$). Z uwagi na niedużą barierę energetyczną pomiędzy obiema strukturami przestrzennymi (nie przekraczającą $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), wystarczą niewielkie zmiany kątów aby nastąpiła interkonwersja jednej struktury w drugą. Zjawisko to nazywane jest pseudorotacją Berry'ego i zostało schematycznie zilustrowane na Rysunku 4.1.1 [38].



Rys. 4.1.1. Schemat pseudorotacji Berry’ego. Kolorowymi strzałkami zaznaczono równoczesne ruchy ligandów, które prowadzą do przekształcenia bipiramidy trygonalnej w strukturę piramidy kwadratowej a następnie ponownie bipiramidę trygonalną obróconą o 90°.

Podstawowym parametrem określającym stopień deformacji geometrii kompleksu od idealnego wielościanu jest parametr τ wprowadzony przez Addison’a [39] i zdefiniowany jako różnica pomiędzy dwoma największymi kątami występującymi w cząsteczce podzielona przez 60. W przypadku idealnej piramidy kwadratowej parametr ten przyjmuje wartość 0 ($\tau = 180 - 180/60$), natomiast w przypadku idealnej bipiramidy trygonalnej jest równy 1 ($\tau = 180 - 120/60$) [40]. Pomimo, że parametr τ w prosty sposób umożliwia szybką identyfikację wielościanu koordynacyjnego rozważanego kompleksu, często zawodzi w przypadku związków o geometrii pośredniej. Inną metodą umożliwiającą określenie stopnia podobieństwa sfery koordynacyjnej kompleksu do wielościanu modelowego jest metoda CShM (Continuous Shape Measures) opracowana przez grupę badawczą Davida Avenir’a (Uniwersytet w Jeruzalem). Przy zastosowaniu programu SHAPE opartego na algorytmie CShM (Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools) [40], możliwe jest określenie parametru odkształcenia badanej struktury (Q) od idealnej geometrii (P), który wyznaczany jest zgodnie z równaniem (1):

$$S_Q(P) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n |\vec{q}_i - \vec{p}_i|^2}{\sum_{i=1}^n |\vec{q}_i - \vec{p}_0|^2} \right] \text{min} \times 100 \quad (1)$$

gdzie: q_i i p_i oznaczają pozycje atomów odpowiednio w rozważanej strukturze oraz w wielościanie modelowym [41, 42].

Parametr $S_Q(P)$ może przyjmować wartości w skali od 0 do 100, chociaż w rzeczywistości wartości $S_Q(P) > 40$ należą do rzadkości. Im niższa wartość parametru $S_Q(P)$,

tym większy jest względny stopień podobieństwa rzeczywistej geometrii do geometrii wielościanu idealnego. Wyraźnych odchyień od geometrii wielościanu modelowego można się spodziewać gdy $S_Q(P) > 3$ [41,42].

Kompleksy o LK = 5, $[MX_2(tppz)]$ (gdzie M = Cu(II) Zn(II) i Fe(II); X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCO, NCS⁻ oraz N₃⁻) [4,43–48], są nieliczne, a ich struktura przestrzenna jest na ogół zbliżona do piramidy kwadratowej, na co wyraźnie wskazuje indeks geometryczny τ (0,02–0,32), jak również rezultaty uzyskane przy zastosowaniu CShM (Tabela 4.1.1). Parametr $S_Q(P)$ w przypadku kompleksów zestawionych w Tabeli 4.1.1. przyjmuje wyraźnie niższe wartości dla układu modelowego SPY. Wyjątek tu stanowią kompleksy cynku(II) $[ZnBr_2(tppz)]$ [45] i $[ZnI_2(tppz)]$ [46]. W przypadku tych związków, parametr τ wskazuje na geometrię piramidy kwadratowej, podczas gdy wartości parametru $S_Q(P)$ wskazują na geometrię pośrednią ($S_Q(TBY) > 3$), zbliżoną do bipiramidy trygonalnej ($S_Q(TBY) < S_Q(SPY)$).

We wszystkich związkach koordynacyjnych o geometrii piramidy kwadratowej płaszczyzna ekwatorialna jest definiowana przez trzy atomy azotu pochodzące od cząsteczki *tppz* koordynującej w sposób mono(tridentny) oraz jednego atomu liganda halogenowego lub pseudohalogenowego. Natomiast pozycję apikalną zajmują drugi jon halogenowy lub pseudohalogenowy, a wiązanie M–X_{ap} we wszystkich przypadkach jest dłuższe niż M–X_{ekw} (Tabela 4.1.1). Największa różnica pomiędzy wartościami długości wiązań M–X_{ap} i M–X_{ekw} została zaobserwowana dla związku $[Cu(NCS)_2(tppz)]$ i wynosi 0,68Å. Tak duża odległość (2,692(3) Å) pomiędzy atomem centralnym, a jonom tiocyjanianowym leżącym w pozycji apikalnej wskazuje na bardzo słabe wiązanie Cu–N_{NCS}. Dla pozostałych związków wymienionych w Tabeli 4.1 wydłużenie wiązania M–X_{ap} względem M–X_{ekw} jest dużo mniejsze i leży w zakresie od 0,033–0,385 Å.

Tabela 4.1.1. Parametry strukturalne pięciokoordynacyjnych kompleksów metali przejściowych z ligandem *tppz* koordynującym w sposób mono(tridentny).

Związek	Wielościann koordynacyjny	τ	$S_Q(\text{TBY})^a$	$S_Q(\text{SPY})^b$	M–N _{pz} (Å)	M–N _{py} (Å)	M–X ^c (Å)	R _{M-ekw} ^d (Å)	α (°) ^e	β (°) ^f	Lit.
[FeCl ₂ (<i>tppz</i>)]·C ₃ H ₆ O·0,43H ₂ O	piramida kwadratowa	0,14	6.498	1.662	2.077(3)	2.096(3) 2.107(3)	2.316(2) 2.283(1)	0,438(1)	20,75(10) 21,58(10)	23,08(14) 39,08(13)	43
[CuCl ₂ (<i>tppz</i>)]	piramida kwadratowa	0,11	6.326	1.606	1,975(2)	2,058(2) 2,031(2)	2,465(1) 2,214(1)	0,327(1)	13,06(9) 23,01(9)	26,73(9) 47,16(10)	44
[Cu(NCS) ₂ (<i>tppz</i>)]	piramida kwadratowa	0,32	5.296	0.946	1,946(2)	2,011(3) 2,014(3)	2,692(3) 1,907(3)	0,016(2)	14,99(11) 19,47(11)	30,16(7) 34,97(8)	47
[Cu(NCO) ₂ (<i>tppz</i>)]·0,4H ₂ O	piramida kwadratowa	0,10	6.687	2.015	1,953(4)	2,012(5) 1,992(4)	2,335(4) 1,950(3)	0,300(1)	14,12(5) 21,28(5)	31,49(6) 55,29(7)	48
[Cu(N ₃) ₂ (<i>tppz</i>)]·0,33H ₂ O	piramida kwadratowa	0,02	4.866	1.013	1,974(4)	2,021(4) 2,051(4)	2,141(5) 1,944(5)	0,306(2)	15,23(17) 21,18(17)	29,90(19) 53,0(2)	4
[ZnCl ₂ (<i>tppz</i>)]	piramida kwadratowa	0,07	5.733	1.720	2,156(3)	2,204(3) 2,175(3)	2,276(1) 2,237(1)	0,572(2)	13,14(11) 26,27(11)	26,78(11) 49,08(13)	44
[ZnBr ₂ (<i>tppz</i>)]	bipiramida trygonalna	0,36	3.004	4.584	2,151(3)	2,177(3) 2,202(3)	2,388(1) 2,369(1)	0,037(1)	13,29(16) 24,79(15)	44,16(15) 31,28(13)	45
[ZnI ₂ (<i>tppz</i>)]	bipiramida trygonalna	0,37	3.543	5.259	2,137(2)	2,207(3) 2,184(3)	2,589(1) 2,569(1)	0,032(1)	14,74(17) 26,72(18)	28,63(16) 42,19(17)	46

^a $S_Q(\text{TBY})$ – parametr odkształcenia geometrii kompleksu od geometrii idealnej bipiramidy trygonalnej.

^a $S_Q(\text{SPY})$ – parametr odkształcenia geometrii kompleksu od geometrii idealnej piramidy kwadratowej.

^cW przypadku związków posiadających geometrię atomu centralnego w kształcie piramidy kwadratowej, pierwsza wartość w komórce odnosi się do długości wiązania M–X_{ap} natomiast druga do wiązania M–X_{ekw}.

^dR – odległość atomu centralnego od płaszczyzny definiowanej przez atomy znajdujące się w pozycjach ekwatorialnych wielościannu koordynacyjnego.

^e α – kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazynowym.

^f β – kąt dwuścienny pomiędzy nieskoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazynowym.

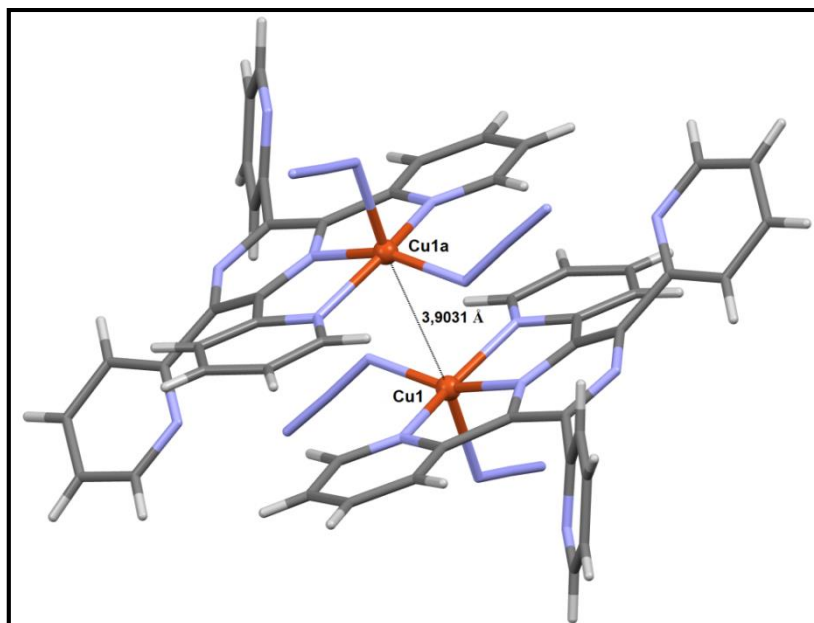
Warto również wspomnieć, że centra metaliczne we wszystkich związkach znajdują się nieco powyżej płaszczyzny ekwatorialnej, a odległości te mieszczą się w przedziale od 0,016 Å do 0,572 Å. Różnice pomiędzy odległościami dla różnych kompleksów wynikają głównie z promienia jonowego atomu centralnego. Jednakże, najmniejsze wychylenie da się zaobserwować dla kompleksu [Cu(NCS)₂(tppz)], co również jest konsekwencją obecności bardzo słabego wiązania pomiędzy atomem centralnym, a grupą tiocyjanianową znajdującą się w pozycji apikalnej [47].

W przypadku dwóch pozostałych związków [ZnBr₂(tppz)] [45] i [ZnI₂(tppz)] [46], wielościan koordynacyjny przyjmuje raczej kształt bipiramidy trygonalnej. Pozycje ekwatorialne są zajmowane przez jony bromkowe lub jodkowe oraz pirazynowy atom azotu pochodzący od liganda *tppz*. Natomiast, dwa atomy azotu należące do pierścieni pirydylowych cząsteczki *tppz* leżą w pozycjach aksjalnych.

Cechą charakterystyczną związków, w których ligand *tppz* wykazuje koordynację tridentną jest skrócenie wiązania M–N_{pz} (1,946(2)–2,156(3) Å) w porównaniu z M–N_{py} (1,992(4)–2,207(3) Å). Wyjaśnia się to silniejszym nakładaniem się orbitali p(π) pierścienia pirazynowego z orbitalem d(π) atomu centralnego, niż ma to miejsce w przypadku pierścieni pirydylowych.


Podobnie jak w przypadku kompleksów wykazujących bidentną koordynację liganda *tppz*, we wszystkich związkach przedstawionych w Tabeli 4.1.1., kąty dwuścienne pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego, a średnimi płaszczyznami skoordynowanych pierścieni pirydylowych (kąt α) przyjmują mniejsze wartości niż kąty dwuścienne pomiędzy średnią płaszczyzną pirazyny a płaszczyznami nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych (kąt β). Jest konsekwencją jednoczesnej koordynacji do atomu centralnego trzech atomów azotu należących do liganda *tppz*.

Z powyższych kompleksów, dwa związki, [FeCl₂(tppz)]·C₃H₆O·0,43H₂O [43] oraz [Cu(N₃)₂(tppz)]·0,33H₂O [4], były przebadane pod kątem właściwości magnetycznych. W obu przypadkach zaobserwowano występowanie słabych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy cząsteczkami monomerów znajdujących się w sieci krystalicznej. Dla związku [Cu(N₃)₂(tppz)]·0,33H₂O słabe oddziaływania antyferromagnetyczne tłumaczy się niewielką odległością (3,9031(15) Å) pomiędzy centrami metalicznymi poszczególnych monomerów znajdujących się w sieci krystalicznej (Rys 4.1.2). Wartość parametru nadwymiany wynosi J = –2,07 cm⁻¹, a przykład tego związku pokazuje istotny wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości magnetyczne.



Rys. 4.1.2. Dwie cząsteczki kompleksu $[Cu(tppz)(N_3)_2] \cdot 0,33H_2O$ z zaznaczoną odległością $Cu \cdots Cu$ (kod symetrii (a) = -x, 1-y, 1-z).

W grupie monomerów o LK. 6 potwierdzono występowanie 14 struktur charakteryzujących się tridentną koordynacją pojedynczej cząsteczki *tppz* do jonu metalu. Są to związki żelaza(II), niklu(II), kobaltu(II), manganu(II), renu(III), irydu(II), rutenu(II) oraz rodu(II) [25,29,49–56]. Wszystkie te kompleksy wykazują geometrię zniekształconego oktaedru. W wyniku tridentnej koordynacji liganda *tppz*, powstają pięciocłonowe pierścienie

chelatowe: , w których kąty $N_{py}-M-N_{pz}$ leżą w zakresie od $69,81(5)^\circ$ do $81,14(6)^\circ$, a kąty $N_{py}-M-N_{py}$ przyjmują wartości od $139,34(6)$ do $162,14(17)^\circ$. Zarówno wartości kątów $N_{pyr}-M-N_{pyz}$, jak i $N_{pyr}-M-N_{pyr}$ są dalekie od tych występujących w idealnym oktaedrze (odpowiednio 90° i 180°), co jednoznacznie wskazuje na deformację wielościanu, wywołaną jednoczesną koordynacją trzech atomów azotów pochodzących od liganda *tppz*. Dodatkowo, w niektórych kompleksach na zniekształcenie oktaedru ma wpływ obecność bidentnych ligandów współtowarzyszących tj. 2,2'-bipirydyna, 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna czy 1,2-fenylendiamina.

Podobnie jak w kompleksach pięciokoordynacyjnych, ze względu na sposób koordynacji cząsteczki *tppz*, kąty dwuścienne pomiędzy średnimi płaszczyznami skoordynowanych pierścieni pirydylowych a płaszczyzną pierścienia pirazynowego (α) przyjmują wartości mniejsze od kątów dwuściennych odnoszących się do nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych (β) (Tabela 4.1.2).

Tabela 4.1.2. Parametry strukturalne sześciokoordynacyjnych kompleksów $[M(\text{tppz})X_n]$ (gdzie $n = 2$ lub 3) metali przejściowych z ligandem *tppz* koordynującym w sposób mono(tridentny).

Związek	M–N _{pz} (Å)	M–N _{py} (Å)	N _{pz} –M–N _{py} (°)	N _{py} –M–N _{py} (°)	α ^a (°)	β ^b (°)	γ ^c (°)	δ ^d (°)	Lit.
[Fe(CN) ₃ (tppz)]PPh ₄ ·7H ₂ O	1,874(4)	1,960(4) 1,964(4)	81,09(18) 81,11(18)	162,14(17)	4,204 5,948	29,861 52,37	5,358	46,757	25
[FeCl ₃ (tppz)]	2,138(4)	2,138(3)	74,36(8)	148,71(1)	22,080	40,989	2,484	46,088	-
[Ni(COOCH ₃) ₂ (tppz)]	2,003(3)	2,072(4) 2,064(4)	77,74(14) 78,81(14)	156,44(13)	19,242 30,402	37,039 22,857	14,893	30,836	-
[Co(COOCH ₃) ₂ (tppz)]	2,062(4)	2,110(5) 2,119(5)	75,98(17) 76,56(17)	152,48(17)	20,028 31,074	36,887 22,863	12,085	31,864	-
[MnI(H ₂ O) ₂ (tppz)]I·H ₂ O	2,253(7)	2,245(7) 2,259(7)	71,4(2) 71,7(4)	143,1(3)	26,535 26,973	43,193 51,281	34,778	60,738	49
[ReCl(PPh ₃) ₂ (tppz)][ReO ₄]	1,975(6)	2,078(6) 2,093(6)	77,0(2) 76,9(2)	153,9(2)	3,461 11,717	71,637 54,446	12,788	81,906	50
[IrCl ₃ (tppz)]	1,916(9)	2,031(5)	80,8(3)	161,6(2)	18,687	33,394	2,033	27,739	51
[Ru(CH ₃ CN)(PPh ₃) ₂ (tppz) ₂](PF ₆) ₂	1,928(1)	2,088(1) 2,072(1)	79,85(3) 79,85(3)	158,60(3)	8,371 13,324	54,358 53,764	5,713	66,13(4)	52
[RuCl(Q)(tppz)]ClO ₄	1,962(9)	2,043(8) 2,087(8)	79,1(4) 79,5(4)	158,37(4)	6,819 15,665	40,051 78,689	13,758	79,813	53
[RuCl(4,4'-(CH ₃) ₂ bpy)(tppz)](PF ₆)	1,962(9)	2,060(9) 2,060(9)	79,0(4) 80,5(4)	159,4(4)	15,103 22,594	33,395 43,246	11,376	35,465	54
[RuCl(2,2'-bpy)(tppz)](PF ₆) ₂ ·acac	1,948(1)	2,028(1) 2,035(1)	81,14(6) 80,70(6)	161,83(6)	14,440 16,503	42,536 46,066	3,924	48,749	55
[RhCl(2,2'-bpy)(tppz)](PF ₆) ₂ ·acac	1,952(3)	2,033(3) 2,034(3)	81,10(13) 80,79(13)	161,87(14)	14,769 16,329	45,797 42,617	3,968	48,919	56

^a Kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazyńowym.

^b Kąt dwuścienny pomiędzy nieskoordynowanym pierścieniem pirydylowym a pierścieniem pirazyńowym.

^c Kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanymi pierścieniami pirydylowym.

^d Kąt dwuścienny pomiędzy nieskoordynowanymi pierścieniami pirydylowym.

Podobna zależność zachodzi również w przypadku kątów dwuściennych pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez pierścienie pirydylowe (kąty γ i δ , Tabela 4.1.2.). Charakterystyczną cechą wszystkich kompleksów wymienionych w Tabeli 4.1.2. jest ułożenie nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych, które przyjmują względem siebie konformację *anty-anty*, w której jeden atom azotu znajduje się nad płaszczyzną pierścienia pirazynowego, a drugi pod nią. Takie ułożenie nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych minimalizuje odpychanie się wolnych par elektronowych znajdujących się na atomach azotu. Ponadto, we wszystkich wymienionych kompleksach monomerycznych atomy azotu pochodzące od nieskoordynowanych pierścieni skierowane są w stronę atomu centralnego. Analogicznie do wcześniej opisanych związków, ze względu na silniejsze właściwości π -akceptorowe pierścienia pirazynowego, można zaobserwować we wszystkich kompleksach wyraźne skrócenie wiązania M–N_{pyz}, względem wiązania M–N_{py}.

4.2. Jednordzeniowe związki koordynacyjne zawierające ugrupowanie M(tppz)₂

Związki o ogólnym wzorze [M(tppz)₂]₂X i [M(tppz)₂]X_n (n = 1 lub 2) to wyjątkowo atrakcyjna, ze względu na swoje potencjalne zastosowania, grupa połączeń koordynacyjnych. Wśród nich występują materiały wykazujące zjawisko przejścia spinowego, a także kompleksy pełniące funkcje sond do wykrywania kwasu nukleinowego czy sensorów fluorescencji, umożliwiających precyzyjne określanie stężenia jonów metali w danej próbce.

We wszystkich związkach [M(tppz)₂]₂X i [M(tppz)₂]X_n, których struktura krystaliczna została wyznaczona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej (według bazy CCDC, wersja 5.36), jon [M(tppz)₂]ⁿ⁺ wykazuje geometrię zniekształconego oktaedru. Za deformację wielościanu koordynacyjnego w głównej mierze odpowiada obecność w sferze koordynacji dwóch ligandów *tppz* wiążących się z atomem metalu tridentnie (Rys 4.1(c)).

Do opisu deformacji wielościanu koordynacyjnego wykorzystuje się dwa parametry: Σ oraz θ . Parametry te można zdefiniować za pomocą równań (1) i (2)

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i| \quad (1)$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^{24} |60 - \phi_i| \quad (2)$$

gdzie: kąt α_i oznacza jeden z dwunastu kątów *cis*-N–M–N, natomiast kąt ϕ_i charakteryzuje jeden z 24 kątów N–M–N zmierzonych na projekcji dwóch ścian oktaedru leżących wzdłuż osi trójrotnej [57].

Im większa wartość parametru Σ i Φ tym większe odchylenie od idealnego wielościanu obserwuje się dla danej struktury. W przypadku monomerycznych kompleksów, w których następuje koordynacja dwóch cząsteczek *tppz* do atomu centralnego, parametr Σ przyjmuje wartości w zakresie od $70,5^\circ$ do $180,6^\circ$, co świadczy o dużych odchyleniach od idealnej geometrii oktetadrycznej. Najwyższą wartość parametru Σ ($180,6^\circ$) obserwuje się dla kompleksu $[\text{Mn}(\text{tppz})_2] \cdot 2\text{I}_3$ [58].

Wybrane parametry strukturalne jonu $[\text{M}(\text{tppz})_2]^{n+}$ w znanych strukturach $[\text{M}(\text{tppz})_2]_2\text{X}$ i $[\text{M}(\text{tppz})_2]\text{X}_n$ (według bazy CCDC, wersja 5.36) przedstawia Tabela 4.2.1. Kąty dwuścienne, κ , α , β , θ podane w Tabeli 4.2.1, zostały zdefiniowane na Rys. 4.2.1.

W strukturach $[\text{M}(\text{tppz})_2]\text{X}_n$, średnie długości wiązań $\text{M}-\text{N}_{\text{pz}}$ są krótsze niż długości wiązań $\text{M}-\text{N}_{\text{py}}$. Kąty *trans* $\text{N}_{\text{pz}}-\text{M}-\text{N}_{\text{pz}}$ są zbliżone do 180° , natomiast znacznie niższe wartości przyjmują kąty $\text{N}_{\text{py}}-\text{M}-\text{N}_{\text{py}}$, co wynika z obecności 5-członowych pierścieni chelatowych



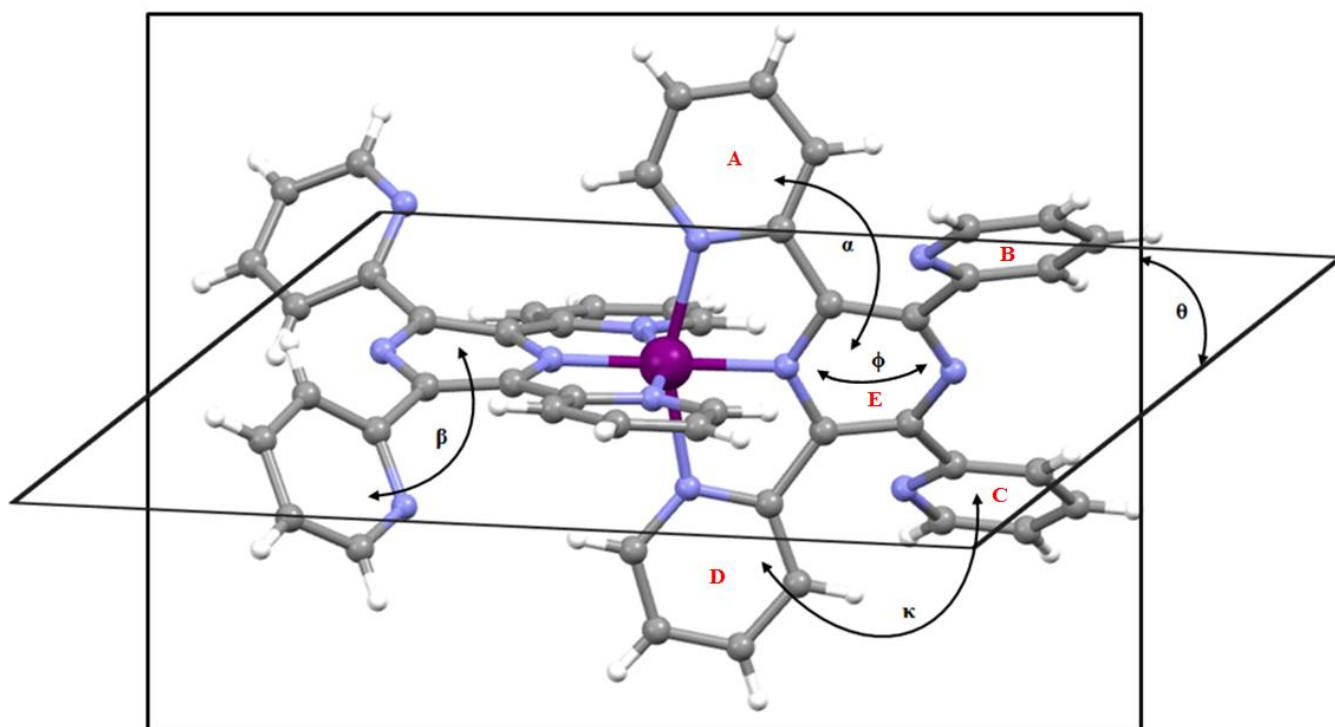
powstałych w następstwie tridentnej koordynacji liganda *tppz*. Cechą charakterystyczną jest także niemalże prostopadłe ułożenie płaszczyzn zdefiniowanych przez 3 pierścienie koordynujące do cząsteczki *tppz*.

Zgodnie z oczekiwaniem, ligand *tppz* w strukturach $[\text{M}(\text{tppz})_2]_2\text{X}$ i $[\text{M}(\text{tppz})_2]\text{X}_n$ nie jest płaski, a atomy azotów nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych są skierowane w stronę atomu centralnego. Kąty α , β i κ przyjmują wartości odpowiednio z przedziałów $31,36-79,70^\circ$, $1,46-34,31^\circ$, $29,21-79,45^\circ$, $73,60-90,00^\circ$.

Warto zauważyć, że kąty dwuścienne pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni liganda (α , β i κ) przyjmują różne wartości w związkach tego samego metalu (np. w $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{NO}_3]_2 \cdot 1,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{tppz})_2][\text{ClO}_4]_2$, $[\text{Ni}(\text{tppz})_2](\text{BArF})_2 \cdot 1,31\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{tppz})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tppz})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ oraz $[\text{Ni}(\text{tppz})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), podczas gdy w przypadku dwóch izostrukuralnych kompleksów $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{BArF}]_2 \cdot 1,1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $[\text{Ni}(\text{tppz})_2](\text{BArF})_2 \cdot 1,31\text{CH}_2\text{Cl}_2$ są niemalże identyczne. Wydaje się, że główny wpływ na deformację liganda *tppz* ma upakowanie w sieci krystalicznej, a nie rodzaj atomu centralnego. We wszystkich zbadanych związkach pierścienie pirazynowe wykazują duże odchylenia od planarności, co potwierdzają wartości dwuściennych pomiędzy płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego (ϕ). Najsilniej zdeformowane pierścienie pirazynowe stwierdzono w przypadku kompleksu kobaltu(II), $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\phi = 10,90^\circ$ i $11,21^\circ$).

Tabela 4.2.1. Parametry strukturalne sześciokoordynacyjnych kompleksów $[M(tppz)_2]_2X$ i $[M(tppz)_2]X_n$ ($n = 1$ lub 2).

Związek	$N_{pz}-M-N_{pz}$ (°)	$N_{py}-M-N_{py}$ (°)	Σ (°)	Φ (°)	ϕ (°)	κ (°)	α (°)	β (°)	θ (°)	Lit
$[Mn(tppz)_2] \cdot 2I_3$	180,0(3)	141,2(4)	180,6	537	7,30	67,85	17,70	53,95	90,00	58
$[Fe(tppz)_2]Cl_2 \cdot MeOH$	179,9(1)	161,9(1)	70,5	255	2,30	63,34 79,70	1,46 10,04	61,23 79,45	86,37	-
$[Fe(tppz)_2](dca)_2 \cdot H_2O$	179,59(8)	162,29(8)	86,9	253	5,85 4,70	50,67 54,64 57,67 57,27	17,84 10,00 12,44 13,17	49,50 49,37 50,17 47,66	77,12	59
$[Fe(tppz)_2][ClO_4]_2 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$	178,5(4)	162,9(4) 162,3(4)	83,0	233	6,33 5,02	51,21 56,50 59,63 64,02	12,66 14,54 13,60 13,82	45,24 51,58 53,91 51,29	78,86	43
$[Fe(tppz)_2][Fe(NCS)_4]$	179,3(2)	162,6(2) 162,2(2)	79,6	252	10,10 9,22	56,52 57,62 51,84 51,30	22,01 24,37 22,94 14,94	35,67 33,52 29,21 37,73	81,77	25
$[Fe(tppz)_2][Fe(NCS)_4] \cdot MeOH$	177,76(7)	162,88(7) 163,25(7)	87,9	253	4,69 7,58	61,19 59,93 53,79 63,47	8,56 13,39 18,89 21,24	59,40 53,09 44,93 39,11	75,14	60
$[Cu(tppz)_2](ClO_4)_2 \cdot CH_3CN$	177,4(1)	154,0(1)	126,6	378	10,92	52,15 64,23	34,31 15,27	31,97 38,48	74,11	61
$[Co(tppz)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$	180,0(2)	164,5(1) 158,4(1)	85,7	272	10,90 11,21	53,86 61,22	25,87 20,83	33,23 36,90	79,84	43
$[Co(tppz)_2][BArF]_2 \cdot 1,1CH_2Cl_2$	180,0(4)	160,1(3)	87,0	287	9,59	59,93	18,46	42,97	90,00	43
$[Ni(tppz)_2][NO_3]_2 \cdot 1,5CH_2Cl_2$	178,0(1)	155,6(1)	120,2	343	10,72	53,94 63,26	33,82 15,45	39,62 30,84	74,27	43
$[Ni(tppz)_2][ClO_4]_2 \cdot CH_3CN$	176,6(1)	157,1(1) 157,5(1)	103,6	328	10,49 10,53	55,72 56,11 60,96 66,68	18,96 23,26 25,49 23,45	38,36 30,49 43,57 39,69	77,75	43
$[Ni(tppz)_2](BArF)_2 \cdot 1,31CH_2Cl_2$	180,0(2)	155,8(2)	106,8	349	8,51	59,60	18,66	42,58	90,00	43
$[Ni(tppz)_2](BF_4)_2 \cdot MeOH \cdot H_2O$	178,3(1)	156,5(1) 156,4(1)	103,7	346	9,10 9,56	63,82 59,03 52,51 53,96	23,23 19,35 19,37 19,67	39,28 45,13 36,99 34,12	84,16	61
$[Ni(tppz)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$	174,9(2)	157,1(2) 156,7(2)	103,8	340	11,00 1,51	52,42 56,72 44,39 53,33	12,11 24,93 27,16 24,35	33,19 35,05 38,42 51,93	85,57	62
$[Ni(tppz)_2](NCS)_2 \cdot 2H_2O$	180,00(7)	155,34(5) 155,25(6)	119,2	354	9,12 9,98	57,21 65,20	27,80 24,30	39,12 36,21	73,60	63
$\{[Fe(tppz)_2][Fe(dipic)_2]\}_3 \cdot (H_3O)$	178,7(7)	163,3(7) 163,9(7)	70,3	253	5,19 5,96	63,85 54,97 57,58 67,33	8,07 7,94 7,30 8,18	59,80 50,06 57,32 50,21	88,09	64
$[Fe(tppz)_2]_2[Mo_8O_{26}] \cdot 3 \cdot 7H_2O$	177,9(2)	162,9(2) 162,6(2)	75,6	250	8,33 6,95	46,46 57,03 60,80 52,51	17,26 11,31 18,00 9,15	30,19 47,34 52,52 44,73	88,55	65
$[Ni(tppz)_2]_2[Mo_4O_{12}F_2][Mo_6O_{19}] \cdot 2H_2O$	175,17(10)	155,53(9) 156,23(9)	106,0	344	10,59 8,80	51,88 31,36 62,11 46,38	25,69 19,07 13,20 19,62	43,75 22,50 46,37 37,20	88,60	66
$[Co(H_2tppz)_2][(Mo_3O_8)_3(O_3PCH_2PO_3)_3] \cdot 7H_2O \cdot C_5H_5N$	173,7(3)	152,4(3) 152,4(3)	122,5	399	9,48 7,56	47,65 50,32 59,19 74,42	14,52 26,60 11,78 20,90	60,96 36,07 64,05 42,36	87,18	67



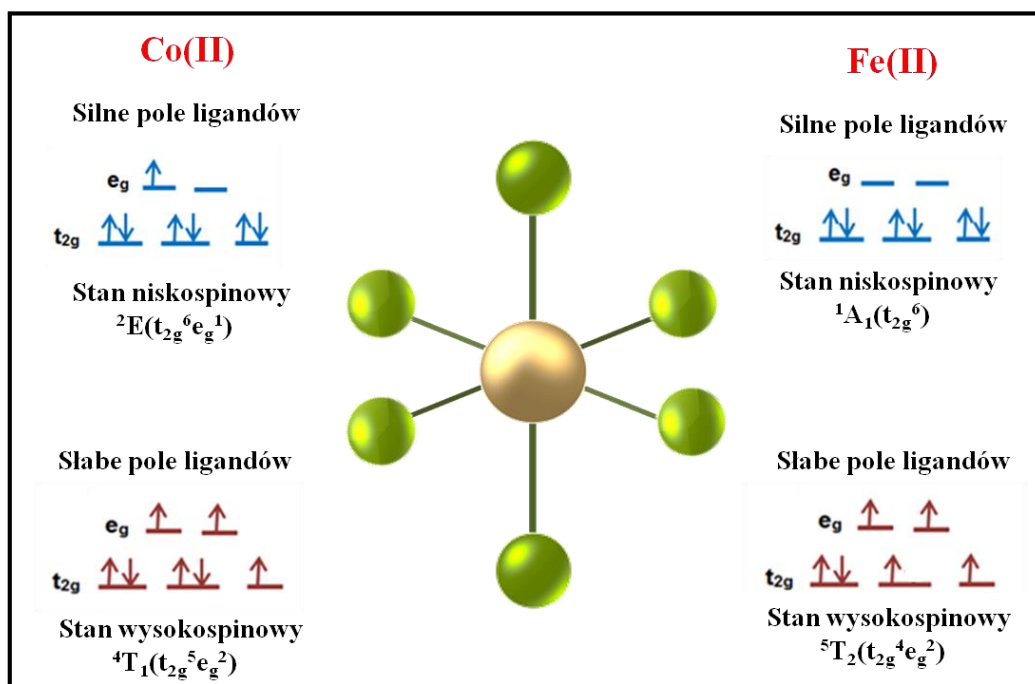
Rys. 4.2.1. Schemat kationu $[M(tppz)_2]^{2+}$ z zaznaczonymi kątami dwuściennymi κ , α , β oraz θ .

Jak wspomniano już na wstępie niniejszego rozdziału związki należące do tej grupy są wyjątkowo atrakcyjne ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. Dwa, spośród podanych Tabeli 4.2.1, $[Co(tppz)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ i $[Co(tppz)_2][BArF]_2 \cdot 1,1CH_2Cl_2$ wykazują zjawisko przejścia spinowego [43], polegające na zmianie multipletowości spinowej jonu metalu w kompleksie.

Zjawisko przejścia spinowego (SCO, z *ang.* Spin Crossover) jest przedmiotem zainteresowania naukowców niemalże od 90 lat [68]. Pierwsze doniesienia o zjawisku interkonwersji pomiędzy dwoma stanami spinowymi w wyniku zmian temperatury przyniosła praca Cambi'ego i współpracowników opublikowana w 1931 roku, w której przedstawiono 16 kompleksów żelaza(III) z ditiokarbaminianami o ogólnym wzorze $[Fe(R_2NCS_2)_3]$ [69]. Wkrótce po ukazaniu się pracy Cambi'ego, w 1936 roku, Linus Pauling wykazał obecność zjawiska SCO w związkach będących pochodnymi hemu oraz dowiódł, że stan spinowy związków silnie zależy od natury ligandów aksjalnych [70]. W latach 60 ubiegłego wieku, dla jednordzeniowych związków żelaza(III) z zasadami Schiff'a zaobserwowano zależność natury przejścia spinowego od rozmiaru oraz sposobu wzrostu kryształów, a także rodzaju przeciwjonu oraz obecności oddziaływań międzycząsteczkowych [71]. Od tamtej pory supramolekularne i fizyczne czynniki wpływające na zjawisko SCO stały się niezwykle intrygującym i ważnym tematem badań dotyczącym krystalicznych związków SCO. Badaniom nad SCO sprzyjał w tym okresie rozwój teorii pola ligandów oraz rozwój eksperymentalnych

technik umożliwiających badanie zjawiska interkonwersji pomiędzy dwoma stanami spinowymi (pomiary podatności magnetycznej, spektroskopia Mössbauer'a, badania strukturalne oraz termodynamiczne) [68,72]. W kolejnych dekadach naukowcy skupili swoją uwagę na poszukiwaniu i projektowaniu nowych funkcjonalnych materiałów SCO, wykorzystywanych jako sensory lub nośniki pamięci.

Zgodnie z teorią pola ligandów [73], w środowisku oktetadrycznym pięć orbitali *nd* atomu centralnego może ulegać rozczepieniu na dwa poziomy energetyczne o różnicy energii $10Dq$, gdzie orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} zajmują niższy energetyczny poziom t_{2g} , natomiast orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ są wysokoenergetyczne i zajmują poziom e_g (Rys. 4.2.2).

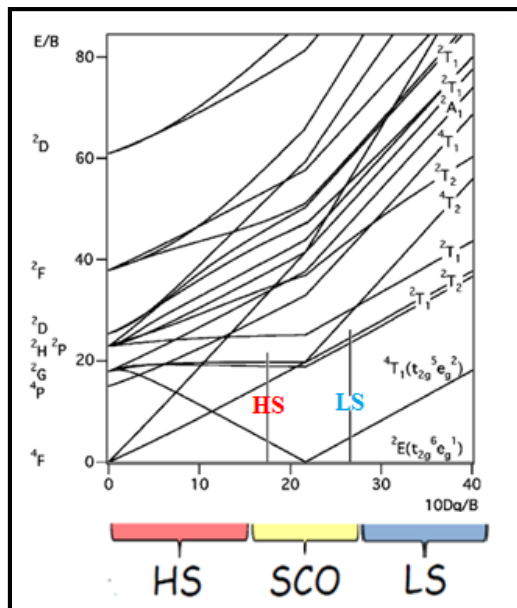


Rys. 4.2.2. Konfiguracja elektronowa dwóch możliwych stanów podstawowych dla jonów Co(II) i Fe(II) w kompleksie oktetadrycznym.

Wartość energii rozczepienia ($10Dq$) silnie zależy od rodzaju ligandów występujących w kompleksie oraz od odległości metal-ligand ($10Dq \sim 1/r^n$; gdzie $n = 5-6$). Badania wykazały, że różnica w długości wiązań ($\Delta r = r_{HS} - r_{LS}$) pomiędzy stanem wysoko- a niskospinowym wynosi w przybliżeniu $\sim 0,2 \text{ \AA}$ dla związków żelaza(II) oraz $\sim 0,1 \text{ \AA}$ w przypadku kompleksów kobaltu(II).

Ligandy silnego pola powodują duże rozczepienie orbitali molekularnych, a energia rozszczepienia przewyższa energię sparowania elektronów, co prowadzi do konfiguracji niskospinowej. W momencie gdy różnica energii pomiędzy orbitalami nie jest wystarczająco duża, bardziej uprzywilejowana staje się konfiguracja wysokospinowa z maksymalną liczbą elektronów niesparowanych. Zależność pomiędzy siłą pola ligandów a konfiguracją

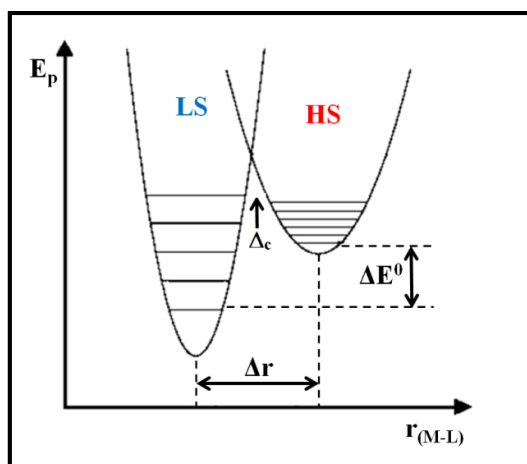
elektronową jonów metali dobrze obrazują diagramy Tanabe-Sugano. Diagram ten przedstawia zależność energii poziomów elektronowych jonu metalu w funkcji siły pola ligandów, ilościowo określoną za pomocą parametru Racah'a B (Rys 4.2.3.).



Rys. 4.2.3. Diagram Tanabe-Sugano dla jonów przejściowych o konfiguracji d^7 .

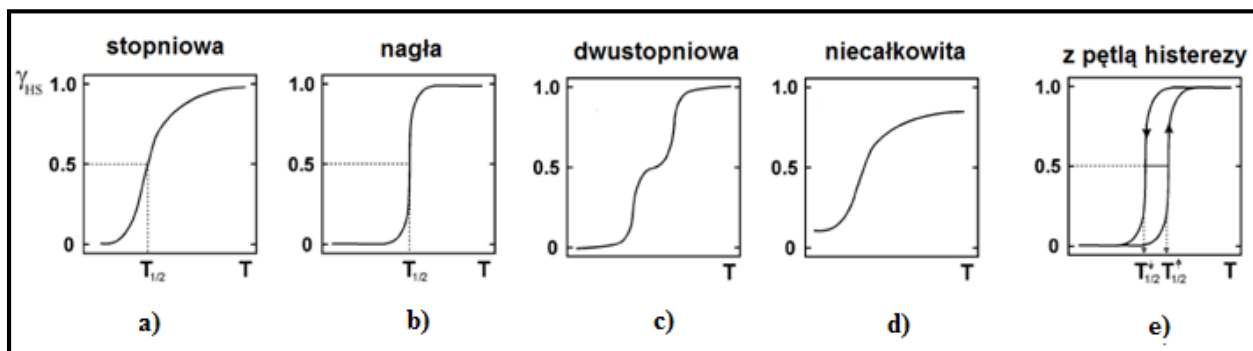
Jeżeli różnica energii pomiędzy formą nisko- a wysokospinową jest zbliżona do energii drgań termicznych w sieci krystalicznej może nastąpić zjawisko przejścia spinowego. Fakt ten potwierdza poniższy schemat (Rys. 4.2.4) przedstawiający zależność energii potencjalnej względem odległości metal-ligand.

W rzeczywistości kwantowym stanem podstawowym nadal pozostaje niskospinowa konfiguracja elektronowa, ale stan wysokospinowy staje się termodynamicznie stabilny w zakresie wyższych temperatur.



Rys 4.2.4. Schemat krzywych potencjału dla stanu nisko- i wysokospinowego względem symetrycznych drgań rozciągających metal-ligand, $r_{(M-L)}$. Δr = różnica długości wiązań metal-ligand dla układów w stanie nisko- i wysokospinowym; ΔE^0 = różnica energii między stanami podstawowymi LS i HS, $\Delta E^0 \sim kT$.

Przejścia spinowe charakteryzuje się z reguły za pomocą krzywych przejścia spinowego, które przedstawiają zależność ułamka molowego frakcji wysokspinowej (γ_{HS}) względem temperatury (Rys. 4.2.5). Różnorodność typów przejść może mieć wiele źródeł, ale główną przyczyną są zaburzenia strukturalne wynikające ze zmniejszania się odległości metal-ligand, które mogą rozprzestrzeniać się na całą sieć krystaliczną (stopień kooperatywności). Zachowanie kooperatywne związane jest z obecnością silnych oddziaływań międzycząsteczkowych tj. wiązania walencyjnego wynikającego z obecności ligandów mostkujących, wiązania wodorowego oraz oddziaływania π - π stackingowego. Duża kooperatywność może prowadzić do ostrych przejść spinowych oraz być źródłem pętli histerezy. Histereza dotyczy przejść w których stosunek frakcji wysokspinowej do niskospinowej zależy od tego czy dana próbka jest chłodzona ($T_{1/2\downarrow}$), czy też ogrzewana ($T_{1/2\uparrow}$) (Rys. 4.2.5.(e)). Taka bistabilność, a w konsekwencji związana z nią „pamięć magnetyczna” jest wysoce pożądana w aspekcie aplikacyjnym [68,7].



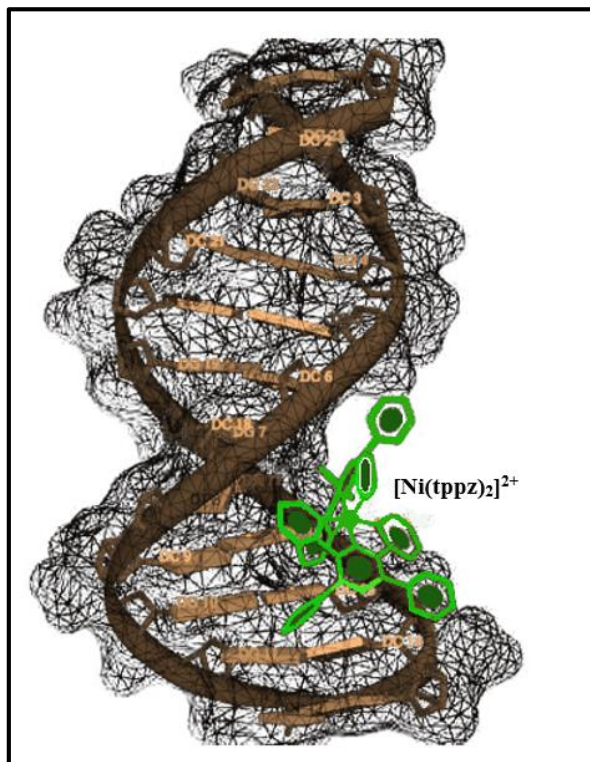
Rysunek 4.2.5. Typy krzywych przejść spinowych

Najczęściej zjawisko przejścia spinowego występuje w przypadkach kompleksów jonów metali przejściowych o konfiguracji $3d^4$ - $3d^7$. Istnieją także przykłady układów SCO dla jonów 4 i 5d-elektronowych, jednakże z uwagi na niską energię parowania elektronów oraz silniejsze pole ligandów, są one obserwowane znacznie rzadziej. Dla konfiguracji d^8 w odniesieniu do związków Ni(II) zmiana multipletowości (singlet \leftrightarrow tryplet) generalnie prowadzi do geometrycznych przegrupowań, a proces ten odnosi się do zmian symetrii otoczenia atomu centralnego i nie należy go definiować jako przejście typu SCO. Największa liczba przykładów związków koordynacyjnych, w których zaobserwowano zjawisko SCO odnosi się do jonów żelaza(II) oraz żelaza(III). W przypadku kompleksów kobaltu(II) występowanie zjawiska SCO nie jest już tak powszechne. Przejście spinowe w związkach Co(II) i związana z nim zmiana konfiguracji $t_{2g}^6 e_g^1 ({}^2E_g, LS) \leftrightarrow t_{2g}^5 e_g^2 ({}^4T_{1g}, HS)$ najczęściej pojawia się w przypadku sześciokoordynacyjnych kompleksów, lecz są znane również przykłady związków cztero-, bądź pięciokoordynacyjnych [75–79]. Interesującym jest porównanie zjawiska przejścia

spinowego w kompleksach kobaltu(II) i żelaza(II). Obserwuje się kilka podstawowych różnic. Po pierwsze, zmiany długości wiązań obserwowane eksperymentalnie podczas przejścia spinowego w przypadku kompleksów kobaltu(II) są znacznie mniejsze w porównaniu ze zmianami dla kompleksów żelaza(II). Wynika to z faktu, że przejściu spinowemu w związkach koordynacyjnych kobaltu(II) towarzyszą mniejsze zmiany multipletowości spinowej ($\Delta S = 1$ dla Co(II), natomiast $\Delta S = 2$ dla Fe(II)). Po drugie, ze względu na efekt Jahn-Tellera występujący w niskospinowych kompleksach kobaltu(II) o L.K. 6, obserwuje się eksperymentalnie bardzo wyraźne odkształcenie wielościanu koordynacyjnego podczas przejścia spinowego $t_{2g}^5 e_g^2$ (${}^4T_{1g}$, HS) \leftrightarrow $t_{2g}^6 e_g^1$ (2E_g , LS). Po trzecie, z uwagi na większą energię sparowania elektronów dla kompleksów Co(II), wymagana jest wyższa siła pola ligandów, aby osiągnąć stan niskospinowy w tych układach [75–79].

Przejście spinowe $S = 1/2 \leftrightarrow S = 3/2$ dla kompleksów kobaltu(II) $[Co(tppz)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ oraz $[Co(tppz)_2][BArF]_2 \cdot 1,1CH_2Cl_2$ podanych w tabeli 4.2.1 potwierdzono w oparciu o badania podatności magnetycznej (w zakresie 1,8-300 K), zaliczane do podstawowych technik detekcji zjawiska SCO. W przypadku pierwszego związku konfiguracja niskospinowa jest osiągnięta poniżej $T = 280$ K, natomiast dla $[Co(tppz)_2][BArF]_2 \cdot 1,1CH_2Cl_2$ temperatura przejścia wynosi $T = 206$ K. Stopniowy charakter przejścia dla obu kompleksów jest zbliżony do przejść obserwowanych z wcześniej zbadanych kationowych kompleksów opartych na tridentnych ligandach N-donorowych, $[Co(terpy)_2]^{2+}$ oraz $[Co(4\text{-terpyridone})_2]^{2+}$ [79, 80].

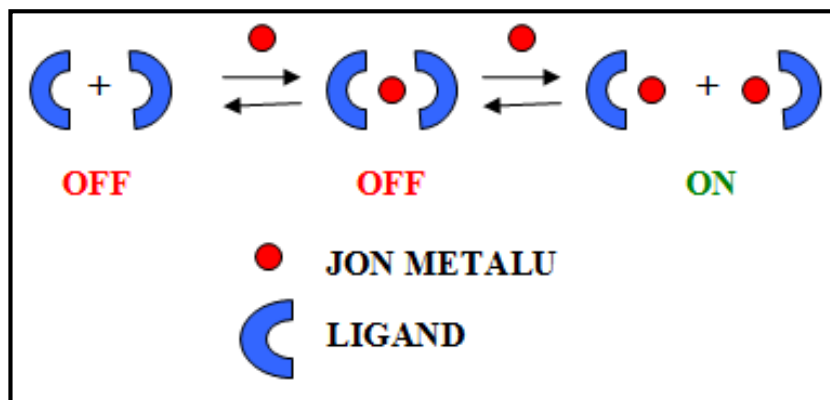
Interesujące właściwości stwierdzono także dla kompleksu $[Ni(tppz)_2](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ [62]. Związek ten był badany pod kątem zdolności wiązania do cząsteczki DNA grasicy cielej (CT-DNA). Badania nad zdolnością oddziaływania małych cząsteczek organicznych lub metaloorganicznych z DNA umożliwiają poznanie podstawowych zasad projektowania leków niezbędnych w terapii raka. Oddziaływania pomiędzy kompleksem niklu(II) a DNA grasicy cielej badano metodami spektroskopowymi, za pomocą woltamperometrii oraz stosując dokowanie molekularne. Wyniki tych badań wykazały, że kompleks oddziałuje z podwójną helisą CT-DNA na dwa sposoby: poprzez częściową interkalację oraz wiązanie w małym rowku. Schemat oddziaływania małej cząsteczkowego kompleksu $[Ni(tppz)_2]^{2+}$ z cząsteczką DNA został przedstawiony na Rys. 4.2.6.



Rys 4.2.6. . Schemat interkalacji malocząsteczkowego kompleksu $[\text{Ni}(\text{tppz})_2]^{2+}$ do cząsteczki DNA [62].

Z kolei, jony $[\text{M}(\text{tppz})_2]^{2+}$ (gdzie $\text{M} = \text{Sc}^{+3}, \text{Zn}^{2+}$), ze względu na właściwości fotofizyczne, mogą być wykorzystywane do celów analitycznych, jako sensory fluorescencji. Japońscy naukowcy J. Yuasa oraz S. Fukuzumi [81, 82] opracowali metodę precyzyjnego określania stężenia jonów metali w danej próbce, której zasada działania opiera się na wykorzystaniu zjawiska emisji promieniowania po związaniu atomu centralnego z ligandem w danym stosunku.

Najprostszą i najbardziej powszechną techniką określania stężenia jonów metali w danej próbce jest metoda typu *off-on*, w której fluorescencja pojawia się po koordynacji liganda z jonem centralnym w stosunku 1:1, a jej intensywność rośnie wprost proporcjonalnie do stężenia jonów metali. W przypadku wyższych stężeń korzystne jest stosowanie sensorów typu *off-off-on*, których działanie polega na stopniowej kompleksacji cząsteczki *tppz* z jonami metalu. W przypadku niższych stężeń jonów metalu w próbce, *tppz* łączy się z atomem centralnym w stosunku 2:1 tworząc nieemisyjne kompleksy $[\text{M}(\text{tppz})_2]^{n+}$, natomiast wraz ze wzrostem stężenia jonów metalu kompleks $[\text{M}(\text{tppz})_2]^{n+}$ przekształca się w związek o wzorze $[\text{M}(\text{tppz})]^{n+}$. (Rys. 4.2.7). W momencie utworzenia się kompleksu $[\text{M}(\text{tppz})]^{n+}$ pojawia się luminescencja [81, 82].



Rys. 4.2.7. Schemat działania sensorów fluorescencji typu OFF–OFF–ON.

Warto dodać, że wydajność kwantowa luminescencji tych układów silnie zależy od stopnia utlenienia jonu centralnego i w przypadku związków z metalami na +2 stopniu utlenienia jest znacznie większa niż dla metali na +3 stopniu utlenienia. Sensory typu *off-off-on*, oparte na jonach metalu będącymi silnymi kwasami Lewisa, np. Sc^{+3} , mogą stanowić doskonałe narzędzie nie tylko do rutynowych analiz stężeniowych jonów metali, ale także mogą być wykorzystywane w reakcjach przeniesienia elektronów [82].

Kolejnym ważnym obszarem badań nad związkami, których budowa jest oparta na kationie kompleksowym $[\text{M}(\text{tppz})_2]^{n+}$ jest kataliza. W tym przypadku intensywnie były badane kompleksy żelaza(II) jako zamienniki drogich elektrokatalizatorów platynowych stosowanych w ogniwach paliwowych (PEM). Budowa nowych elektrokatalizatorów opiera się na kompleksach metali przejściowych z ligandami N-heterocyklicznymi wspomaganymi węglem aktywnym (M-N_x/C), które wykazują dużą aktywność w reakcjach redukcji tlenu. Związki te poddawane są pirolizie, co wpływa korzystnie na strukturę i właściwości katalizatora, zapewniając większą jednorodność dyspersji, obecność większej ilości miejsc aktywnych [83].

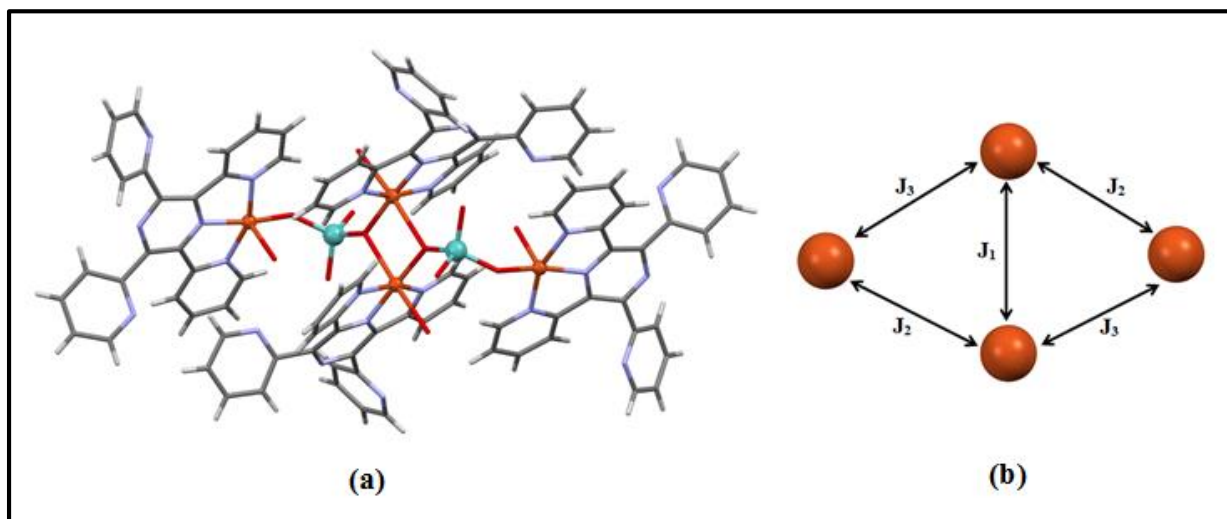
4.3. Wielordzeniowe kompleksy z terminalnym ligandem *tppz*.

W ostatnich latach, jednym z najintensywniej rozwijających się obszarów chemii materiałowej jest projektowanie i konstruowanie rozbudowanych sieci metaloorganicznych. Zainteresowanie tymi układami wynika z faktu, że wykazują one odmienne właściwości, często dużo bardziej interesujące, od sumy właściwości każdego komponentu (nieorganicznego i organicznego) z osobna i znajdują szerokie zastosowania jako materiały porowate, przewodzące i półprzewodzące, magnesy molekularne, selektywne katalizatory, materiały luminescencyjne, fluorescencyjne biosensory, w optoelektronice do produkcji diod typu OLED czy medycynie. Do ich syntezy stosuje się relatywnie proste i komplementarne do siebie bloki budulcowe (węzły i łączniki), które w procesie rozpoznania cząsteczkowego samoorganizują

się w pożądane struktury. Ligandy organiczne, w tym ligand *tppz*, mogą pełnić w sieciach metaloorganicznych zarówno funkcję łączników jak również ligandów częściowo blokujących sferę koordynacji jonów metali (węzłów).

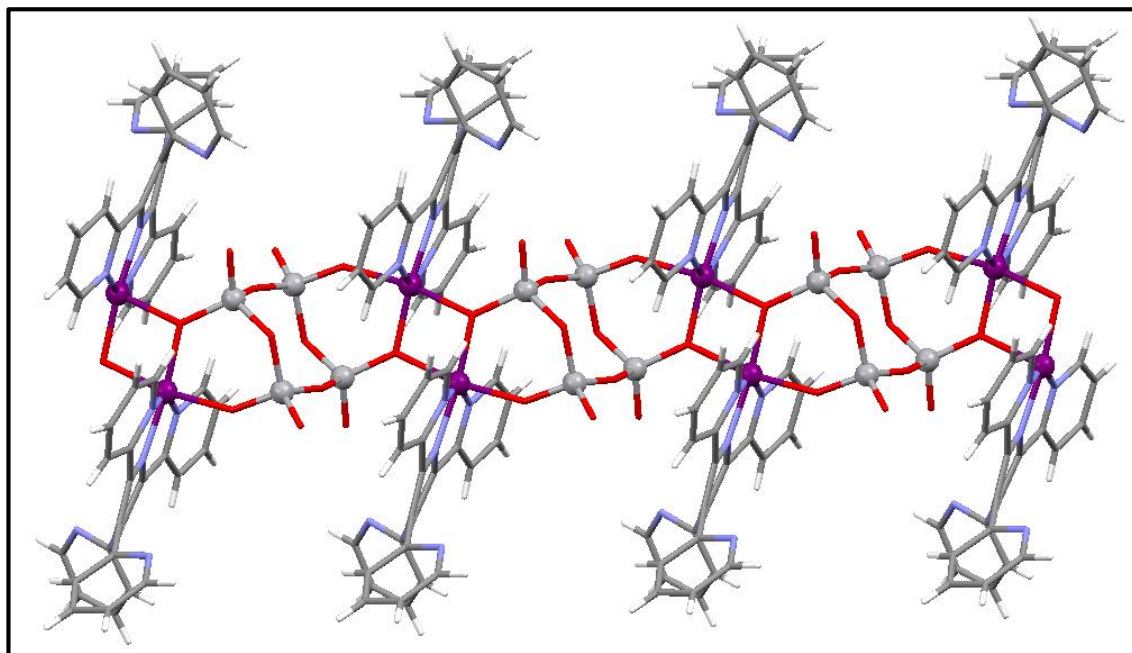
Grupa wielordzeniowych związków koordynacyjnych zawierających ligand *tppz* koordynujący w sposób terminalny jest nieliczna i obejmuje jedynie 8 związków. Wśród nich można wyróżnić 1 tetramer [24] oraz 7 polimerów koordynacyjnych [24,36,67,84-86]. Wszystkie te związki zostały otrzymane przy zastosowaniu tlenków lub soli metali oraz kwasów nieorganicznych (w tym V_2O_5 , MoO_3 , Na_3VO_4 , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, K_2CrO_4 , 1,2- $HO_3PC_8H_8PO_3H$, 1,3- $HO_3PC_8H_8PO_3H$, 1,4- $HO_3PC_8H_8PO_3H$ oraz $H_2PO_3(CH_2)_2PO_3H_2$).

W kationowych jednostkach $[Cu_4(\mu-MoO_4)_2(H_2O)_4(tppz)_4]^{4+}$ tetrameru $[(Cu_4(\mu-MoO_4)_2(H_2O)_4(tppz)_4)(CF_3SO_3)_4 \cdot 7H_2O$ atomy miedzi łączą się ze sobą poprzez dwa rodzaje mostków molibdenianowych: podwójny $\mu_{1,1}-MoO_4$ oraz pojedynczy $\mu_{1,2}-MoO_4$, a sferę koordynacji każdego atomu centralnego dopełniają trójkleszczowe cząsteczki *tppz*. Szczegółowa analiza magneto-strukturalna dla tego związku wykazała występowanie aż trzech ścieżek wymiany oddziaływań magnetycznych: ferromagnetycznej ($J_1 = +2,38(2) \text{ cm}^{-1}$) – poprzez podwójny mostek $\mu_{1,1}-MoO_4$ oraz dwóch, ferro- ($J_2 = +0,56(2) \text{ cm}^{-1}$) i antyferromagnetycznej ($J_3 = -1,53(2) \text{ cm}^{-1}$) – poprzez pojedynczy mostek $\mu_{1,1}-MoO_4$. Obecność dwóch różnych ścieżek wymiany oddziaływań magnetycznych w przypadku pojedynczych mostków molibdenianowych wynika z odmiennego ułożenia atomów tlenu w wielościanie koordynacyjnym jonów miedzi (Rys. 4.3.2). Oddziaływania ferromagnetyczne przenoszone są poprzez pojedynczy mostek $\mu_{1,2}-MoO_4$ *ekwatorialno-aksjalny*, charakteryzujący się tym, że jeden z mostkowych atomów tlenu leży w płaszczyźnie ekwatorialnej wielościanu koordynacyjnego jonu $Cu(II)$, a drugi zajmuje pozycję aksjalną w wielościanie koordynacyjnym sąsiedniego jonu metalu. Oddziaływania antyferromagnetyczne przenoszone są poprzez mostek *aksjalno-aksjalny*, w którym oba mostkowe atomy tlenu leżą w pozycjach aksjalnych [24].



Rys. 4.3.2. (a) Struktura kationu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tppz})_4]^{4+}$; (b) Schemat ścieżek wymiany oddziaływań magnetycznych pomiędzy atomami miedzi w tetramerze $[\text{Cu}_4(\mu\text{-MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tppz})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ważną, ze względu na swoje potencjalne zastosowania w bateriach litowych, katalizie przemysłowej oraz w układach elektronicznych, grupą połączeń wielordzeniowych zawierających terminalny trójkleszczowy ligand *tppz* są związki oparte na tlenkach wanadu. Do chwili obecnej otrzymano trzy tego typu układy o ogólnym wzorze $[\{\text{M}(\text{tppz})\}_2(\mu\text{-V}_4\text{O}_{12})]_n$, gdzie $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ [36, 84]. Analiza strukturalna wykazała, że związki $[\{\text{M}(\text{tppz})\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]_n$ wykazują topologię łańcuchów koordynacyjnych w kształcie drabiny zbudowanych z klasterów $\{\text{V}_4\text{O}_{12}\}^{4-}$ połączonych ze sobą poprzez dwie kationowe jednostki $\{\text{M}(\text{tppz})\}^{2+}$. Węzły $\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ w związkach $[\{\text{M}(\text{tppz})\}_2(\mu\text{-V}_4\text{O}_{12})]_n$ przyjmują geometrię pseudookteahedryczną zdefiniowaną przez trzy atomy azotu pochodzące od trójkleszczowego liganda *tppz* oraz trzy atomy tlenu pochodzące z dwóch jednostek $\{\text{V}_4\text{O}_{12}\}^{4-}$. Fragment struktury polimerycznej związku prezentuje Rysunek 4.3.3.



Rys. 4.3.3. Struktura jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\{Co(tppz)\}_2V_4O_{12}]_n$.

Strukturę jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego wykazuje także związek $[Cu(\mu_{1,2}-CrO_4)(tppz)]_n \cdot 3nH_2O$ [24], w którym tetraedryczne jony miedzi(II) połączone są ze sobą za pomocą mostków $\mu_{1,2}-CrO_4^{2-}$, a odległość $Cu \cdots Cu$ w łańcuchu wynosi $4,2614(5)\text{\AA}$. Trójkleszczowy ligand *tppz* pełni rolę wprawdzie liganda blokującego sferę koordynacji, ale pomiędzy jego nieskoordynowanymi pierścieniami pirydylowymi występują oddziaływania $\pi-\pi$ stackingowe, które łączą jednowymiarowe łańcuchy polimeru tworząc trójwymiarową sieć supramolekularną. Warto podkreślić fakt, że nieskoordynowane pierścienie pirydylowe liganda *tppz* przyjmują względem siebie konformację *anti-anti*, w której jeden atom azotu znajduje się nad płaszczyzną pierścienia pirazynowego a drugi pod nią. Konformacja ta jest charakterystyczna dla kompleksów monomerycznych zawierających w swojej strukturze trójkleszczowy ligand *tppz*.

Ostatnią podgrupę wielordzeniowych związków koordynacyjnych zawierających trójkleszczowy terminalny ligand *tppz* stanowią połączenia $[M(\mu-1,2-HO_3PC_8H_8PO_3H)(tppz)]_n$ (gdzie $M = Co(II), Ni(II)$ oraz $Zn(II)$) [85, 86] oraz $[\{Co(H_2tppz)\}Mo_5O_{15}\{\mu-O_3P(CH_2)_2PO_3\}]_n$ [10], w których centra metaliczne łączą się ze sobą za pomocą jonów fosfonianowych. Struktura trzech pierwszych związków składa się z pojedynczych łańcuchów, w których atomy centralne wiążą się ze sobą za pomocą łączników $(\mu-1,2-HO_3PC_8H_8PO_3H)^{2-}$, a *tppz* pełni rolę liganda blokującego sferę koordynacji centra metalicznego, koordynując odpowiednio do jonów $Co(II), Ni(II)$ oraz $Zn(II)$ w sposób terminalny chelatowy. Związek $[\{Co(H_2tppz)\}Mo_5O_{15}\{\mu-O_3P(CH_2)_2PO_3\}]_n$ również wykazuje strukturę polimeru koordynacyjnego 1D, ale łańcuchy w tym przypadku zbudowane są z anionowych jednostek

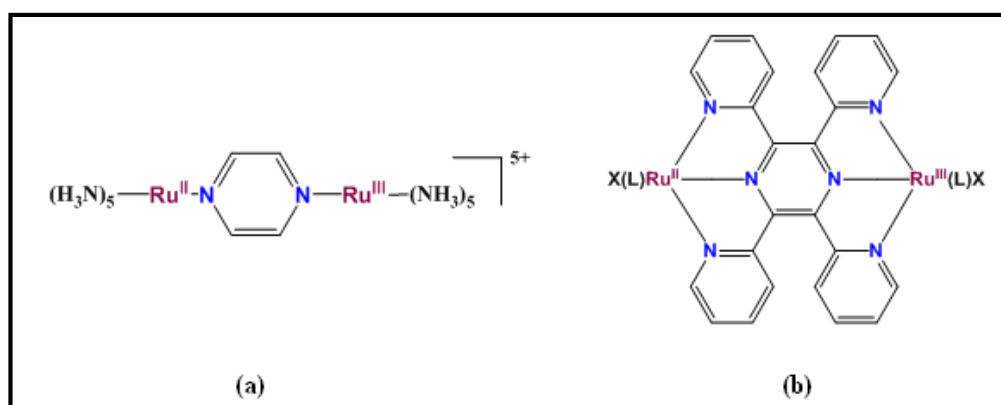
$[\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\}]^{4-}$ połączonych ze sobą poprzez grupy $(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)^{2-}$. Do tych łańcuchów koordynują kationowe jednostki $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{tppz})\}^{4+}$ zawierające cząsteczki *tppz*, w których pirydylowe atomy azotu pochodzące z nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych uległy protonacji. Warto podkreślić, że ligandy pomocnicze, za jakie uważa się w tych połączeniach heterocykliczne ligandy N-donorowe tj. *tppz*, mają istotny wpływ na kontrolę wymiarowości danej struktury, co jest ściśle związane z blokowaniem wolnych miejsc koordynacyjnych jonu metalu. Tworzeniu struktur niskowymiarowych sprzyja większa ilość miejsc donorowych w ligandzie koordynującym do jonu centralnego.

4.4. Wielordzeniowe związki koordynacyjne zawierające ugrupowanie $\text{M}(\text{tppz})\text{M}'$

Największe zainteresowanie wzbudza grupa związków, w których *tppz* pełni rolę łącznika, tworząc w ten sposób dimery, trimery oraz struktury polimeryczne o ciekawych właściwościach magnetycznych lub fotofizycznych.

Do chwili obecnej otrzymano 51 struktur dimerycznych zawierających ugrupowanie $\text{M}(\text{tppz})\text{M}'$ (Cambridge Structural Database, wersja 5.36). Wśród nich, najbardziej popularne są związki Ru(II) oraz Cu(II), jednakże można tu wyróżnić także kompleksy Ni(II), Pt(II), Pd(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) oraz lantanowców.

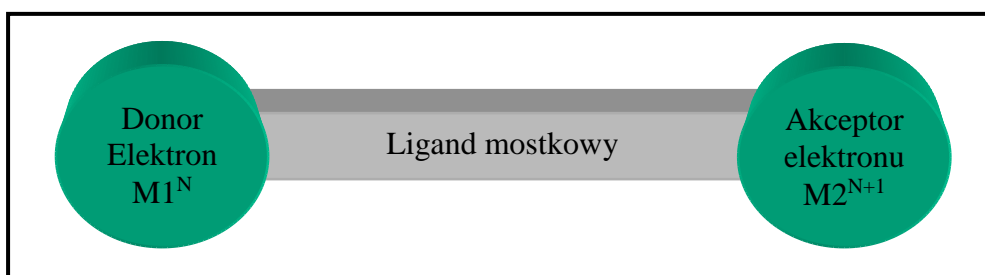
Od czasu otrzymania pierwszego związku o mieszanej walencyjności (z ang. *mixed valence*), [87] zwanego jonem Creutz-Taube (Rys 4.4.1(a)) od nazwisk naukowców Henry'ego Taube i Carol Creutz, którzy badając proces utleniania $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\text{pz})]^{4+}$ go otrzymali (w 1969 roku), prowadzi się ustawiczne poszukiwania tego typu połączeń.



Rys. 4.4.1. (a) Schemat jonu Creutz-Taube; (b) Schemat kompleksów o wzorze ogólnym $[\text{X}(\text{L})\text{Ru}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{L})\text{X}]$.

Zainteresowanie to wynika z potencjalnego zastosowania tych związków w wielu procesach biologicznych [88] oraz w produkcji materiałów przydatnych w takich dziedzinach jak elektronika molekularna [89], czy fotokonwersja energii słonecznej [90].

Związki o mieszanej walencyjności można zdefiniować jako układy zawierające w swojej strukturze co najmniej dwa takie same centra metaliczne na różnych stopniach utlenienia (zapisywane w skrócie $[M1^N-M2^{N+1}]$, gdzie N i N+1 oznaczają stopień utlenienia atomu centralnego). Tego typu połączenia, w wyniku obecności pary donor-akceptor połączonej mostkiem obdarzonym dodatkową parą elektronową i zdolnym do przekazywania elektronu, mogą wykazywać wewnątrzsferowe przeniesienie ładunku (ISET, z ang.: inner sphere electron transfer) [91].

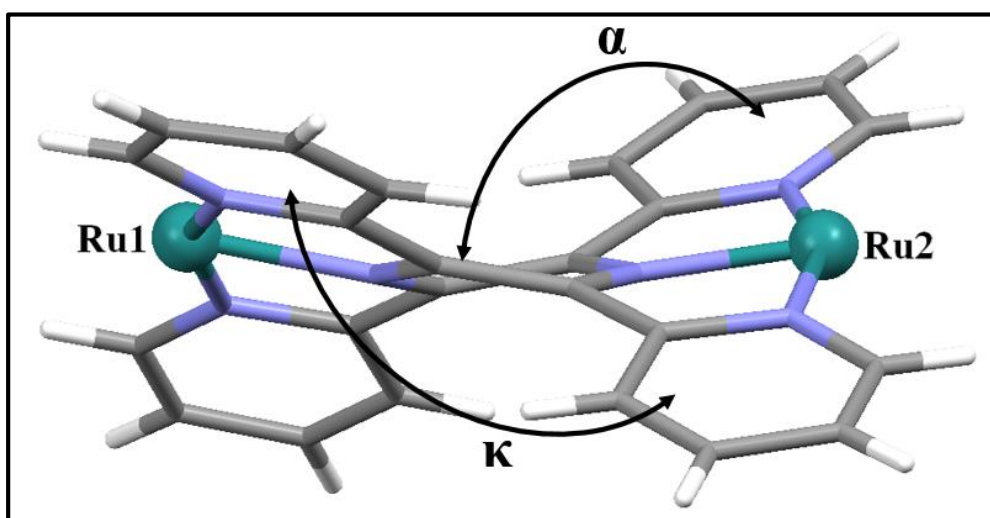


Rys.4.4.2. Schemat układu o mieszanej walencyjności $[M1^N-M2^{N+1}]$ [91].

W 1967 roku, uwzględniając różne właściwości fizykochemiczne związków o mieszanej walencyjności, M. B. Robin oraz P. Day dokonali ich klasyfikacji na trzy klasy (I-III) [92,93]. Z biegiem czasu wprowadzano klasę czwartą obejmującą związki o właściwościach pośrednich pomiędzy klasą II a III. Do klasy I zalicza się połączenia o mieszanej walencyjności, w których nie występuje zjawisko wewnątrzsferowego przeniesienia ładunku. Klasa II obejmuje związki, w których niesparowany elektron zlokalizowany jest na jednym centrum metalicznym z możliwością przeniesienia na drugi. Natomiast, w skład klasy III wchodzi układy, w których zachodzi delokalizacja niesparowanego elektronu między oboma atomami centralnymi [91]. Związki należące do poszczególnych klas wykazują różne właściwości optyczne, magnetyczne czy elektryczne. Jedną z podstawowych technik umożliwiających przypisanie danego kompleksu do odpowiedniej grupy są badania spektroskopowe. W przypadku związków należących do klas II i III (oraz klasy pośredniej II-III) w widmach spektroskopii optycznej, w zakresie bliskiej podczerwieni pojawia się dodatkowe pasmo pochodzące od międzywalencyjnego przeniesienia ładunku (IVCT lub IT, ang. *intervalence charge transfer*). Dla związków klasy II jest ono mało intensywne ($\epsilon \leq 5000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), szerokie ($\Delta\nu_{1/2} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$) i wykazuje solwatochromizm, natomiast pasmo IVCT związków klasy III charakteryzuje się dużą intensywnością ($\epsilon \geq 5000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), małą

szerokością połówkową ($\Delta\nu_{1/2} \geq 2000 \text{ cm}^{-1}$) i jego położenie nie zależy od rozpuszczalnika [91, 94].

Tabela 4.4.1 przedstawia wybrane parametry strukturalne kompleksów opartych na bimetalicznym rdzeniu $[\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{Ru}]^{n+}$, zawierających dwu- lub trójkleszczowe ligandy współtowarzyszające. We wszystkich wymienionych kompleksach atomy centralne łączą się ze sobą za pomocą liganda *tppz*, który przyjmuje kształt siodła, zbliżony do konformacji „skręconej” występującej w kationie kation $[\text{tppz}(\text{H})_2]^{2+}$ (Rozdział 2). Geometria ta wynika z położenia pierścieni pirydylowych względem centralnego pierścienia pirazynowego, naprzemiennie wysuniętych nad lub pod średnią płaszczyznę pierścienia pirazynowego (Rys. 4.4.2).



Rys. 4.4.2. Schemat geometrii przestrzennej bimetalicznego rdzenia $[\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{Ru}]^{n+}$ z naprzemiennie wysuniętymi pierścieniami pirydylowymi względem pierścienia pirazynowego.

Kąty dwuścienne α pomiędzy pierścieniami pirydynowymi a płaszczyzną pierścienia pirazynowego zawierają się w przedziale $16,13\text{--}34,26^\circ$, podczas gdy kąty κ pomiędzy płaszczyznami sąsiadujących pierścieni pirydylowych przyjmują zdecydowanie większe wartości od $40,01^\circ$ do $61,48^\circ$ (Tabela 4.4.1).

Tabela 4.4.1 Wybrane parametry strukturalne kompleksów opartych na bimetalicznym rdzeniu [Ru(μ -tppz)Ru]ⁿ, zawierających dwu- lub trójkleszczowe ligandy współtowarzyszące.

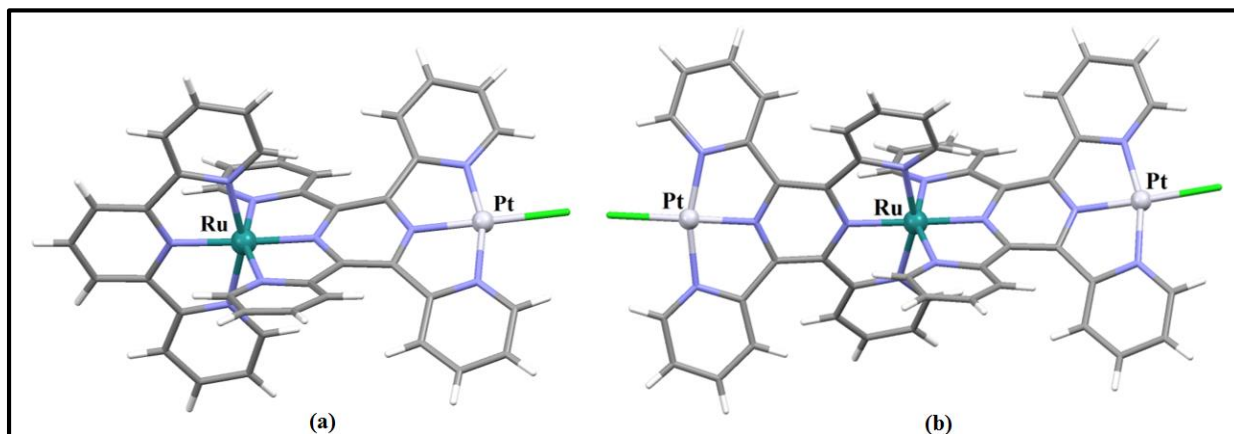
Związek	M–N _{pz} (Å)	M–N _{py} (Å)	N _{py} –M–N _{py} (°)	N _{py} –M–N _{py} (°)	Ru···Ru (Å)	α (°)	κ (°)	Lit.
[{RuCl(4,4'-(CH ₃) ₂ bpy)} ₂ (μ -tppz)] ₂ (PF ₆) ₂	1,956(4) 1,944(3)	2,046(4) 2,054(4) 2,046(4) 2,043(4)	80,1(1) 80,4(1) 80,3(1) 80,8(1)	160,5(11) 161,0(1)	6,5579(4)	17,11 23,49 16,13 24,76	40,38 40,14	95
[{RuCl(L1)} ₂ (μ -tppz)](ClO ₄) ₂ ·2/3H ₂ O ₃ ·1/3CH ₂ Cl ₂	1,965(10) 1,941(9)	2,073(8) 2,085(9) 2,065(9) 2,057(9)	80,3(4) 80,3(4) 78,9(4) 80,3(4)	160,1(4) 158,8(4)	6,5807(13)	24,42 28,80 22,65 22,84	52,05 45,49	96
[{RuCl ₂ (DMSO)} ₂ (μ -tppz)]·2(CH ₃) ₂ CO·2H ₂ O	1,945(6)	2,069(5) 2,068(5)	80,1(2) 79,6(2)	157,9(2)	6,535(3)	27,82 23,54	44,46 44,46	97
[{RuCl ₃ } ₂ (μ -tppz)]PPN	1,971(3) 1,960(3)	2,061(3) 2,052(3) 2,061(3) 2,058(3)	79,3(1) 79,2(1) 80,1(1) 79,2(1)	158,4(1) 159,3(1)	6,6102(6)	21,31 23,42 21,84 19,60	41,32 44,59	98
[{RuCl(Q)} ₂ (μ -tppz)](PF ₆) ₂	1,936(8)	2,047(7) 2,040(7)	80,0(3) 79,1(3)	156,2(3)	6,544(2)	24,43 22,07	40,81 40,81	99
[{RuCl(pic)} ₂ (μ -tppz)]	1,929(2) 1,921(2)	2,056(2) 2,037(2) 2,037(2) 2,030(2)	79,6(1) 80,0(1) 80,1(1) 80,0(1)	159,53(9) 159,5(9)	6,5258(3)	21,89 25,96 30,39 26,30	50,54 52,14	100
[{RuCl(2-qc)} ₂ (μ -tppz)]	1,898(8) 1,904(8)	2,036(10) 2,031(8) 2,040(8) 2,043(8)	79,8(4) 80,4(4) 79,7(3) 80,9(3)	160,1(4) 160,6(3)	6,4920(15)	23,26 26,52 23,61 26,77	49,09 48,76	101
[{RuCl(8-qc)} ₂ (μ -tppz)]	1,937(4)	2,046(4) 2,054(4)	78,7(2) 80,5(2)	159,1(2)	6,5297(10)	28,59 31,13	48,25 61,48	100
[{RuCl(DTBQ ₂) ₂ (μ -tppz)]	1,921(6) 1,922(6)	2,023(7) 2,046(6) 2,037(6) 2,079(5)	80,8(3) 79,5(3) 79,9(2) 80,1(2)	159,9(2) 159,9(2)	6,5324(9)	21,02 20,70 22,41 24,88	44,54 43,02	101
[(tpy)Ru(μ -tppz)RuCl(bpy)](PF ₆) ₃	1,932(4) 1,963(4)	2,061(4) 2,045(5) 2,058(4) 2,055(4)	79,9(2) 79,6(2) 78,6(1) 79,8(1)	159,4(1)	6,5072(6)	30,43 27,45 30,43 20,33	47,80 56,69	102
[{Ru(tpy)} ₂ (μ -tppz)](PF ₆) ₄	1,999(16) 1,964(15)	2,015(18) 2,072(16) 2,029(15) 2,027(16)	78,6(7) 80,8(6) 79,9(7) 80,1(6)	159,4(7) 159,8(7)	6,569(3)	23,74 22,89 30,38 24,03	45,57 53,00	103
[{RuCl(L2)} ₂ (μ -tppz)]	1,917(2)	2,032(3) 2,053(3)	80,4(1) 80,5(1)	159,0(1)	6,5262(5)	24,10 24,03	43,05 43,04	104
[{RuCl(L3)} ₂ (μ -tppz)]	1,909(2)	2,032(3) 2,053(3)	81,1(1) 80,5(1)	159,9(1)	6,5199(5)	24,29 18,99	40,11	104
[{RuCl(L4)} ₂ (μ -tppz)]	1,907(3) 1,912(3)	2,030(5) 2,093(5) 2,030(5) 2,025(5)	80,1(2) 80,8(2) 79,6(2) 80,6(2)	160,8(1) 159,9(1)	6,4872(5)	26,47 23,96 26,05 34,23	47,83 56,73	104
[{RuCl(L5)} ₂ (μ -tppz)]	1,905(6) 1,918(5)	2,018(4) 2,034(5) 2,046(5) 2,041(5)	81,0(2) 80,5(2) 80,8(2) 79,7(2)	161,4(2)	6,496(1)	26,05 26,89 26,00 17,35	43,54 51,92	104
[{Ru(L6)} ₂ (μ -tppz)](BPh ₄) ₂	2,022(7)	2,048(9) 2,057(9)	78,0(3) 78,8(3)	156,8(3)	6,741(3)	19,73 20,51	44,61 47,66	105
[(tpy)Ru(μ -tppz)Ru(OH)(bpy)]·(PF ₆) _{2,25} (CF ₃ SO ₃) _{0,75}	1,945(5) 1,978(4)	2,029(5) 2,045(6) 2,059(6) 2,044(6)	79,7(2) 80,3(2) 79,4(2) 79,9(2)	159,9(2) 159,5(2)	6,5948(8)	22,69 23,90 23,06 24,41	44,61 47,66	106
[(tpy)Ru(μ -tppz)RuCl(Hbpy)](PF ₆)(Cl) ₂ ·(CH ₃ COCH ₃) ₃ ·(H ₂ O) ₃	1,959(5) 1,949(4)	1,966(5) 2,070(5) 2,062(4) 2,067(4)	79,79(2) 80,6(2) 79,2(2) 79,5(2)	160,3(2) 158,7(2)	6,5849(7)	23,89 23,93 17,48 24,58	48,40 41,38	106
[{Ru(tpy)} ₂ (μ -tppz)](PF ₆) ₄ ·4CH ₃ CN	1,912(4) 1,940(4)	2,059(5) 2,041(5) 2,070(5) 2,066(5)	82,0(2) 80,3(2) 80,4(2) 80,6(2)	162,0(2) 160,9(2)	6,5042(8)	28,54 18,98 23,63 17,97	46,50 42,42	107
[{RuCl(BIAN1)} ₂ (μ -tppz)](ClO ₄) ₂	1,949(8) 1,948(8)	2,053(11) 2,053(10) 2,062(12) 2,059(12)	79,0(4) 80,8(4) 79,8(4) 80,4(4)	159,7(4) 159,6(4)	6,558(2)	20,78 21,69 26,39 19,30	40,01 48,05	108
[{RuCl(BIAN2)} ₂ (μ -tppz)](ClO ₄) ₂	1,947(3)	2,072(3) 2,058(3)	79,4(1) 80,7(1)	159,92(12)	6,5577(4)	24,20 20,26	40,49 46,20	108

We wszystkich związkach wymienionych w Tabeli 4.4.1 jony centralne znajdują się w oktaedrycznym otoczeniu ligandów. Odkształcenia wielościanu koordynacyjnego od idealnego oktaedru w głównej mierze wynikają z koordynacji zarówno trójkleszczowego liganda *tppz* (kąt *trans* $N_{py}-M-N_{py} < 180^\circ$), a także obecności dwu- lub trójkleszczowych ligandów towarzyszących (kąty chwytu $< 90^\circ$). W związkach zawierających bidentne ligandy towarzyszące, sferę koordynacji jonów metali dopełniają jony chlorkowe, które niemalże wszystkich kompleksach przyjmują konfigurację *trans* względem siebie. Wyjątek stanowią dimery $[\{RuCl(L3)\}_2(\mu-tppz)]$ [104] oraz $[\{RuCl(pic)\}_2(\mu-tppz)]$ [100], w których, z uwagi na zawadę steryczną związaną z rozmiarami ligandów bidentnych, jony chlorkowe przyjmują konfigurację *cis*. Natomiast w przypadku kompleksu $[\{RuCl(4,4'-(CH_3)_2bpy)\}_2(\mu-tppz)]_2(PF_6)_2$ otrzymano mieszaninę izomerów *cis* i *trans* [95].

Analogicznie do kompleksów jednordzeniowych obserwuje się w tej grupie związków wyraźne skrócenie wiązania $Ru-N_{pz}$ względem długości wiązań $Ru-N_{py}$, co jest związane z efektem silniejszego nakładania się orbitali $p(\pi)$ pierścienia pirazynowego z orbitalem $d(\pi)$ atomu centralnego. To z kolei sprzyja powstaniu silniejszego sprzężenia elektronowego pomiędzy atomami centralnymi połączonymi mostkiem *tppz*. Odległości $Ru \cdots Ru$ we wszystkich rozważanych kompleksach przyjmują wartości leżące w zakresie od 6,487 Å do 6,741 Å.

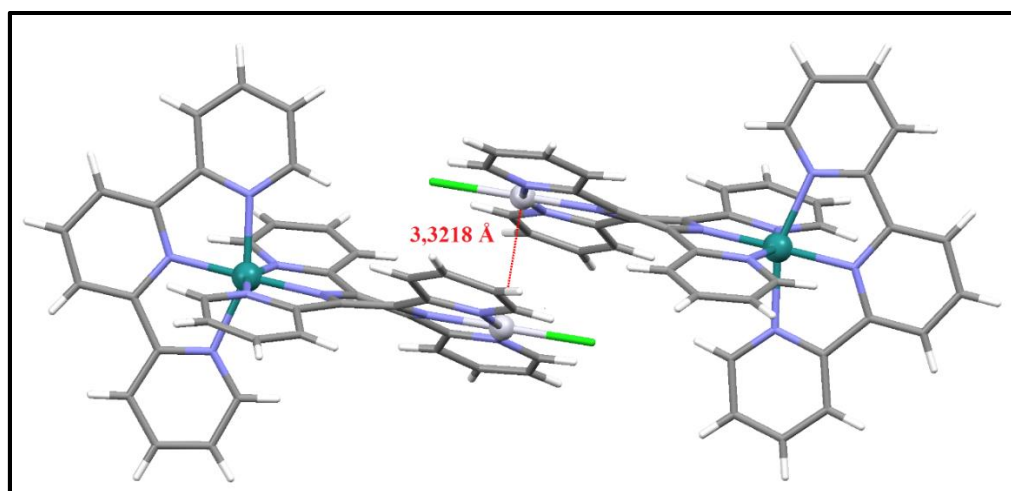
Wśród wymienionych w Tabeli 4.4.1. związków koordynacyjnych pasma IVCT występowały w przypadku kompleksów $[\{RuCl(L1)\}_2(\mu-tppz)](ClO_4)_2 \cdot (H_2O)_{2/3} \cdot (CH_2Cl_2)_{1/3}$, $[\{RuCl_3\}_2(\mu-tppz)]PPN$, $[\{RuCl(pic)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(2-qc)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(8-qc)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(L2)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(L3)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(L4)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(L5)\}_2(\mu-tppz)]$ oraz $[\{RuCl(BIAN1)\}_2(\mu-tppz)](ClO_4)_2$, a ich maksima były obserwowane przy długościach fali mieszczących się w zakresie od 1575 do 1875 nm. Analiza właściwości fizykochemicznych, w tym energii (ν_{max}), intensywności (ϵ) oraz szerokości połówkowej ($\Delta\nu_{1/2}$) pasm IVCT, pozwoliła na jednoznaczne zakwalifikowanie związku $[\{RuCl(BIAN1)\}_2(\mu-tppz)](ClO_4)_2$ do klasy II oraz wskazuje na całkowitą lub częściową delokalizację niesparowanego elektronu między centrami metalicznymi w układach $[\{RuCl(L1)\}_2(\mu-tppz)](ClO_4)_2 \cdot (H_2O)_{2/3} \cdot (CH_2Cl_2)_{1/3}$, $[\{RuCl_3\}_2(\mu-tppz)]PPN$, $[\{RuCl(L2)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(L3)\}_2(\mu-tppz)]$, $[\{RuCl(L4)\}_2(\mu-tppz)]$, co pozwala zaliczyć te związki do klasy III lub klasy pośredniej II-III [96,98,100,104,108].

Rysunek 4.4.2. prezentuje struktury kationowych jednostek heterobimetalicznych $Ru(II)-Pt(II)$ związków koordynacyjnych - dimeru $[(tpy)Ru(\mu-tppz)PtCl](PF_6)_3$ (Rys. 4.4.2a) i trimeru $[ClPt(\mu-tppz)Ru(\mu-tppz)PtCl](PF_6)$ (Rys. 4.4.2b) [109].



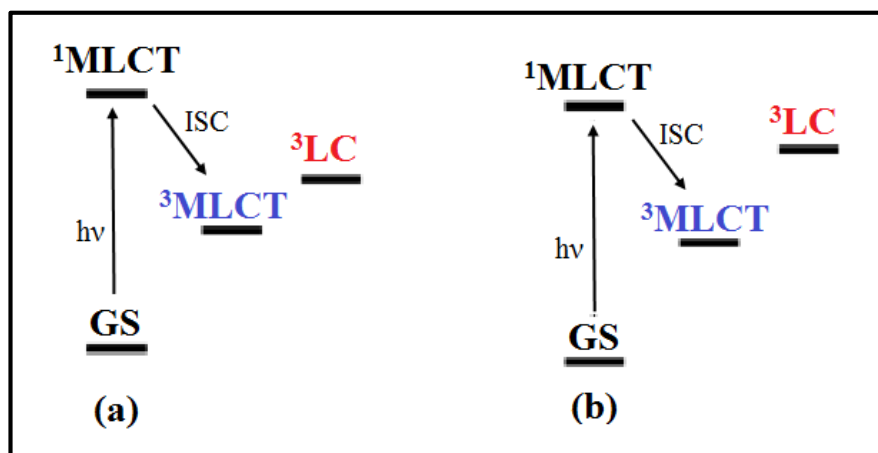
Rys. 4.4.2. Struktury kationowych jednostek kompleksu (a) $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)_3$ oraz (b) $[\text{ClPt}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)$.

Badania strukturalne wykazały, że atomy Ru(II) w obu związkach są sześciokoordynacyjne a wielościan koordynacyjny zdefiniowany przez 6 atomów azotu pochodzących od trójkleszczowych cząsteczek *terpy* oraz/lub *tppz* wykazuje geometrię zniekształconego oktaedru. Jony Pt(II) związane z atomem chloru oraz 3 atomami azotu należące do liganda *tppz* charakteryzują się geometrią płaskiego kwadratu. Wartości długości wiązań (leżące w zakresie 1,923 – 1,987 Å), kątów chelatowych $\text{N}_{\text{pz}}\text{-M-N}_{\text{py}}$ (78,3 – 82,1°) oraz $\text{N}_{\text{pyr}}\text{-M-N}_{\text{py}}$ (157,2 – 162,9°), a także kątów dwuściennych α (17,90 – 28,45°) i κ (41,58 – 50,65°), przyjmują wartości zbliżone do dimerycznych kompleksów przedstawionych w Tabeli 4.4.2. Odległości $\text{Ru}\cdots\text{Pt}$ są równe 6,5337(6) Å dla $[(\text{tpy})\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)_3$ oraz 6,5546(7) Å i 6,5504(7) Å dla $[\text{ClPt}(\text{tppz})\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)$. Dodatkowo w przypadku związku dwurdzeniowego zaobserwowano obecność międzycząsteczkowych oddziaływań $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ (3,3218(5) Å) (Rys. 4.4.3.).



Rys. 4.4.3. Struktura dwóch cząsteczek kationu $[(\text{tpy})\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{PtCl}]^{3+}$ z zaznaczonym oddziaływaniem $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$.

Interesującym jest porównanie właściwości luminescencyjnych $[(\text{tpy})\text{Ru}(\mu\text{-tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)_3$, $[\text{ClPt}(\mu\text{-tppz})\text{Ru}(\text{tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)$ oraz związku $[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ [111]. Słabe właściwości emisyjne (czas życia stanów wzbudzonych wynosi jedynie 250ps) związku $[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ przypisuje się stosunkowo małej różnicy energii stanów wzbudzonych ^3LF (z ang. *Ligand Field*) oraz $^3\text{MLCT}$, co prowadzi do dezaktywacji stanów $^3\text{MLCT}$ i osłabienia luminescencji (Rys. 4.4.3a).



Rys. 4.4.3. Schemat położenia stanów wzbudzonych $^3\text{MLCT}$ oraz ^3LC dla: (a) związku $[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ oraz (b) wielordzeniowych kompleksów rutenu zawierających mostkujący ligand *tppz*.

Stabilizację stanów wzbudzonych $^3\text{MLCT}$ w związkach koordynacyjnych rutenu(II) uzyskuje się poprzez zastosowanie pochodnych 2,2':6',2''-terpirydyny zawierających podstawniki wyciągające elektrony lub poprzez konstrukcję wielordzeniowych kompleksów opartych na ligandach mostkujących [109-111]. Słabsze σ -donorowe i silniejsze π -akceptorowe właściwości pirazyny (w *tppz*) w porównaniu z pirydyną (*tpy*) sprzyjają stabilizacji stanów wzbudzonych $^3\text{MLCT}$ (Rys. 4.4.3b). Jednordzeniowe związki $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})](\text{PF}_6)_2$ oraz $[\text{Ru}(\text{tppz})_2](\text{PF}_6)_2$ wykazują pasma emisji odpowiednio przy 665 ($\tau = 30$ ns) oraz 646 nm [112,113]. Maksimum emisji ($\lambda_{\text{max}} = 754$, $\tau = 80$ ns, CH_3CN) dla trimeru $[\text{ClPt}(\text{tppz})\text{Ru}(\text{tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)$ jest wyraźnie przesunięte w kierunku fal dłuższych, co wskazuje na stabilizację energii orbitalu $\pi^*(\text{tppz})$. Inna sytuacja ma miejsce w przypadku dimeru $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)_3$, dla którego następuje wygaszenie luminescencji (słabe pasmo emisji przy 810 nm obserwowane jest jedynie w roztworze acetonitrylu o stężeniu niższym niż $2,5 \times 10^{-5}$ M). Tak znaczna różnica pomiędzy właściwościami emisyjnymi dimeru i trimeru ma ścisły związek z upakowaniem przestrzennym obu związków. W przeciwieństwie do związku trójrdzeniowego, w sieci krystalicznej $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tppz})\text{PtCl}](\text{PF}_6)_3$ obserwuje się obecność dodatkowych oddziaływań międzycząsteczkowych $\text{Pt} \cdots \text{Pt}$, które prowadzą do wygaszenia stanów emisyjnych $^3\text{MLCT}$ [109].

Interesującą grupę dwurdzeniowych kompleksów opartych na łączniku *tppz* stanowią także związki koordynacyjne miedzi(II). Układy te znajdują się w centrum zainteresowania naukowego z uwagi na swoje właściwości magnetyczne. Obecność mostka *M-tppz-M* stwarza bowiem możliwość występowania oddziaływań magnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi jonami metali d-elektronowych. Co ciekawe, oddziaływania magnetyczne poprzez mostek *tppz* są silniejsze niż te stwierdzone w przypadku związków zawierających jony metali połączone ze sobą poprzez mniejszą cząsteczkę pirazyny (wartość J znajduje się w przedziale $-7.4-0 \text{ cm}^{-1}$) [114-119]. Chociaż najsilniejsze sprzężenie antyferromagnetyczne zostało potwierdzone dla dwurdzeniowego związku koordynacyjnego niklu(II) ($[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{NO}_3)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $J = -76 \text{ cm}^{-1}$) [120], to najszerzej zbadaną grupą były właśnie dimery miedzi(II) (Tabela 4.4.2).

Atomy centralne we wszystkich związkach wymienionych w Tabeli 4.4.2 połączone są ze sobą poprzez ligand *tppz* przyjmujący koordynację bis(tridentną), a odległości pomiędzy centrami metalicznymi wynoszą $\sim 6,5 \text{ \AA}$. Za wyjątkiem $[\{\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-tppz})]$, jony miedzi(II) w omawianych połączeniach (Tabela 4.4.2) są pięciokoordynacyjne i znajdują się w polu ligandów o geometrii piramidy kwadratowej. Podstawę piramidy kwadratowej we wszystkich tych związkach wyznaczają 3 atomy azotu należące do cząsteczki *tppz* oraz atom donorowy liganda towarzyszącego, a odległości pomiędzy atomem miedzi, a płaszczyzną podstawy piramidy wahają się od 0.110 \AA (dla kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{dca})_3(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-tppz})] \cdot \text{dca} \cdot \text{H}_2\text{O}$) do 0.433 \AA (dla $[\{\text{CuBr}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]$). Największe odkształcenie od idealnej piramidy kwadratowej obserwuje się dla $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dla którego parametr τ przyjmuje wartość 0.268 . W przypadku związku $[\{\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-tppz})]$ centra metaliczne są sześciokoordynacyjne, a wielościan koordynacyjny ma kształt zniekształconego oktaedru, z płaszczyzną ekwatorialną wyznaczoną przez 3 atomy azotu pochodzące od cząsteczki *tppz* oraz atom tlenu należący do cząsteczki wody oraz atomami tlenu grup CF_3SO_3^- w pozycjach aksjalnych.

Podobnie jak w dwurdzeniowych związkach Ru(II) oraz wcześniej omawianych kompleksach monomerycznych (Rozdział 4.1, 4.2), również w przypadku dimerów Cu(II) cząsteczka *tppz* nie jest płaska, co potwierdzają wartości kątów dwuściennych pomiędzy płaszczyzną pirazyny, a płaszczyznami pierścieni pirydylowych (kąt α) oraz wartości kątów dwuściennych pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego (kąt ϕ). Największą deformację pierścienia pirazynowego stwierdzono w przypadku kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{dca})_3(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-tppz})] \cdot \text{dca} \cdot \text{H}_2\text{O}$, dla którego maksymalne odchylenie atomów od płaszczyzny wynosi 0.121 \AA , a kąt ϕ przyjmuje wartość $11,5^\circ$ [4]. Zerowa wartość kąta ϕ w przypadku $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\{\text{Cu}(1,2\text{-HO}_3\text{PC}_8\text{H}_8\text{PO}_3\text{H})\}_2(\mu\text{-tppz})]$ wynika z faktu, iż związki te są centrosymetryczne.

Tabela 4.4.2. Wybrane parametry magneto-strukturalne dwurdzeniowych kompleksów Cu(II) opartych na łączniku *tppz*.

Związek	Geom. ^a	τ^b	Cu-N _{pz} (Å)	Cu-N _{py} (Å)	α (°) ^c	ϕ (°) ^d	h (Å) ^e	g (°) ^f	Cu...Cu (Å)	J^g	Lit.
[{Cu(H ₂ O) ₂ } ₂ (μ - <i>tppz</i>)](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Piramida kwadratowa	0.268	1.962(3)	2.007(4) 1.999(4)	22.73 23.27	0	0.012	13.7	6.497(2)	-61.1	120 121
[{CuCl ₂ } ₂ (μ - <i>tppz</i>)]·5H ₂ O	Piramida kwadratowa	0.090 (Cu1) 0.199 (Cu2)	1.975(4) 1.976(5)	2.025(4) 2.020(5) 2.021(4) 2.024(5)	16.11 17.82 20.33 27.12	9.9	0.106	10.7 8.5	6.565(1)	-34.1	119
[Cu ₂ (dca) ₃ (H ₂ O)(μ - <i>tppz</i>)]·dca·H ₂ O	Piramida kwadratowa	0,011 (Cu1) 0,153 (Cu2)	1.962(4) 1.977(4)	2.022(4) 2.018(4) 2.008(5) 2.030(5)	20.64 24.18 24.83 19.60	11.5	0.121	14.0 15.1	6.562(1)	-43.7	4
[{CuBr ₂ } ₂ (μ - <i>tppz</i>)]	Piramida kwadratowa	0,098 (Cu1) 0,225 (Cu2)	2.001(6) 2.005(6)	2.017(6) 2.023(6) 1.987(6) 1.999(6)	25,51 17,42 24,15 18,45	10,7	0,117	14,5 21,6	6,620(1)	-40,9	48
[{Cu(CF ₃ SO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ }(μ - <i>tppz</i>)]	Oktaedr	-	1.957(3)	2.019(3) 2.020(3)	22.70 24.98	11.3	0.117	14.01	6.522(1)	-49.0	24
[{Cu(1,2-HO ₃ PC ₈ H ₈ PO ₃ H)} ₂ (μ - <i>tppz</i>)]	Piramida kwadratowa	0,191	1.972(2)	2.024(2) 2.010(2)	24,37 25,83	0	0,012	13,13	6,476(3)	*	122

^a Geometria atomów centralnych w kompleksie (zniekształcona piramida kwadratowa lub zniekształcony oktaedr).

^b Parametr Adisona, określający stopień deformacji geometrii kompleksu od idealnego wielościanu.

^c Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirydylowego, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego.

^d Kąt dwuścienny pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego.

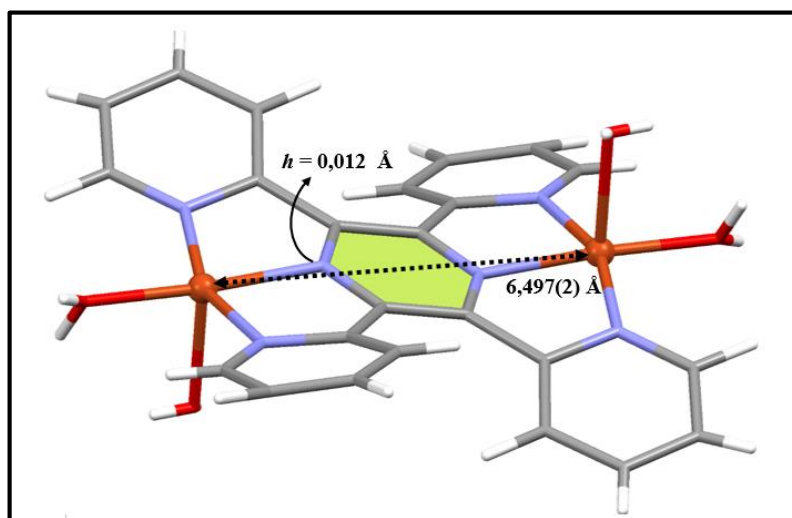
^e Maksymalne odchylenie atomowe od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

^f Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego, a płaszczyzną ekwatorialną wielościanu koordynacyjnego.

^g Stała sprzężenia magnetycznego, $\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$.

Badania magnetyczne kompleksów przedstawionych w Tabeli 4.4.2 wykazały obecność silnych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy niesparowanymi spinami elektronowymi zlokalizowanymi na centrach metalicznych dimerów, a wielkości sprzężenia są ściśle związane z geometrią ugrupowania jon metalu–ligand mostkowy–jon metalu. Szczegółowa analiza korelacji magneto-strukturalnych wykazała, że obecność tak silnych oddziaływań antyferromagnetycznych wynika z czołowego nakładania się orbitali magnetycznych $d_{x^2-y^2}$ (gdzie oś x i y są leżą odpowiednio wzdłuż wiązania Cu–N_{pz} oraz Cu–N_{py}) centrów metalicznych.

Analiza danych zawartych w Tabeli 4.4.2 pozwala stwierdzić, że wielkość oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami miedzi(II) połączonych mostkiem *tppz* w dużym stopniu zależy od dwóch czynników: stopnia deformacji pierścienia pirazynowego (ϕ oraz h) liganda *tppz* oraz odległości metal–metal. Im mniejsze są wartości obu tych parametrów, tym silniejsze występują oddziaływania magnetyczne. I tak, dla związku $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, w przypadku którego potwierdzono najmniejsze odchylenie atomów od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego ($h = 0,012 \text{ \AA}$) oraz najmniejszą odległość Cu•••Cu ($6,497(2) \text{ \AA}$), stała sprzężenia J przyjmuje największą wartość, równą $-61,1 \text{ cm}^{-1}$ [120, 121].



Rys. 4.4.4. Struktura kationowej jednostki $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-tppz})]^{2+}$ należącej do związku $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z zaznaczonymi wartościami Cu•••Cu oraz h .

Zauważa się także wpływ innych czynników, w tym rodzaju atomów donorowych ligandów towarzyszących, na wielkość oddziaływań magnetycznych. Szczegółowa analiza w tym zakresie wymaga jednak otrzymania większej liczby tego typu układów.

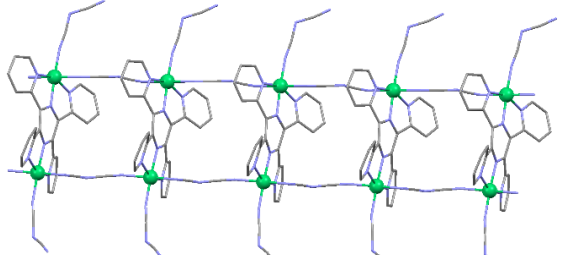
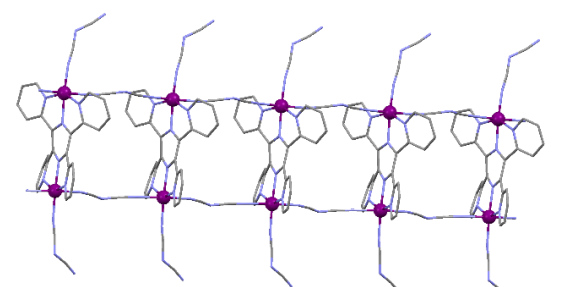
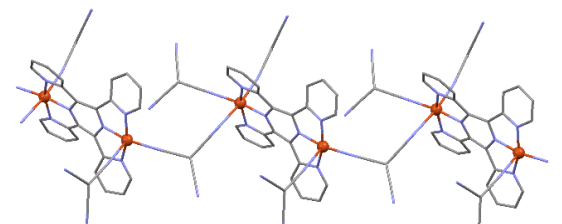
Kolejną dość liczną, a zarazem najbardziej zróżnicowaną pod kątem strukturalnym grupą związków, w których *tppz* pełni rolę łącznika są polimery koordynacyjne. W bazie Cambridge Structural Database (Version 5.36) znajdują się 53 struktury polimerów koordynacyjnych opartych na łączniku *tppz*. Niemalże we wszystkich tych związkach obecne są jednak co najmniej dwa rodzaje mostków, co jest w głównej mierze przyczyną tak dużej różnorodności strukturalnej tej klasy związków. W celu dokonania ich krótkiej charakterystyki podzieliłam je na dwie grupy. Do pierwszej, zostały zaklasyfikowane wszystkie związki, w których atomy centralne dodatkowo są połączone poprzez jony halogenowe oraz pseudohalogenowe. Natomiast drugą klasę stanowią polimery koordynacyjne, których struktura oparta jest na sieciach metaloorganicznych zbudowanych głównie z tlenków metali (tj. tlenki molibdenu lub tlenki wanadu).

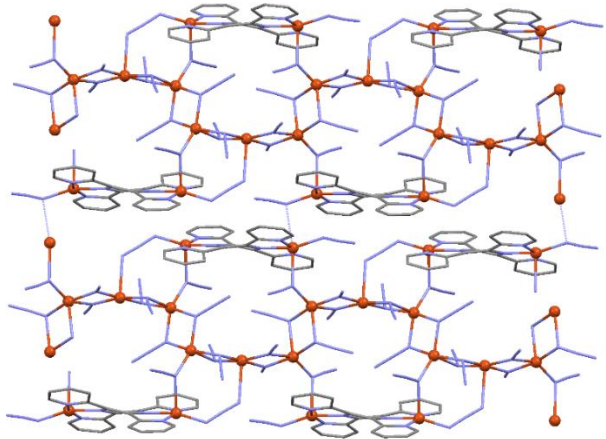
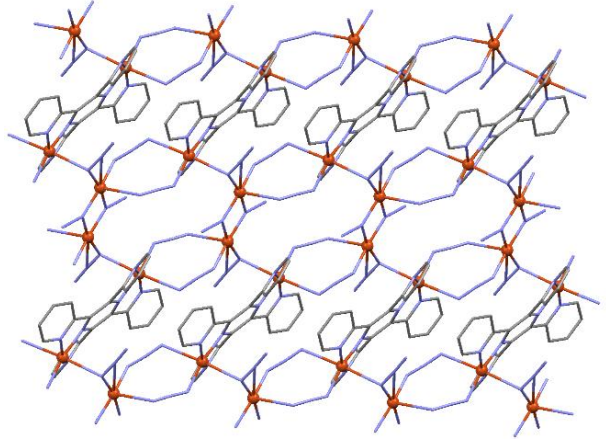
Tabela 4.4.3. przedstawia zestawienie polimerów koordynacyjnych opartych ligandzie *tppz* koordynującym w sposób bis(tridentny) oraz łącznikach chlorkowych lub pseudohalogenowych. Grupę tę tworzą głównie jednowymiarowe polimery koordynacyjne o zróżnicowanych topologiach tj. łańcuch prosty, łańcuch *zig-zag*, drabina, czy też helisa [4, 24, 42, 122-124]. Wyjątek stanowią dwa kompleksy Cu(II), $[\text{Cu}_5(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_9(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ i $\{[\text{Cu}(\text{N}_3)]_2(\mu\text{-tppz})[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-N})_2(\text{N}_3)_4]\}_n$, których bloki budulcowe łączą się ze sobą tworząc sieci dwuwymiarowe [4].

Dwa pierwsze związki zawarte w Tabeli 4.4.3. wykazują topologię łańcucha typu *zig-zag*, w których atomy centralne połączone za pomocą liganda *tppz* oraz podwójnych mostków chlorkowych. W związku $[\text{Co}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3(\mu\text{-tppz})(\text{THF})]_n$ [43] węzły przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru. Pozycje ekwatorialne w sferze koordynacyjnej jonu Co(II) zajmują trzy atomy azotu pochodzące od cząsteczki *tppz* oraz jeden atom chloru. Natomiast pozycje aksjalne zajmuje drugi atom chloru oraz naprzemiennie koordynujące do atomów Co(II) cząsteczki THF oraz aniony CoCl_4^{2-} . Z kolei, kationowe jednostki $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tppz})]_n^{2n+}$ w związku $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_2\}_n$ [123] wykazują geometrię zniekształconej piramidy tetragonalnej, której płaszczyznę ekwatorialną definiują trzy atomy azotu oraz jeden atom chloru, a w pozycji aksjalnej koordynuje drugi atom chloru. Warto zauważyć, że w obu związkach wiązanie $\text{Cu}\text{-Cl}_{\text{ap}}$ (odpowiednio równe 2.555(2) Å oraz 2.720(1) Å dla $[\text{Co}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3(\mu\text{-tppz})(\text{THF})]_n$ oraz $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_2\}_n$) jest wydłużone względem wiązania $\text{Cu}\text{-Cl}_{\text{ekw}}$ (2,243(1) Å oraz 2.351(1) Å).

Tabela 4.4.3. Zestawienie polimerów koordynacyjnych opartych na mostkującymi ligandzie *tppz* oraz łącznikach chlorkowych i pseudohalogenowych.

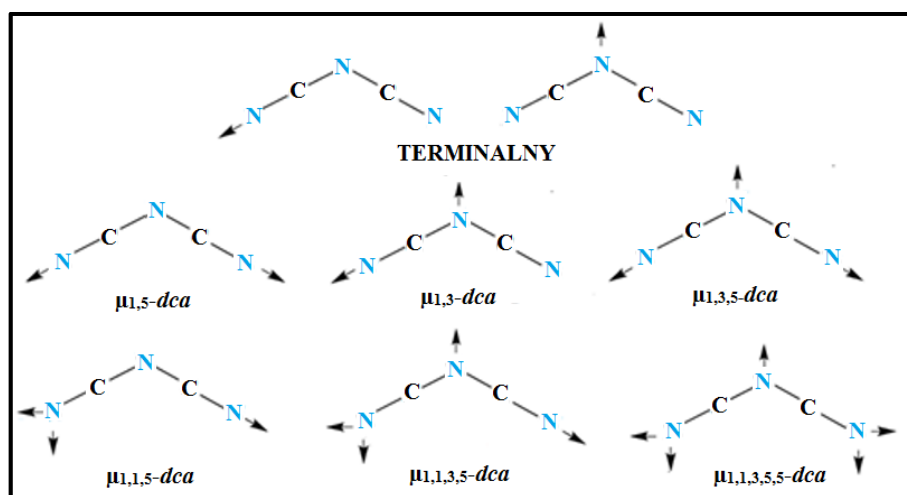
Związek	Rodzaj mostka	M•••M (Å)	Topologia		<i>J</i>	Lit.
$[\text{Co}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3(\mu\text{-tppz})(\text{THF})]_n$	<i>μ-tppz</i> podwójny <i>Cl</i> ⁻	6,807(2) 3,542(1)	1D		*	43
$\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_2\}_n$	<i>μ-tppz</i> podwójny <i>Cl</i> ⁻	6,557(2) 3,314(1)	1D		*	123
$[\text{Co}_2(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(\text{dca})_2(\mu\text{-tppz})]_n$	<i>μ-tppz</i> podwójny <i>μ-1,3-dca</i>	6,879(1) 7,337(1)	1D		<i>J</i> = -1,10 <i>J'</i> = -0,05	124
$\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,5}\text{-dca})(\mu\text{-tppz})](\text{dca})\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	<i>μ-tppz</i> <i>μ-1,3-dca</i>	6,559(1) 7,604(2)	1D		<i>J</i> = -1,28 <i>J'</i> = -0,11	124

$[\text{Ni}_2(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(\text{dca})_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot n\text{MeOH}$	$\mu\text{-tppz}$ $\mu\text{-1,3-dca}$	6,709(1) 8,600(1)	1D		$J = -10,26$ $J' = -0,06$	124
$[\text{Co}_2(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(\text{dca})_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$	$\mu\text{-tppz}$ $\mu\text{-1,3-dca}$	6,916(2) 8,778(3)	1D		*	125
$[\text{Cu}_2(\mu_{1,5}\text{-tcm})_2(\text{tcm})_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot \frac{3}{4}n\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{-tppz}$ $\mu\text{-1,5-tcm}$	6,549(7) 7,668(1)	1D		$J = -37,4$	24

$[\text{Cu}_5(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_9(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$	$\mu\text{-tppz}$ $\mu\text{-1,1-N}_3^-$ podwójny $\mu\text{-1,1-N}_3^-$ $\mu\text{-1,3-N}_3^-$ $\mu\text{-1,1-N}_3^-$ <i>po między łańcuchami</i> <i>(linia przerywana)</i>	6,5610(6) 3,7174(5) 3,8477(5) 3,0955(5) 3,2047(7) 5,0699(5) 2,777(2)	2D		$J = -37,5$ $J' = +61,1$	4
$\{[\text{Cu}(\text{N}_3)]_2(\mu\text{-tppz})[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-N})_2(\text{N}_3)_4]\}_n$	$\mu\text{-1,1-N}_3^-$ podwójny $\mu\text{-1,1-N}_3^-$ $\mu\text{-tppz}$ podwójny $\mu\text{-1,3-N}_3^-$	6,5579(5) 3,6652(4) 3,1034(6) 5,3508(4)	2D		$J_1 = +11,2$ $J_2 = +69,4$ $J_3 = +3,4$	4

Odległości pomiędzy centrami metalicznymi $\text{Co}\cdots\text{Co}$ oraz $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ połączonymi ze sobą poprzez bis(tridentny) *tppz*, przyjmują wartości zbliżone do obserwowanych w związkach dimerycznych opisanych powyżej i wynoszą odpowiednio 6,807(2) Å oraz 6,557(2) Å. Natomiast mostki chlorkowe oddzielają atomy centralne na odległość 3,542(1) Å w kompleksie $[\text{Co}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3(\mu\text{-tppz})(\text{THF})]_n$ oraz 3,314(1) Å w polimerze $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_2\}_n$.

Interesującą grupą połączeń polimerycznych przedstawionych w Tabeli 4.4.2 stanowią związki Co(II), Ni(II) oraz Cu(II) z łącznikiem dicyjanoamidowym [124, 125]. Ligand *dca*, posiadając aż trzy atomy donorowe, charakteryzuje się ogromną różnorodnością sposobów koordynacji od monodentnej do pentadentnej, dając możliwość otrzymania wielowymiarowych struktur o interesujących topologiach. Najczęściej spotykane sposoby koordynacji jonów dicyjanoamidowych prezentuje Rysunek 4.4.4.



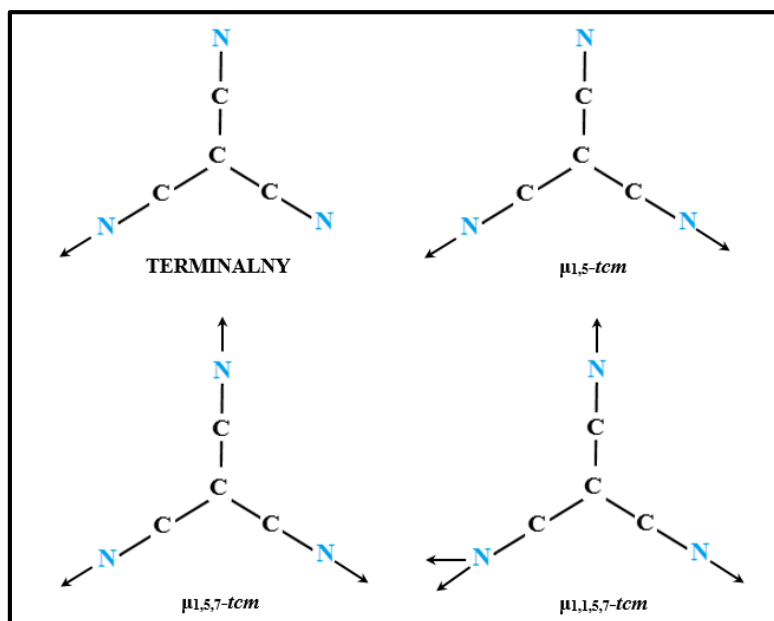
Rys. 4.4.4. . Sposoby koordynacji jonu dicyjanoamidowego

Jedną z najszerszej zbadanych grup dicyjanoamidowych połączeń polimerycznych są proste związki $\alpha\text{-}[\text{M}(\text{dca})_2]$, o strukturach, w których sześciokoordynacyjne jony metali łączą się ze sobą za pomocą mostków $\mu_{1,3,5}\text{-dca}$ tworząc trójwymiarowe sieci o topologii rutylu. Warto podkreślić fakt, że w zależności od rodzaju atomu centralnego wykazują one zróżnicowane właściwości magnetyczne [126]. W przypadku polimerów Co(II), Cu(II) czy Ni(II) badania magnetyczne potwierdziły obecność słabych oddziaływań ferromagnetycznych [127]. Tymczasem, połączenia Cr(III), Mn(II) oraz Fe(II) to antyferromagnetyczne niekolinearne struktury ukośne (*SC*, z ang. *spin-canting*) [128]. Modyfikacja tego typu struktur polegająca na wprowadzeniu mostkujących lub terminalnych ligandów N-donorowych (np. *tppz*) prowadzi do powstania polimerycznych połączeń o wzorze ogólnym

$[M(dca)_2(L)_x]_n$ ($x = 1$ lub 2) i zróżnicowanych topologiach, takich jak jednowymiarowe łańcuchy zawierające pojedyncze lub podwójne mostki $\mu_{1,5}$ -*dca*, dwuwymiarowe sieci o topologii kwadratowej lub plastra miodu zawierające pojedyncze mostki $\mu_{1,5}$ -*dca* lub sieci trójkątne z łącznikami $\mu_{1,3,5}$ -*dca* oraz $\mu_{1,5}$ -*dca*, czy też nawet sieci 3D [129–131]. Badania ostatnich lat wykazały, że związki tego typu mogą wykazywać właściwości pojedynczych jonów magnetycznych (SIMs, z ang. *Single Ion Magnets*), dzięki czemu są niezwykle interesujące dla badań podstawowych nad dynamiką relaksacji magnetycznej, zarówno z eksperymentalnego jak i teoretycznego punktu widzenia [132].

Dicyjanoamidowe połączenia $[Co_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)₂(*dca*)₂(μ -*tppz*)_n], $\{[Cu_2Cl_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)(μ -*tppz*)](*dca*)·H₂O_n}, $[Ni_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)₂(*dca*)₂(μ -*tppz*)_n·*n*MeOH [124] oraz $[Co_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)₂(*dca*)₂(μ -*tppz*)_n·*n*CH₃CN [126] należą do klasy polimerów 1D utworzonych w wyniku połączenia dwurdzeniowych jednostek *M(II)*-*tppz*-*M(II)* za pomocą podwójnych lub pojedynczych mostków $\mu_{1,5}$ -*dca*. Wykazują one odpowiednio topologię prostego łańcucha, helisy oraz podwójnej drabiny (w przypadku dwóch izostrukuralnych kompleksów $[Ni_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)₂(*dca*)₂(μ -*tppz*)_n·*n*MeOH oraz $[Co_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)₂(*dca*)₂(μ -*tppz*)_n·*n*CH₃CN). Za wyjątkiem związku $\{[Cu_2Cl_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)(μ -*tppz*)](*dca*)·H₂O_n, węzły w wymienionych układach przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru zdefiniowanego przez 6 atomów azotu pochodzących od cząsteczki *tppz* oraz trzech anionów dicyjanoamidowych. Natomiast w przypadku $\{[Cu_2Cl_2(\mu_{1,5}$ -*dca*)(μ -*tppz*)](*dca*)·H₂O_n wielościan koordynacyjny jonu centralnego przyjmuje kształt zniekształconej piramidy kwadratowej, w której podobnie jak w kompleksach oktaedrycznych płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają 4 atomy azotu pochodzące od cząsteczki *tppz* oraz anionu *dca*⁻. Badania właściwości magnetycznych dla tych związków potwierdziły obecność słabych oddziaływań antyferromagnetycznych przenoszonych przez ligand *tppz* oraz aniony dicyjanoamidowe. Wartości stałych sprzężenia dla obu ścieżek nadwymiany oddziaływań antyferromagnetycznych zostały przedstawione w Tabeli 4.4.2.

Struktura kolejnego polimeru, $[Cu_2(\mu_{1,5}$ -*tcm*)₂(*tcm*)₂(μ -*tppz*)_n·^{3/4}*n*H₂O [24], składa się z łańcuchów o topologii *zig-zag*, rozszerzających się wzdłuż osi *b* oraz cząsteczek wody krystalizacyjnej. Atomy miedzi(II) w łańcuchach połączone są ze sobą naprzemiennie za pomocą bis(tridentnych) cząsteczek *tppz* oraz anionów tricyjanometyloowych ($\mu_{1,5}$ -*tcm*). Mostek *tcm*, podobnie do jonów dicyjanoamidowych, charakteryzuje się dużą różnorodnością strukturalną przyjmując cztery sposoby koordynacji do atomu centralnego: terminalny $\mu_{1,5}$ -*tcm* oraz mostkowe $\mu_{1,5}$ -*tcm*, $\mu_{1,5,7}$ -*tcm* oraz $\mu_{1,1,5,7}$ -*tcm* (Rys. 4.4.5) [133].



Rys. 4.4.5. . Sposoby koordynacji jonu tricyjanometylowego.

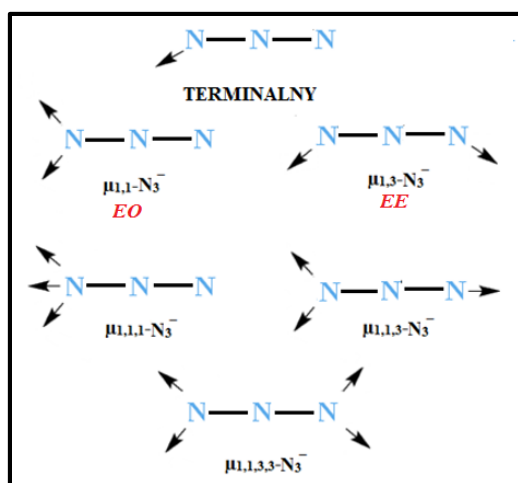
Centra metaliczne w łańcuchu $[\text{Cu}_2(\mu_{1,5}\text{-tcm})_2(\text{tcm})_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot \frac{3}{4}n\text{H}_2\text{O}$ są sześciokoordynacyjne, a wielościan koordynacyjny o geometrii zniekształconego oktaedru definiują 4 atomy azotu pochodzące od liganda *tppz* oraz mostka *tcm* w pozycjach ekwatorialnych oraz dwa atomy azotu należące do dwóch anionów (terminalnego i mostkującego) *tcm* w pozycjach aksjalnych.

W związku $\{[\text{Cu}_2(\text{tppz})(\text{tcm})_4] \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}\}_n$, sąsiadujące łańcuchy polimeru połączone są ze sobą poprzez wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ oraz $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ [o odległościach donor-akceptor równych $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{O}(2\text{wc}) = 3.26(2) \text{ \AA}$, $\text{O}(2\text{w})\cdots\text{O}(2\text{we}) = 2.71(2) \text{ \AA}$ oraz $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{N}(41\text{d}) = 3.23(1)$, $\text{O}(2\text{w})\cdots\text{O}(34\text{c}) = 3.25(2)$; kody symetrii: (c) = $-x+1, -y+1, -z+2$, (d) = $x+1, y-1, z$, (e) = $x-1, y+1, z$], powstałe w wyniku obecności w sieci krystalicznej tetramerów zbudowanych z czterech cząsteczek wody krystalizacyjnej, co prowadzi do uformowania sieci 2D. Dodatkową stabilizację, prowadzącą do powstania supramolekularnej struktury 3D zapewniają oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe (o odległościach pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni aromatycznych oraz kątach pomiędzy wektorem $\text{Cg}(\text{I})\rightarrow\text{Cg}(\text{J})$ a normalną prostopadłą do płaszczyzny pierścienia J (γ) równych $4.089(2) \text{ \AA}$ i 38.73° dla $\text{Cg}1\cdots\text{Cg}1^a(\text{N}2-\text{C}6-\text{C}7-\text{C}8-\text{C}9-\text{C}10)$, $4.163(3) \text{ \AA}$ i 26.80° dla $\text{Cg}2\cdots\text{Cg}2^b(\text{N}3-\text{C}11-\text{C}12-\text{C}13-\text{C}14-\text{C}15)$ oraz $4.695(2) \text{ \AA}$ i 52.72° dla $\text{Cg}1\cdots\text{Cg}3(\text{N}4-\text{C}16-\text{C}17-\text{C}18-\text{C}19-\text{C}20)$; kody symetrii: (a) = $2-x, 1-y, 2-z$, (b) = $1-x, 1-y, 2-z$; (c) = $1-x, 2-y, 1-z$) występujące pomiędzy pierścieniami pirydylowymi cząsteczek *tppz* należących do sąsiadujących łańcuchów.

Z uwagi na duże odległości pomiędzy atomami centralnymi połączonymi za pomocą anionów *tcm* ($\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 7.668(1) \text{ \AA}$) w polimerze $\{[\text{Cu}_2(\text{tppz})(\text{tcm})_4] \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}\}_n$, badania właściwości magnetycznych wykazały jedynie obecność antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy atomami miedzi połączonymi ligandem *tppz*. Wartość parametru sprzężenia *J* wyniosła $-37,4 \text{ cm}^{-1}$ i jest porównywalna do wartości otrzymanych w przypadku dimerycznych układów Cu(II), opisanych powyżej (Tabela 4.4.2).

Niezwykłe interesujące właściwości magneto-strukturalne prezentują dwuwymiarowe polimery oparte na mostkach azydkowych $[\text{Cu}_5(\text{tppz})(\text{N}_3)_{10}]_n$ oraz $\{[\text{Cu}_2(\text{tppz})(\text{N}_3)_2][\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]\}_n$. [4].

Jony azydkowe najczęściej łączą centra metaliczne poprzez mostki typu *EO* (z ang. „end-on”, $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$) lub *EE* (z ang. „end-to-end”, $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$). Zdarza się też, że jon azydkowy koordynuje do większej liczby atomów centralnych, co prowadzi do powstania połączeń typu $\mu_{1,1,1}\text{-N}_3^-$, $\mu_{1,1,3}\text{-N}_3^-$ oraz $\mu_{1,1,3,3}\text{-N}_3^-$, przedstawionych na Rys. 4.4.6 [134].



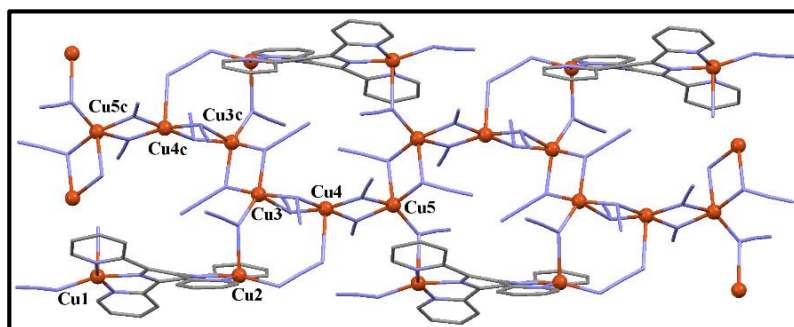
Rys. 4.4.6. Sposoby koordynacji jonów azydkowych.

Z reguły, paramagnetyczne jony metali przejściowych łączące się poprzez azydkowe mostki typu $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$ oddziałują antyferromagnetycznie, natomiast mostki azydkowe $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$ sprzyjają powstaniu oddziaływań ferromagnetycznych. Korelacje magneto-strukturalne tych układów są jednak bardziej skomplikowane. Wielkość oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami paramagnetycznymi zależy bowiem od wielu czynników takich jak: odległość pomiędzy atomami centralnymi, geometria mostka *atom centralny – jon azydkowy – atom centralny*, długość wiązania metal–łącznik czy stereochemia jonu kompleksowego.

W polimerach zawierających mostki azydkowe $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$, ferromagnetyczny charakter oddziaływań w uproszczeniu można wyjaśnić poprzez koncepcję polaryzacji spinowej, według której największy wpływ na typ i wielkość sprzężenia ma kąt $\text{M-N}_{\mu_{1,1}\text{-N}_3^-}\text{-M}$. Dla tego

typu kompleksów kąt przejściowy $M-N_{\mu_{1,1}N_3}-M$ pomiędzy sprzężeniem ferromagnetycznym i antyferromagnetycznym przyjmuje różne wartości w zależności od zastosowanych jonów centralnych. Na przykład, dla kompleksów miedzi(II) oddziaływania ferromagnetyczne pojawiają się wówczas gdy kąt $M-N_{\mu_{1,1}N_3}-M < 104^\circ$, natomiast w przypadkach jonów manganu(II) kąt przejściowy $M-N_{\mu_{1,1}N_3}-M$ przyjmuje wartość 98° . Ponadto im dłuższe jest wiązanie $M-N(\mu_{1,1}N_3^-)$ tym słabsze są oddziaływania ferromagnetyczne [135].

W skład struktury pierwszego z wymienionych związków, $[Cu_5(\mu_{1,1}N_3)_9(\mu_{1,1}N_3)(\mu\text{-tppz})]_n$, wchodzi dwie jednostki zbudowane z jonów miedzi(II), Cu(1) oraz Cu(2), połączonych za pomocą cząsteczek *tppz* oraz atomów Cu(3), Cu(4), Cu(5) związanych ze sobą poprzez podwójne mostki azydkowe koordynujące w sposób $\mu_{1,1}N_3^-$. Jednostki te są wzajemnie połączone poprzez pojedyncze łączniki $\mu_{1,1}N_3^-$, tworząc w ten sposób podwójny łańcuch przedstawiony na Rys. 4.4.6. Następnie, opisane łańcuchy wiążą się ze sobą również poprzez pojedyncze mostki azydkowe $\mu_{1,1}N_3^-$, tworząc dwuwymiarową sieć. Ponadto, w strukturze można zaobserwować obecność dodatkowych mostków $\mu_{1,3}N_3^-$ koordynujących do atomów Cu(2) oraz Cu(4).



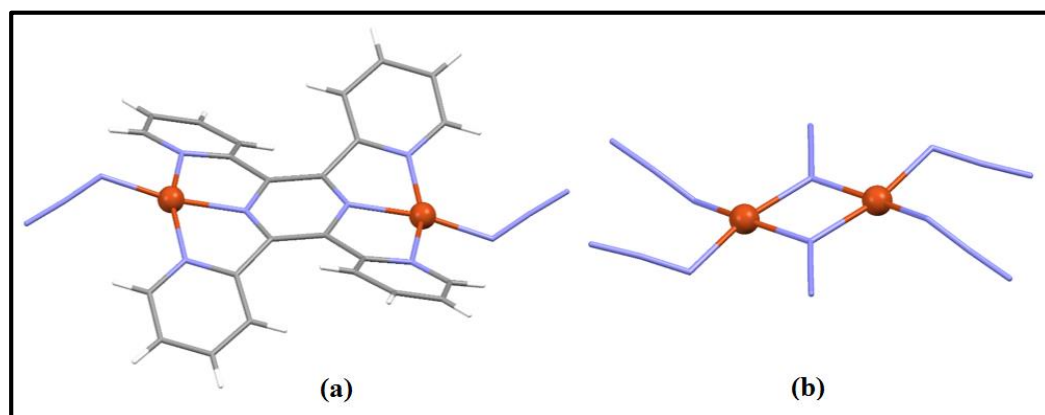
Rys. 4.4.7. Struktura podwójnego łańcucha w polimerze $[Cu_5(tppz)(N_3)_{10}]_n$.

Kod symetrii: (c) = 1-x, 1-y, 1-z.

Szczegółowa analiza właściwości magnetycznych polimeru $[Cu_5(\mu_{1,1}N_3)_9(\mu_{1,1}N_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ wykazała obecność dwóch rodzajów silnych oddziaływań magnetycznych: antyferromagnetycznego, przenoszonego przez ligand *tppz* ($J = -37,5 \text{ cm}^{-1}$) oraz ferromagnetycznego, wynikających z obecności podwójnych mostków $\mu_{1,1}N_3^-$, które łączą jony miedzi w heksamery $Cu5c \cdots Cu4c \cdots Cu3c \cdots Cu3 \cdots Cu4 \cdots Cu5$ ($J' = +61,1 \text{ cm}^{-1}$). Oddziaływania w łańcuchu pomiędzy heksamerami są zanedbywalnie małe, a stała sprzężenia wynosi zaledwie $J_{\text{eff}} = +0,0062 \text{ cm}^{-1}$.

W strukturze drugiego polimeru $\{[Cu(N_3)_2(\mu\text{-tppz})][Cu_2(\mu_{1,1}N_3)_2(N_3)_4]\}_n$ można wyróżnić dwa typy węzłów: kationowe, $[Cu(N_3)_2(\mu\text{-tppz})]^{2+}$, zbudowane z atomów

miedzi(II) połączonych ze sobą poprzez mostkujący ligand *tppz* oraz anionowe, $[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-N})_2(\text{N}_3)_4]^{2-}$, w których podwójne mostki azydkowe koordynujące w sposób $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$ łączą dwa centra metaliczne Cu(II) (Rys 4.4.8).



Rys. 4.4.8. Struktury węzłów (a) $[\{\text{Cu}(\text{N}_3)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{2+}$ (b) $[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-N})_2(\text{N}_3)_4]^{2-}$ obecnych w dwuwymiarowym polimerze $\{[\{\text{Cu}(\text{N}_3)\}_2(\mu\text{-tppz})][\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-N})_2(\text{N}_3)_4]\}_n$

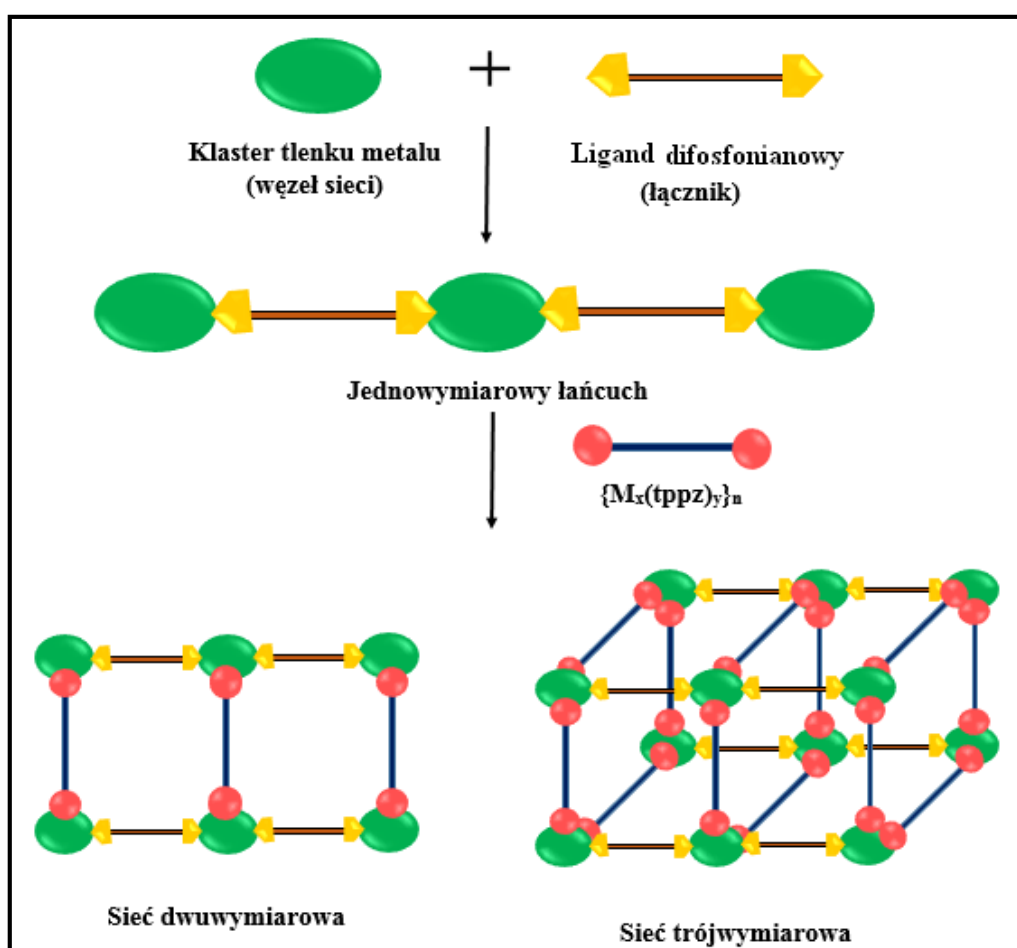
Węzły łączą się ze sobą za pomocą pojedynczych mostków $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$ tworząc jednowymiarowe łańcuchy. Dalej, łańcuchy te są wzajemnie powiązane poprzez podwójne asymetryczne mostki azydkowe $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$, co prowadzi do powstania dwuwymiarowej sieci koordynacyjnej (Tabela 4.4.3).

Pomimo obecności w strukturze związku $\{[\{\text{Cu}(\text{N}_3)\}_2(\mu\text{-tppz})][\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-N})_2(\text{N}_3)_4]\}_n$ czterech rodzajów łączników, analiza magneto-strukturalna wykazała obecność tylko trzech ścieżek nadwymiany oddziaływań ferromagnetycznych: poprzez pojedyncze ($J_1 = +11,2\text{cm}^{-1}$) i podwójne ($J_2 = +69,4\text{cm}^{-1}$) mostki $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$ oraz poprzez ligand *tppz* ($J_3 = +3,4\text{cm}^{-1}$). Brak oddziaływań pomiędzy atomami centralnymi połączonymi za pomocą podwójnych łączników azydkowych koordynujących w sposób $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$ jest ściśle związane z ułożeniem orbitali magnetycznych atomów Cu(II) w płaszczyznach ekwatorialnych, co z kolei uniemożliwia przenoszenie oddziaływań magnetycznych przez długie wiązania $\text{Cu}\text{-N}_{\text{ax}}(\text{N}_3^-)$ (2,702 Å oraz 2,507 Å), tworzące mostek $\text{Cu}\text{-}\mu_{1,3}\text{-N}_3^-\text{-Cu}$.

Zaskakująca obecność oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi połączonymi przez ligand *tppz* koordynujący do atomów miedzi w sposób bis(tridentny) bezpośrednio wynika z budowy mostka $\text{Cu}\text{-}\mu\text{-tppz}\text{-Cu}$. Chociaż pierścień pirazynowy cząsteczki *tppz* jest płaski (podobnie jak w dimerze $[\text{Cu}_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), to kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego a płaszczyzną ekwatorialną wielościanu koordynacyjnego jest niemalże dwukrotnie większy ($21,7^\circ$) w porównaniu z układami opisanymi w Tabeli 4.4.2.

Odształcenie to ma znaczny wpływ na obniżenie nakładania się orbitali magnetycznych, co w konsekwencji prowadzi do pojawienia się oddziaływań ferromagnetycznych.

Druga klasa polimerów koordynacyjnych, których budowa opiera się na sieciach metaloorganicznych jest dużo bardziej liczna i obejmuje 44 związki, w tym głównie kompleksy Cu(II), Ni(II) oraz Co(II) [4, 9, 10, 24, 43, 85, 125, 136-143]. Z uwagi na fakt, że podobne struktury metaloorganiczne zawierające terminalny ligand *tppz* zostały szczegółowo omówione w Rozdziale 4.3, w niniejszej części rozprawy skupię się na trzech wybranych układach $[\{\text{Ni}_4(\text{tppz})_3\}\{\text{Mo}_5\text{O}_{15}\}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\}_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ $[\{\text{Ni}_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_3\}\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz $[\{\text{Ni}_2(\text{tppz})_2\}\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\}]\cdot 6.65\text{H}_2\text{O}$ [137]. Kompleksy te należą do podgrupy organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych opartych na sieciach zbudowanych z komponentów przedstawionych na Rys 4.4.9.



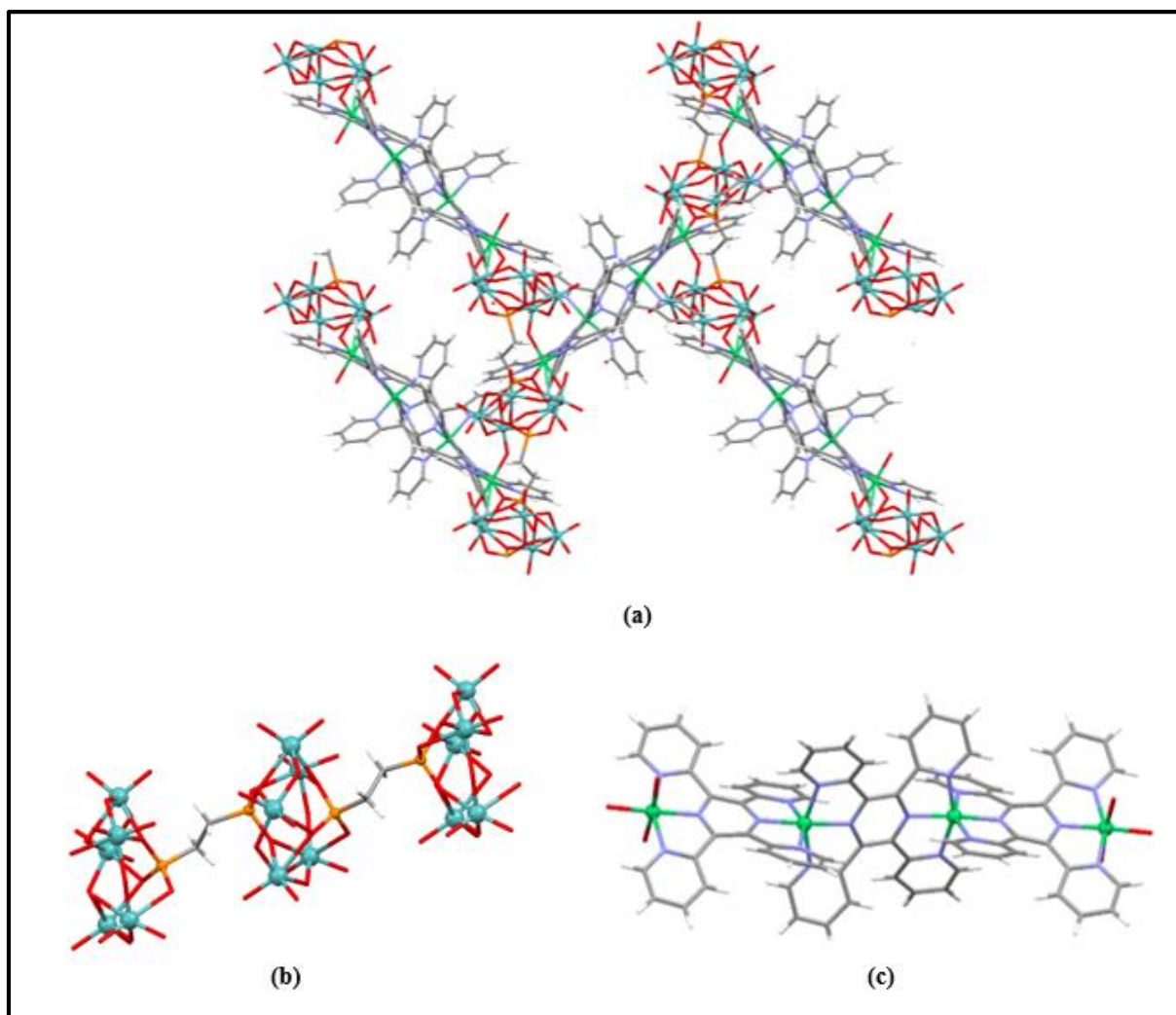
Rys. 4.4.9. Modułowy schemat sposobu projektowania wielowymiarowych polimerów koordynacyjnych opartych na bimetalicznych tlenkach.

Uwarunkowania strukturalne tej klasy związków zależą od trzech podstawowych czynników: (i) wielkości klastra tlenkowego oraz ilości dostępnych w nim miejsc

koordynacyjnych, (ii) od rodzaju liganda difosfonianowego, a w szczególności długości jego części organicznej (długości łącznika), a także (iii) rodzaju oraz predyspozycji strukturalnych atomu centralnego tworzącego kompleks $\{M_x(tppz)_y\}_n^{2x+}$.

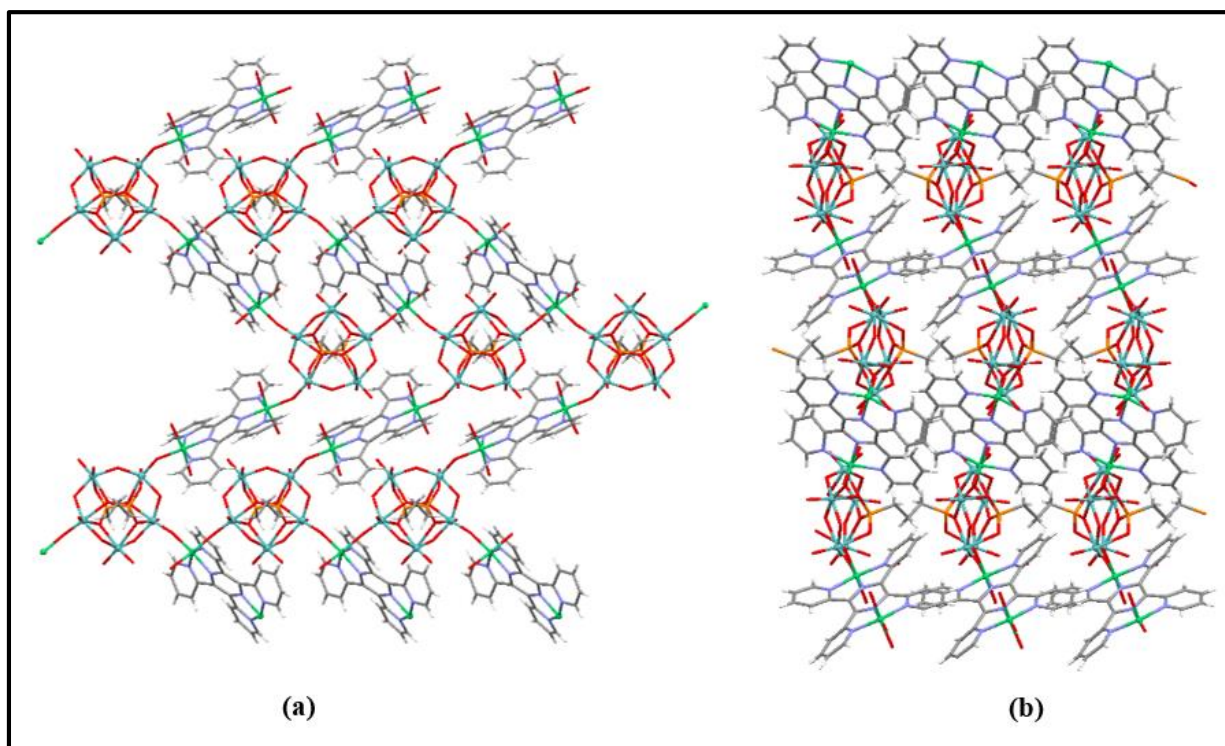
W porównaniu ze związkami Cu(II), w których występuje efekt Jahna-Tellera, układy Ni(II) wykazują bardziej regularną geometrię okteadryczną. Podczas gdy atomy Cu(II) najczęściej łączą się z pojedynczą cząsteczką liganda *tppz* tworząc kationy $\{Cu_2(tppz)\}^{4+}$ połączone z jednostkami tlenkowymi poprzez jedno (CuN₃O), dwa (CuN₃O₂) lub trzy (CuN₃O₃) wolne miejsca koordynacyjne, jony Ni(II) częściej koordynują do dwóch cząsteczek liganda *tppz* i wykazują większą tendencję do tworzenia okteadrycznych wielościanów koordynacyjnych (NiN₆). Fakt ten sprzyja zwiększeniu stopnia oligomeryzacji i utworzenia takich koordynacyjnych kationów jak $\{Ni_3(tppz)_3\}^{6+}$, $\{Ni_4(tppz)_3\}^{8+}$, $\{Ni(tppz)\}_n^{2n+}$ oraz $\{Ni_2(tppz)(H_2O)_n\}^{4+}$, co w konsekwencji jest przyczyną tak dużej różnorodności strukturalnej metaloorganicznych związków zawierających jony Ni(II) [139].

I tak, pierwszy z polimerycznych układów $[\{Ni_4(tppz)_3\}\{Mo_5O_{15}(O_3P(CH_2)_2PO_3)\}_2]_n \cdot 23nH_2O$ tworzy dwuwymiarową strukturę, zbudowaną z łańcuchów $\{\{Mo_5O_{15}\}\{O_3P(CH_2)_2PO_3\}_n\}^{4n-}$ połączonych poprzez czterordzeniowe jednostki $\{Ni_4(tppz)_3\}^{8+}$. Tetramery $\{Ni_4(tppz)_3\}^{8+}$ złożone są z czterech jonów Ni(II) o geometrii okteadrycznej. Dwa z nich tworzą wielościan koordynacyjny (NiN₃O₃) zdefiniowany przez trzy atomy azotu pochodzące od cząsteczki *tppz*, dwa atomy tlenu pochodzące od dwóch sąsiadujących ze sobą klasterów tworzących łańcuch molibdenodifosfonianowy oraz jeden atom tlenu, który tworzy mostek {P–O–Mo} w klastrze $\{Mo_5O_{15}(O_3P(CH_2)_2PO_3)\}^{4-}$. Natomiast centra metaliczne znajdujące się wewnątrz tetrameru są skoordynowane z sześcioma atomami azotu pochodzącymi od dwóch cząsteczek liganda *tppz* (Rys.4.4.10.). Zastosowanie dłuższych łączników difosfonianowych prowadzi do powstania układów o topologii 3D, tak jak w przypadku drugiego polimeru $[\{Ni_2(tppz)(H_2O)_3\}Mo_5O_{15}\{O_3P(CH_2)_3PO_3\}]_n \cdot nH_2O$. Układ ten tworzą bimetaliczne warstwy Ni/Mo połączone poprzez łączniki $\{PO_3(CH_2)_3PO_3\}^{2-}$ w trójwymiarową sieć przedstawioną na Rys 4.4.11.

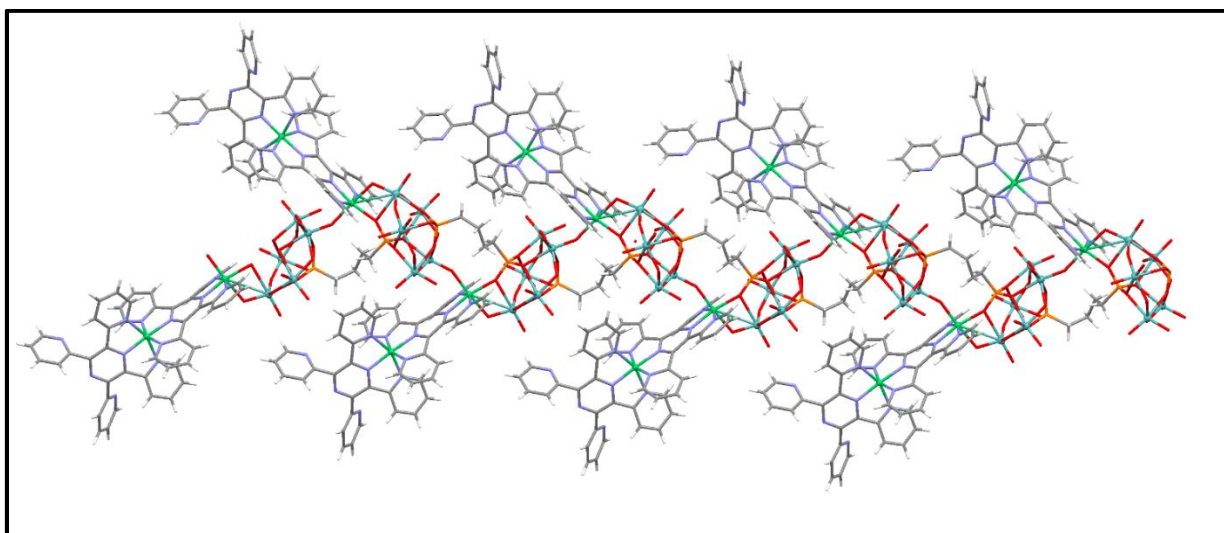


Rys. 4.4.10. (a) Dwuwymiarowa struktura polimeru $[\{\text{Ni}_4(\text{tppz})_3\}\{\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)\}_2]_n$, złożona z (b) jednowymiarowych łańcuchów $\{\{\text{Mo}_5\text{O}_{15}\}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\}_n\}^{4n-}$ oraz (c) czterordzeniowych jednostek $\{\text{Ni}_4(\text{tppz})_3\}^{8+}$.

Trzeci kompleks $[\{\text{Ni}_2(\text{tppz})_2\}\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\}]_n \cdot 6.65n\text{H}_2\text{O}$, wyizolowany w reakcji z kwasem butylodifosfonowym, wykazuje dość zaskakującą topologię łańcucha typu *zig-zag*. Jak pokazuje Rys. 4.4.12., polimer ten zbudowany jest z klastrów $\{\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{O}_3\text{PR})_2\}^{4-}$ oddzielonych za pomocą grup butylowych. Do utworzonych łańcuchów w sposób terminalny koordynują dimeryczne jednostki budulcowe $\{\text{Ni}_2(\text{tppz})_2\}^{4+}$, które są połączone z łańcuchem molibdenodifosfonianowym poprzez jony Ni(II) o geometrii okteadrycznej, zdefiniowanej przez trzy atomy tlenu pochodzące od dwóch sąsiadujących ze sobą klastrów $\{\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{O}_3\text{PR})_2\}^{4-}$ oraz trzy atomy azotu należące do cząsteczki *tppz*.



Rys. 4.4.11. Trójwymiarowa struktura polimeru $[\{\text{Ni}_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_3\}\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w rzucie na płaszczyznę (a) (010) oraz (b) (100).



Rys. 4.4.11. Jednowymiarowa struktura polimeru $[\{\text{Ni}_2(\text{tppz})_2\}\text{Mo}_5\text{O}_{15}\{\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3\}]_n \cdot 6.65n\text{H}_2\text{O}$.

Podsumowując, 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna jest uniwersalnym, multidentnym ligandem N-heterocyklicznym koordynującym w sposób terminalny bądź mostkowy, tworząc układy niezwykle interesujące zarówno pod kątem strukturalnym, jak i ze względu na ich właściwości i horyzont aplikacyjny. Związki te znalazły szerokie zastosowanie jako materiały magnetyczne, katalizatory, sondy biologiczne, a także sensory luminescencji stosowane do celów analitycznych.

5. Cel pracy i zakres badań

Tematyka niniejszej pracy doktorskiej dotyczy jedno- i wielordzeniowych związków koordynacyjnych wybranych jonów metali przejściowych konstruowanych w oparciu o ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynowy (*tppz*) oraz jony halogenowe i pseudohalogenowe (N_3^- , NCS^- , NCO^- , *dca*, *tcm*). Jej nadrzędnym celem było poszukiwanie w tej grupie połączeń nowych związków wykazujących właściwości fotoluminescencyjne, będących efektywnymi katalizatorami lub atrakcyjnych w kontekście magnetyzmu molekularnego. Przedstawiona w części teoretycznej analiza literaturowa dowiodła, że związki metali przejściowych zawierające ligand *tppz* mogą stanowić funkcjonalne materiały w wielu dziedzinach. W porównaniu jednak ze związkami koordynacyjnymi zawierającymi 2,2';6',2"-terpirydynę jest to stosunkowo słabo zbadana grupa połączeń. Prowadzenie prac badawczych w tym zakresie miało więc także na celu poszerzenie wiedzy na temat czynników determinujących dany typ koordynacji liganda *tppz* oraz możliwości kształtowania struktury i właściwości fizykochemicznych związków koordynacyjnych z 2,3,5,6-tetra(2-pirydylo)pirazyny.

Szczegółowy zakres mojej pracy obejmował następujące etapy:

- Opracowanie i zoptymalizowanie metod syntezy oraz otrzymanie w postaci monokrystalicznej nowych związków koordynacyjnych metali przejściowych (Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Re(IV) i Re(III)) zawierających w swojej strukturze multidentny ligand N-heterocykliczny – 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynę (*tppz*) oraz jony halogenowe lub pseudohalogenowe (N_3^- , SCN^- , NCO^- *dca*, *tcm*).
- Wyznaczenie struktury krystalicznej uzyskanych związków, w tym geometrii sfery koordynacyjnej centrum metalicznego, sposobu koordynacji N-heterocyklicznego liganda *tppz* oraz jonów nieorganicznych, a w przypadku polimerów koordynacyjnych – także określenie geometrii mostka *jon centralny – łącznik – jon centralny* i topologii wielowymiarowej struktury, przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej.
- Dokonanie pełnej charakterystyki spektroskopowej otrzymanych związków w zakresie IR, UV-Vis, ^1H , ^{13}C NMR oraz ich dyskusja w połączeniu z wynikami badań strukturalnych.
- Przeprowadzenie dla związków zawierających paramagnetyczny jon metalu przejściowego pomiarów podatności magnetycznej w zależności od temperatury celem określenia natury oddziaływań magnetycznych.

- e) Szczegółowa analiza typu i wielkości sprzężenia niesparowanych spinów elektronowych paramagnetycznych jonów metali przejściowych przy wykorzystaniu odpowiednich modeli teoretycznych i ich dopasowaniu do danych eksperymentalnych celem wyznaczenia parametrów nadwymiany oraz współczynników rozszczepienia spektroskopowego.
- f) Badania aktywności katalitycznych wybranych kompleksów Mn(II).
- g) Pomiary fotoluminescencyjne związków zawierających jon centralny o konfiguracji elektronów walencyjnych d^{10} .

6. Część doświadczalna

6.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych.

Tabela 6.1. Odczynniki chemiczne zastosowane do syntezy związków kompleksowych (w kolejności alfabetycznej).

Odczynnik	Stopień czystości	Producent
2,3,5,6-tetrakis(2'-pirydylo)pirazyna	97%	Sigma Aldrich
acetonitryl	cz.d.a	POCH
alkohol metylowy	cz.d.a	POCH
azotan (V) kadmu(II)	cz.d.a	POCH
azotan (V) manganu(II)	cz.d.a	POCH
azydek sodu	cz.d.a	POCH
chlorek kadmu(II)	cz.d.a	POCH
chlorek kobaltu(II)	cz.d.a	CHEMPUR
chlorek manganu(II)	cz.d.a	POCH
chlorek niklu(II)	cz.d.a	POCH
dicyjanoamid sodu	96%	Sigma Aldrich
heksachlororenian(IV) potasu	99,99%	Sigma Aldrich
nadrenian amonowy	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
octan kadmu(II)	cz.d.a	POCH
tiocyjanian amonu	cz.d.a	POCH
trifenylfosfina	99%	Sigma Aldrich

6.2. Metody analizy związków koordynacyjnych metali przejściowych z ligandem *tppz*.

6.2.1. Badania strukturalne.

Dane dyfrakcyjne dla monokryształów wszystkich związków zostały zebrane przy użyciu monokrystalicznego dyfraktometru rentgenowskiego Gemini A Ultra firmy Oxford Diffraction przy zastosowaniu promieniowania $\text{MoK}\alpha$ o długości fali $\lambda=0,71069 \text{ \AA}$ monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym. Do pomiaru i obróbki danych zostały wykorzystane programy CrysAlis^{Pro} [144]. Intensywności refleksów skorygowane zostały o poprawki wynikające z polaryzacji promieniowania rentgenowskiego, efektu Lorentza oraz absorpcji promieniowania. Uwzględniona została poprawka na absorpcję typu multi-scan. Struktury rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich lub ciężkiego atomu przy użyciu programu SHELXS97 [145], a następnie położenie wszystkich atomów (za wyjątkiem atomów wodoru) udokładniono anizotropowo za pomocą pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów przy wykorzystaniu programu SHELXL97 [145]. Atomy niewodorowe zostały udokładnione z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, a położenia atomów wodoru zostały znalezione z warunków geometrycznych o odległościach równych $0,93 \text{ \AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}$, $0,96 \text{ \AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}_3$ oraz $0,86 \text{ \AA}$ od atomów azotu $-\text{NH}$, a ich izotropowe czynniki drgań termicznych zostały obliczone jako 1,2 (lub 1,5 dla grupy $-\text{CH}_3$) razy równoważne czynniki drgań termicznych „macierzystego” atomu niewodorowego. Poprawność modelu była oceniana na podstawie wskaźników rozbieżności $R1$ i $wR2$, współczynnika dopasowania GooF (Goodness of Fit oznaczony jako S) oraz wartości maksymalnej i minimalnej gęstości elektronowej na końcowej mapie różnicowej syntezy Fouriera ($\Delta\rho_{\text{max}}$ i $\Delta\rho_{\text{min}}$).

Dyfraktogramy rentgenowskie metodą proszkową zostały zarejestrowane za pomocą dyfraktometru PANalytical Empyrean z detektorem PIXcel wykorzystując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, $U=40\text{kV}$, $I=30\text{mA}$) w zakresie kątowym od 5 do 80° . W celu potwierdzenia jednorodności otrzymanych produktów, wszystkie dyfraktogramy uzyskane metodą proszkową zostały porównane z dyfraktogramami wygenerowanymi z danych zawartych w pliku .cif przy użyciu programu Mercury 3.8 [146].

6.2.2. Badania spektroskopowe.

Widma oscylacyjne w zakresie podczerwieni ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) otrzymanych związków koordynacyjnych zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru FT-IR Nicolet iS5, stosując technikę pastylek KBr.

Widma elektronowe w cieple stałym zarejestrowano wykorzystując spektrometr Nicolet Evolution 220 ($190\text{-}1100 \text{ nm}$) oraz Nicolet iSS0 FT-IR ($700\text{-}1500 \text{ nm}$).

Widma wzbudzenia i emisji liganda *tppz* oraz związków koordynacyjnych kadmu(II), zarówno w roztworze acetonitrylu jak i w ciele stałym, zmierzono w temperaturze pokojowej za pomocą spektrofotometru FLS-980 z wykorzystaniem bezozonowej lampy ksenonowej w zakresie 250-800 nm.

Dodatkowo, przeprowadzono pomiary zaniku luminescencji przy wykorzystaniu metody czasowo skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu o zakresie pracy 200-850 nm i szybkości odpowiedzi 25 ps. Pomiary te zostały wykonane za pomocą zestawu pulsowych diod LED i laserów diodowych umożliwiających wzbudzenie próbek falami o długości 280 i 375 nm. Do detekcji sygnału posłużył fotopowielacz mikrokanałowy MCP-PMT, chłodzony termoelektrycznie. Przy każdym pomiarze uwzględniono również funkcję odpowiedzi aparatu (IRF), którą uzyskano dla długości fali promieniowania wzbudzającego stosując wzorzec LUDOX®.

Widma EPR związków koordynacyjnych manganu(II) zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 77 K za pomocą spektrometru Bruker ESP 300 pracującego w paśmie X wyposażonego w gaussometr ER 035M Bruker NMR oraz mikrofalowy czujnik częstotliwości HP 5350B Hewlett-Packard. Natomiast, widma EPR dla kompleksów kobaltu(II), zarówno w ciele stałym jak i zamrożonym roztworze dichlorometanu zarejestrowano w różnych temperaturach przy wykorzystaniu spektrometru Bruker ER 200 wyposażonego w kriostat umożliwiający ciągły przepływ helu.

6.2.3. Badania magnetyczne.

Zmiennotemperaturowe pomiary podatności magnetycznej przeprowadzono przy użyciu magnetometru SQUID typu MPMS-XL-5, pracującego w polu 0,5 T w zakresie temperatur 1,8 – 300K. Pomiary magnetyzacji przeprowadzono w temperaturze 2 K w polu magnetycznym w zakresie 0-5 T. Przy opracowywaniu danych magnetycznych uwzględniono poprawkę Pascala na diamagnetyzm [147, 148] oraz poprawkę na uchwyt próbki.

6.2.4 Badania termogravimetryczne

Dla kompleksów Cd(II) analiza termiczna została przeprowadzona przy użyciu termoanalyzera TG/DTA (SETSYS-16/18) sprzężonego ze spektrometrem mas (QMS-422; ThermoStar Balzers Instruments), wyposażonego w platynowy tygiel o pojemności 100 mm³. Próbkę związków były ogrzewane z prędkością 2°C/min, w atmosferze syntetycznego powietrza (21.0% O₂ and 79.0% N₂) przy szybkości przepływu 1dm³/h. Stałe produkty rozkładu zostały określone za pomocą krzywych termogravimetrycznych oraz na podstawie

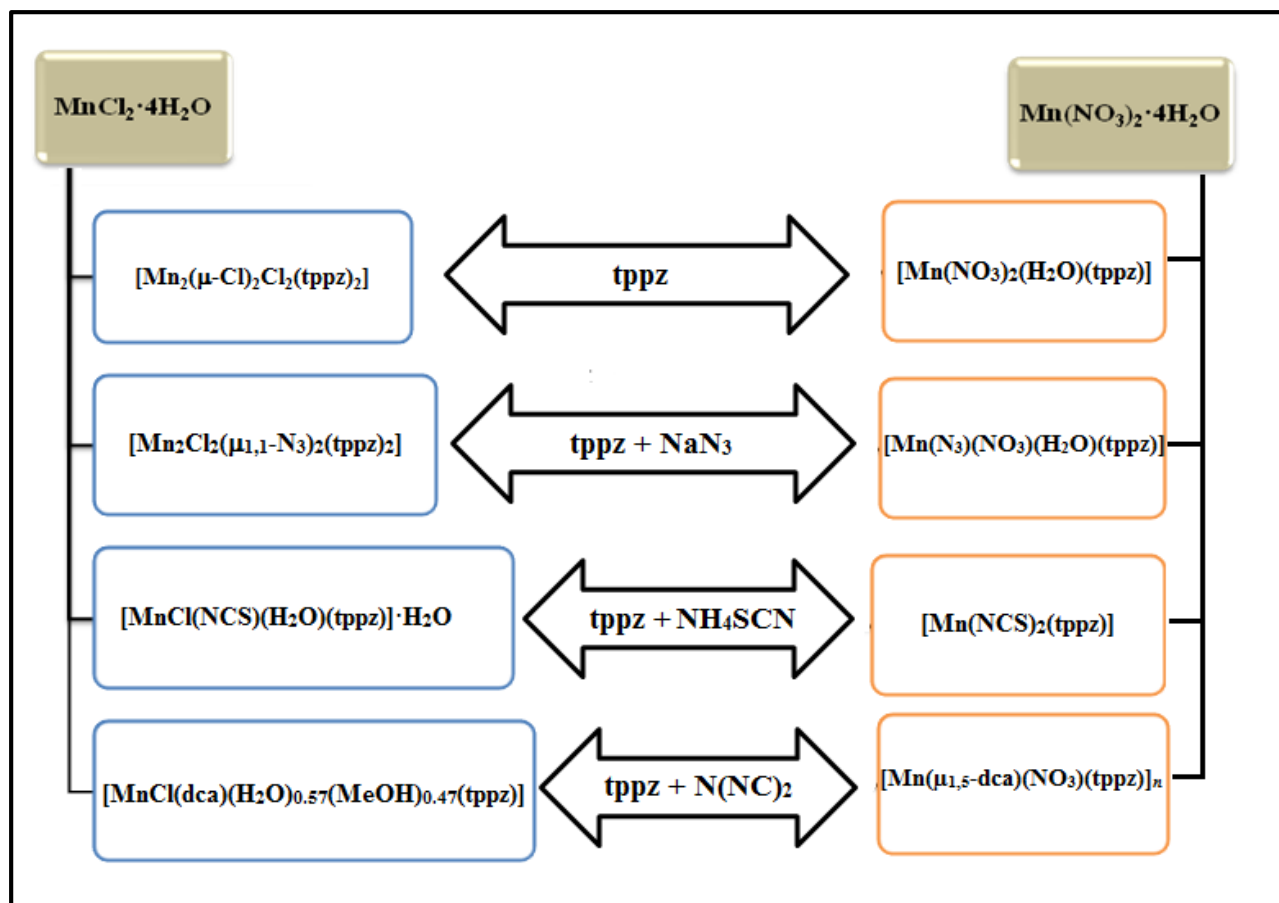
widm IR i analizy elementarnej otrzymanych spieków. Produkt końcowy rozkładu oraz niektóre produkty przejściowe zostały potwierdzone za pomocą metody XRPD (wykorzystując bazę Powder Diffraction File International Center of Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA, USA (2003) lub dane literaturowe).

6.3. Prezentacja i dyskusja wyników własnych.

6.3.1. Związki koordynacyjne manganu(II).

Niniejszy podrozdział obejmuje omówienie metod syntezy oraz dyskusję wyników badań strukturalnych, spektroskopowych, katalitycznych i magnetycznych związków koordynacyjnych manganu(II) zawierających w swojej strukturze ligand *tppz*. Wyniki zawarte w tym rozdziale zostały opublikowane w czasopiśmie *Polyhedron* (2013, 53, 132–143), a publikacja ich dotycząca została dołączona do rozprawy doktorskiej (publikacja **P1**).

W trakcie realizacji studiów doktoranckich otrzymałam 8 związków kompleksowych manganu(II) z ligandem *tppz*. Dwa z nich, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ oraz $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tppz})]$, są produktami reakcji *tppz* odpowiednio z solami manganu(II) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Natomiast pozostałe związki, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$, $[\text{MnCl}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})(\text{tppz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}(\text{tppz})]$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{tppz})]$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ oraz $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, otrzymano poprzez zmieszanie metanolowego roztworu NH_4SCN , $\text{NaN}(\text{CN})_2$ lub NaN_3 z roztworem soli manganu(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyny w stosunku molowym 1:1:2. Warto podkreślić fakt, że na finalną strukturę otrzymanych związków istotny wpływ miał rodzaj zastosowanego prekursora, co schematycznie przedstawiono na rysunku 6.3.1.



Rys. 6.3.1. Schemat przedstawiający wpływ zastosowanego prekursora na końcowy produkt reakcji tppz z solami manganu(II).

Struktury wszystkich związków koordynacyjnych manganu(II) zostały wyznaczone metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Monokryształy, niezbędne do badań strukturalnych otrzymano poprzez powolne odparowywanie rozpuszczalnika z roztworu macierzystego. Dane krystalograficzne i szczegóły rozwiązania struktury dla związków manganu zostały przedstawione w Tabeli 1 w publikacji P1.

Badania strukturalne wykazały, że dwa związki - $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ oraz $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$ są dimerami, jeden - $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ wykazuje strukturę jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego o topologii łańcucha *zyg-zag*, a wszystkie pozostałe to jednordzeniowe związki koordynacyjne.

We wszystkich otrzymanych związkach ligand tppz koordynuje do atomu centralnego w sposób trójkleszczowy. Podobnie jak w przypadku związków koordynacyjnych opisanych w Rozdziałach 4.1–4.4, ligand tppz we wszystkich otrzymanych związkach koordynacyjnych Mn(II) nie jest płaski, na co wskazują wartości kątów dwuściennych (α , β , δ , γ , κ), których wartości zostały zestawione w Tabeli 6.3.1. Kąty dwuścienne pomiędzy jodem Mn(II), a skoordynowanymi pierścieniami pirydylowymi (kąt α) mieszczą się w zakresie 17,59 –

30,03°, natomiast dla pierścieni nieskoordynowanych wartości te (kąt β) wahają się od 27,40°, aż do 73,76°. We wszystkich układach występuje również deformacja pierścienia pirazynowego. Najsilniejszą deformację można zaobserwować dla kompleksu $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0,57}(\text{MeOH})_{0,47}]$, dla którego kąt dwuścienny pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego (kąt ϕ) przyjmuje wartość 10,96°, natomiast maksymalne odchylenie atomowe od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego (dla atomu C(2)) wynosi 0,1141 Å.

Tabela 6.3.1. Wybrane parametry strukturalne cząsteczki *tppz* w związkach koordynacyjnych Mn(II).

Związek	α^a (°)	β^b (°)	κ^c (°)	γ^d (°)	δ^e (°)	ϕ^f (°)	h^g (Å)	Mn–N _{pz} (Å)	Mn–N _{py} (Å)
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$	21,74 30,03	31,95 41,35	53,21 55,55	18,27	44,91	10,07	0,1053	2,243(3)	2,255(3) 2,265(3)
$[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$	18,57 26,77	29,53 51,85	54,68 62,73	10,87	46,35	5,18	0,0995	2,275(2)	2,254(2) 2,275(3)
$[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,59 23,22	27,40 39,13	48,66 54,61	8,80	26,41	10,77	0,1113	2,224(2)	2,243(3) 2,235(3)
$[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0,57}(\text{MeOH})_{0,47}]$	19,74 23,18	39,26 28,41	49,25 58,51	4,31	25,02	10,96	0,1141	2,248(2)	2,256(2) 2,226(2)
$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,16 25,86	34,50 38,86	53,94 56,75	10,16	36,21	10,63	0,1105	2,267(2)	2,316(2) 2,295(2)
$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	18,86 25,86	36,06 38,60	54,45 54,93	11,36	32,73	10,90	0,1112	2,283(2)	2,327(3) 2,293(3)
$[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$	24,89 29,83	46,58 56,78	52,65 55,21	37,87	61,58	2,055	0,0221	2,2455(17)	2,2423(17) 2,2432(18)
$[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})]_n$	25,83 27,00	44,64 73,76	60,13 61,78	34,79	78,43	5,78	0,0644	2,3096(18)	2,2701(19) 2,3212(19)

^a Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną skoordynowanego pierścienia pirydylowego, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego.

^b Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną nieskoordynowanego pierścienia pirydylowego, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego.

^c Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami dwóch sąsiadujących (skoordynowanym i nieskoordynowanym do atomu centralnego) pierścieni pirydylowych.

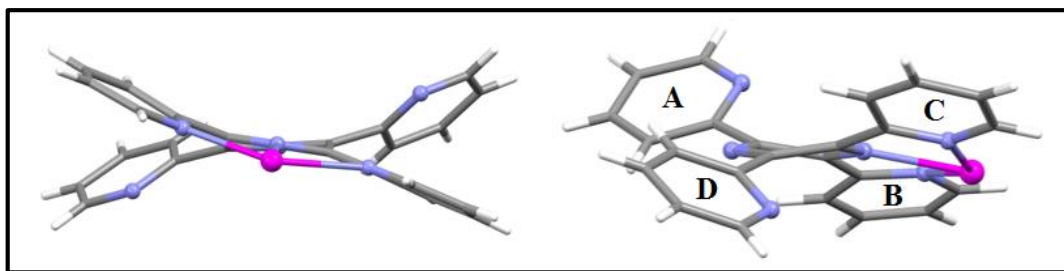
^d Kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanymi pierścieniami pirydylowym.

^e Kąt dwuścienny pomiędzy nieskoordynowanymi pierścieniami pirydylowym.

^f Kąt dwuścienny pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego.

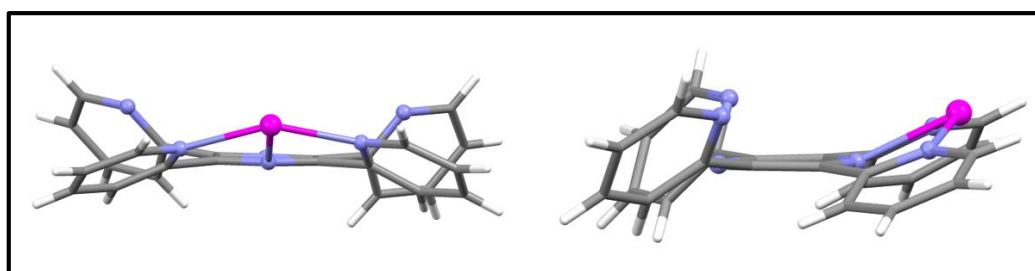
^g Maksymalne odchylenie atomowe od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

W otrzymanych kompleksach cząsteczka *tppz* przyjmuje różne konformacje. Dla czterech z ośmiu otrzymanych związków, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$, $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0,57}(\text{MeOH})_{0,47}]$, $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, ligand *tppz* wykazuje geometrię zbliżoną do konformacji **4_XNNX** (Rozdział 2, Rys. 2.2.), w której atomy azotu pierścieni pirydylowych A i C znajdują się nad średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego, natomiast atomy azotu należące do pierścieni B i D mieszczą się pod płaszczyzną [2] (Rys. 6.3.2). Ten typ ułożenia przestrzennego pierścieni wpływa na silne skręcenie pierścienia pirazynowego, a kąty dwuścienne pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia dla wszystkich kompleksów (za wyjątkiem dimeru $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$) przyjmują wartości powyżej 10° (Tabela 6.3.1).



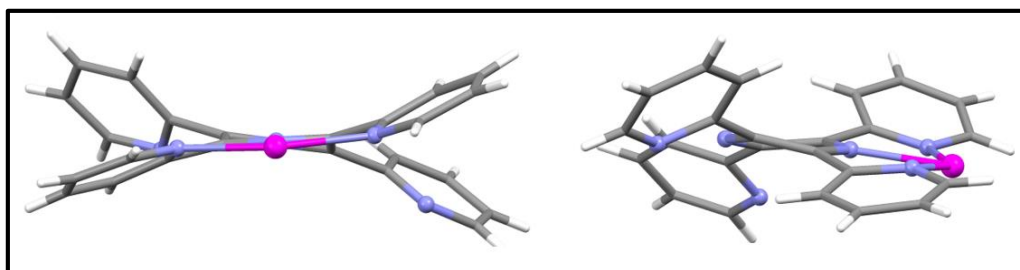
Rys. 6.3.2. Konformacja 4_{XNNX} cząsteczki *tppz* w związku $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$.

W przypadku pięciokoordynacyjnego monomeru $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ oraz polimeru $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ obserwuje się konformację 1_{XNNX} [2] (Rys.6.3.3), dla której wszystkie atomy azotu znajdują się nad średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego, a pierścień pirazynowy jest niemal płaski (kąty dwuścienne pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego przyjmują odpowiednio wartości $2,055^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ i $5,78^\circ$ $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$).



Rys. 6.3.3. Konformacja 1_{XNNX} cząsteczki *tppz* w związku $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$.

Natomiast w dimerze $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ zaobserwowano, że ligand *tppz* wykazuje konformacje typu 2_{XNXX} , cechującą się umiejscowieniem pod średnią płaszczyzną pirazyny tylko atomu azotu pochodzącego od pirydylowego pierścienia D (Rys.6.3.4) [2].



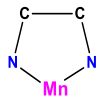
Rys. 6.3.4. Konformacja 2_{XNXX} cząsteczki *tppz* w związku $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$.

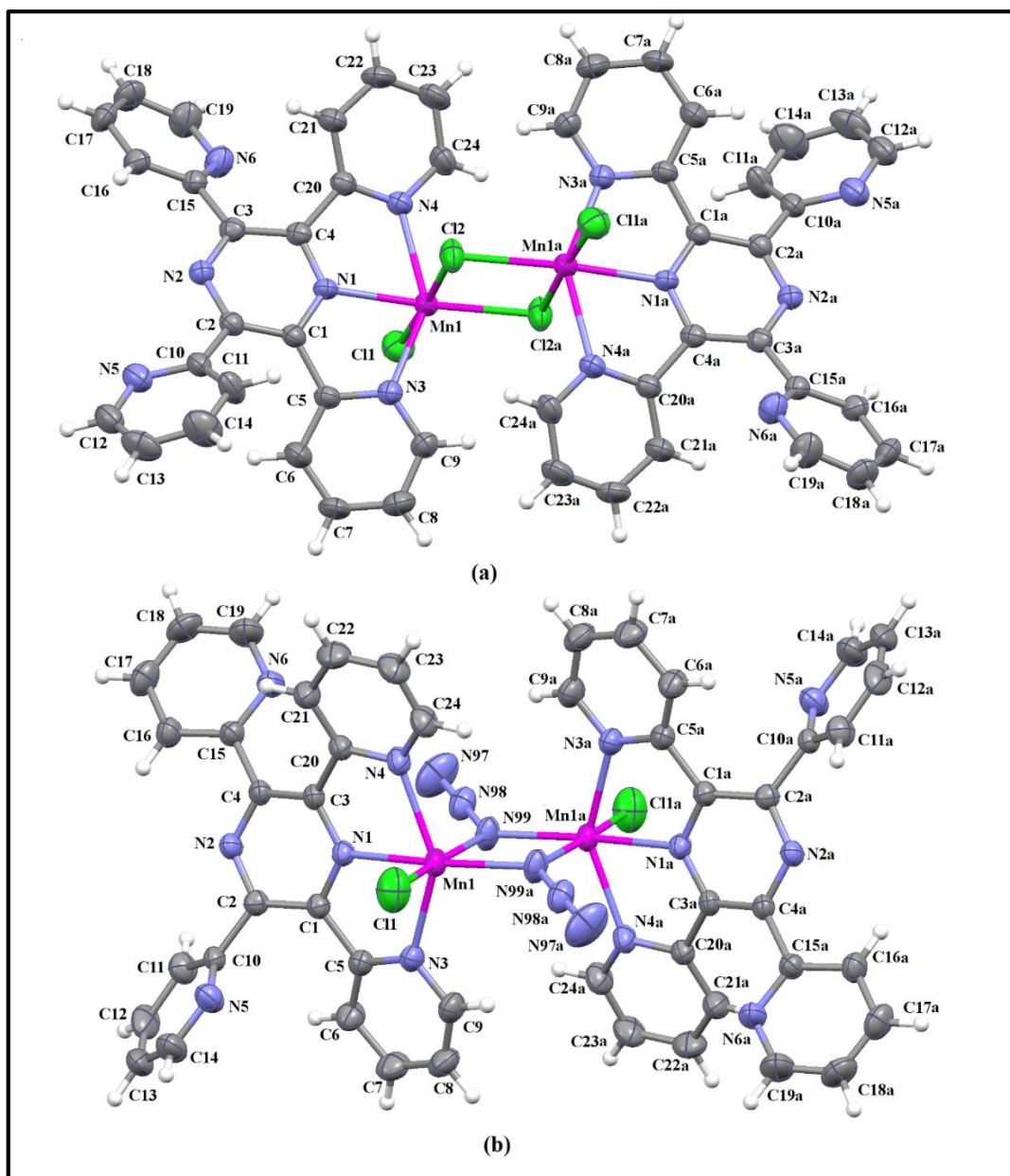
Z uwagi na niewielkie wychylenie ponad płaszczyznę pierścienia pirazynowego atomu azotu należącego do pirydylowego pierścienia B, geometria cząsteczki liganda jest zbliżona do konformacji 4_{XNNX} i również wykazuje skręcenie pierścienia pirazynowego o $\sim 10^\circ$.

Analiza długości wiązań $M-N_{tppz}$ dla otrzymanych kompleksów Mn(II) wykazała że, dla związków $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$, $[Mn(NO_3)_2(tppz)(H_2O)] \cdot H_2O$ oraz $[Mn(N_3)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$ wiązania $Mn-N_{pz}$ są krótsze od wiązań $Mn-N_{py}$, co wskazuje na silniejsze nakładanie się orbitali $p(\pi)$ pierścienia pirazynowego z orbitalem $d(\pi)$ atomu centralnego. W pozostałych związkach zależności tej nie obserwuje się, z uwagi na efekt *trans* grup pseudohalogenowych.

Dwurdzeniowe związki $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ oraz $[Mn_2Cl_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(tppz)_2]$ (Rys. 6.3.5) składają się z dwóch symetrycznie równoważnych jednostek, odpowiednio $MnCl_2(tppz)$ i $MnCl(N_3)(tppz)$. Jony manganu łączą się ze sobą poprzez podwójny mostek chlorkowy lub azydkowy $\mu_{1,1}-N_3^-$, a odległości $Mn \cdots Mn$ wynoszą odpowiednio 3.8593(7) Å dla $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ oraz 3.5533(6) Å dla $[Mn_2Cl_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(tppz)_2]$.

W obu dimerach atomy centralne są sześciokoordynacyjne i znajdują się w polu ligandów o geometrii zniekształconego oktaedru. W związku $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ wielościan koordynacyjny zdefiniowany jest przez 3 atomy azotu pochodzące od liganda *tppz* oraz 3 atomy chloru, ułożone w sposób charakterystyczny dla izomeru geometrycznego *mer*. Z kolei, w $[Mn_2Cl_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(tppz)_2]$ – pozycje ekwatorialne wielościanu koordynacyjnego wyznaczają atomy azotu należące do cząsteczki *tppz* oraz anionu azydkowego, a pozycje aksjalne zajmuje atom azotu należący do drugiego anionu azydkowego oraz atom chloru. Zniekształcenie oktaedru w głównej mierze wynika z tridentnej koordynacji liganda *tppz*,

który tworzy pięciocłonowe pierścienie chelatowe , a kąty $N_{py}-Mn-N_{pz}$ wynoszą 71,04(9)° oraz 71,48(10)° dla $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ oraz 70,11(8)° oraz 71,56(8)° dla $[Mn_2Cl_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(tppz)_2]$.



Rys. 6.3.5. Struktura cząsteczkowa dwurdzeniowych kompleksów manganu(II): (a) $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ oraz (b) $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$. Kod symetrii: (a) $= -x, 1-y, -z$.

Jest to dość często spotykany typ połączeń w chemii koordynacyjnej manganu. Przeszukiwanie bazy wykazało istnienie 12 chlorkowych i 13 azydkowych dimerów manganu(II) z tridentnymi ligandami N-heterocyklicznymi. Ich charakterystyka strukturalna została zawarta w Tabeli 6.3.2.

Tabela 6.3.2. Wybrane parametry strukturalne chlorkowych i azydkowych dimerów mangan(II) z tridentnymi ligandami N-heterocyklicznymi.

Związek	Mn···Mn (Å)	Mn–X–Mn (X = Cl, N) (°)	Mn–X (X = Cl, N) (°)	Mn–Nc ^b (Å)	Mn–Nd ^c (Å)	Lit.
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (tppz) ₂]	3,8593(7)	96,59(4)	2,739(1) 2,423(1)	2,243(3)	2,264(3) 2,255(3)	P1
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (bpea) ₂]	3,786(1)	95,72(2)	2,5684(8) 2,5373(9)	2,425(2)	2,266(2) 2,281(2)	149
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (mpbpa) ₂]	3,8500(6)	96,42(2)	2,5684(8) 2,5950(6)	2,368(2)	2,268(2) 2,300(2)	150
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (L3b) ₂]	3,7948(7)	96,09(2)	2,5705(6) 2,5322(8)	2,391(2)	2,223(2) 2,288(2)	151
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (2-CN-1,10-phen) ₂]	3,8780(3)	96,62(2)	2,7595(6) 2,4252(3)	2,220(1)	2,285(1) 2,370(1)	152
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (L ^{OH}) ₂]	3,856(1)	97,16(2)	2,5391(7) 2,6032(8)	2,343(2)	2,271(2) 2,281(2)	153
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (tptz) ₂]·CH ₃ CN	3,777(1)	95,84(6)	2,620(2) 2,467(2)	2,230(6)	2,315(5) 2,366(6)	154
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (dipa) ₂]·CH ₃ OH	3,6118(6)	90,69(2)	2,5396(6) 2,5377(6)	2,286(2)	2,340(2) 2,302(2)	155
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (phdpa) ₂]	3,881(2)	97,41(5)	2,574(2) 2,604(2)	2,416(4)	2,279(4) 2,283(4)	156
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (L-H) ₂]·CH ₃ OH	3,640(1)	92,71(6)	2,600(2) 2,428(2)	2,249(5)	2,241(5) 2,267(5)	157
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (Phterpy) ₂]· 2[Mn(Phterpy)Cl ₂]·2CH ₃ OH	3,901(1)	97,42(5)	2,758(1) 2,425(1)	2,207(4)	2,239(3) 2,252(4)	158
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (L ¹) ₂]	3,827(1)	97,52(3)	2,514(1) 2,574(1)	2,388(3)	2,271(3) 2,280(4)	159
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (DAPH) ₂]	3,7887(7)	96,43(3)	2,470(1) 2,610(1)	2,203(3)	2,296(2) 2,270(2)	160
[Mn ₂ Cl ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (tppz) ₂].	3,5533(6)	104,9(1)	2,161(2) 2,319(3)	2,275(2)	2,255(3) 2,275(3)	P1
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (terpy) ₂]	3,5250(8)	104,6(1)	2,272(3) 2,183(3)	2,234(3)	2,275(3) 2,269(3)	161
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (2,2'-dpa) ₂]	3,513(1)	103,0(1)	2,208(3) 2,280(2)	2,291(3)	2,268(2) 2,244(3)	162
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (bpea) ₂]	3,5584(7)	104,98(7)	2,263(2) 2,223(2)	2,373(2)	2,262(2) 2,318(2)	163
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (L ²) ₂]·CH ₃ OH	3,4718(7)	100,38(7)	2,157(2) 2,359(2)	2,266(2)	2,270(2) 2,173(2)	164
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (ttp) ₂]	3,5281(6)	103,45(6)	2,363(2) 2,224(1)	2,224(1)	2,269(2) 2,279(2)	165
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (ttp-N ₃) ₂]	3,532(1)	103,1(1)	2,126(3) 2,379(3)	2,213(3)	2,271(3) 2,275(30)	165
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (H ₂ BBIP) ₂]·0,5H ₂ O	3,479(2)	103,1(2)	2,192(6) 2,251(4)	2,291(6)	2,306(7) 2,360(6)	166
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (L ³) ₂]	3,4857(3)	103,47(6)	2,209(1) 2,231(1)	2,466(1)	2,296(1) 2,192(1)	159
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (L ₁) ₂]	3,4929(8)	104,0(1) 103,2(1)	2,301(3) 2,151(3) 2,282(3) 2,155(3)	2,242(3) 2,266(3)	2,271(3) 2,278(3) 2,252(3) 2,319(4)	167
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (L ₂) ₂]	3,524(2)	102,6(2)	2,339(5) 2,175(5)	2,257(5)	2,243(5) 2,255(6)	167
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (L ₃) ₂] ^a	3,5473(5) 3,5097(6)	103,86(9) 103,86(9)	2,170(2) 2,334(2) 2,164(2) 2,293(2)	2,273(2) 2,265(2)	2,318(2) 2,267(2) 2,285(2) 2,320(2)	167
[Mn ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂ (L ₄) ₂] ^a	3,516(2) 3,574(2)	103,5(2) 104,8(2)	2,323(5) 2,153(4) 2,338(4) 2,171(4)	2,255(4) 2,270(4)	2,300(4) 2,286(4) 2,279(4) 2,303(4)	167

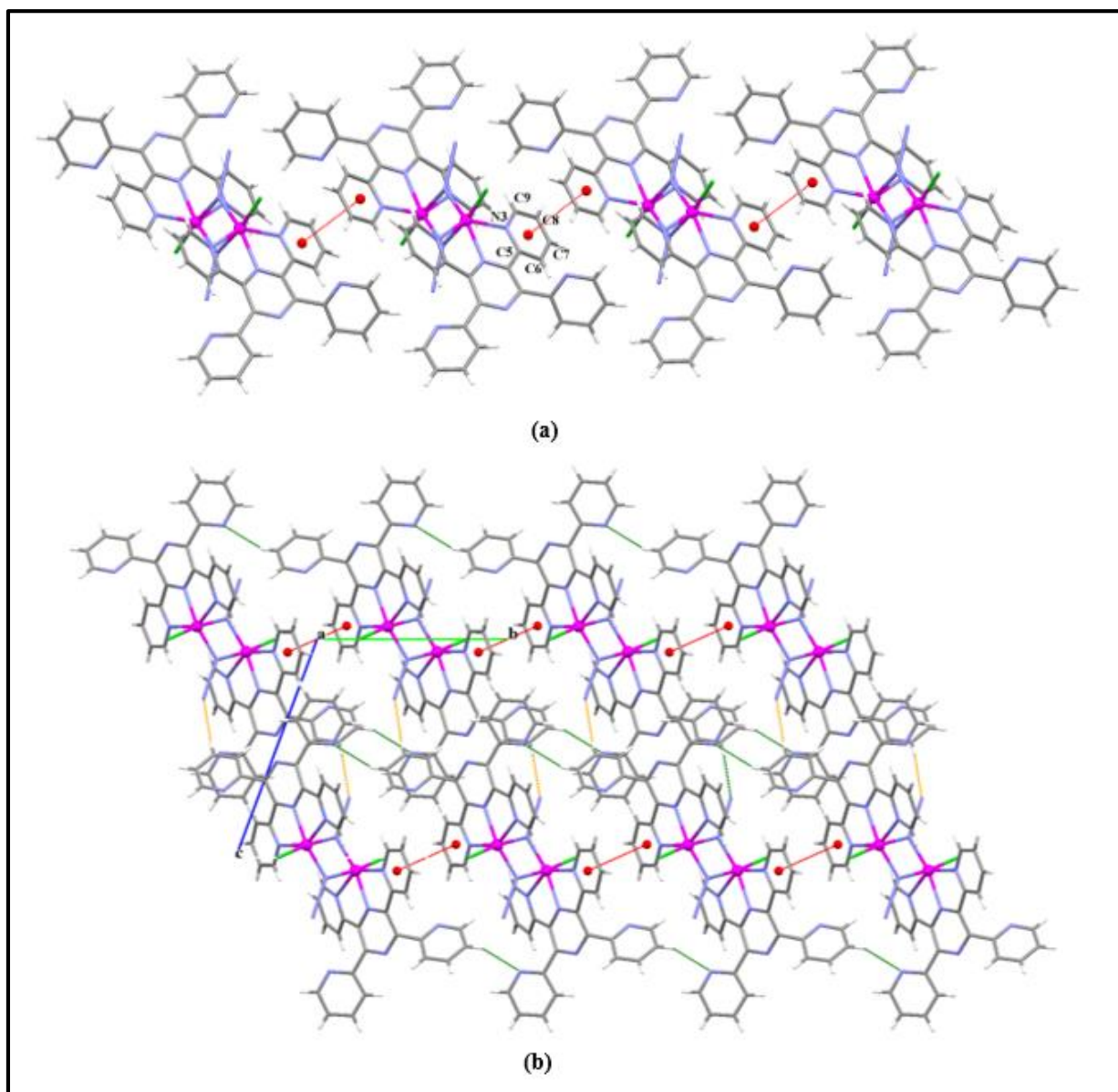
^aW komórce elementarnej związku znajdują się dwie cząsteczki [Mn₂(μ_{1,1}-N₃)₂(N₃)₂(L₃)₂] oraz [Mn₂(μ_{1,1}-N₃)₂(N₃)₂(L₄)₂]

^b Mn–N_c – długość wiązania pomiędzy jonem Mn(II) a środkowym atomem azotu tridentnego liganda N-heterocyklicznego.

^c Mn–N_d – długość wiązania pomiędzy jonem Mn(II) a zewnętrznym atomem azotu tridentnego liganda N-heterocyklicznego.

W tabeli zamieszczono również dane dla badanych przez mnie związków $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ i $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$. Odległości pomiędzy centrami metalicznymi, wartości kątów $\text{Mn}(1)\text{-Cl}(2)\text{-Mn}(1a)$ ($96,59(3)^\circ$) oraz $\text{Mn}(1)\text{-N}(99)\text{-Mn}(1a)$ ($104,91(11)^\circ$), jak i długości wiązań $\text{Mn}\text{-Cl}$ ($2,739(1)$ Å oraz $2,423(1)$ Å) oraz $\text{Mn}\text{-N}$ ($2,161(2)$ Å oraz $2,319(3)$ Å) w badanych przez mnie związkach $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ i $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$ dobrze korelują z wartościami literaturowymi (Tabeli 6.3.1). W przypadku kompleksów zawierających w swojej strukturze pochodne terpirydyny (w tym tppz) zgodnie z przewidywaniem obserwuje się skrócenie wiązania $\text{Mn}\text{-N}_c$ pomiędzy atomem centralnym a atomem azotu pochodzącym od pierścienia centralnego. W przypadku pozostałych układów zależność ta nie występuje, z uwagi na odmienną budowę zastosowanych ligandów.

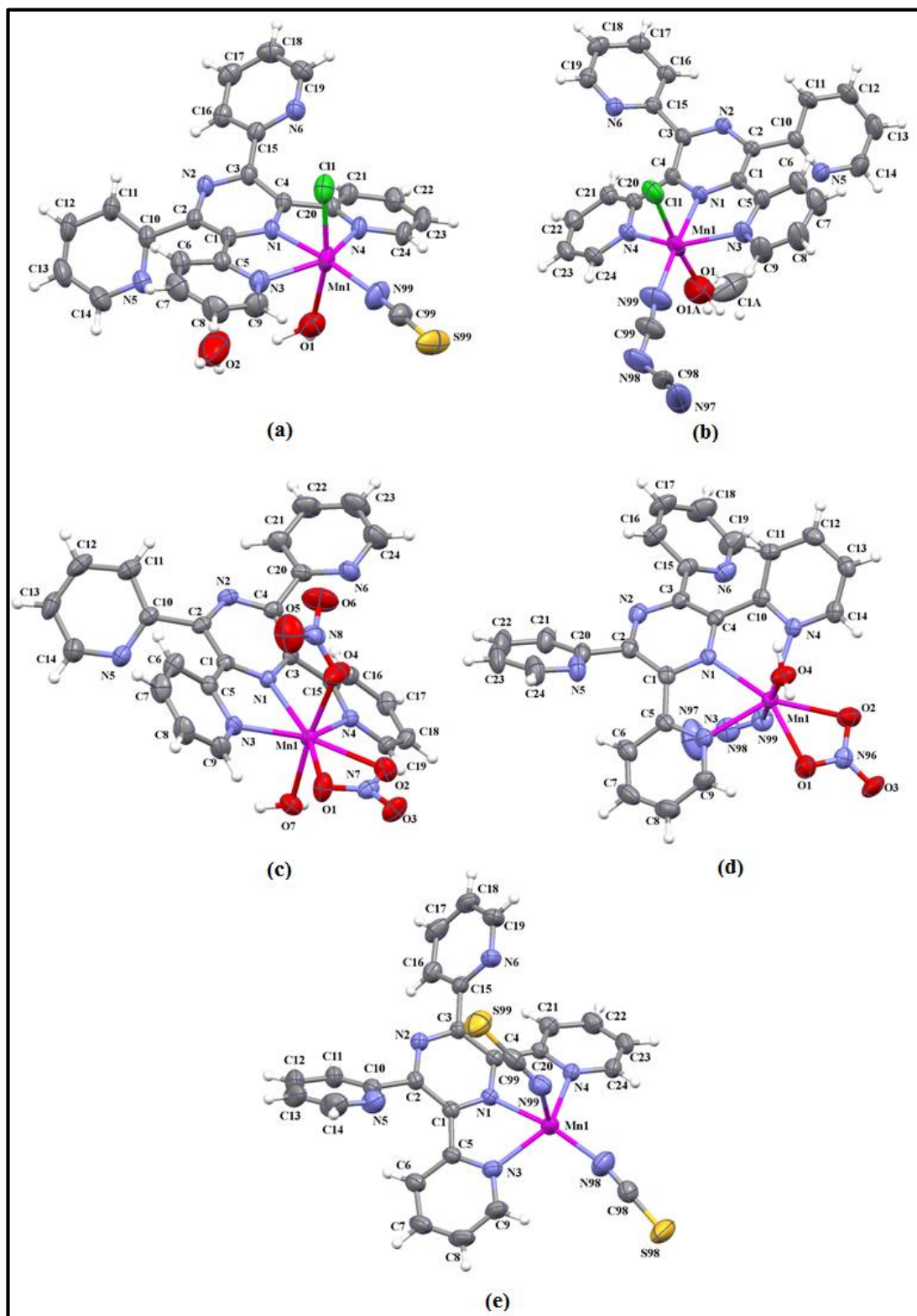
Analiza upakowania cząsteczek $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$ w sieci krystalicznej wykazała obecność oddziaływań $\pi\cdots\pi$ stackingowych pomiędzy pierścieniami pirydylowymi, (Tabela 6.3.3), za pomocą których cząsteczki $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$ łączą się ze sobą w jednowymiarowy łańcuch rozszerzający się w kierunku $[010]$ (Rys 6.3.6(a)). Z kolei, łańcuchy łączą się poprzez słabe oddziaływania $\text{C}\text{-H}\cdots\text{N}$ ($\text{C}21\text{-H}21\cdots\text{N}6$ oraz $\text{C}12\text{-H}12\cdots\text{N}97^b$, o odległościach $\text{D}\cdots\text{A}$ wynoszących odpowiednio $3,302(5)$ oraz $3,300(5)$ oraz miarach kąta $\text{D}\text{-H}\cdots\text{A}$ równych $141,0^\circ$ i $110,0^\circ$, kod symetrii: $(b) = x, 1+y, 1+z$) w supramolekularną strukturę 2D z warstwami równoległymi do płaszczyzny (010) (Rys. 6.3.6(b)). W przypadku dimeru $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ analiza upakowania nie wykazała obecności wiązań wodorowych oraz oddziaływań międzycząsteczkowych typu $\pi\cdots\pi$.



Rys. 6.3.6. (a) Supramolekularny łańcuch utworzony w rezultacie występowania oddziaływań $\pi\cdots\pi$ stackingowych łączących sąsiadujące cząsteczki $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$.

(b) dwuwymiarowa sieć supramolekularna utworzona w wyniku łączenia się jednowymiarowych łańcuchów za pomocą słabych oddziaływań międzycząsteczkowych $\text{C-H}\cdots\text{N}$.

Struktury molekularne jednorodniowych związków koordynacyjnych Mn(II) przedstawia Rys.6.3.7.



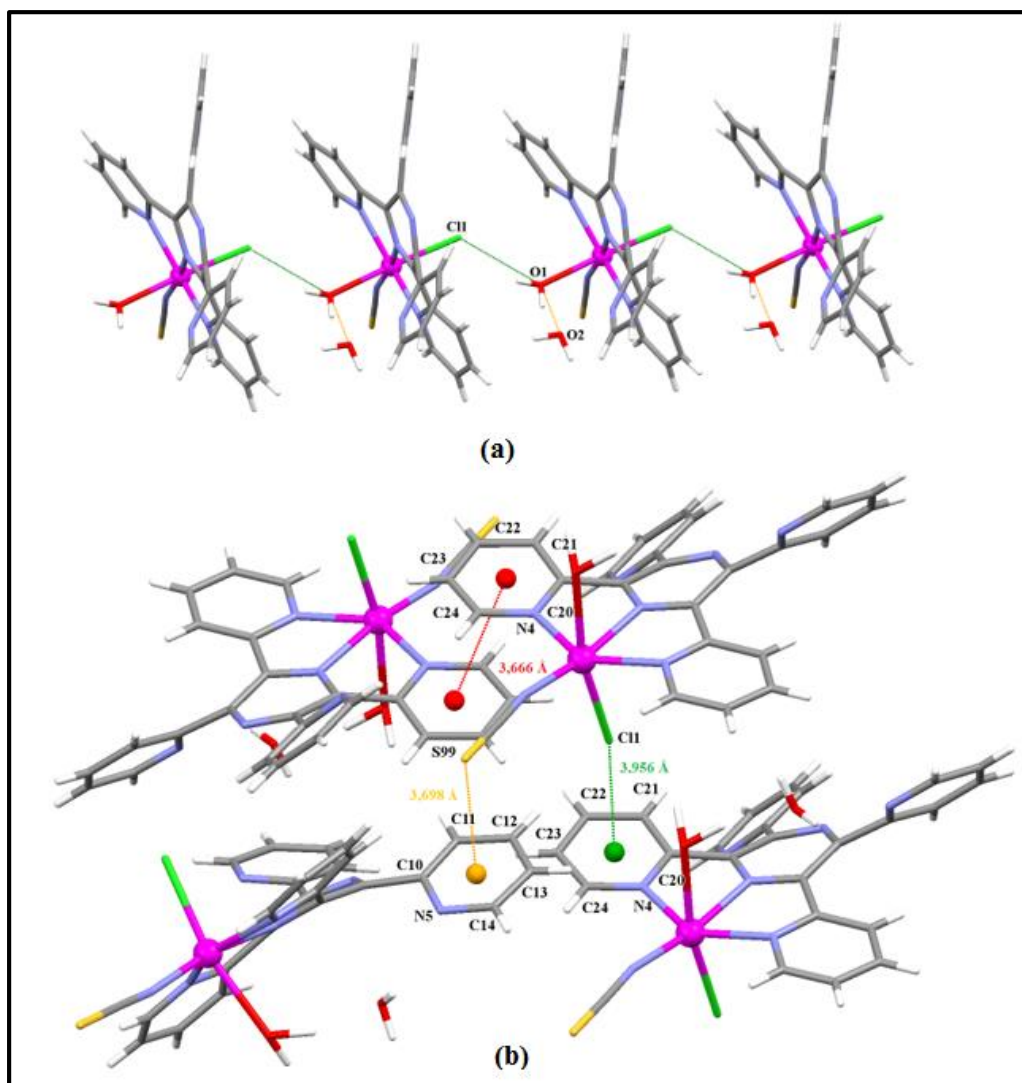
Rys. 6.3.7. Struktury molekularne monomerycznych kompleksów Mn(II):

(a) $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$, (c) $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$,
 (d) $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, (e) $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$.

Jony centralne w związkach $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$, $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ różnią się liczbą koordynacyjną. Dwa pierwsze, uzyskane przy zastosowaniu jako prekursora $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, są sześciokoordynacyjne i przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru. W obu układach płaszczyzna ekwatorialna zdefiniowana jest przez trzy atomy azotu należące do liganda *tppz* koordynującego w sposób tridentny oraz atom azotu pochodzący od anionu pseudohalogenowego (NCS^- lub *dca*), podczas gdy pozycje aksjalne zajmują atom chloru oraz cząsteczka rozpuszczalnika.

W obydwu związkach, długość wiązania $\text{Mn}-\text{N}_{\text{NCS}^-/\text{dca}}$ (2.060(3) Å dla $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz 2.108(3) Å dla $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$) jest krótsza niż $\text{Mn}-\text{N}_{\text{tppz}}$ (Tabela 6.3.2), co wskazuje na silniejsze wiązanie z jonem $\text{Mn}(\text{II})$ anionowego donora (NCS^- lub *dca*) w porównaniu z obojętnymi atomami donorowymi pochodzącymi od pierścieni heterocyklicznych liganda *tppz*.

W sieci krystalicznej cząsteczki związku $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ są połączone ze sobą poprzez wiązania wodorowe $\text{O1}-\text{H1A} \cdots \text{Cl1}^a$ [o odległości $\text{D} \cdots \text{A} = 3.231(4)$ Å i kącie $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A} = 142,0^\circ$; kod symetrii: (a) = : x, 1+y, z], tworząc supramolekularny łańcuch rozszerzający się wzdłuż osi krystalograficznej [010] (Rys. 6.3.8(a)).



Rys. 6.3.8. (a) Supramolekularny łańcuch utworzony w wyniku obecności wiązań wodorowych O–H...Cl; (b) graficzna reprezentacja słabych oddziaływań $\pi\cdots\pi$, Mn–Cl... π oraz C–S... π pomiędzy cząsteczkami $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Łańcuchy te dalej łączą się poprzez słabe oddziaływania C–H...Cl (C12–H12...Cl1^b oraz C17–H17...Cl1^c, o odległościach D...A wynoszących odpowiednio 3,603(5) Å oraz 3,670(4) Å oraz miarach kąta D–H...A równych 174,0° i 163,0°, kody symetrii: (b) = -1/2+x,3/2-y,-1/2+z, (c) = 1/2-x,1/2+y,3/2-z) w dwuwymiarowe warstwy równoległe do płaszczyzny (10 $\bar{1}$), a następnie w sieć 3D poprzez słabe wiązania wodorowe C–H...S (C6–H6...S99^b oraz C7–H7...S99^d (o odległościach D...A równych 3,604(4) Å oraz 3,701(5) Å oraz miarach kąta D–H...A równych 138,0° i 164,0°, kody symetrii: (b) = -1/2+x,3/2-y,-1/2+z, (d) = 3/2-x,-1/2+y,3/2-z). Dodatkowo, struktura stabilizowana jest przez wiązania wodorowe O1–H1B...O2 (odległość D...A = 2.949(5) Å, kąt D–H...A = 163,0°) pomiędzy molekułami wody, a także przez słabe oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe (Tabela 6.6.3), Mn–Cl... π oraz C–S... π (Tabela 6.3.4) zaznaczone na Rysunku 6.3.8(b).

Tabela 6.3.3. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe dla kompleksów Mn(II).

Cg(I) \cdots Cg(J)	Cg(I) \cdots Cg(J) [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
[Mn ₂ Cl ₂ ($\mu_{1,1}$ -N ₃) ₂ (tppz) ₂]						
Cg(1) \cdots Cg(1) ^a	3,744(2)	0	22,02	22,02	3,4710(15)	3,4710(15)
[MnCl(SCN)(tppz)(H ₂ O)]·H ₂ O						
Cg(2) \cdots Cg(2) ^b	3,666(2)	0	24,62	24,62	-3,3333(15)	-3,3331(15)
[MnCl(dca)(tppz)(H ₂ O) _{0.57} (MeOH) _{0.47}]						
Cg(2) \cdots Cg(2) ^c	3,7161(16)	0	25,93	25,93	-3,3420(12)	-3,3420(12)
[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)]						
Cg(3) \cdots Cg(3) ^d	3,475(2)	0	14,10	14,10	-3,3706(14)	-3,3706(14)
[Mn(N ₃)(NO ₃)(tppz)(H ₂ O)]						
Cg(3) \cdots Cg(3) ^e	3,527(3)	0	17,84	17,84	-3,3577(17)	3,3575(17)
[Mn(NCS) ₂ (tppz)]						
Cg(4) \cdots Cg(5) ^f	3,8925(13)	22,83(11)	12,29	34,90	-3,1923(8)	3,8032(10)
Cg(5) \cdots Cg(4) ^g	3,8925(13)	22,83(11)	34,90	12,29	3,8032(10)	-3,1923(8)
Cg(2) \cdots Cg(2) ^d	3,6687(12)	0	24,43	24,43	-3,3404(9)	-3,3403(9)
[Mn($\mu_{1,5}$ -dca)(NO ₃)(tppz)] _n						
Cg(1) \cdots Cg(1) ^h	3,6376(15)	0	22,63	22,63	3,3576(10)	3,3577(10)

Cg(I) \cdots Cg(J) = odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni aromatycznych; α = kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni I i J; β = kąt pomiędzy wektorem Cg(I) \rightarrow Cg(J) a normalną do płaszczyzny I; γ = kąt pomiędzy wektorem Cg(I) \rightarrow Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; Cg(I)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(I), a średnią płaszczyzną pierścienia J; Cg(J)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(J), a średnią płaszczyzną pierścienia I.

Cg1 = środek geometryczny pierścienia N3/C5/C6/C7/C8/C9;

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N4/C20/C21/C22/C23/C24;

Cg3 = środek geometryczny pierścienia N5/C10/C11/C12/C13/C14;

Cg4 = środek geometryczny pierścienia N1/C1/C2/N2/C3/C4;

Cg5 = środek geometryczny pierścienia N6/C15/C16/C17/C18/C19;

Kody symetrii: (a) = -x, 2-y, -z; (b) = 1-x, 2-y, 2-z; (c) = 1-x, 1-y, 1-z; (d) = 1-x, -y, 2-z; (e) = 2-x, -y, 1-z; (f) = 1/2-x, 1/2+y, 3/2-z; (g) = 1/2-x, -1/2+y, 3/2-z; (h) = 1-x, 2-y, 1-z.

Tabela 6.3.4. Oddziaływania Mn-Cl $\cdots\pi$, C-S $\cdots\pi$ oraz N-O $\cdots\pi$ dla kompleksów Mn(II).

Y-X(I) \cdots Cg(J)	X(I) \cdots Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	γ [°]	Y-X(I) \cdots Cg(J) [°]
[MnCl(SCN)(tppz)(H ₂ O)]·H ₂ O				
Mn(1)-Cl(1) \cdots Cg(2) ^a	3,9554(19)	3,953	1,97	163,03(5)
C(99)-S(99) \cdots Cg(3) ^b	3,698(2)	-3,653	8,97	86,59(16)
[MnCl(dca)(tppz)(H ₂ O) _{0.57} (MeOH) _{0.47}]				
Mn(1)-Cl(1) \cdots Cg(2) ^c	3,8440(15)	3,842	1,77	166,59(4)
[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)]				
N(8)-O(5) \cdots Cg(3)	3,316(4)	3,165	17,35	104,4(2)
[Mn(NCS) ₂ (tppz)]				
C(98)-S(98) \cdots Cg(3) ^d	3,9465(14)	3,440	29,36	132,61(10)
[Mn($\mu_{1,5}$ -dca)(NO ₃)(tppz)] _n				
N(7)-O(3) \cdots Cg(4) ^e	3,341(2)	-2,969	27,29	124,6(2)

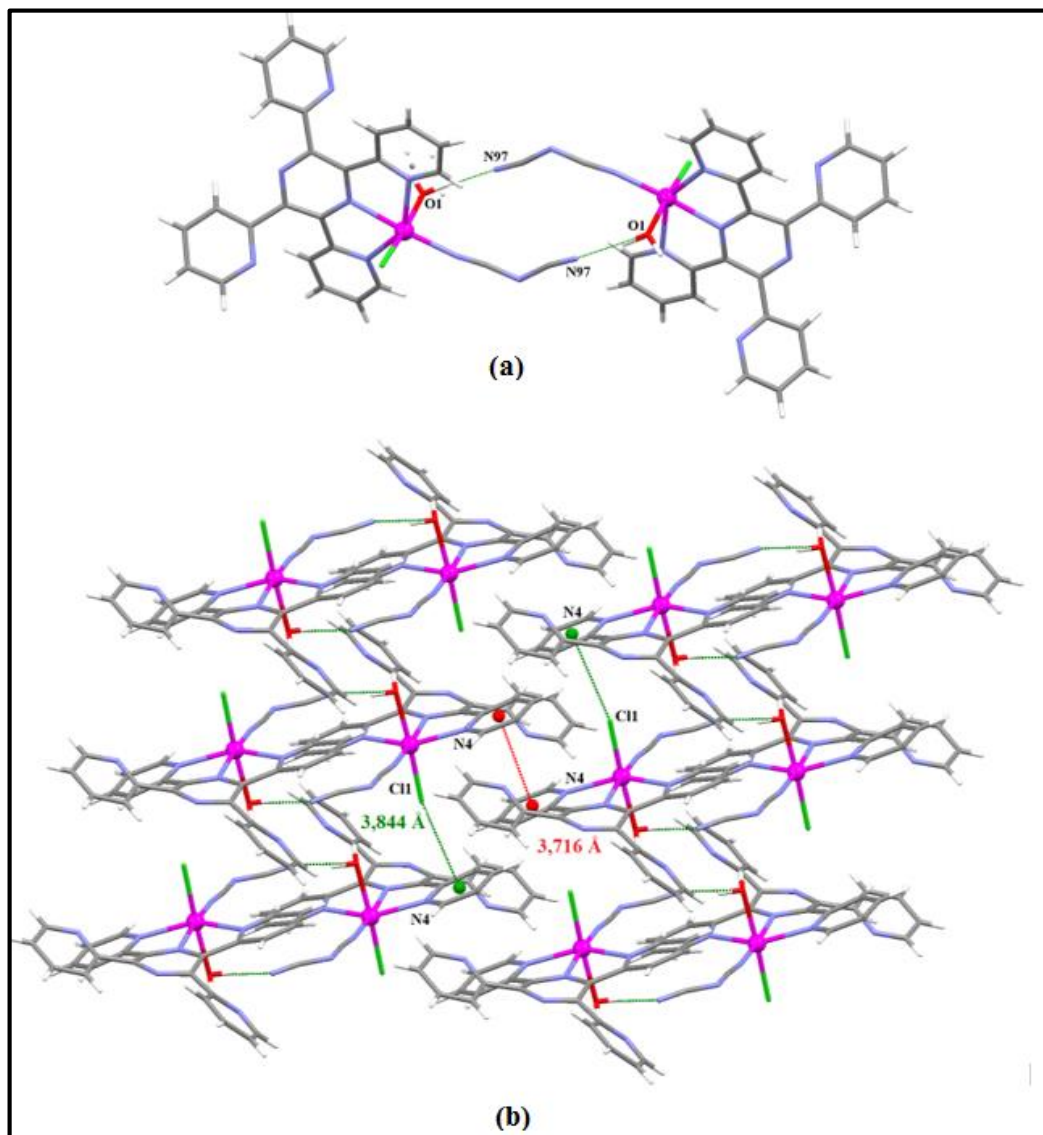
γ = kąt pomiędzy wektorem X(I) \rightarrow Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; X-Perp = najkrótsza odległość pomiędzy atomem X, a średnią płaszczyzną pierścienia J

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N4/C20/C21/C22/C23/C24; Cg3 = środek geometryczny pierścienia N5/C10/C11/C12/C13/C14; Cg(4) = środek geometryczny pierścienia N1/C1/C2/N2/C3/C4.

Kody symetrii: (a) = x, y-1, z; (b) = 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z; (c) = x, -1+y, z; (d) = 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z

Również w strukturze [MnCl(dca)(tppz)(H₂O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}] ważną rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe. Wiązania wodorowe O1-H1O \cdots N97^a (o odległości D \cdots A równej 2.779(12) Å oraz kącie D-H \cdots A wynoszącym 163,0°, kod symetrii: (a) = -x, 1-

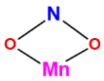
y, 1-z) łączą cząsteczki $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$ w dimery (Rys.6.3.9(a)), które z kolei poprzez słabe oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe (Tabela 6.3.3) oraz $\text{Mn}-\text{Cl}\cdots\pi$ (Tabela 6.3.4) układają się w warstwy (Rys. 6.3.9(b)). W rezultacie natomiast obecności w strukturze słabych wiązań wodorowych $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ($\text{C}12-\text{H}12\cdots\text{Cl}1^b$ oraz $\text{C}17-\text{H}17\cdots\text{Cl}1^c$ o odległościach $\text{D}\cdots\text{A}$ wynoszących odpowiednio 3,629(3) Å oraz 3,631(3) Å oraz miarach kąta $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ równych 173,0° i 160,0°, kody symetrii: (b) = $-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$, (c) = $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$) warstwy tworzą supramolekularną sieć 3D.



Rys. 6.3.9. (a) Dimery utworzone w wyniku połączenia dwóch cząsteczek $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$ poprzez wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$; (b) supramolekularna struktura 2D z zaznaczonymi oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$, $\text{Mn}-\text{Cl}\cdots\pi$.

Jednoczesna koordynacja do jonu Mn^{2+} cząsteczki wody, liganda *tppz* w sposób tridentny oraz jonu NO_3^- w sposób chelatowy wydaje się sprzyjać powstawaniu

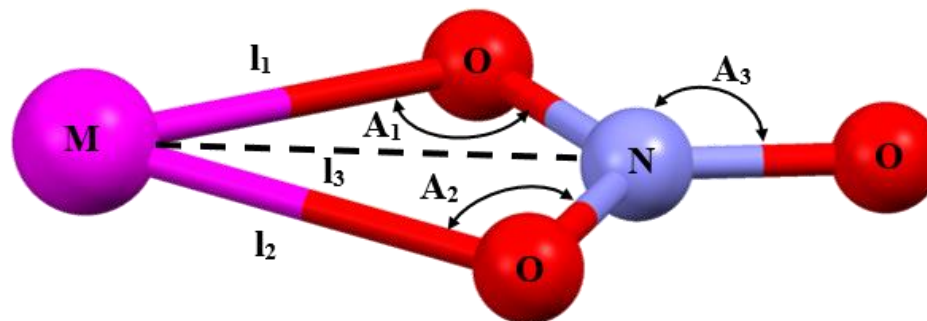
siedmiokoordynacyjnych związków jednordzeniowych o geometrii zniekształconej bipiramidy pentagonalnej. Płaszczyznę ekwatorialną wielościanu w obydwu tych związkach wyznaczają 3 atomy azotu należące do cząsteczki *tppz* oraz dwa atomy tlenu pochodzące od anionu NO_3^- , koordynującego w sposób bidentny. W rezultacie powstają dwa pięcioczłonowe

pierścienie chelatowe  oraz czteroczłonowy pierścień , odpowiedzialne za

wyraźne odchylenia wielościanu koordynacyjnego od geometrii idealnej bipiramidy pentagonalnej. Kąty w płaszczyźnie ekwatorialnej utworzone w wyniku koordynacji grupy NO_3^- przyjmują wartości $54,19(8)^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz $54,01(8)^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i znacznie odbiegają od wartości oczekiwanej dla idealnej bipiramidy pentagonalnej (72°). Dla liganda *tppz* kąty chwytu $\text{N}(1)\text{--Mn}(1)\text{--N}(3)$ oraz $\text{N}(1)\text{--Mn}(1)\text{--N}(4)$ wynoszą $70,41(9)^\circ$ i $70,45(9)^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz $69,75(9)^\circ$ oraz $70,95(9)^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$. W rezultacie, pozostałe kąty w płaszczyźnie ekwatorialnej ($\text{N}(3)\text{--Mn}(1)\text{--O}(1) = 83,94(9)^\circ$ oraz $\text{N}(4)\text{--Mn}(1)\text{--O}(2) = 83,38(8)^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz $\text{N}(3)\text{--Mn}(1)\text{--O}(1) = 84,39(9)^\circ$ oraz $\text{N}(4)\text{--Mn}(1)\text{--O}(2) = 82,97(2)^\circ$ dla $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$) przyjmują zdecydowanie wartości większe od 72° . Pozycje aksjalne w kompleksie $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ zajmują atomy tlenu - należący do cząsteczki wody oraz drugiej grupy azotanowej koordynującej w sposób monodentny, natomiast w $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ - w pozycji aksjalnej znajdują się atom tlenu pochodzący od cząsteczki wody oraz azydkowy atom azotu.

Koordynacja grupy azotanowej w związkach $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0,57}(\text{MeOH})_{0,47}]$ została wyznaczona w oparciu o kryteria Kleywegt'a [168], które opierają się na czterech parametrach strukturalnych podanych w Tabeli 6.3.5. Przykładowo, dla idealnie symetrycznej bidentnej koordynacji jonu azotanowego parametry $l_1\text{--}l_2$ oraz $A_1\text{--}A_2$ przyjmują wartość 0, kąt A_3 jest równy 180° , natomiast parametr $l_3\text{--}l_2$ powinien być stosunkowo duży ($>0,2$). Zgodnie z podanymi kryteriami, w obu związkach $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ grupa NO_3^- w płaszczyźnie ekwatorialnej koordynuje w sposób bidentny symetryczny. Natomiast druga grupa NO_3^- w kompleksie $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, zajmująca pozycję aksjalną koordynuje do atomu centralnego w sposób monodentny.

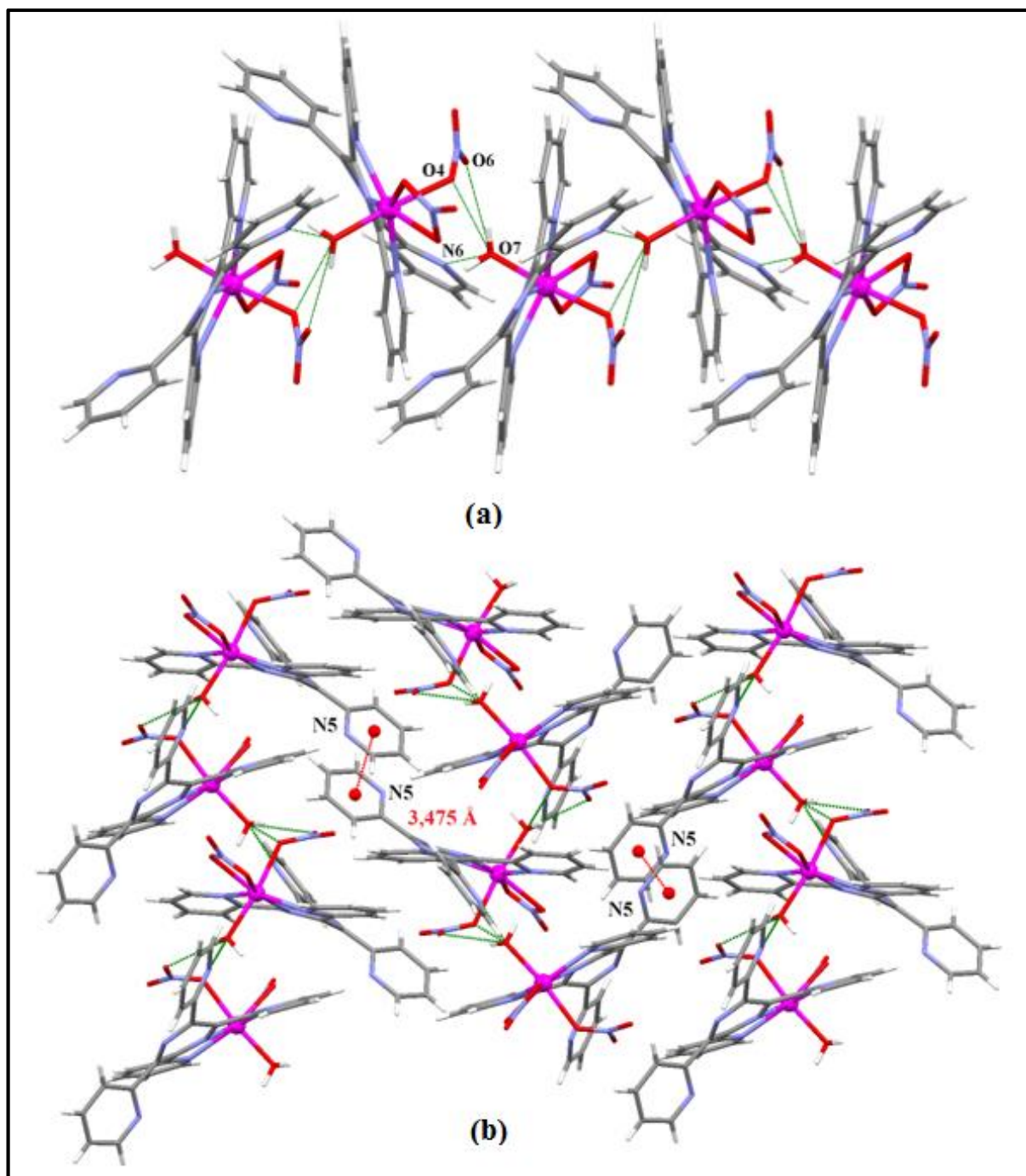
Tabela 6.3.5. Parametry strukturalne umożliwiające określenie sposobu koordynacji grupy NO_3^- (kryteria Kleywegt'a) [168] oraz odpowiadające im wartości dla związków $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})]_n$.



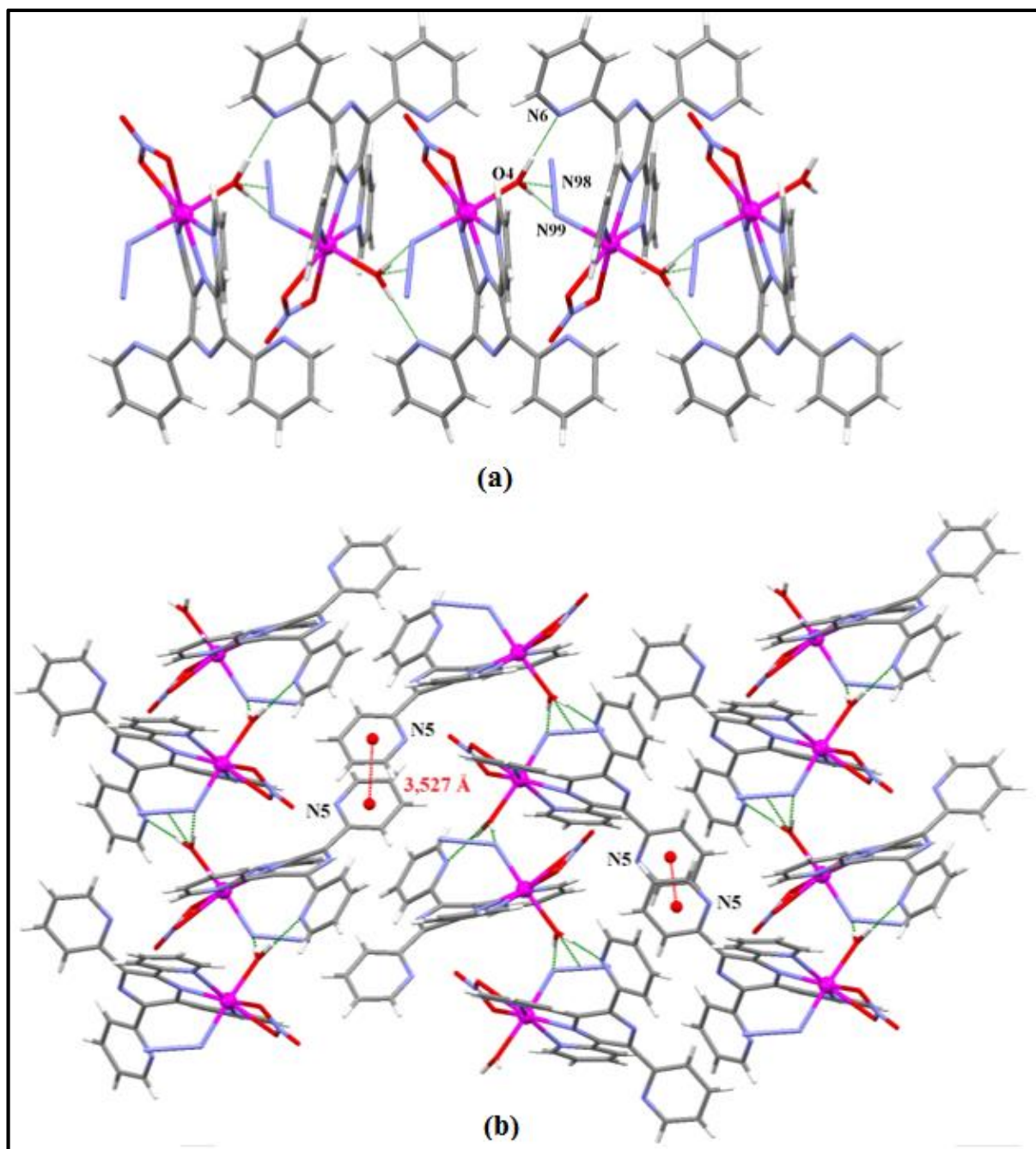
*

	Monodentny	Bidentny asymetryczny	Bidentny symetryczny	[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)]		[Mn(N ₃)(NO ₃)(tppz)(H ₂ O)]	[Mn(NO ₃)(dca)(tppz)] _n
l_2-l_1 (Å)	>0,6	0,3–0,6	<0,3	0,06	1,58	0,12	0,07
A_1-A_2 (°)	>28	14–28	<14	2,6	78,5	5,7	3,5
l_3-l_2	<0,1	0,1–0,2	>0,2	0,34	0,954	0,47	0,44
A_3 (°)	<162	162–168	>168	174,9	129,1	171,2	177,5

Analiza upakowania wykonana przy zastosowaniu programu Mercury 3.8 [146] wykazała, że cząsteczki $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ wiążą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe tworząc jednowymiarowe łańcuchy rozszerzające się wzdłuż osi krystalograficznej $[010]$ (Rys.6.3.10. i Rys.6.3.11). W przypadku $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, za powstanie supramolekularnego łańcucha odpowiadają wiązania $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O7}-\text{H7B}\cdots\text{O4}^a$ oraz $\text{O7}-\text{H7B}\cdots\text{O6}^a$, o odległościach $\text{D}\cdots\text{A}$ wynoszących odpowiednio 3,176(4) Å oraz 2,911(4) Å oraz miarach kąta $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ równych $148,0^\circ$ i $144,0^\circ$, kod symetrii: (a) = $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$) oraz $\text{O7}-\text{H7A}\cdots\text{N4}^a$ (o odległości $\text{D}\cdots\text{A}$ równej 3.271(3) Å oraz kącie $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ wynoszącym $147,0^\circ$) (Rys 6.3.10(a)). Z kolei, cząsteczki $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ łączą się ze sobą poprzez wiązania $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{O4}-\text{H4A}\cdots\text{N6}^b$, $\text{O4}-\text{H4B}\cdots\text{N98}^b$ oraz $\text{O4}-\text{H4B}\cdots\text{N99}^b$ o odległościach $\text{D}\cdots\text{A}$ wynoszących odpowiednio 2,875(4) Å, 3,321(4) Å i 2,906(4) Å oraz miarach kąta $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ równych $172,0^\circ$, $146,0^\circ$ i 172° kod symetrii: (b) = $1-x, -1/2+y, 1/2-z$) (Rys. 6.3.11(a)). W obu związkach sąsiadujące łańcuchy wiążą się ze sobą poprzez oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe (Tabela 6.3.3), tworząc warstwy, które oddziałują ze sobą za pomocą słabych wiązań wodorowych $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Rys.6.3.10(b) i Rys.6.3.11(b)).



Rys. 6.3.10. (a) Supramolekularny łańcuch utworzony w rezultacie obecności wiązań wodorowych O–H•••O oraz O–H•••N; (b) supramolekularna struktura 2D z zaznaczonymi oddziaływaniami π ••• π stackingowymi.



Rys. 6.3.11. (a) Supramolekularny łańcuch utworzony w wyniku obecności wiązań wodorowych O-H...N; (b) supramolekularna struktura 2D z zaznaczonymi oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ stackingowymi.

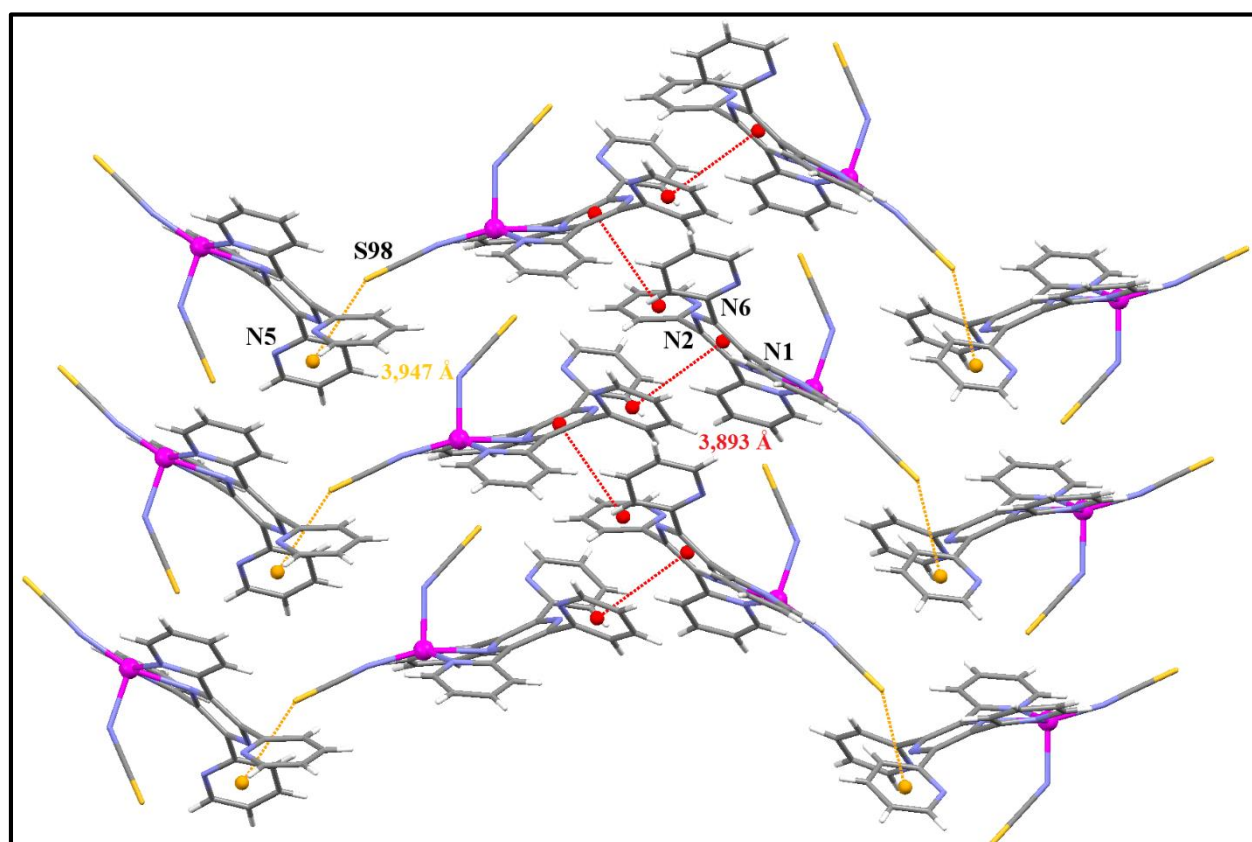
Wśród otrzymanych jednordzeniowych związków manganu na szczególną uwagę zasługuje $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$. Pięciokoordynacyjne tiocyjanianowe związki koordynacyjne manganu z ligandami N-heterocyklicznymi należą do rzadkości. Przeszukiwanie bazy CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.37) wykazała istnienie jedynie trzech związków tego typu.

Związek $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ wykazuje geometrię zbliżoną do piramidy kwadratowej, w której płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery atomy azotu należące do liganda *tppz* oraz

anionu NCS^- . Pozycję apikalną zajmuje atom azotu pochodzący od drugiego jonu tiocyjanianowego. Jon centralny znajduje się powyżej płaszczyzny ekwatorialnej wielościanu koordynacyjnego, a jego wychylenie w kierunku grupy tiocyjanianowej zajmującej pozycję apikalną wynosi $0,317(1) \text{ \AA}$.

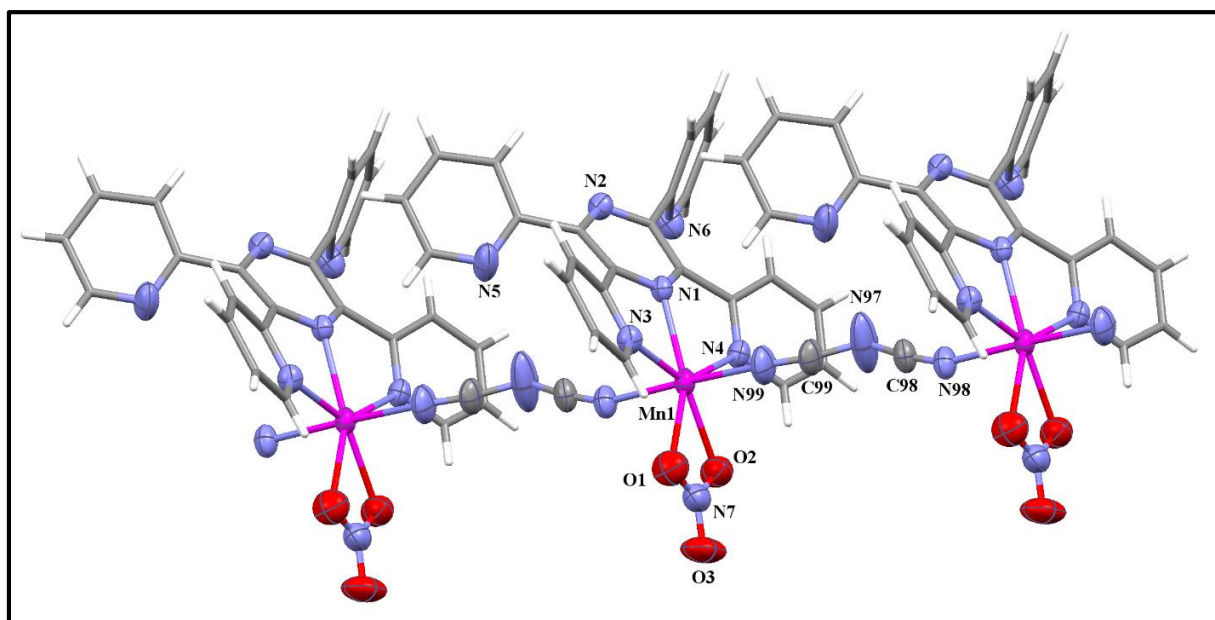
Analogicznie do pięciokoordynacyjnych kompleksów opisanych w literaturze (Rozdział 4.1.), wiązanie Mn-N_{ap} ($\text{Mn}(1)\text{-N}(99) = 2,156(2) \text{ \AA}$) jest dłuższe niż Mn-N_{ekw} ($\text{Mn}(1)\text{-N}(98) = 2,032(2) \text{ \AA}$). Jednakże, podobnie jak w związku $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, długości obu wiązań Mn-N_{NCS} przyjmują mniejsze wartości niż M-N_{tppz} wskazując na silniejsze wiązanie do atomu centralnego anionowych grup tiocyjanianowych. Obserwuje się duże różnice pomiędzy wartościami kątów Mn-N-C dla grup tiocyjanianowych zajmujących pozycję apikalną i ekwatorialną. W przeciwieństwie do liniowej koordynacji anionu NCS^- ($165,5(2)^\circ$) leżącego w płaszczyźnie ekwatorialnej, grupa tiocyjanianowa zajmująca pozycję aksjalną koordynuje pod kątem $137,2(2)^\circ$.

W sieci krystalicznej cząsteczki $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ łączą się ze sobą za pomocą międzycząsteczkowych oddziaływań $\pi\cdots\pi$ (Tabela 6.3.3) oraz $\text{C-S}\cdots\pi$ (Tabela 6.3.4) i tworzą dwuwymiarową strukturę supramolekularną (Rys. 6.3.12),.



Rys. 6.6.12. Supramolekularna struktura 2D z zaznaczonymi oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ stackingowymi oraz $\text{C-S}\cdots\pi$.

Badania nad związkami koordynacyjnymi manganu(II) z ligandem *tppz* i jonami pseudohalogenowymi wykazały także możliwość otrzymania polimerów koordynacyjnych. Ze względu na dużą zawadę przestrzenną liganda *tppz* koordynującego w sposób tridentny, tworzeniu struktur polimerycznych wydają się sprzyjać jedynie ‘dłuższe’ łączniki, jakim bez wątpienia jest dicyjanoamidowy. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach potwierdzono, że związek $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ jest jednowymiarowym polimerem o topologii typu *zyg-zag* rozszerzającym się wzdłuż osi krystalograficznej [010], w którym siedmiokoordynacyjne atomy centralne łączą się ze sobą za pomocą pojedynczych mostków $\mu_{1,5}\text{-dca}$ o budowie kątowej (kąt C(99)–N(97)–C(98) przyjmuje wartość $126,8(3)^\circ$ (Rys.6.3.13).



Rys. 6.3.13. Struktura jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$.

Odległość $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ jest równa $8,784 \text{ \AA}$ i pozostaje w zgodzie z danymi literaturowymi dla innych dicyjanoamidowych polimerów koordynacyjnych Mn(II) np. $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(\text{H}_2\text{O})_2(2,5\text{-me}_2\text{pyz})_2]$ ($8,425 \text{ \AA}$) [169], $\{[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{azpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{azpy})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ($8,425 \text{ \AA}$) [170], $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(4,4'\text{-bipy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($8,373 \text{ \AA}$) [129c], $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{OH})_2\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{THF}$ ($8,513 \text{ \AA}$) [171]. Atomy centralne łączą się z trzema atomami azotu należącymi do cząsteczki liganda *tppz* oraz dwoma atomami tlenu cząsteczki NO_3^- , tworząc płaszczyznę ekwatorialną wielościanu koordynacyjnego o geometrii bipiramidy pentagonalnej. Pozycje aksjalne zajmują atomy azotu należące do mostków dicyjanoamidowych. Podobnie jak w przypadku związków monomerycznych ($[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$), grupa azotanowa

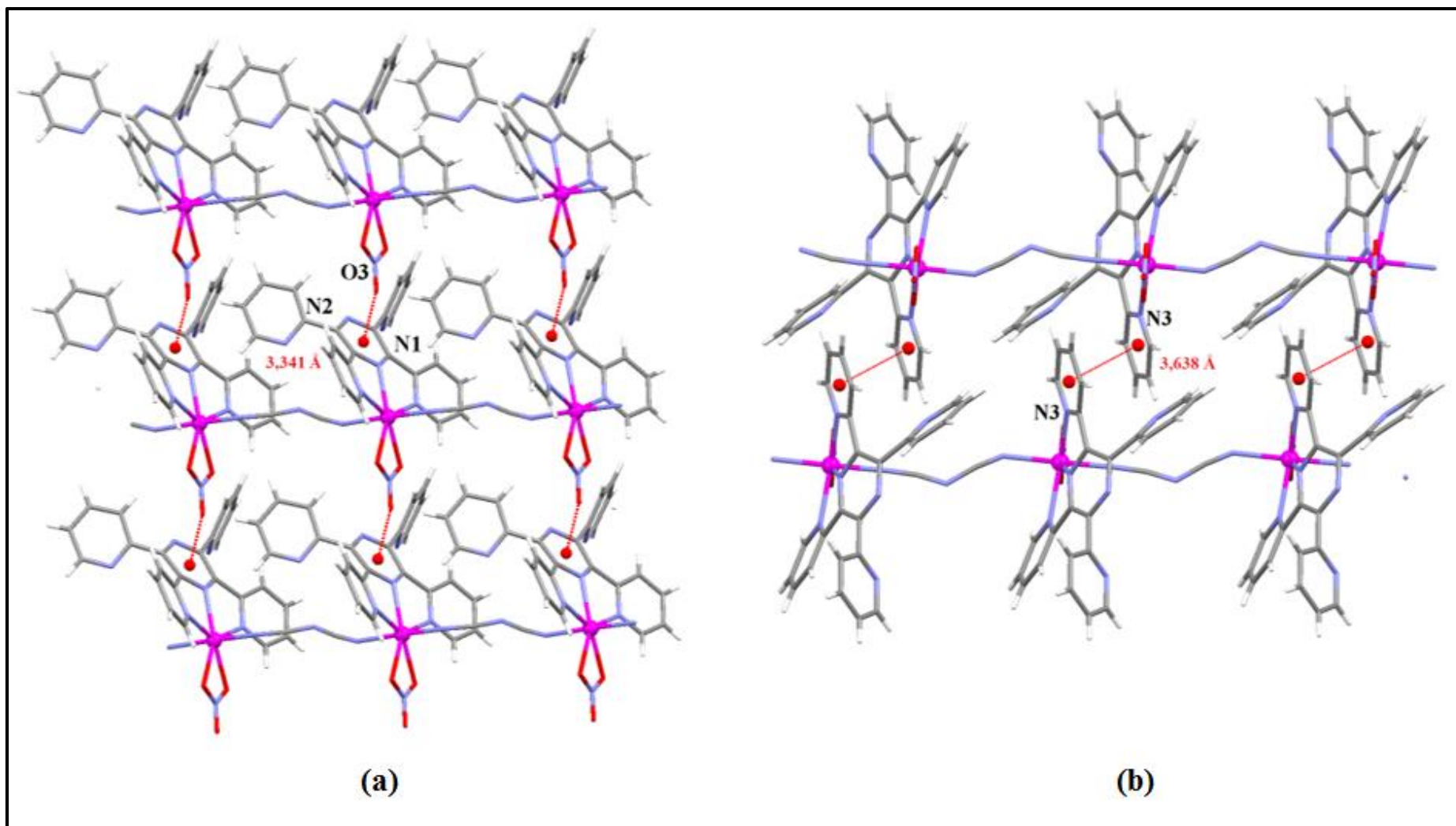
koordynuje do centrum metalicznego w sposób bidentny, symetryczny (Tabela. 6.3.5). W strukturze związku $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ analiza upakowania (Mercury 3.8 [146]) wykazała obecność oddziaływań międzycząsteczkowych: $\text{N-O}\cdots\pi$ (Tabela 6.3.3) oraz $\pi\cdots\pi$ (Tabela 6.3.4). Oddziaływania $\text{N-O}\cdots\pi$ łączą sąsiadujące łańcuchy w warstwy równoległe do płaszczyzny (001) tworząc supramolekularną strukturę 2D, a sąsiadujące warstwy są powiązane ze sobą za pomocą oddziaływań $\pi\cdots\pi$ stackingowych. Sposób połączenia cząsteczek polimeru $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ z uwzględnieniem słabych oddziaływań $\text{N-O}\cdots\pi$ oraz $\pi\cdots\pi$ został przedstawiony na Rys. 6.3.14.

Do wyznaczenia geometrii wielościanu koordynacyjnego w otrzymanych związkach Mn(II) oraz określenia stopnia ich deformacji od geometrii wielościanu modelowego zastosowano także metodę CShM (Continuous Shape Measures), której założenia zostały omówione w Rozdziale 4.1. Parametry odkształcenia otrzymanych struktur (Q) od geometrii idealnej (P) zostały obliczone za pomocą programu SHAPE, a otrzymane wyniki zestawione w Tabeli 6.3.6 [40–42].

Tabela 6.3.6. Obliczenia CShM dla związków koordynacyjnych Mn(II).

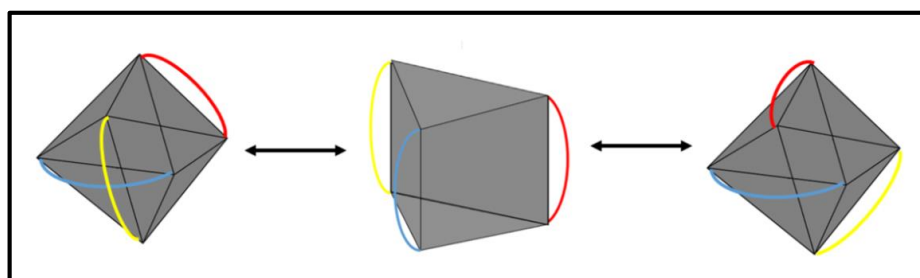
Związek	OC	TRP	PBPY	COC	CTPR	TBY	SPY
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$	3,09	13,29					
$[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$	3,67	11,04					
$[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,32	13,93					
$[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0,57}(\text{MeOH})_{0,47}]$	2,57	12,66					
$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$			1,50	6,44	4,84		
$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$			1,37	7,24	5,53		
$[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]$						7,39	2,23
$[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})]_n$			1,22	6,65	5,05		

^a OC =oktaedr, TRP = pryzmat trygonalny, PBPY = bipyramida pentagonalna, COC = oktaedr z piramidą, CTP = pryzmat trygonalny z piramidą, TBY = bipyramida trygonalna, SPY = piramida kwadratowa.



Rys. 6.6.14. (a) Supramolekularna warstwa utworzona w wyniku połączenia łańcuchów $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ poprzez oddziaływania $\text{N}-\text{O}\cdots\pi$, (b) fragment supramolekularnej struktury polimeru $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ z zaznaczonymi oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ stackingowymi.

Geometria kompleksów sześciokoordynacyjnych, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$, $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$ była porównywana do dwóch wielościanów modelowych: oktaedru oraz pryzmatu trygonalnego. Najbardziej charakterystycznym mechanizmem opisującym stopień deformacji geometrii kompleksu od rozważanych wielościanów modelowych jest trygonalny obrót Bailar'a, prowadzący od idealnego oktaedru do idealnego pryzmatu trygonalnego poprzez obrót o kąt $\theta = 60^\circ$ dwóch, leżących na przeciwko sobie ścian wielościanu wokół ich osi trójkrotnych C_3 [172] (Rys. 6.3.15.).

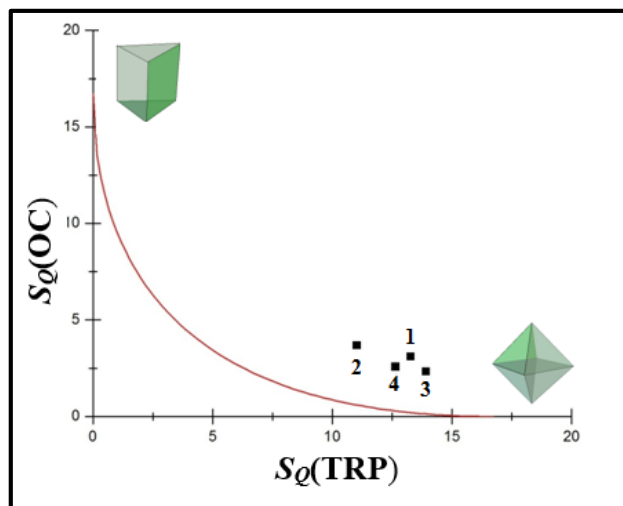


Rys. 6.3.15. Mechanizm trygonalnego obrotu Bailar'a.

Jeżeli w obliczeniach rozważane są tylko dwa wielościany idealne, tak jak ma to miejsce w przypadku kompleksów sześciokoordynacyjnych, stopień deformacji wielościanu koordynacyjnego można przedstawić za pomocą dwuwymiarowej mapy zdefiniowanej przez dwa parametry: $S_Q(\text{OC})$ (oś y) oraz $S_Q(\text{TPR})$ (oś x) (Rys. 6.3.16.). Na mapie, czerwoną linią została zaznaczona ścieżka przejścia (poprzez obrót Bailar'a) pomiędzy idealnym oktaedrem a pryzmatem trygonalnym. Zgodnie z nią, można stwierdzić, że dla idealnego oktaedru parametry $S_Q(\text{OC})$ oraz $S_Q(\text{TPR})$ przyjmują odpowiednio wartości 0 oraz 16,73, a dla pryzmatu trygonalnego odwrotnie, $S_Q(\text{OC})$ jest równe 16,73, z kolei $S_Q(\text{TPR})$ przyjmując wartość 0. Natomiast, geometria pośrednia ($\theta = 30^\circ$) występuje wówczas gdy $S_Q(\text{OC}) = S_Q(\text{TPR}) = 4,42$. [41, 42]

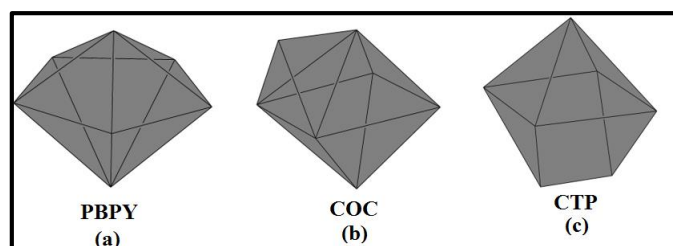
Dla sześciokoordynacyjnych kompleksów Mn(II), oznaczonych na mapie numerami 1–4 (Rys. 6.3.16), parametr $S_Q(\text{OC})$ przyjmuje wartości mniejsze niż 4,42, dlatego też geometrię wielościanu koordynacyjnego rozważanych związków można zdefiniować jako zniekształcony oktaedr. Analiza wyników uzyskanych z obliczeń CShM pozwala również stwierdzić, że wielościany koordynacyjne dimerów $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$, $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$ (oznaczonych na Rys 6.3.16. numerami 1 i 2) są bardziej zniekształcone niż w przypadku kompleksów monomerycznych (3 i 4), co ma związek z obecnością ligandów mostkujących w sferze koordynacji. Dla wszystkich sześciokoordynacyjnych układów wyniki

obliczeń CShM (czarne punkty oznaczone na mapie numerami od 1 do 4) istotnie odbiegają od ścieżki Bailar'a. Przypisuje się to zniekształceniu wielościanu koordynacyjnego wynikającego z wartości kątów chwytu tridentnej cząsteczki *tppz*, które są znacznie mniejsze od kąta 90°, występującego w idealnym oktaedrze.



Rys. 6.3.16. Dwuwymiarowa mapa kształtu przedstawiająca ścieżkę obrotu Bailar'a (czerwona linia ciągła) oraz wartościami $S_Q(OC)$ oraz $S_Q(TRP)$ dla sześciokoordynacyjnych kompleksów Mn(II): 1 = $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$, 2 = $[Mn_2Cl_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(tppz)_2]$, 3 = $[MnCl(SCN)(tppz)(H_2O)] \cdot H_2O$, 4 = $[MnCl(dca)(tppz)(H_2O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}]$.

Dla siedmiokoordynacyjnych kompleksów ($[Mn(NO_3)_2(tppz)(H_2O)]$, $[Mn(N_3)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$) oraz $[Mn(\mu_{1,5}-dca)(NO_3)(tppz)]_n$ w obliczeniach CShM rozważane były trzy wielościany modelowe: bipyramida pentagonalna (PBPY), oktaedr z piramidą (COC), a także pryzmat trygonalny z piramidą (CTP) (Rys.6.3.17.). Najniższe wartości parametru $S_Q(P)$ obserwuje się dla geometrii bipyramidy pentagonalnej (Tabela 6.3.6.). Ponieważ, dla geometrii PBPY wartości parametry $S_Q(P)$ rozważanych związków są większe od 1 ale mniejsze od 3, to wielościan koordynacyjny można opisać jako zaburzoną bipyramidę pentagonalną.



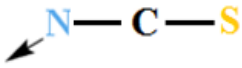
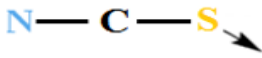
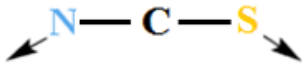
Rys. 6.3.17. Struktury przestrzenne dla kompleksów o LK = 7: (a) bipyramida pentagonalna, (b) oktaedr z piramidą, (c) pryzmat trygonalny z piramidą.

Geometria natomiast pięciokoordynacyjnego związku $[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]$ była rozważana w odniesieniu do dwóch wielościanów koordynacyjnych, bipiramidy trygonalnej (TBP) oraz piramidy kwadratowej (SPY). W tym przypadku, wartość $S_Q(P)$ jest wyraźnie niższa dla układu modelowego SPY ($S_Q(P) < 3$, Tabela 6.3.6.) i dobrze koreluje z parametrem $\tau = 0,36$, który również wskazuje na geometrię piramidy kwadratowej [39].

Obecność ligandów pseudohalogenowych, N-heterocyklicznego liganda *tppz*, a także grupy azotanowej (w kompleksach $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$) oraz $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})_n]$ oraz cząsteczek rozpuszczalnika (w związkach $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$, $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$) potwierdzają także przeprowadzone badania spektroskopowe w zakresie IR.

Spektroskopowe kryteria empiryczne umożliwiające identyfikację sposobu koordynacji jonów tiocyjanianowych, wprowadzone przez Kazuo Nakamoto [173], zostały zamieszczone w Tabeli 6.3.7.

Tabela 6.3.7. Położenia pasm drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ oraz drgań zginających $\delta(\text{NCS})$ grup tiocyjanianowych w zależności od sposobu koordynacji do atomu centralnego.

Sposób koordynacji jonu tiocyjanianowego	$\nu(\text{CN})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{CS})$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{NCS})$ [cm^{-1}]
 N-związany	2040 – 2080	780 – 860	460–480
 S-związany	2090 – 2110	690 – 720	410–440
 mostkowy	2110 – 2175	630-800	410–500

Oczywiście kryteria te nie są traktowane jako ścisłe i nienaruszalne. Położenie pasm pochodzących od grup tiocyjanianowych zależy bowiem nie tylko od sposobu koordynacji, ale także od wielu innych czynników strukturalnych takich jak rodzaj atomu centralnego, jego ładunek, czy liczba jonów tiocyjanianowych w sferze koordynacji.

W widmach IR badanych związków Mn(II) zawierających w swojej strukturze aniony tiocyjanianowe obserwuje się charakterystyczne pasma pochodzące od drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$, odpowiednio przy częstościach 2063 cm^{-1} dla $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz 2048 cm^{-1} dla $[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]$. Położenie pasm wyraźnie wskazuje na obecność

terminalnych grup tiocyjanianowych N–związanych z atomem centralnym. Pasma drgań rozciągających $\nu(\text{CS})$ oraz zginających $\delta(\text{NCS})$ w przypadku związków $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]$ pokrywają się z pasmami drgań pierścieni liganda *tppz*, co uniemożliwia ich identyfikację.

Korelacji pomiędzy sposobem koordynacji a położeniem pasm rozciągających $\nu(\text{N}_3^-)$, w widmach IR związków koordynacyjnych po raz pierwszy dokonali naukowcy z grupy badawczej Roberto Cortés'a [174], stwierdzając, że pasma rozciągające drgań asymetrycznych $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ odnoszące się do ligandów mostkujących $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$ (*EE*) znajdują się przy wyższych częstościach ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) niż pasma drgań przypisywanych mostkom $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$ (*EO*) ($\sim 2060 \text{ cm}^{-1}$). Generalnie położenie asymetrycznych pasm rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ zmienia się w szeregu jon terminalny $\text{N}_3^- <$ mostek azydkowy $\mu_{1,1}\text{-N}_3^- <$ mostek azydkowy $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$. Ponadto, w widmach IR kompleksów opartych na łącznikach azydkowych $\mu_{1,1}\text{-N}_3^-$ lub asymetrycznych mostkach $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$ można zaobserwować obecność dodatkowego pasma przy częstości $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$. Pasma to nie pojawia się natomiast w widmach związków zawierających w swojej strukturze symetryczne mostki $\mu_{1,3}\text{-N}_3^-$. Podobnie jak i dla związków tiocyjanianowych, reguły te jednak mają charakter przybliżony, a położenia pasm są zależne od wielu czynników strukturalnych. Stwierdzono przykładowo, że położenie pasma $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ silnie zależy od różnicy pomiędzy długościami dwóch wiązań N–N mostka azydkowego ($\Delta d'$). Im wyższa wartość parametru $\Delta d'$, tym przy wyższych częstościach pojawia się pasmo asymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ [175,176].

Dla otrzymanych kompleksów Mn(II) pasma drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$, jonów azydkowych występują odpowiednio przy częstościach 2065 cm^{-1} i 1334 cm^{-1} dla dimeru $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$ oraz 2061 cm^{-1} i 1336 cm^{-1} dla monomeru $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$. Położenia tych pasm dobrze spełniają reguły przedstawione powyżej. Wyjątek stanowi jedynie pasmo przy częstości 2061 cm^{-1} , odnoszące się do drgania rozciągającego $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ jonu azydkowego koordynującego w sposób terminalny, które jest przesunięte w stronę wyższych częstości, co jest konsekwencją obecności w sieci krystalicznej wiązań wodorowych $\text{O-H}\cdots\text{N}$, utworzonych pomiędzy cząsteczką wody a anionem azydkowym sąsiadujących cząsteczek $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$. Otrzymane wartości pozostają również w dobrej zgodności z danymi literaturowymi odnoszącymi się do analogicznych związków kompleksowych Mn(II) (Tabela 6.3.8).

Tabela 6.3.8. Położenia pasm rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ i $\nu_{\text{sym}}(\text{N}_3)$ dla wybranych związków koordynacyjnych Mn(II) zawierających w swojej strukturze ligandy azydkowe.

Związek	Sposób koordynacji	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{sym}}(\text{N}_3)$	Lit.
$[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$	EO	2065	1334	P1
$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	terminalny	2061	1336	P1
$[\text{Mn}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{terpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EO	2075	1300	161
$[\text{Mn}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(2,2'\text{-dpa})_2]$	EO	2063	1327	162
$[\text{Mn}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{ttp})_2]$	EO	2046	1329	165
$[\text{Mn}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{L}_1)_2]$	EO	2064	brak danych	167
$[\text{Mn}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{L}_7)]_n$	EE EO	2084 2058	1337	177
$[\text{Mn}_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2(3\text{-ampy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	EE terminalny	2082	1313	178
$[\text{Mn}(3\text{-ampy})_4(\text{N}_3)_2]$	terminalny	2063	1341	179
$[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{L}_8)] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	terminalny	2037	1345	180
$[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{pyrazole})_4]$	terminalny	2065	1338	181
$[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(3,4\text{-dmpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$	terminalny	2077	brak danych	181

Obecność jonów dicyjanoamidowych w strukturze związku potwierdzają bardzo intensywne pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$. Dla kompleksu monomerycznego $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$, w którym anion $\text{N}(\text{NC})_2^-$ łączy się z atomem centralnym w sposób terminalny pasma te znajdują się odpowiednio przy częstościach 2299, 2228 oraz 2176 cm^{-1} . Porównując niniejsze położenia pasm do widma IR dicyjanoamidu sodu (2286, 2232 and 2179 cm^{-1}) można zaobserwować niewielkie ich przesunięcia w stronę wyższych liczb falowych. W widmie IR jednowymiarowego polimeru $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$, w którym ligand dicyjanoamidowy koordynuje do centrum metalicznego tworząc mostek $\mu_{1,5}\text{-dca}$, pasma drgań rozciągających położone są przy liczbach falowych 2310 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$), 2291 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$ oraz 2172 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$. Otrzymane wyniki wyraźnie wskazują na przesunięcie pasma drgań $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N}_{\text{dca}})$ w stronę wyższych liczb falowych według szeregu mostek $\mu_{1,5}\text{-dca} >$ *anion terminalny* $>$ *anion nieskoordynowany*, co pozostaje w dobrej korelacji z danymi literaturowymi [131c,182–190].

Obecność N-heterocyklicznego liganda *tppz* (we wszystkich rozważanych w niniejszym rozdziale związkach) potwierdzają pasma absorpcyjne leżące w następujących zakresach:

- 3100–2880 cm^{-1} (charakterystycznym dla aromatycznych drgań rozciągający C–H)
- 1600–1530 cm^{-1} (odpowiadającym drganiom $\nu(\text{C}=\text{N})$ oraz $\nu(\text{C}=\text{C})$),
- 1480 – 1000 cm^{-1} (odpowiadającym drganiom $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{N})$) oraz

- 800–700 cm⁻¹ (właściwy dla aromatycznych drgań deformacyjnych C–H) [173].

W przypadku kompleksów [Mn(NO₃)₂(tppz)(H₂O)], [Mn(N₃)(NO₃)(tppz)(H₂O)] oraz [Mn(μ_{1,5}-dca)(NO₃)(tppz)]_n charakterystyczne pasma drgań rozciągających ν(C–C) + ν(C–N) cząsteczki tppz częściowo nakładają się z silnymi pasmami absorpcji drgań rozciągających grupy azotanowej ν(NO₃⁻), występujących w przedziale od 1400 do 1200 cm⁻¹.

Z kolei, w widmach IR układów zawierających w swojej strukturze cząsteczki H₂O i MeOH, w zakresie wyższych częstości obserwuje się intensywne pasma absorpcji o maksimach zlokalizowanych odpowiednio przy 3391 cm⁻¹ (dla [MnCl(SCN)(tppz)(H₂O)]·H₂O), 3395, 3324 i 3209 cm⁻¹ (dla [MnCl(dca)(tppz)(H₂O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}]), 3415 cm⁻¹ (dla [Mn(NO₃)₂(tppz)(H₂O)]) oraz 3394 cm⁻¹ (dla [Mn(N₃)(NO₃)(tppz)(H₂O)]). Pasma te odpowiadają drganiom rozciągającym O–H cząsteczek rozpuszczalnika [173].

Dla omówionych w niniejszym rozdziale związków Mn(II) zostały także przeprowadzone badania magnetyczne. W związkach koordynacyjnych jony Mn(II) najczęściej występują w stanie wysokospinowym, charakteryzując się najwyższą możliwą liczbą niesparowanych elektronów w stanie podstawowym (*S*=5/2) i wykazując osiową anizotropię (duża wartość parametru *D* w zerowym polu magnetycznym).

Pomiary podatności magnetycznej badanych układów zostały wykonane w ramach współpracy z grupą badawczą prof. Jerzego Mrozińskiego z Uniwersytetu Wrocławskiego.

Wielkości parametrów magnetycznych zbadanych kompleksów zostały zestawione w Tabeli 6.3.9.

Tabela 6.3.9. Parametry magnetyczne i wartości magnetyzacji dla zbadanych kompleksów Mn(II).

Związek	$\chi_{\text{dia}}^{\text{a}} \cdot 10^6$ [cm ³ mol ⁻¹]	Stała Curie <i>C</i> ^b [cm ³ K mol ⁻¹]	Stała Weissa <i>θ</i> ^b [K]	Efektywny moment magnetyczny μ_B [B. M.]		<i>M</i> ^c [B. M.]
				T = 1.8 K	T = 300 K	
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (tppz) ₂]	-290	4,21	0,0	5,65	5,77	4,47
[Mn ₂ Cl ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (tppz) ₂]	-391	4,10	-0,4	4,92	5,63	4,73
[MnCl(SCN)(tppz)(H ₂ O)]·H ₂ O	-273	4,35	-1,1	4,74	5,95	4,52
[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)]	-286	4,34	-0,22	5,52	5,85	4,88
[Mn(N ₃)(NO ₃)(tppz)(H ₂ O)]	-219	3,94	-2,8	3,21	5,48	4,74
[Mn(SCN) ₂ (tppz)]	-303	4,28	-1,9	3,51	4,70	4,31
[Mn(μ _{1,5} -dca)(NO ₃)(tppz)] _n	-251	4,33	-2,5	3,66	5,81	4,72

^a w przeliczeniu na jeden atom centralny Mn(II);

^b w zakresie temperatur 1,8–300 K;

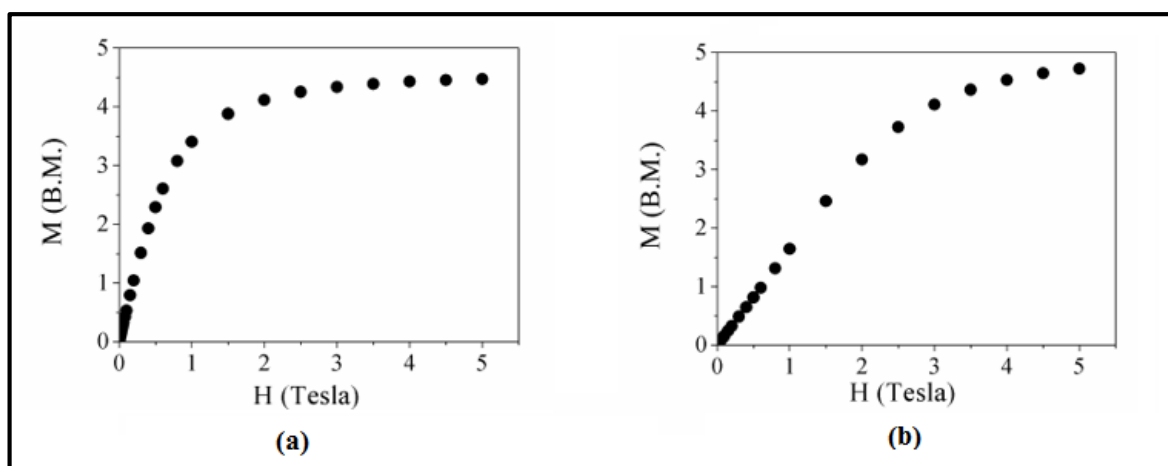
^c zmierzone w polu magnetycznym o natężeniu 5T i w temperaturze 2 K.

Dane magnetyczne potwierdzają obecność pięciu niesparowanych elektronów ($S = 5/2$). Wartości efektywnych momentów magnetycznych, wyznaczone za pomocą równania (1):

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 (\chi T)^{1/2} \mu_B \quad (1)$$

mieszczą się w zakresie 4,70–5,95 B.M i nieznacznie odbiegają od obliczonej wartości efektywnego momentu magnetycznego (5,92 B.M) dla nieoddziałujących jonów o wysokospinowej konfiguracji $3d^5$. Rozbieżność tą można przypisać udziałowi orbitalnego momentu magnetycznego oraz różnicy w geometrii otoczenia centrów paramagnetycznych.

Wartość namagnesowania (M) zmierzonego w temperaturze 2K w funkcji natężenia pola magnetycznego ma przebieg liniowy do ~ 1 T. Powyżej tej wartości przyjmuje postać funkcji Brillouina (Rys. 6.3.18).



Rys. 6.3.18 Wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla (a) $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ oraz (b) $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$.

Dla kompleksów monomerycznych dane eksperymentalne zostały porównane z teoretycznym przebiegiem iloczynu χT poprzez zastosowanie równania (2):

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S + 1) \quad (2)$$

gdzie: N – liczba Avogadra, β – magneton Bohra, k – stała Boltzmanna, g – współczynnik rozszczepienie spektroskopowego, T – temperatura.

Następnie, w celu określenia wielkości oddziaływań pomiędzy jonami manganu(II) w sieci krystalicznej zastosowano zależność (3):

$$\chi_M^{\text{corr}} = \frac{\chi_M}{1 - \frac{2zJ'}{N\beta^2 g^2} \chi_M} \quad (3)$$

gdzie: N – liczba Avogadra, β – magneton Bohra, k – stała Boltzmana, g – współczynnik rozszczepienie spektroskopowego, T – temperatura, J' – międzycząsteczkowy parametr wymiany, z – liczba najbliższych atomów sąsiadujących centrum metalicznego Mn(II) [192]. Dopasowanie danych eksperymentalnych zostało oparte na metodzie najmniejszych kwadratów (4):

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2} (\chi_i^{\text{exp}} - \chi_i^{\text{calc}})^2} / \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2}} \quad (4),$$

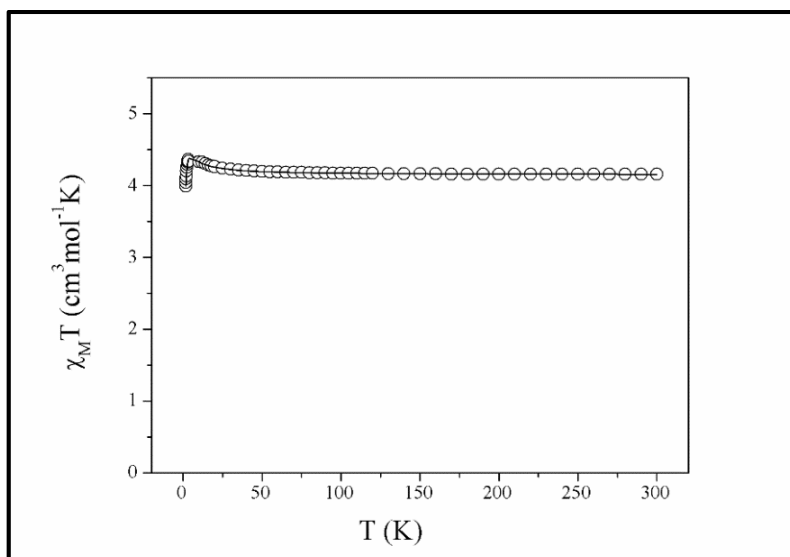
a wartości współczynników R , jak również parametry wymiany zJ' zostały zestawione w Tabeli 6.3.10.

Tabela 6.3.10. Wartości parametrów^a wymiany, współczynnika rozczepienia spektroskopowego oraz współczynnika R dla otrzymanych związków koordynacyjnych Mn(II)

Związek	J [cm ⁻¹] ^b	zJ' [cm ⁻¹]	g	R
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (tppz) ₂]	0,15	-0,08	1,95	6,11×10 ⁻⁵
[Mn ₂ Cl ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (tppz) ₂]	0,32	-0,16	1,91	6,00×10 ⁻⁴
[MnCl(SCN)(tppz)(H ₂ O)]·H ₂ O		-0,13	1,99	6,68×10 ⁻⁴
[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)]		-0,03	1,99	2,03×10 ⁻⁴
[Mn(N ₃)(NO ₃)(tppz)(H ₂ O)]		-0,88	1,94	2,75×10 ⁻³
[Mn(SCN) ₂ (tppz)]		-0,22	1,98	1,37×10 ⁻³
[Mn(μ _{1,5} -dca)(NO ₃)(tppz)] _n	-0,1	-0,0	1,97	6,90×10 ⁻⁵

^a obliczone dla zakresu temperatur 1,8 – 300K.

Dla układów dimerycznych, [Mn₂(μ-Cl)₂Cl₂(tppz)₂] oraz [Mn₂Cl₂(μ_{1,1}-N₃)₂(tppz)₂], pomiary podatności magnetycznej ujawniają obecność słabych oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi. Wskazuje na to niewielki wzrost iloczynu $\chi_M T$ zaobserwowany w obszarze niskich temperatur, który osiąga maksimum odpowiednio w temperaturze 3,3 K dla [Mn₂(μ-Cl)₂Cl₂(tppz)₂] oraz 16 K dla [Mn₂Cl₂(μ_{1,1}-N₃)₂(tppz)₂]. Przykładowy przebieg iloczynu $\chi_M T$ dla kompleksu [Mn₂(μ-Cl)₂Cl₂(tppz)₂] w zakresie temperatur od 1,8 do 300 K prezentuje Rysunek 6.3.19.



Rys. 6.3.19. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla kompleksu $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$.

Wartości całek wymiany oddziaływań pomiędzy jonami Mn(II) w obu dimerach wyznaczone zostały przy wykorzystaniu równania (5):

$$\chi = \frac{N \beta^2 g^2}{kT} \frac{55 + 30e^{5x} + 14e^{9x} + 5e^{12x} + e^{14x}}{11 + 9e^{5x} + 5e^{3x} + 7e^{9x} + 5e^{12x} + 3e^{14x} + e^{15x}} \quad (5)$$

gdzie $x = 2J/kT$, J – wewnątrzcząsteczkowy parametr wymiany [192].

Podobnie jak w przypadku monomerów, za pomocą zależności (3) zastosowano poprawkę uwzględniającą oddziaływania pomiędzy dimerami w sieci krystalicznej, a wartości wewnątrz- (J) i międzycząsteczkowych (zJ') parametrów wymiany zostały zawarte w Tabeli 6.3.10.

W przypadku jednowymiarowego polimeru $[Mn(\mu_{1,5}\text{-dca})(NO_3)(tppz)]_n$ badania magnetyczne wykazały występowanie słabych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy jonami Mn(II) w łańcuchu, a do interpretacji uzyskanych danych eksperymentalnych wykorzystano model Fisher'a wyrażony wzorem (6):

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad (6)$$

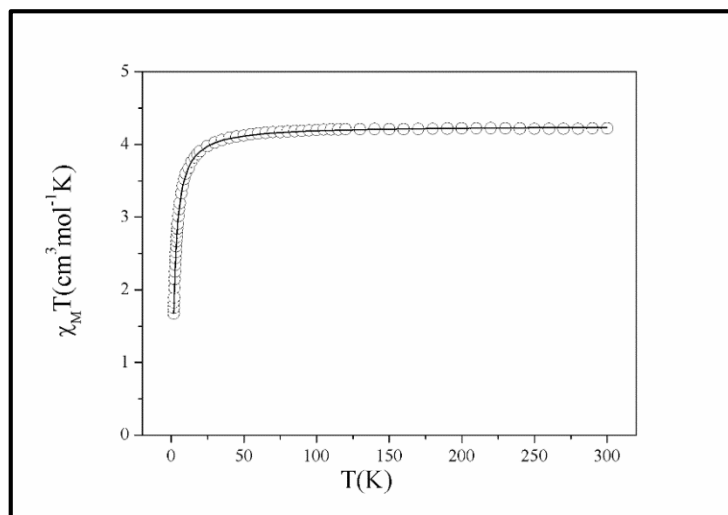
gdzie:

$$u = \coth \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right] - \left[\frac{kT}{JS(S+1)} \right]$$

gdzie J – wewnątrzłańcuchowy parametr wymiany, a także równanie (3) w przypadku oddziaływań magnetycznych występujących pomiędzy łańcuchami [193].

W oparciu o metodę najmniejszych kwadratów dopasowano dane eksperymentalne do teoretycznego przebiegu iloczynu χT , otrzymując następujące wartości parametrów: $J = -0,1 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = 0,0 \text{ cm}^{-1}$ oraz $g = 1,97$ ze współczynnikiem zgodności R równym $6,90 \times 10^{-5}$.

Eksperymentalny (\circ) i teoretyczny (linia ciągła) przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury w zakresie 1,8 – 300 K dla związku $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ prezentuje Rysunek 6.3.20.



Rys. 6.3.20. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla kompleksu $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$.

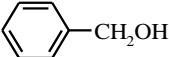
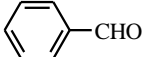
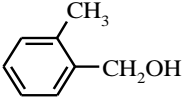
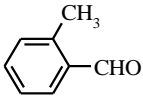
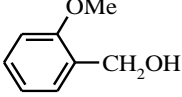
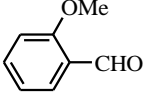
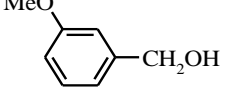
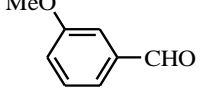
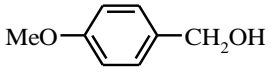
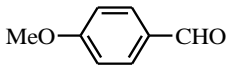
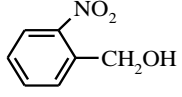
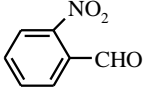
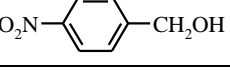
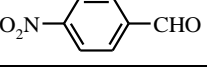
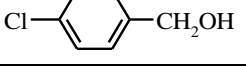
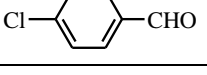
Ostatni etap badań nad omówionymi w niniejszym rozdziale kompleksami Mn(II) dotyczył badań aktywności katalitycznej. Dwa zbadane układy monomeryczne $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, okazały się efektywnymi katalizatorami reakcji utleniania alkoholi do aldehydów/ketonów oraz siarczków do sulfotlenków.

Poszukiwanie efektywnych i selektywnych katalizatorów reakcji utleniania związków chemicznych, często mających zastosowanie w przemyśle, pozostaje nadal interesującym i ogromnym wyzwaniem współczesnej chemii. Jedną ze sprawdzonych metod jest stosowanie jako homogenicznych katalizatorów kompleksów metali przejściowych. Wśród nich jedną z najszerzej stosowanych grup są związki Mn(II), z uwagi na ich aktywność katalityczną w wielu metaloenzymach. W rzeczywistości, wiele doniesień literaturowych ostatniej dekady wskazuje, że właśnie związki koordynacyjne manganu(II), w tym kompleksy oparte na 2,2':6',2''-tertpirydynie i jej pochodnych, mogą być wykorzystywane w reakcjach utleniania substratów organicznych [194–196].

Wśród reakcji utleniania związków organicznych, selektywne utlenianie alkoholi i siarczków zalicza się do jednych z ważniejszych reakcji w chemii organicznej, zarówno w skali laboratoryjnej jak i w syntetycznej chemii przemysłowej. [194–196].

Badania aktywności katalitycznej kompleksów $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ przeprowadzono w ramach współpracy z prof. M. M. Najafpour z Uniwersytetu Maragheh w Iranie. Reakcje utleniania alkoholi do odpowiednich aldehydów przeprowadzono w temperaturze pokojowej w roztworze $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ zawierającym kompleks manganu(II) $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ lub $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, bromek tetra-*n*-butyloamoniowy, substrat oraz utleniacz ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) w odpowiednim stosunku molowym 1:20:10:20. Wyniki badań katalitycznych prezentuje Tabela 6.3.11.

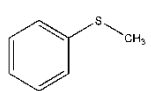
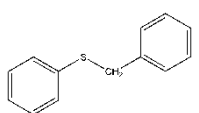
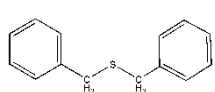
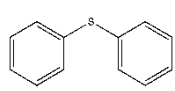
Tabela 6.3.11. Wydajności reakcji utleniania alkoholi przy zastosowaniu mieszaniny kompleks Mn(II)/ $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ /*n*-Bu₄NBr

L.p	Substrat	Produkt	Wydajność [%]	
			$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$
1			100	100
2			100	100
3			100	100
4			100	100
5			100	100
6			92	93
7			93	93
8			94	91

W obecności obu kompleksów Mn(II), wszystkie zastosowane benzyloalkohole zostały utlenione z bardzo dużą wydajnością (91-100%, Tabela 6.3.11) i 100% selektywnością. Ponadto, nie zaobserwowano także znaczącego wpływu charakteru i położenia podstawników w aromatycznym pierścieniu benzenowym na stopień konwersji.

Niższą aktywność katalityczną kompleksy $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ wykazywały w reakcjach utlenienia siarczków do sulfotlenków. Utlenianie siarczków prowadzono w mieszaninie rozpuszczalników $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (w stosunku 1:1) przy użyciu mieszaniny nadtlenu wodoru oraz mocznika jako utleniacza, a stosunek katalizatora do substratu wynosił 1:20. Badania przeprowadzono dla szerokiej gamy siarczków. (Tabela 6.3.12). Warto podkreślić, że dla wszystkich zastosowanych siarczków nie zaobserwowano niepożądanego utlenienia do sulfonów, a selektywność reakcji wynosiła 100%.

Tabela 6.3.12. Wydajności reakcji utleniania siarczków katalizowanej przez związki $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$.

L.p.	Substrat	Wydajność [%] ^a		Selektywność [%]
		$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$	
1		45	46	100
2		53	49	100
3		59	57	100
4		44	47	100
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_3$	33	39	100

^a szybkość konwersji zmierzona w stosunku do wyjściowego siarczku, po 60 min.

^b selektywność reakcji = $(\text{sulfotlenek}(\%)/\text{sulfotlenek}(\%) + \text{sulfon}(\%)) \times 100$.

6.3.2. Związki koordynacyjne kobaltu(II) o wzorze ogólnym $[\text{Co}(\text{tppz})_2]\text{X}_n$

Niniejszy rozdział dotyczy charakterystyki magneto-strukturalnej kompleksów Co(II) o wzorze ogólnym $[\text{Co}(\text{tppz})_2]\text{X}_n$ (gdzie $\text{X} = \text{tcm}$, dca , $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ i $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$, $n = 1$ lub 2), które wykazują zjawisko przejścia spinowego. Podstawy teoretyczne zjawiska SCO zostały szczegółowo opisane w Rozdziale 4.2. W porównaniu ze związkami Fe(II), przejście

spinowe w połączeniach Co(II) jest zdecydowanie mniej powszechne, a badania dotyczące określenia wpływu kowalencyjnych lub niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych na charakter przejścia spinowego pozostają w centrum naukowego zainteresowania wielu ośrodków [57,68,72,78,79, 197–210].

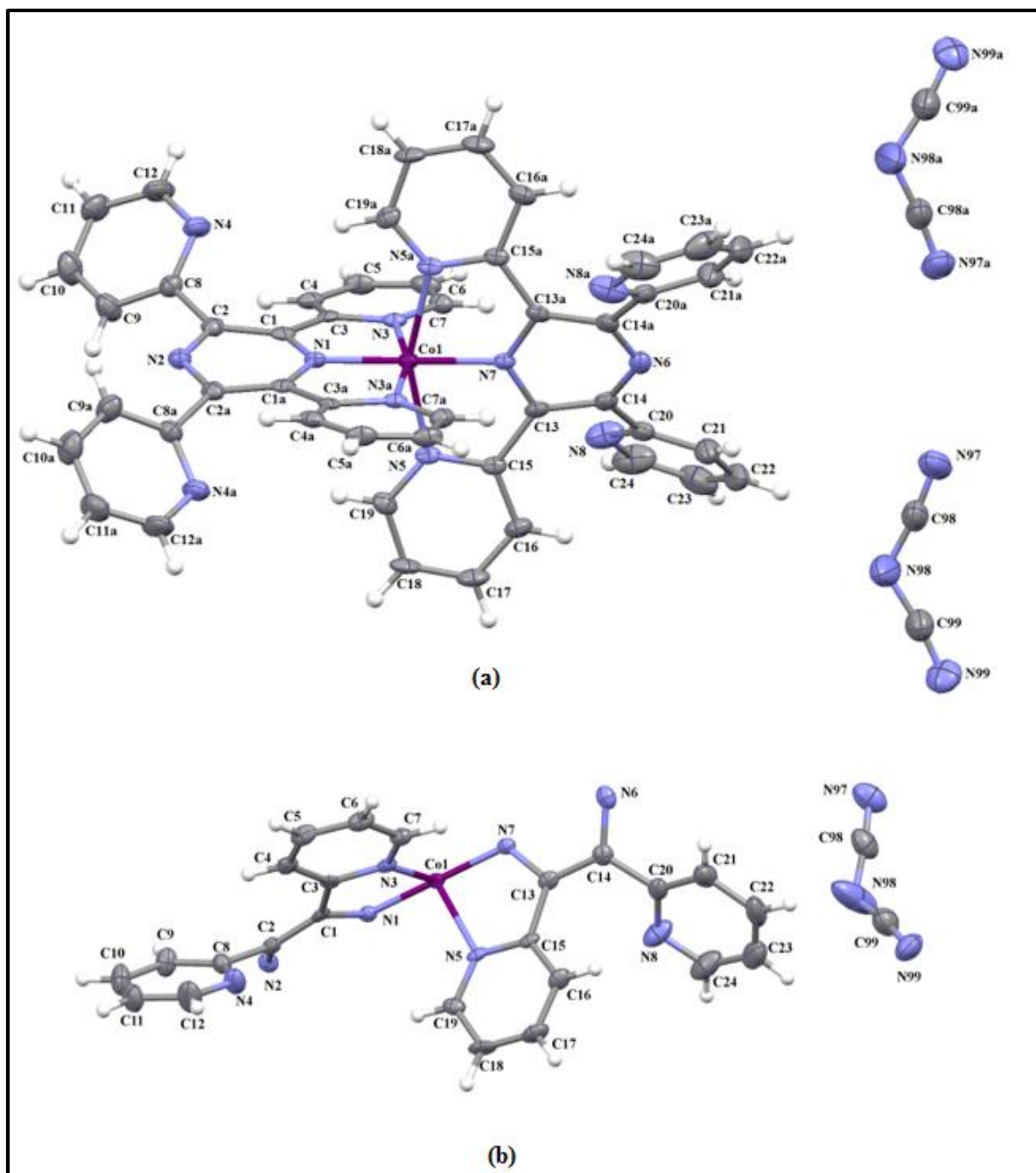
W rezultacie swoich badań otrzymałam cztery kompleksy jednordzeniowe o wzorach: $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$, $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$, $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]$, $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]$. Dwa pierwsze układy, $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$, zostały otrzymane poprzez powolne wkraplanie wodnego roztworu $\text{NaN}(\text{CN})_2$ lub $\text{KC}(\text{CN})_3$ do roztworu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i *tppz* rozpuszczonych w mieszaninie $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1, v/v), którą mieszano w temperaturze pokojowej przez 12h. Pomiary rentgenostrukturalne monokryształów tych związków zostały przeprowadzone w temperaturze 125 K oraz 330 K celem przeanalizowania zmian parametrów strukturalnych. Dla uproszczenia zapisu w dalszej części rozdziału struktury związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ będą nazywane **1·125K** oraz **1·330K**, natomiast struktury kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ jako **2·125K** oraz **2·330K**. Dla obydwu kompleksów nie stwierdzono przejścia fazowego w badanym zakresie temperatur, co potwierdzają dane zawarte w Tabeli.6.3.13. Zaobserwowano jedynie nieznaczny wzrost objętość komórki elementarnej wraz z temperaturą, o 2,2% dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ oraz 2,7 % dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$.

Tabela 6.3.13. Wybrane dane krystalograficzne i szczegóły rozwiązania struktury dla związków koordynacyjnych $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$.

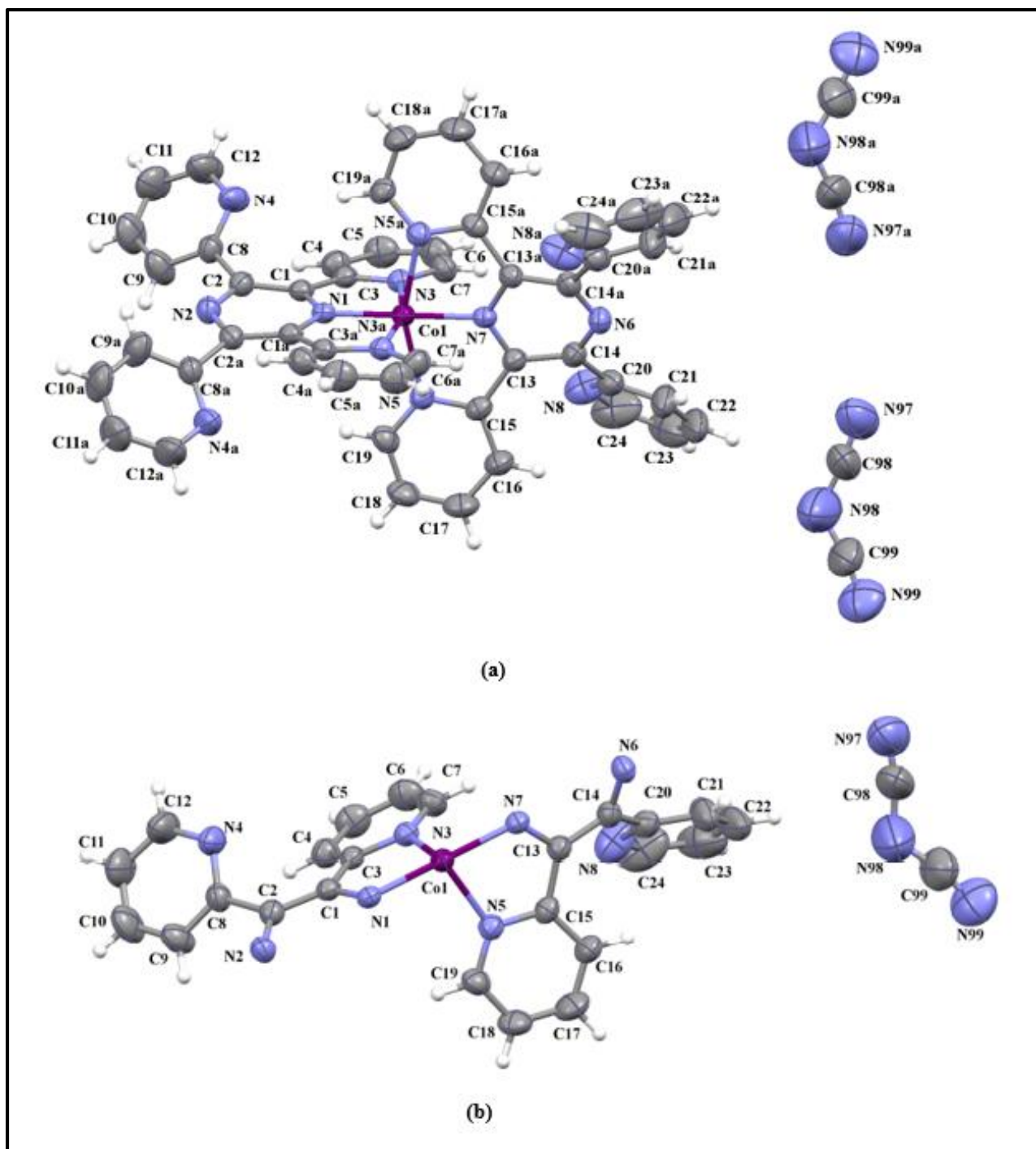
	$[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$		$[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$	
	1·125K	1·330K	2·125K	2·330K
Wzór sumaryczny	$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{CoN}_{18}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{CoN}_{18}$	$\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{CoN}_{18}$	$\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{CoN}_{18}$
Masa atomowa	967,89	967,89	1015,92	1015,92
Temperatura pomiaru[K]	125,0(2)	330,0(2)	125,0(2)	330,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Rombowy	Rombowy	Trójskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	$a = 8,9361(7)$	$a = 9,0081(4)$	$a = 8,9394(3)$	$a = 8,9848(6)$
	$b = 28,271(2)$	$b = 28,3969(14)$	$b = 16,2174(7)$	$b = 16,4054(12)$
	$c = 17,8978(14)$	$c = 18,0737(8)$	$c = 17,6251(7)$	$c = 17,8908(13)$
			$\alpha = 78,934(4)$ $\beta = 87,384(3)$ $\gamma = 76,924(3)$	$\alpha = 78,418(6)$ $\beta = 87,175(6)$ $\gamma = 76,361(6)$
Objętość komórki elementarnej [Å ³]	4521,6(6)	4623,3 (4)	2442,64(17)	2510,6(3)

Struktury związków $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ (Rys. 6.3.21a oraz 6.3.22a) oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ (Rys.6.3.23 oraz 6.3.24) składają się z tych samych kationów $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$,

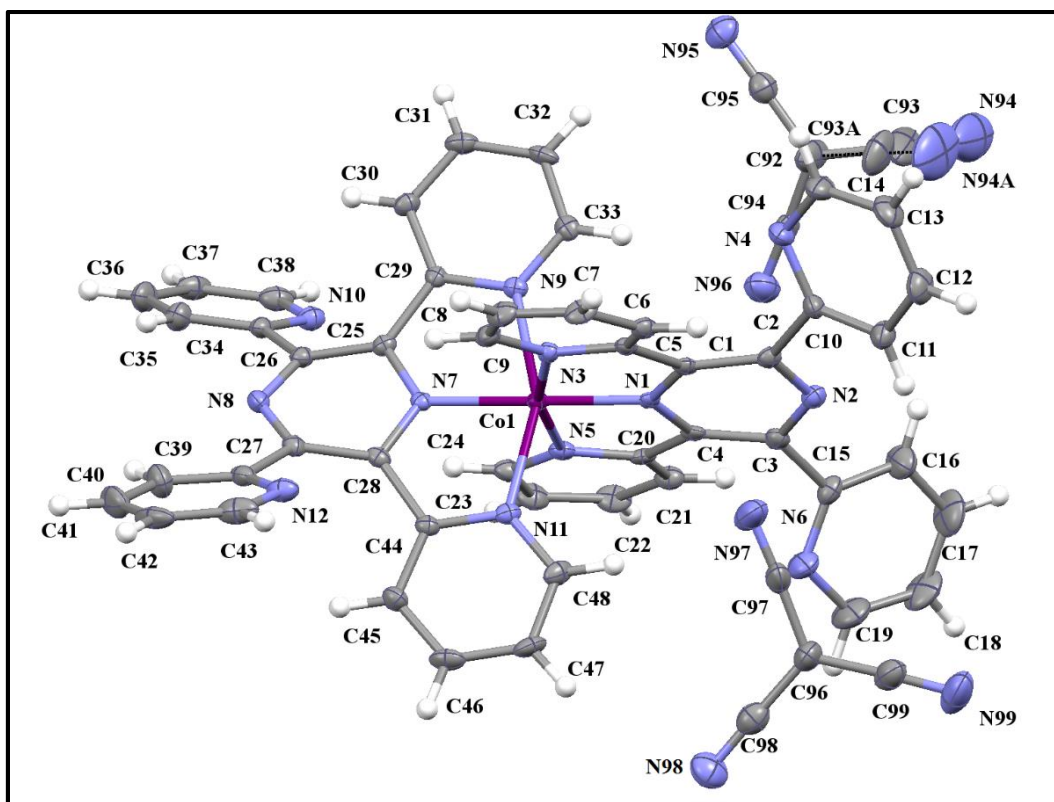
a rolę przeciwjonów pełnią pseudohalogenowe ligandy dca^- (w $[Co(tppz)_2](dca)_2$) oraz tcm^- (w $[Co(tppz)_2](tcm)_2$). Jednostka asymetryczna pierwszego kompleksu obejmuje jeden jon dca^- i połowę kationu $[Co(tppz)_2]^{2+}$ (Rys. 6.3.21b oraz 6.3.22b). Atom centralny oraz atomy azotu (N(1) oraz N(2)) zajmują bowiem pozycje szczególne, leżą na dwukrotnej osi obrotu (pozycja szczególna c grupy przestrzennej $Pbcn$ o liczebności 4).



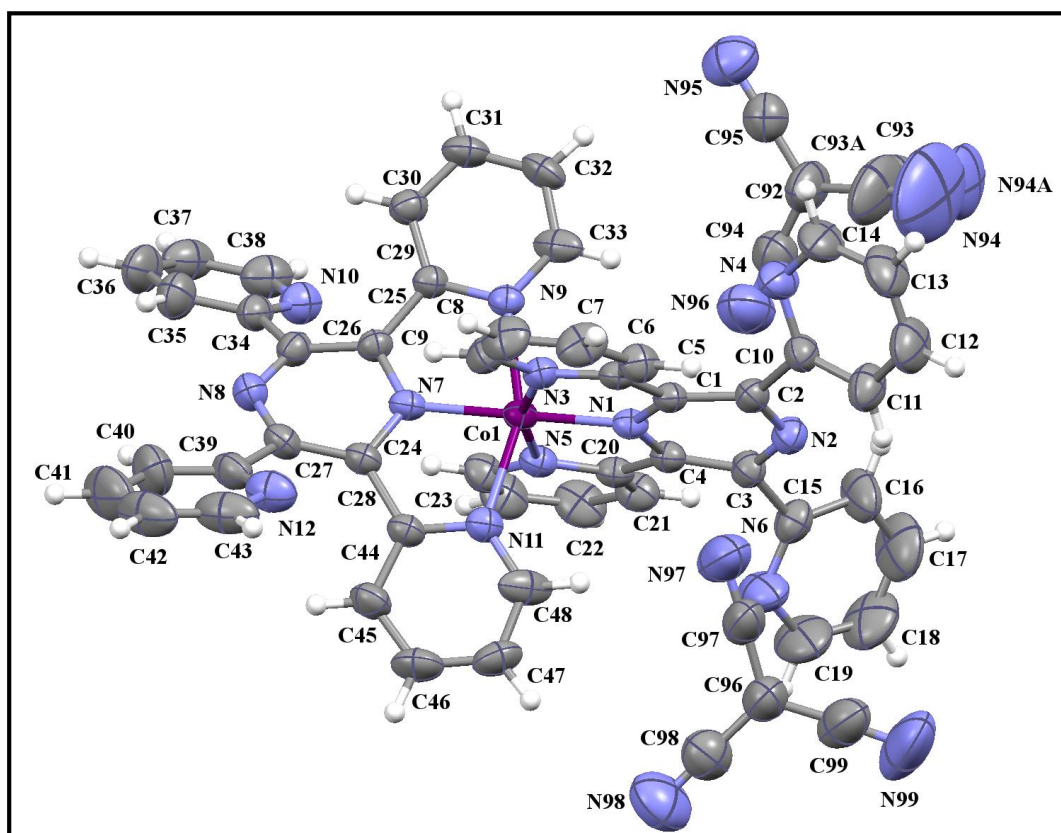
Rys.6.3.21. (a) Struktura molekularna oraz (b) jednostka asymetryczna związku 1·125K.



Rys.6.3.22. (a) Struktura molekularna oraz (b) jednostka asymetryczna związku 1·330K.



Rys.6.3.23. Struktura molekularna związku 2·125K.



Rys.6.3.24. Struktura molekularna związku 2·330K.

W obydwu związkach kationy $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru zdefiniowanego przez sześć atomów donorowych azotu pochodzących od dwóch cząsteczek *tppz*. Cząsteczki liganda są ułożone sposób typowy dla izomeru *mer*, gdzie pozycje ekwatorialne zajmują atomy donorowe pierścieni pirydylowych, natomiast w pozycjach aksjalnych leżą atomy azotu pierścienia pirazynowego. Główne odkształcenia od idealnej geometrii okteadrycznej wynikają z obecności pięcioczłonowych pierścieni chelatowych powstających w wyniku tridentnej koordynacji cząsteczek liganda *tppz* do jonów Co(II). Kąty *cis*-N–Co–N przyjmują wartości mieszczące się w zakresach 78,84–101,16° i 79,07–100,93° odpowiednio dla struktur **1·125 K** oraz **1·330 K** oraz 78,26–102,30° i 78,40–101,91° dla **2·125 K** oraz **2·330 K**. Z kolei, kąty *trans* N–Co–N mieszczą się w przedziałach równych 157,7–180,0° dla **1·125K**, 158,14–180,0° dla **1·330K**, 156,89–179,44° dla **2·125K** oraz 156,87–179,62° dla **2·330K**. Do określenia stopienia deformacji wielościanu koordynacyjnego od idealnego oktaedru dla obydwu związków obliczono także parametry Σ oraz Φ (zdefiniowanych w Rozdziale 4.2), a ich wartości zestawiono w Tabeli 6.3.14.



Tabela 6.3.14. Porównanie długości wiązań Co–N [Å] oraz wartości parametrów deformacji wielościanu koordynacyjnego dla struktur związków $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ zmierzonych w temperaturze 125 K i 330 K.

	1·125 K	1·330 K	2·125 K	2·330 K
Co–N _{pz} (Å)	1,855(5) 1,917(5)	1,870(3) 1,912(3)	1,857(3) 1,928(3)	1,880(3) 1,933(3)
Co–N ^{sr} _(pz) (Å)	1,886	1,891	1,892	1,906
Co–N _{py} (Å)	1,977(4) 2,155(4) 1,977(4) 2,155(4)	2,003(2) 2,128(2) 2,003(2) 2,128(2)	1,976(3) 1,979(3) 2,150(3) 2,153(3)	2,007(3) 2,012(3) 2,144(3) 2,145(3)
Co–N ^{sr} _(py) (Å)	2,066	2,0655	2,0645	2,077
Co–N ^{sr}	2,006(4)	2,007(2)	2,007(3)	2,020(3)
Σ (°)	82,6	84,0	87,6	91,7
Φ (°)	277	281	295	312
η (°) ^a	88,43	88,67	86,43	86,67

^a η – kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami wyznaczonymi przez skoordynowane pierścienie dwóch cząsteczek *tppz*

Analiza danych zawartych w Tabeli 6.3.14. pozwala stwierdzić, że wartości parametrów Σ oraz Φ nieznacznie maleją wraz z obniżaniem temperatury pomiaru z 330 K do 125 K. Długości wiązań Co–N w $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ pozostają niemal stałe, natomiast w przypadku związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ średnia długość Co–N jest nieznacznie większa dla struktury wyznaczonej w temperaturze 330 K, sugerując wzrost frakcji wysokospinowej. Ponadto, dla wszystkich struktur wiązania Co–N_{pz} są znacząco krótsze od wiązań Co–N_{py}, co

jest konsekwencją odkształcenia Jahn-Tellera powstającego w niskospinowych kompleksach Co(II).

W związkach Co(II) o symetrii okteadrycznej przejściu spinowemu LS \leftrightarrow HS towarzyszy zmiana konfiguracji $t_{2g}^6e_g^1(^2E_g) \leftrightarrow t_{2g}^5e_g^2(^4T_{1g})$. Oznacza to, że w stanie wysokospinowym dwa elektrony obsadzają antywiązący orbital e_g , podczas gdy w stanie niskospinowym poziom e_g zajmowany jest tylko przez jeden elektron. Konsekwencją tego jest wydłużenie wiązania metal–ligand (Tabela.6.3.15.). Jednakże, w porównaniu do związków Fe(II), obserwowane zmiany długości wiązań towarzyszące przejściu pomiędzy formą nisko-, a wysokospinową są wyraźnie mniejsze z uwagi na mniejsze zmiany multipletowości spinowej ($\Delta S = 1$ dla Co(II), natomiast $\Delta S = 2$ dla Fe(II)). Potwierdza to przeprowadzona przeze mnie szczegółowa analiza danych strukturalnych dla sześciokoordynacyjnych kompleksów Co(II) o budowie zbliżonej do $[Co(tppz)_2](dca)_2$ i $[Co(tppz)_2](tcm)_2$, której wyniki zostały zestawione w Tabeli 6.3.15. Średnia długość wiązania Co–N w przyjmuje wartość 2,114 Å dla kompleksów wysokospinowych, a dla układów niskospinowych - 2,009 Å. Analiza dowiodła także, że parametry Σ oraz Φ , przyjmujące wartości leżące odpowiednio zakresach 61,10 – 99,10° i 110,80 – 134,70° dla stanu LS oraz 185 – 319° and 353 – 403° dla stanu HS (Tabela 6.3.15), dobrze odzwierciedlają w jakim stanie spinowym znajduje się dany układ.

Tabela 6.3.15. Wybrane parametry strukturalne wysoko- i niskospinowych sześciokoordynacyjnych związków Co(II) z ligandami N-donorowymi

Związek	T _{X-ray} [K]	Stan spino- wy	Co–N _c [Å]	Co–N _d [Å]	Co– N _{sr} [Å]	Σ [°]	Φ [°]	Lit.
2,2':6',2''-terpirydyna i 4'-podstawieniowe pochodne								
[Co(terpy) ₂](BF ₄) ₂	30	LS	1,907(3) 1,925(2)	2,066(2) 2,066(2) 2,107(2) 2,132(2)	2,034	89,0	300	57
	375	HS	2,045(4) 2,030(4)	2,160(3) 2,151(3) 2,149(3) 2,156(3)	2,115	120,0	387	57
[Co(terpy) ₂](PF ₆) ₂ ·2CH ₃ CN	123	LS	1,882(3) 1,915(3)	2,033(3) 2,045(3) 2,110(3) 2,116(3)	2,017	84,7	275	211
[Co(Clterpy) ₂](PF ₆) ₂	173	LS	1,907(2)	2,097(2)	2,034	90,8	305	211
[Co(MeOterpy) ₂](PF ₆) ₂	173	LS	1,924(5) 1,948(5)	2,073(5) 2,068(5) 2,135(5) 2,138(5)	2,048	95,2	302	211
[Co(MeOterpy) ₂](PF ₆) ₂ ·CH ₃ CN	173	LS	1,913(2) 1,904(2)	2,110(2) 2,118(2)	2,028	68,8	220	211

				2,055(2) 2,068(2)				
[Co(MeOterpy) ₂](BF ₄) ₂ ·H ₂ O·CH ₃ OH	80	LS	1,903(2) 1,928(2)	2,142(2) 2,121(2) 2,052(3) 2,045(3)	2,032	91,1	302	212
[Co(MeOterpy) ₂](BF ₄) ₂ ·acetone	93	HS	2,0527(8)	2,1524(12) 2,1820(12)	2,129	134,7	401	212
[Co(PrOterpy) ₂](PF ₆) ₂ ·CH ₃ CN	173	HS	2,0147(3) 2,0282(15)	2,1331(14) 2,1214(13) 2,1751(15) 2,1751(16)	2,108	119,6	381	211
[Co(PrOterpy) ₂](PF ₆) ₂ ·CH ₃ CN·EtO ₂	173	HS	2,0375(11) 2,0404(11)	2,1617(13) 2,1433(12) 2,1526(12) 2,1726(13)	2,118	122,9	394	211
[Co(terpy) ₂](TCNQ) ₂ ·CH ₃ CN	100	LS	1,867(3) 1,920(3)	1,980(4) 1,978(4) 2,153(4) 2,162(3)	2,010	86,3	281	213
[Co(C14-terpy) ₂](BF ₄) ₂ ·CH ₃ OH	10	LS	1,910(3) 1,844(3)	2,137(4) 2,114(4) 1,977(4) 1,976(11)	1,993	92,0	296	214
	190	HS	2,034(4) 2,020(4)	2,143(4) 2,167(4) 2,151(4) 2,123(4)	2,106	119,0	374	214
[Co(C16-terpy) ₂](BF ₄) ₂ ·CH ₃ OH	130	HS/LS	1,981(4) 2,007(4)	2,145(4) 2,164(4) 2,152(4) 2,103(4)	2,085	112,2	360	215
[Co(OH-C6-terpy) ₂](BF ₄) ₂	200	LS	1,912(4) 1,908(4)	2,100(3) 2,064(4) 2,114(3) 2,053(4)	2,025	91,2	300	216
[Co(OH-C12-terpy) ₂](BF ₄) ₂	279	LS	1,904(3) 1,872(3)	2,108(3) 2,109(3) 2,034(4) 2,034(4)	2,010	86,7	279	216
[Co(OH-C14-terpy) ₂](BF ₄) ₂	296	LS	1,900(3) 1,912(3)	2,108(3) 2,109(3) 2,034(4) 2,034(4)	2,010	92,1	300	216
[Co(terpyR8) ₂](ClO ₄) ₂	123	LS	1,918(3) 1,865(3)	2,176(3) 2,136(3) 2,012(3) 1,997(3)	2,017	88,8	232	217
[Co(terpyR8) ₂](BF ₄) ₂ ·H ₂ O	123	LS	1,861(7) 1,871(6)	1,953(6) 1,940(6) 1,940(7) 1,945(6)	1,918	65,6	214	217
[Co(terpyR4) ₂](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	123	LS	1,855(5) 1,864(3)	1,928(5) 1,942(5) 1,936(5) 1,943(4)	1,911	68,0	294	217

[Co(4-terpyridone) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ ·H ₂ O	293	HS	2,018(8) 2,011(6)	2,151(7) 2,118(8) 2,148(7) 2,151(7)	2,100	119,1	368	218
[Co(4-terpyridone) ₂][Co(NCS) ₄] ·0,5CH ₃ OH	293	LS	1,856(4) 1,862(4)	1,950(4) 1,955(4) 1,944(4) 1,948(4)	1,919	65,3	214	80
[Co(4-terpyridone) ₂] ₂ ·5H ₂ O	293	LS	1,869(6) 1,849(6)	1,947(6) 1,945(6) 1,946(6) 1,956(6)	1,919	68,8	219	80
[Co(4-terpyridone) ₂](PF ₆)	293	HS	2,018(2) 2,039(2)	2,157(3) 2,157(3) 2,188(3) 2,180(3)	2,123	123,9	398	80
[Co(pyterpy) ₂](NO ₃) ₂ ·CH ₃ CN·H ₂ O	100	LS	1,893(2) 1,901(2)	2,064(2) 2,065(2) 2,083(2) 2,083(2)	2,015	88,6	284	219
[Co(pyterpy) ₂](TCNQ) ₂ ·DMF·CH ₃ OH	110	LS	1,962(2) 1,888(2)	2,244(2) 2,225(2) 2,029(2) 2,037(2)	2,064	96,0	319	220
	300	LS (93%)	1,970(2) 1,918(2)	2,207(2) 2,195(2) 2,052(2) 2,041(2)	2,064	102,3	342	220
[Co(pyterpy) ₂](PF ₆) ₂	110	LS	1,924(5)	2,101(3)	2,042	97,2	315	220
[Co(pyterpy) ₂](PF ₆) ₂ ·2CH ₃ OH	100	LS	1,940(5) 1,877(5)	2,153(5) 2,146(5) 1,998(5) 2,013(5)	2,021	91,7	296	207
	250	HS	2,008(6) 2,023(6)	2,132(4) 2,123(4)	2,090	116,1	353	207
[Co(L9) ₂](BF ₄) ₂ ·CH ₃ CN·0,5H ₂ O	120	LS	1,867(2) 1,931(2)	2,147(2) 2,160(2) 2,006(2) 1,990(2)	2,017	90,2	301	221
[Co(L10) ₂](PF ₆) ₂ ·2,5CH ₃ CN	173	LS	1,904(3) 1,942(3)	2,041(3) 2,051(3) 2,148(3) 2,152(3)	2,040	99,1	318	222
[Co(L11) ₂](PF ₆) ₂ ·3DMF	173	LS	1,866(3) 1,922(3)	1,993(3) 1,993(3) 2,147(3) 2,150(3)	2,012	89,2	266	222
[Co(tptpy) ₂](BF ₄) ₂ ·CH ₃ OH	293	LS (75%)	1,871(3) 1,919(3)	2,162(3) 2,003(3) 2,127(4) 2,003(3)	2,014	93,7	282	223
[Co(qptpy) ₂](BPh ₄) ₂ ·3,5DMF·2H ₂ O	296	LS (75%)	1,891(3) 1,888(3)	2,055(3) 2,051(3) 2,068(2) 2,079(3)	2,005	88,9	297	223

[Co(Fctpy) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ CN	100	LS	1,877(3) 1,918(3)	2,020(3) 2,128(3) 2,138(3) 2,023(3)	2,017	92,0	298	203
[Co(Fctpy) ₂](PF ₆) ₂ ·2CH ₃ CN	100	LS	1,870(3) 1,940(3)	2,15(4) 2,167(4) 1,981(4) 1,996(4)	2,021	85,9	313	224
[Co(terpy) ₂][Mn(H ₂ O)ClCr(ox) ₃]·H ₂ O ·0,5CH ₃ OH	173	LS	1,918(8) 1,894(8)	2,116(9) 2,103(7) 2,060(6) 2,040(7)	2,022	90,7	291	225
[Co(terpy) ₂][Mn(H ₂ O)Cr(ox) ₃] ₂ ·5H ₂ O ·0,5CH ₃ OH	113	LS	1,859(8) 1,847(8)	1,950(7) 1,951(6) 1,945(8) 1,936(7)	1,915	61,1	185	225
2,6-di(pirazynylo)pirydyna i 4'-podstawieniowe pochodne								
[Co(L12) ₂](BF ₄) ₂	150	LS	1,932(4)	2,099(3)	2,043	88,1	296	226
[Co(py-pzpyz) ₂](BF ₄) ₂ ·CH ₃ CN·CHCl ₃	100	LS	1,877(3) 1,923(3)	1,998(3) 2,006(3) 2,149(3) 2,159(3)	2,019	85,5	286	227
[Co(py-pzpyz) ₂](BF ₄) ₂	100	LS	1,870(3) 1,927(3)	2,139(4) 2,153(4) 1,993(3) 1,999(4)	2,014	94,9	285	227
2,6-di(pirymidyn-4-ylo)pirydyna								
[Co(L13) ₂](BF ₄) ₂	150	HS	2,0659(15) 2,0563(15)	2,1666(15) 2,1482(15) 2,1749(16) 2,1928(15)	2,134	130,2	403	226
N-(2-pirazylokarbonyl)-2-pirazynekarboksyamid								
[Co(dpzca) ₂]	90	LS	1,912(10) 1,944(11)	1,971(12) 1,991(13) 2,188(11) 2,198(11)	2,034	76,1	247	228
	298	HS	2,050(4)	2,146(2)	2,113	110,8	353	228
2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna								
[Co(tppz) ₂](PF ₆) ₂ ·CH ₃ CN	110	LS	1,858(4) 1,924(4)	2,134(4) 1,969(4)	1,998	85,7	272	43
[Co(tppz) ₂](BArF) ₂ ·1,1CH ₂ Cl ₂	110	LS	1,912(10)	2,068(10)	2,016	87,0	287	43

Porównując dane strukturalne zawarte w Tabelach 6.3.14 oraz 6.3.15 można stwierdzić, że dla kompleksów [Co(tppz)₂](dca)₂ i [Co(tppz)₂](tcm)₂ dominuje w badanym zakresie temperatur frakcja niskospinowa.

W przypadku obydwu struktur [Co(tppz)₂](dca)₂ i [Co(tppz)₂](tcm)₂ cząsteczki *tppz* wykazują konformację **4_XNNX**, z naprzemiennie ułożonymi pirydyłowymi atomami azotu nad i pod średnią płaszczyznę pirazyny. Parametry strukturalne opisujące konformację cząsteczki *tppz* w otrzymanych związkach koordynacyjnych Co(II) zostały zestawione w Tabeli 6.3.16.

Tabela 6.3.16. Wybrane parametry strukturalne cząsteczki *tppz* w związkach koordynacyjnych Mn(II).

Związek	α^a (°)	β^b (°)	κ^c (°)	γ^d (°)	δ^e (°)	ϕ^f (°)	h^g (Å)
[Co(<i>tppz</i>) ₂](<i>dca</i>) ₂ 1-125 K	23,94	38,78	60,39	4,55	33,99	12,32	0,126
	14,07	37,41	47,85	7,37	48,18	7,15	0,074
[Co(<i>tppz</i>) ₂](<i>dca</i>) ₂ 1-330 K	23,84	38,34	60,71	4,27	35,93	11,86	0,120
	14,34	40,26	49,64	7,35	49,14	6,99	0,072
[Co(<i>tppz</i>) ₂](<i>tcm</i>) ₂ 2-125 K	17,15	46,74	56,69	4,77	62,69	7,85	0,082
	14,05	43,64	54,14				
	24,41	31,64	56,05				
	23,33	34,99	58,29				
[Co(<i>tppz</i>) ₂](<i>tcm</i>) ₂ 2-330 K	17,05	43,70	59,90	4,44	65,72	7,25	0,076
	14,12	50,21	54,37				
	24,12	31,64	55,76				
	23,39	34,47	57,78				
[Co(<i>tppz</i>) ₂][Co(NCS) ₄]·CH ₃ OH	22,87	39,43	55,24	7,57	50,47	8,03	0,084
	23,79	46,36	65,62				
	12,60	54,42	60,72				
	9,89	57,94	60,07				
[Co(<i>tppz</i>) ₂][Co(NCO) ₄]·2H ₂ O	22,52	35,04	63,34	10,51	47,87	7,71	0,075
	13,92	49,44	50,95				
	15,45	49,46	59,87				
	19,17	41,15	50,25				

^a Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną skoordynowanego pierścienia pirydylowego a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego.

^b Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną nieskoordynowanego pierścienia pirydylowego a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego.

^c Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami dwóch sąsiadujących (skoordynowanym i nieskoordynowanym do atomu centralnego) pierścieni pirydylowych.

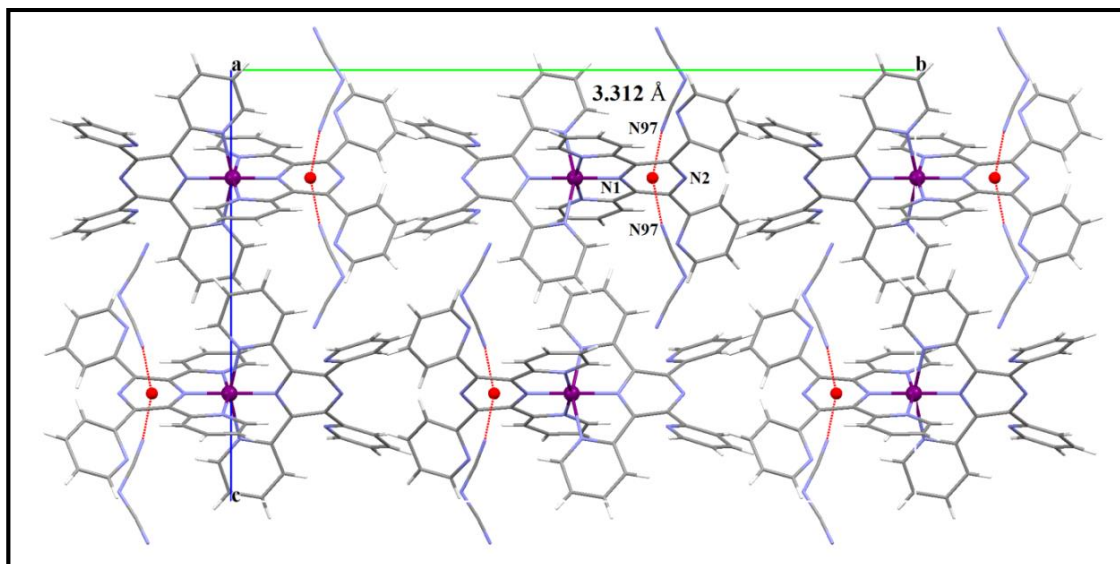
^d Kąt dwuścienny pomiędzy skoordynowanymi pierścieniami pirydylowymi.

^e Kąt dwuścienny pomiędzy nieskoordynowanymi pierścieniami pirydylowymi.

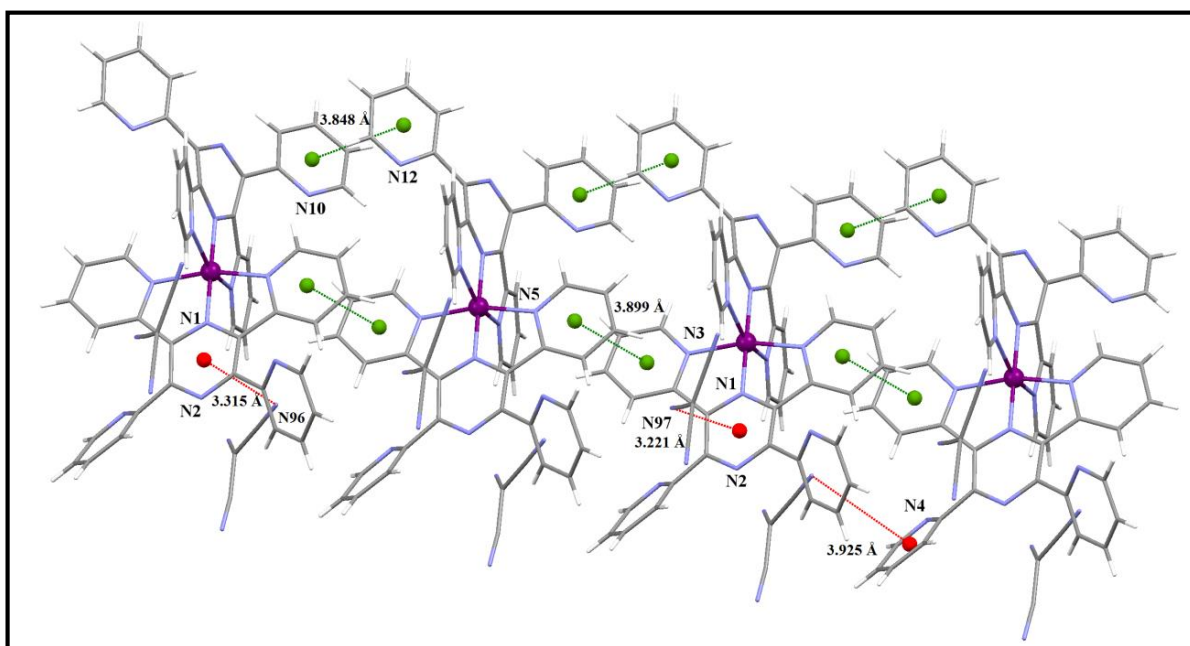
^f Kąt dwuścienny pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego.

^g Maksymalne odchylenie atomowe od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

Pomimo zbliżonej budowy, związki [Co(*tppz*)₂](*dca*)₂ i [Co(*tppz*)₂](*tcm*)₂ charakteryzują się różnym upakowaniem cząsteczek w sieci krystalicznej (Rys.6.3.25 oraz Rys.6.3.26). W strukturze **1-125K** ligandy dicyjanoamidowe łączą z jonami [Co(*tppz*)₂]²⁺ poprzez słabe oddziaływania N_{dca}••• π (dla których odległości C(98)–N(97)•••Cg(1) pozostają niemal stałe w obu temperaturach pomiaru, Tabela 6.3.17). Natomiast w przypadku kompleksu [Co(*tppz*)₂](*tcm*)₂ można wyróżnić dwa typy oddziaływań: oddziaływania π ••• π -stackingowe pomiędzy pirydylowymi pierścieniami cząsteczek *tppz* oraz słabe oddziaływania N_{tcm}••• π utworzone pomiędzy anionami *tcm* oraz pierścieniem pirazynowym liganda *tppz*. Oddziaływania te prowadzą do powstania supramolekularnych łańcuchów, w których najkrótsza odległość Co•••Co jest równa 8,785 Å. Podobnie jak w monomerze [Co(*tppz*)₂](*dca*)₂, wartości parametrów opisujących oddziaływania międzycząsteczkowe w kompleksie [Co(*tppz*)₂](*tcm*)₂ ulegają niewielkim zmianom wraz z zwiększaniem temperatury pomiaru z 125 K do 330 K (Tabela 6.3.17 oraz 6.3.18).



Rys.6.3.25. Fragment upakowania w sieci krystalicznej kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ (równoległe do płaszczyzny (010)) z zaznaczonymi oddziaływaniami $\text{N}_{\text{dca}} \cdots \pi$.



Rys.6.3.26. Supramolekularny łańcuch utworzony w wyniku obecności oddziaływań $\pi \cdots \pi$ -stackingowych oraz słabych oddziaływań typu $\text{N}_{\text{tem}} \cdots \pi$.

Tabela 6.3.17. Oddziaływania C–N••• π dla struktur kompleksów [Co(tppz)₂](dca)₂ i [Co(tppz)₂](dca)₂.

Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	γ [°]	Y-X(I)•••Cg(J) [°]
1·125K				
C(98)-N(97)•••Cg(1) ^b	3,312(6)	3,061	22,42	109,7(5)
C(98)-N(97)•••Cg(1) ^c	3,312(6)	-3,061	22,42	109,7(5)
1·330K				
C(98)-N(97)•••Cg(1) ^b	3,339(6)	3,115	21,11	114,1(5)
C(98)-N(97)•••Cg(1) ^c	3,339(6)	-3,115	21,11	114,(5)
2·125K				
C(93A)-N(94A)•••Cg(2)	3,781(14)	-3,685	12,98	97,7(9)
C(94)-N(96)•••Cg(3)	3,315(4)	-3,010	24,77	102,2(3)
C(94)-N(96)•••Cg(2)	3,925(4)	3,790	15,09	91,0(3)
C(97)-N(97)•••Cg(3)	3,221(4)	2,991	21,76	118,6(4)
2·330K				
C(93)-N(94)•••Cg(2)	3,90(3)	-3,780	14,03	99(2)
C(94)-N(96)•••Cg(3)	3,334(6)	-3,074	22,79	106,7(5)
C(97)-N(97)•••Cg(3) ^d	3,239(7)	3,044	19,99	121,4(5)

γ = kąt pomiędzy wektorem X(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; X-Perp = najkrótsza odległość pomiędzy atomem X, a średnią płaszczyzną pierścienia J

Cg1 = środek geometryczny pierścienia N1/C1/C2/N2/C2a/C1a;

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N4/C10/C11/N12/C13/C14;

Cg3 = środek geometryczny pierścienia N1/C1/C2/N2/C3/C4;

Kody symetrii: (b) = 1/2+x, -1/2+y, 1/2-z; (c) = 3/2-x, -1/2+y, z; (d) = -1+x, y, z

Tabela 6.3.18. Oddziaływania π ••• π dla struktur kompleksu [Co(tppz)₂](dca)₂.

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
2·125K						
Cg(1)•••Cg(2) ^e	3,848(2)	11,19(17)	27,98	29,76	3,3408(14)	-3,3985(14)
Cg(2)•••Cg(1) ^f	3,848(2)	11,19(17)	29,76	27,98	-3,3985(14)	3,3408(14)
Cg(3)•••Cg(4) ^e	3,899(2)	4,79(16)	31,70	28,37	-3,4306(13)	3,3173(13)
Cg(4)•••Cg(3) ^f	3,899(2)	4,79(16)	28,37	31,70	3,3172(13)	-3,4305(13)
2·330K						
Cg(1)•••Cg(2) ^e	3,942(3)	12,2(2)	28,42	29,41	3,434(2)	-3,467(2)
Cg(2)•••Cg(1) ^f	3,942(3)	12,2(2)	29,41	28,42	-3,467(2)	3,434(2)
Cg(3)•••Cg(4) ^e	3,965(2)	4,4(2)	31,01	27,98	-3,5014(17)	3,3983(17)
Cg(4)•••Cg(3) ^f	3,965(2)	4,4(2)	27,98	31,01	3,3984(17)	-3,5014(17)

Cg(I)•••Cg(J) = odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni aromatycznych; α = kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni I i J; β = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny I; γ = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; Cg(I)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(I), a średnią płaszczyzną pierścienia J; Cg(J)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(J), a średnią płaszczyzną pierścienia I.

Cg1 = środek geometryczny pierścienia N10/C34/C35/C36/C37/C38;

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N12/C39/C40/C41/C42/C43;

Cg3 = środek geometryczny pierścienia N3/C5/C6/C7/C8/C9;

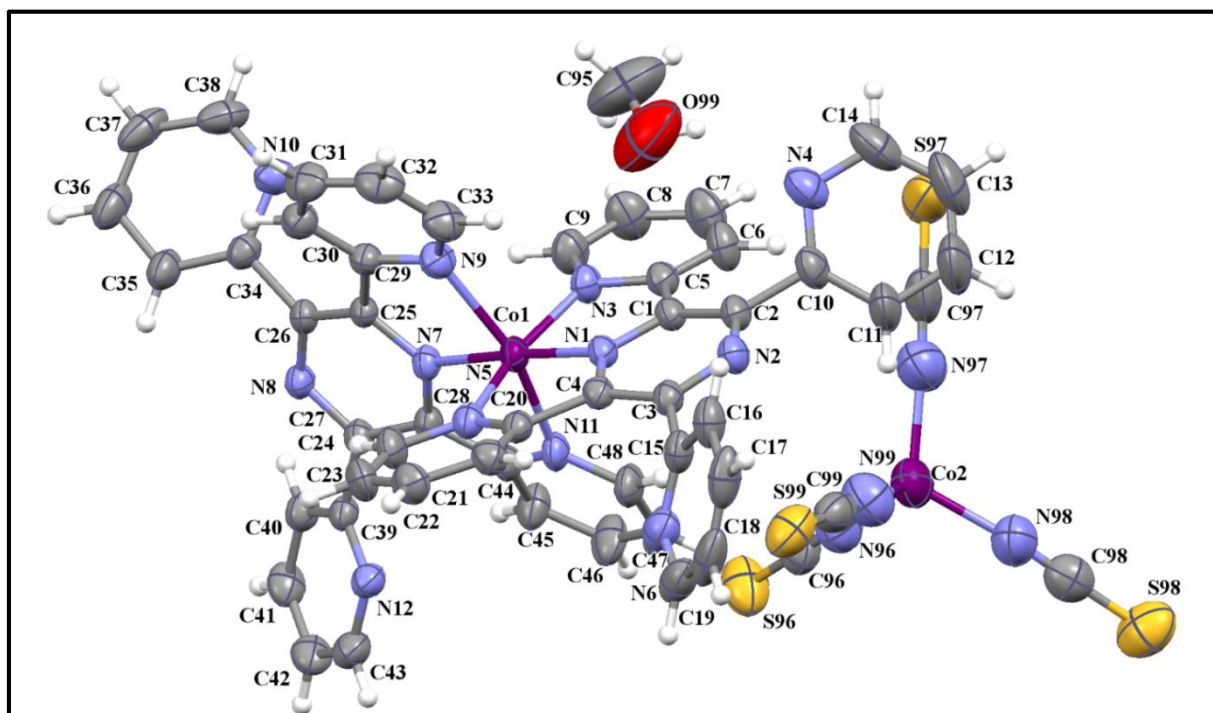
Cg4 = środek geometryczny pierścienia N5/C20/C21/C22/C23/C24;

Kody symetrii: (e) = 1+x, y, z; (f) = -1+x, y, z;

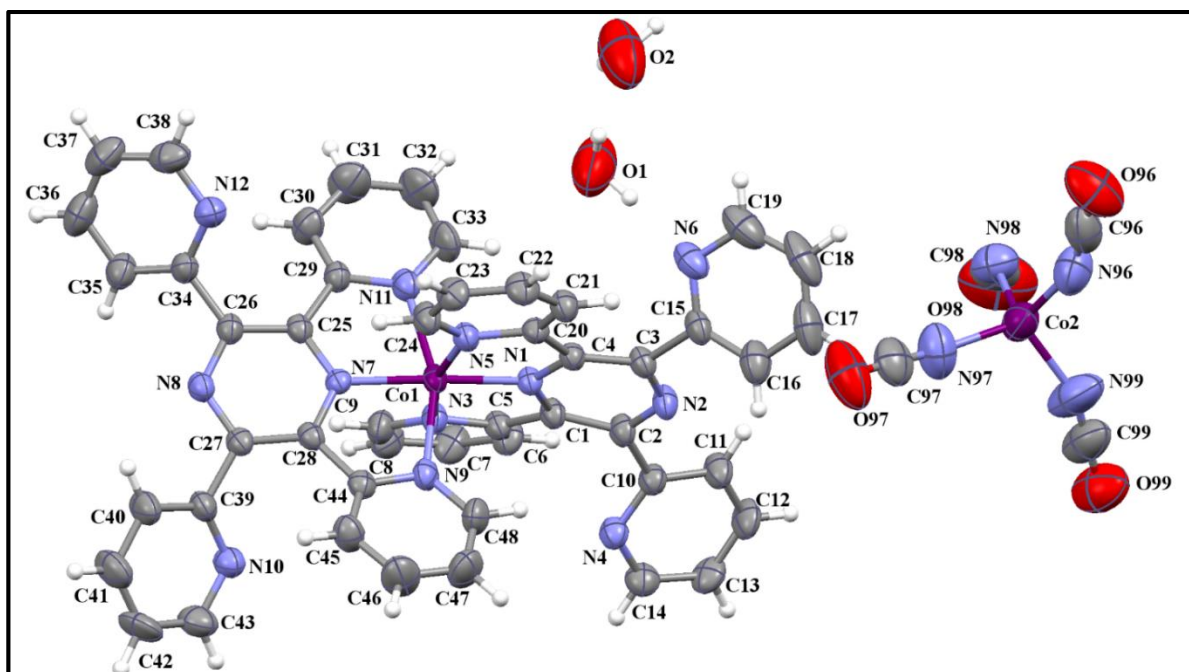
Kolejne dwa związki Co(II) zawierające jony [Co(tppz)₂]²⁺ otrzymano dwoma różnymi metodami. Pierwszy z nich, [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH, uzyskano poprzez powolne wkraplanie roztworu *tppz* w mieszaninie CH₃CN/CH₃OH (2:1 v/v) do roztworu CoCl₂·6H₂O i NH₄SCN rozpuszczonych w mieszaninie CH₃OH/H₂O (1:2 v/v) i

pozostawienie całości do powolnego odparowania w temperaturze pokojowej. Natomiast monokryształy związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ otrzymano na drodze powolnej dyfuzji wodnego roztworu NaOCN do mieszaniny $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i *tppz* rozpuszczonych w $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1 v/v).

Struktury krystaliczne związków $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Rys.6.3.27) oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rys.6.3.28), składają się z kationów $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$, anionów $[\text{Co}(\text{NCY})_4]^{2-}$ oraz cząsteczek rozpuszczalnika, połączonych ze sobą poprzez siły elektrostatyczne, wiązania wodorowe, a także oddziaływania międzycząsteczkowe typu $\pi \cdots \pi$ oraz $\text{C}-\text{Y} \cdots \pi$ oraz oddziaływania van der Waalsa. Warto zauważyć, że struktury zawierające jony $[\text{Co}(\text{NCY})_4]^{2-}$ są niezwykle rzadko spotykane. Przeszukiwania bazy CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.37) wykazały, że dotychczas strukturalnie zbadano jedynie 24 związki zawierające w swojej strukturze anion $[\text{Co}(\text{NCY})_4]^{2-}$ [80,229–231], z czego tylko jeden z nich dotyczył jonu $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ [231].



Rys.6.3.27. Struktura molekularna związku koordynacyjnego $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.



Rys.6.3.28. Struktura molekularna związku koordynacyjnego $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

W anionach $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ oraz $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ powyższych związków centra metaliczne znajdują się w polu ligandów o symetrii tetraedrycznej. Wielościan koordynacyjny wyznaczają atomy azotu terminalnie skoordynowanych jonów pseudohalogenowych (tocyjanianowych i izocyjanowych). Grupy NCS^- i NCO^- są w przybliżeniu liniowe, a kąty N-C-S i N-C-O przyjmują wartości leżące odpowiednio w zakresach $178,7(4) - 178,9(4)^\circ$ oraz $176,9(9) - 179,1(8)^\circ$. Dla jonu $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ jony izocyjanianowe koordynują do centrum metalicznego pod mniejszym kątem ($\text{Co-N-C} = 133,6(5)^\circ, 156,0(7)^\circ, 157,4(5)^\circ$ oraz $167,2(5)^\circ$) niż w przypadku jonów tocyjanianowych w $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, gdzie kąty Co-N-C leżą w zakresie od $168,0(3)^\circ$ do $174,8(4)^\circ$. Co więcej, w przypadku $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ obserwuje się większą deformację wielościanu koordynacyjnego niż dla $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, na co wskazują wartości długości wiązań Co-N (mieszczące się w zakresach $1,953(4) - 1,960(4) \text{ \AA}$ dla $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ oraz $1,946(5) - 2,000(6) \text{ \AA}$ dla $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$) oraz wartości kątów N-Co-N (leżące w zakresach $105,89(17) - 113,60(15)^\circ$ dla $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ oraz $104,0(2) - 115,4(3)^\circ$ dla $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$).

Analogicznie do związków zawierających aniony dca^- i tcm^- , w kompleksach $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tridentne cząsteczki *tppz* koordynują do jonów $\text{Co}(\text{II})$ poprzez pirydylowe atomy azotu, które wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną oraz atomy azotu pierścieni pirazynowych leżące w pozycjach aksjalnych, tworząc w ten sposób izomer *mer*. Kationy $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ wykazują geometrię oktaedru zdeformowanego tetragonalnie, co odzwierciedlają wartości kątów *cis*- N-Co-N (leżące w

zakresach równych 79,04(9)–104,65(9)° dla [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH i 79,27(11)–103,13(12)° dla [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O oraz *trans*-N–Co–N (leżące w zakresach 158,64(8)–176,30(9)° dla [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz 158,95(12)–177,15(13)° dla [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O oraz długości wiązań Co–N (Tabela 6.3.19), dla których wartość średnia wyniosła 2,004 Å dla [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz 2,005 Å dla [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O. Parametry Σ i Φ, opisujące stopień deformacji wielościanu przyjmują odpowiednio wartości 96,2° i 268° dla [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz 88,5° i 285° i mieszają się w przedziałach typowych dla niskospinowych związków koordynacyjnych Co(II).

Tabela 6.3.19. Porównanie długości wiązań Co–N oraz wartości parametrów deformacji wielościanu koordynacyjnego dla struktur związków [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O.

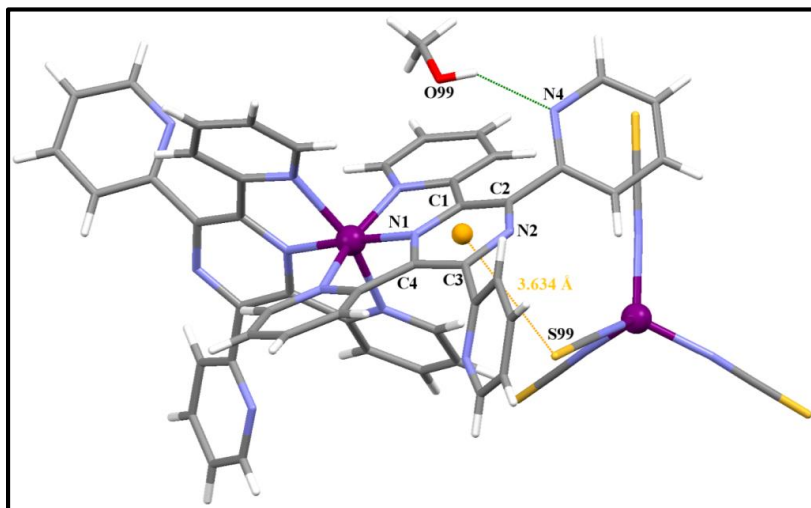
	[Co(tppz) ₂][Co(NCS) ₄]·CH ₃ OH	[Co(tppz) ₂][Co(NCO) ₄]·2H ₂ O.
Co–N _{pz} (Å)	1,869(2); 1,927(2)	1,877(3); 1,922(3)
Co–N ^{sr} _(pz) (Å)	1,898	1,899
Co–N _{py} (Å)	2,124(2); 2,126(2); 1,992(3); 1,984(3)	2,010(3); 1,977(3); 2,102(3); 2,124(3)
Co–N ^{sr} _(py) (Å)	2,056	2,053
Co–N ^{sr} (Å)	2,004	2,005
Σ (°)	96,2	88,5
Φ (°)	268	285
η (°) ^a	73,51	79,03

^aη – kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami wyznaczonymi przez skoordynowane pierścienie dwóch cząsteczek *tppz*.

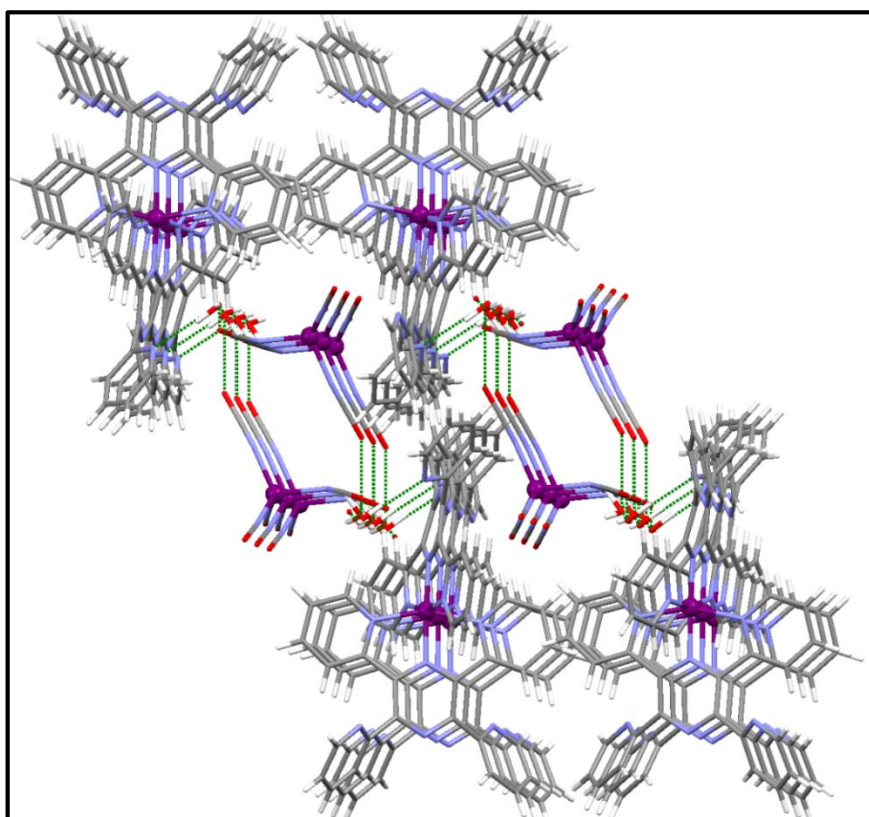
Tak samo jak w kompleksach [Co(tppz)₂](dca)₂ i [Co(tppz)₂](tcm)₂, w związkach zawierających tetraedryczne jony [Co(NCY)₄]²⁻ ułożenie pierścieni pirydylowych liganda *tppz* względem średniej płaszczyzny pirazyny wskazuje na konformację 4_xnnx, dla której parametry geometryczne zestawiono w Tabeli 6.3.16.

W obu związkach [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O, cząsteczki rozpuszczalnika biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych. W strukturze kompleksu [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH wiązanie wodorowe O(99)—H(99)•••N(4) (o odległości D•••A równej 2,827(5) Å oraz kącie D–H•••A wynoszącym 132,1°) występuje pomiędzy grupą hydroksylową cząsteczki metanolu a atomem azotu nieskoordynowanego pierścienia pirydylowego liganda *tppz* (Rys.6.3.29). Natomiast w strukturze [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O cząsteczki wody łączą się poprzez wiązania wodorowe O(1)—H(1B)•••N(6) (o odległości D•••A = 2,945(7) Å i kącie D–H•••A = 174,5°) oraz O(2)—H(2B)•••O(97)^a (o odległości D•••A = 2,961(7) Å i kącie D–H•••A = 125,5°, kod symetrii: 1/2-x, -1/2+y, z) zarówno z kationem [Co(tppz)₂]²⁺ jak i przeciwjonem [Co(NCO)₄]²⁻.

Wiązania wodorowe występują również pomiędzy cząsteczkami wody $O(1)–H(1A)\cdots O(2)$ (o odległości $D\cdots A = 2,832(8)$ Å i kącie $D–H\cdots A = 160,7^\circ$) oraz $O(2)–H(2A)\cdots O(1)$ (o odległości $D\cdots A = 2,832(8)$ Å i kącie $D–H\cdots A = 124,1^\circ$) (Rys.6.3.30).



Rys.6.3.29. Struktura molekularna kompleksu $[Co(tppz)_2][Co(NCS)_4]\cdot CH_3OH$ z zaznaczonym wiązaniem wodorowym $O(99)–H(99)\cdots N(4)$ oraz oddziaływaniem $C–S\cdots\pi$, które występują pomiędzy jonami $[Co(tppez)_2]^{2+}$ i $[Co(NCS)_4]^{2-}$.



Rys.6.3.30. Fragment struktury supramolekularnej kompleksu $[Co(tppez)_2][Co(NCO)_4]\cdot 2H_2O$ powstający w wyniku obecności wiązań wodorowych $O–H\cdots O$ i $O–H\cdots N$.

Oprócz wiązań wodorowych opisanych powyżej, w obydwu strukturach występują słabe oddziaływania międzycząsteczkowe typu $\pi\cdots\pi$, C–S $\cdots\pi$ oraz C–O $\cdots\pi$, dla których parametry geometryczne przedstawia Tabela 6.3.20 oraz Tabela 6.3.21.

Tabela 6.3.20. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ dla struktur [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O.

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
[Co(tppz) ₂][Co(NCS) ₄]·CH ₃ OH						
Cg(1)•••Cg(2) ^a	3,674(2)	14,92(18)	4,78	19,04	-3,4728(18)	3,6609(13)
Cg(2)•••Cg(1) ^b	3,674(2)	14,92(18)	19,04	4,78	3,6609(13)	-3,4728(18)
Cg(3)•••Cg(3) ^c	3,6414(16)	0	15,88	15,88	-3,5024(11)	-3,5024(11)
Cg(4)•••Cg(5) ^c	3,7529(19)	13,36(15)	35,17	24,26	3,4215(13)	3,0678(12)
Cg(5)•••Cg(4) ^c	3,7528(19)	13,36(15)	24,26	35,17	3,0677(12)	3,4215(13)
[Co(tppz) ₂][Co(NCO) ₄]·2H ₂ O						
Cg(3)•••Cg(6) ^d	3,894(2)	12,49(18)	19,72	30,29	-3,3263(16)	3,6654(15)
Cg(6)•••Cg(3) ^e	3,894(2)	12,49(18)	30,29	19,72	3,6654(15)	-3,3263(16)
Cg(4)•••Cg(4) ^f	3,641(3)	0	19,80	19,80	-3,426(2)	-3,426(2)

Cg(I)•••Cg(J) = odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni aromatycznych; α = kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni I i J; β = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny I; γ = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; Cg(I)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(I), a średnią płaszczyzną pierścienia J; Cg(J)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(J), a średnią płaszczyzną pierścienia I.

Cg1 = środek geometryczny pierścienia N4/C10/C11/C12/C13/C14;

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N10/C34/C35/C36/C37/C38;

Cg3 = środek geometryczny pierścienia N5/C20/C21/C22/C23/C24;

Cg4 = środek geometryczny pierścienia N6/C15/C16/C17/C18/C19;

Cg5 = środek geometryczny pierścienia N12/C39/C40/C41/C42/C44

Kody symetrii: (a) = -1+x, y, z; (b) = 1+x, y, z; (c) = -x, 2-y, -z; (d) = 1/2+x, y, 3/2-z; (e) = -1/2+x, y, 3/2-z; (f) = 1-x, 1-y, 1-z.

Tabela 6.3.21. Oddziaływania C—S $\cdots\pi$ oraz C—O $\cdots\pi$ dla struktur [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O.

Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	γ [°]	Y-X(I)•••Cg(J) [°]
[Co(tppz) ₂][Co(NCS) ₄]·CH ₃ OH				
C(99)-S(99)•••Cg(7)	3,6328(15)	-3,398	20,74	105,35(15)
[Co(tppz) ₂][Co(NCO) ₄]·2H ₂ O				
C(96)-O(96)•••Cg(5) ^a	3,830(5)	-3,397	27,49	90,2(4)
C(96)-O(96)•••Cg(7) ^b	2,899(7)	-2,868	8,37	117,1(5)

γ = kąt pomiędzy wektorem X(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; X-Perp = najkrótsza odległość pomiędzy atomem X, a średnią płaszczyzną pierścienia J

Cg5 = środek geometryczny pierścienia N12/C39/C40/C41/C42/C44;

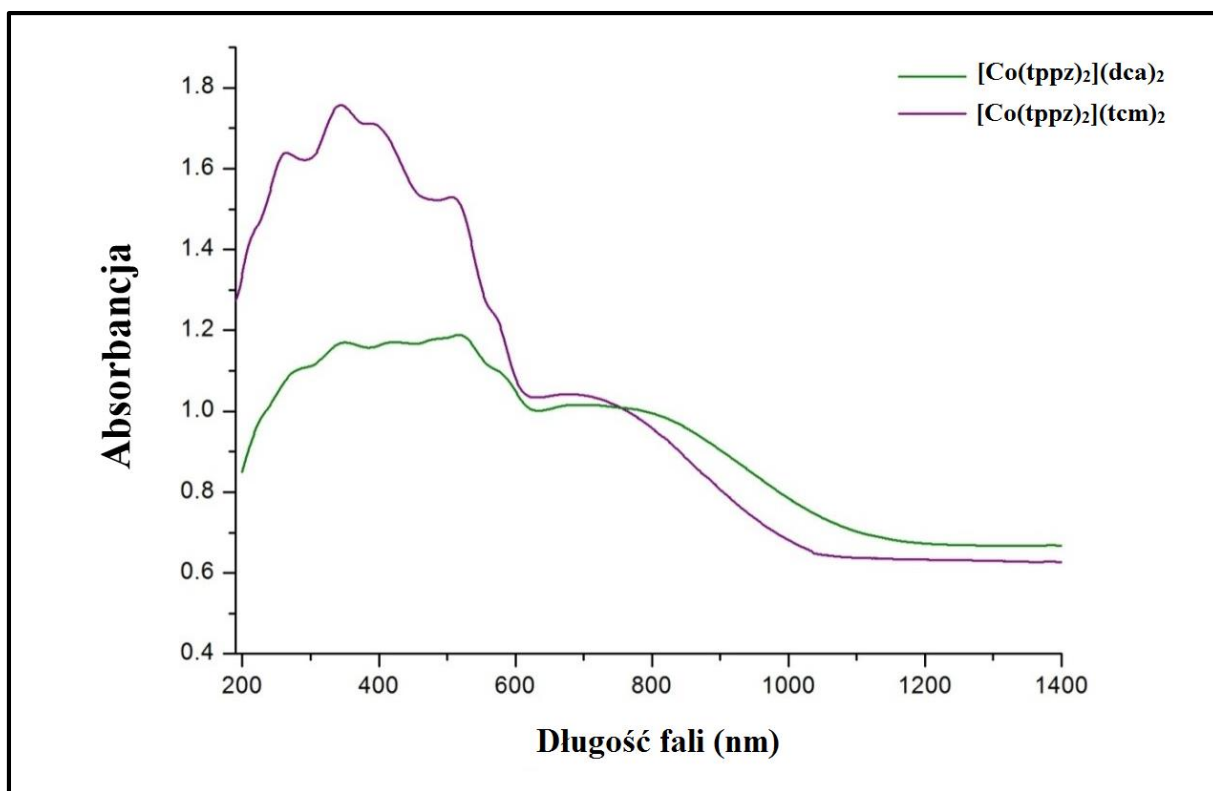
Cg7 = środek geometryczny pierścienia N1/C1/C2/N2/C3/C4;

Kody symetrii: (a) = 1/2-x, 1-y, -1/2+z; (b) = 1-x, 1-y, 1-z.

Najkrótsza odległość Co•••Co pomiędzy jonami [Co(tppz)₂]²⁺ i [Co(NCY)₄]²⁻ jest równa 7,5145(7) Å dla [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH oraz 7,4020(9) Å dla [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O. Natomiast najkrótsze odległości Co•••Co pomiędzy atomami

centralnymi kationów $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ wynoszą 8,1127(6) Å oraz 8,3290(7) Å odpowiednio dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

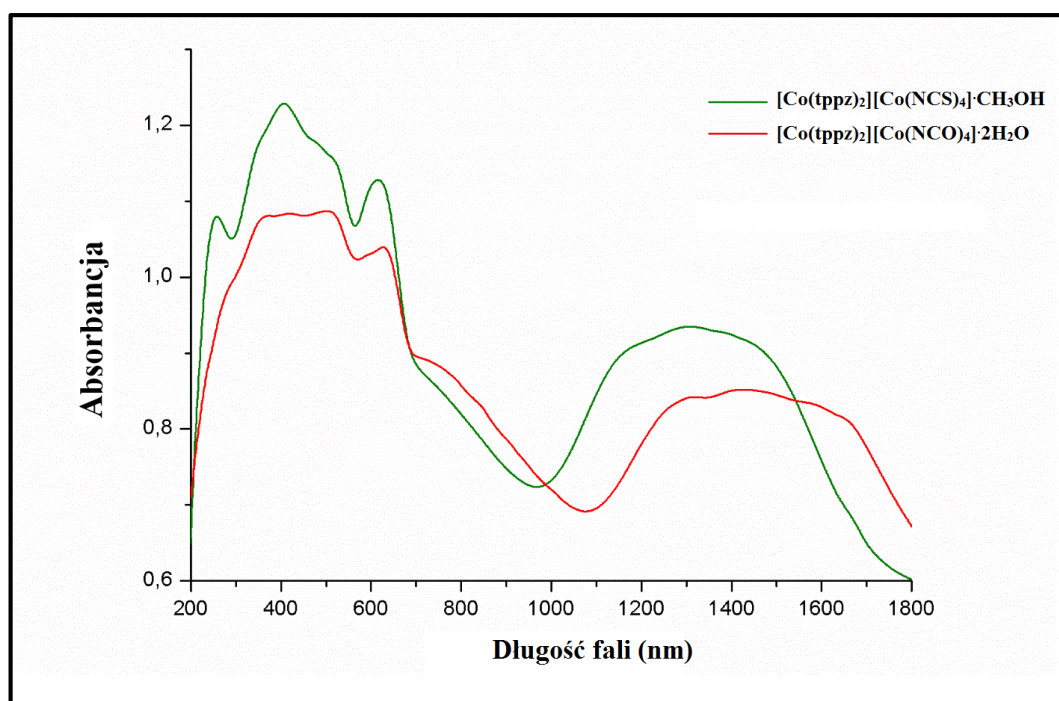
Fakt, że otrzymane związki koordynacyjne Co(II) w temperaturze pokojowej znajdują się w stanie niskospinowym potwierdzają również przeprowadzone badania spektroskopowe w zakresie UV-Vis-NIR. Dla kompleksów $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ i $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ w zarejestrowanych widmach (Rys.6.3.31) zaobserwowano obecność pasm absorpcyjnych odpowiednio przy częstościach 14104 cm^{-1} oraz 14347 cm^{-1} , które można przypisać przejściom elektronowym ${}^2\text{E}\rightarrow{}^2\text{T}_2, {}^2\text{T}_1$, typowym dla niskospinowych układów Co(II) [232–234]. Obecność dodatkowego pasma z maksimum przy 17793 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ oraz 17667 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ wynika z obniżenia symetrii wokół atomu centralnego, co odzwierciedlają różnice pomiędzy długościami wiązań Co–N w pozycjach aksjalnych a wiązaniami wyznaczającymi płaszczyznę ekwatorialną. Pasma o wyższej energii odpowiadają wyżej energetycznym przejściom elektronowym tj. przeniesienia ładunku z metalu na ligand (MLCT) lub pomiędzy ligandami (LLCT).



Rys.6.3.31. Elektronowe widma UV-Vis-NIR w ciele stałym dla kompleksów $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$ i $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$.

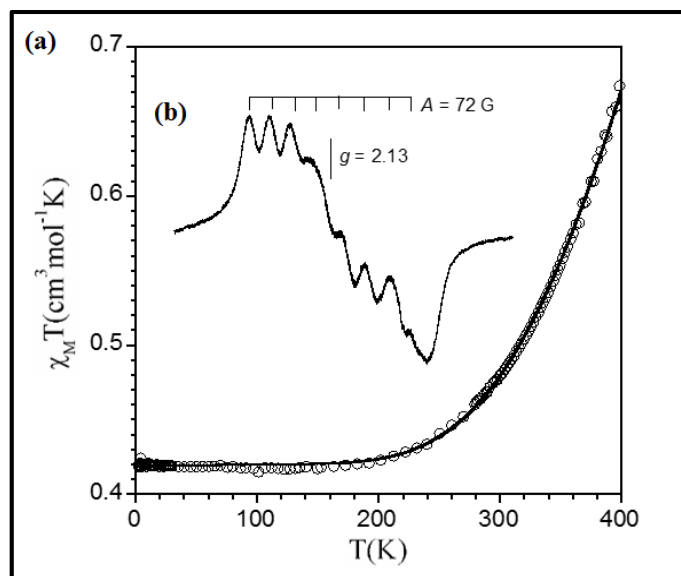
Absorpcyjne widma elektronowe dwóch kolejnych kompleksów, $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ są bardziej złożone ze

względu na obecność w kompleksach dwóch jonów Co(II) o różnej geometrii (Rys.6.3.32). Pasma absorpcji leżące przy częstościach 7634 cm^{-1} , 19724 cm^{-1} , 24450 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ oraz 6949 cm^{-1} , 19724 cm^{-1} , 23753 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odpowiadają spinowo dozwolonym przejściom elektronowym ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ oraz ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, charakterystycznych dla sześciokoordynacyjnych kompleksów Co(II) o geometrii oktaedrycznej. Przy częstościach 14124 cm^{-1} oraz 14204 cm^{-1} (odpowiednio dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ i $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) obserwuje się dodatkowe pasma o mniejszej intensywności wynikające ze spinowo zabronionych przejść elektronowych. Natomiast, dla obydwu kompleksów silne pasmo z maksimum występującym przy ok. $\sim 16130 \text{ cm}^{-1}$ potwierdza obecność tetraedrycznego jonu $[\text{Co}(\text{NCX})_4]^{2-}$ [229f, 229g, 229h, 229m, 230c, 230f, 235].



Rys.6.3.32. Elektronowe widma UV-Vis-NIR w ciele stałym dla kompleksów $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

W ramach współpracy z grupą badawczą prof. Julve (Uniwersytet w Walencji) przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej otrzymanych przez mnie układów Co(II). Dla pierwszego z opisanych powyżej kompleksów, $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$, wykres zależności iloczynu $\chi_M T$ względem temperatury prezentuje Rysunek 6.3.33(a).

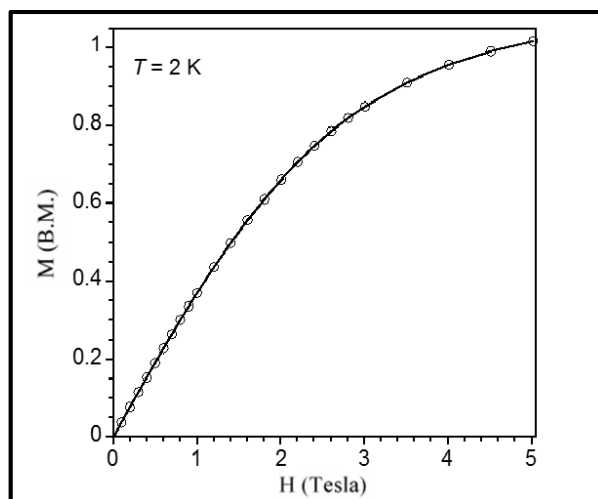


Rys.6.3.33. (a) Eksperymentalny (○) i teoretyczny(–) przebieg iloczynu $\chi_M T$ względem T oraz (b) widmo EPR dla związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$.

W zakresie temperatur 1.9–170 K iloczyn $\chi_M T$ przyjmuje wartość $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, co odpowiada konfiguracji niskospinowej ($S=1/2$ oraz $g = 2.12$) atomu centralnego. Powyżej 170 K obserwuje się nieznaczny wzrost wartości $\chi_M T$, aż do $0.675 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ w temperaturze 400 K. Taki przebieg krzywej $\chi_M T$ wskazuje na obecność niecałkowitego przejścia spinowego $1/2$ (LS) \leftrightarrow $3/2$ (HS) w 400 K. Fakt ten potwierdzają dane literaturowe dotyczące spokrewnionych związków Co(II) z 2,2';6',2"-terpirydyną oraz 2,6-bis(2-pirydylo)-4(1*H*)-pirydonem [58,77,79-81,236–238], z których wynika, iż dla całkowitej populacji stanu wysokospinowego iloczyn $\chi_M T$ przyjmuje wartości mieszające się w zakresie od 2,5 do $3,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$.

Na obecność formy niskospinowej w niskich temperaturach wskazuje również sygnał EPR próbki, zmierzony w środowisku zamrożonego DMF (4.0 K). Na widmie (Rys.6.3.33(b)) obserwuje się quasi-izotropowy sygnał ($g = 2.13$) z widoczną strukturą nadsubtelną, która składa się z 8 linii wynikających ze sprzężenia spinu elektronowego ($S = 1/2$) ze spinem jądrowym ($I = 7/2$). Wyznaczona wartość stałej sprzężenia nadsubtelnego (A) wyniosła 72 G.

Wartość namagnesowania (M) w polu o natężeniu 5 T dąży do wartości $1,0\mu_B$, co również potwierdza obecność stanu dubletowego. Przebieg krzywej namagnesowania względem natężenia pola magnetycznego (H) w temperaturze 2.0 K przedstawia Rys.6.3.34.



Rys.6.3.34. Wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$.

Analiza otrzymanych danych eksperymentalnych została dokonana w oparciu o model Harris'a [239]. Po uwzględnieniu położenia poziomów energetycznych dla oktetadrycznych kompleksów Co(II) w rejonie przejścia spinowego (Rys.6.3.35), a także wykorzystując metodologię Figgis'a (w celu oszacowania efektywnego momentu magnetycznego) [240] oraz równanie van Vlecka wyprowadzono równanie (7):

$$\chi_{ST}T = \frac{1,5g_{LS}^2 C_{vib} + T_1 \exp(y + 2,5\alpha x) + T_2 \exp(y + \alpha x) + T_3 \exp(y - 1,5\alpha x)}{16C_{vib} + 8 \exp(y + 2,5\alpha x) + 16 \exp(y + \alpha x) + 24 \exp(y - 1,5\alpha x)} \quad (7)$$

gdzie

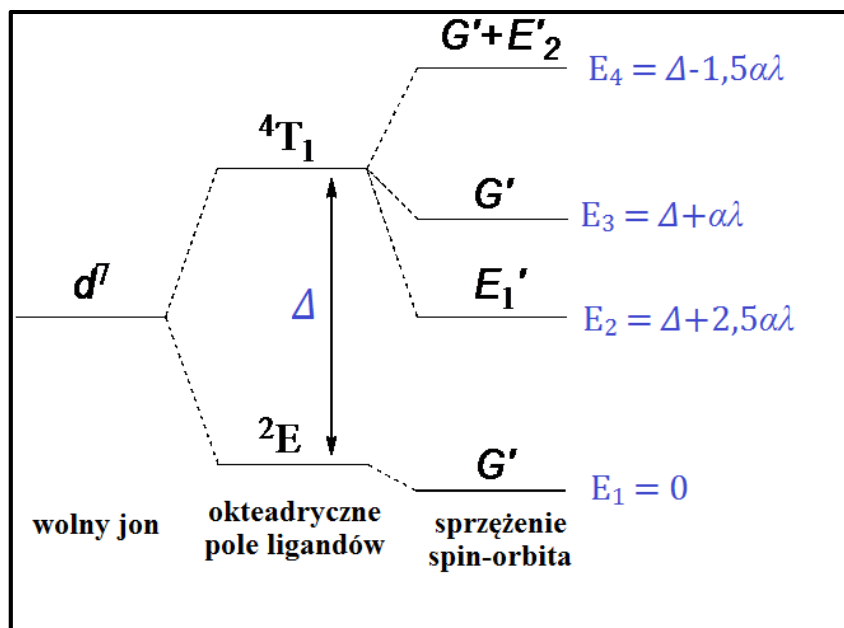
$$T_1 = \frac{(5+\alpha)^2}{3} - \frac{20(2+\alpha)^2}{9\alpha x}$$

$$T_2 = \frac{2(11-2\alpha)^2}{15} + \frac{176(2+\alpha)^2}{225\alpha x}$$

$$T_3 = \frac{21(3-\alpha)^2}{5} + \frac{36(2+\alpha)^2}{25\alpha x} \quad (7a)$$

$$x = -\frac{\lambda}{kT}, y = -\frac{\Delta}{kT} \text{ oraz } \alpha = \kappa A \quad (7b)$$

W powyższym równaniu czynnik g_{LS} odnosi się do jonu Co(II) w stanie niskospinowym (term 2E_g), λ oznacza parametr sprzężenia spinowo-orbitalnego. Z kolei, parametr α określa orbitalny parametr redukcji, gdzie A leży w zakresie od 1–3/2 odpowiednio dla silnego i słabego pola ligandów, natomiast κ określa kowalencyjność wiązania metal-ligand.

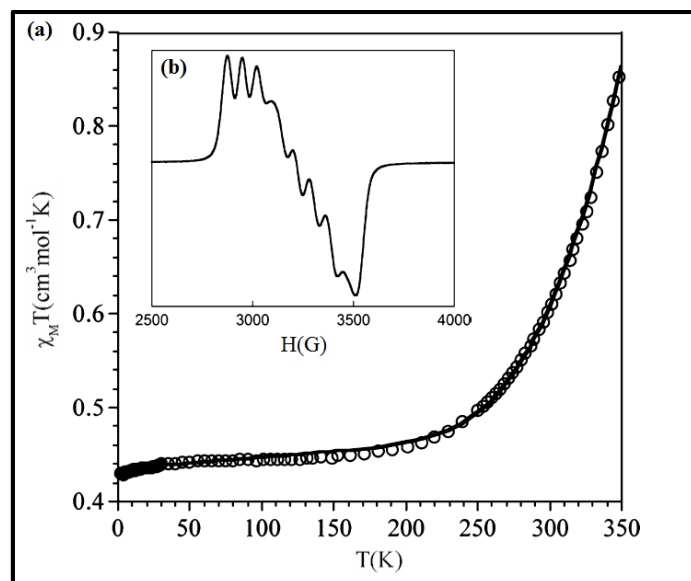


Rys.6.3.35. Diagram poziomów energetycznych dla okteadrycznego kompleksu Co(II) w rejonie przejścia spinowego.

Z uwagi na różnice w długościach wiązań metal–ligand pomiędzy formą nisko- a wysokospinową (różne częstości drgań), do równania (7) wprowadzono dodatkową funkcję umożliwiającą oszacowanie względnej populacji obu stanów. W tym kontekście, zastosowano parametr C_{vib} wyrażony wzorem $C_{vib} = Q_E/Q_T$, gdzie Q_E i Q_T oznaczają sumy statystyczne odpowiednio dla stanu 2E_g oraz ${}^4T_{1g}$ [239, 241].

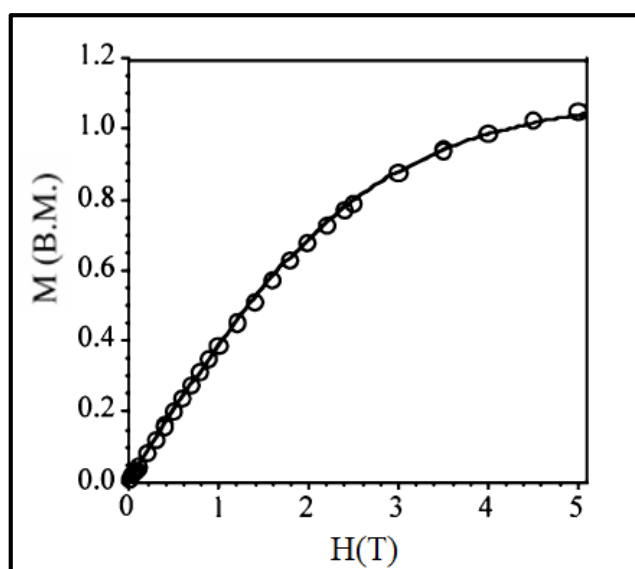
Dane eksperymentalne zostały dopasowane za pomocą metody najmniejszych kwadratów, a wartości wyznaczonych powyżej parametrów są następujące: $g_{LS} = 2,12(1)$, $C_{vib} = 0,1367(9)$, $\lambda = -168 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 1626 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\alpha = 1,12(1)$. Zakładając, że parametr A przyjmuje wartość pośrednią pomiędzy słabym i silnym polem ligandów (1,35), można z łatwością obliczyć parametr κ , który wynosi 0,83. Wszystkie obliczone wartości pozostają w ścisłej korelacji z danymi literaturowymi, które dotyczą sześciokoordynacyjnych (CoN_6) układów SCO [239,242,243].

Analogiczne właściwości do $[\text{Co}(\text{tpz})_2](\text{dca})_2$ posiada kompleks $[\text{Co}(\text{tpz})_2](\text{tcm})_2$, dla którego pomiary właściwości magnetycznych również wykazały obecność niecałkowitego przejścia spinowego $1/2 \text{ (LS)} \Leftrightarrow 3/2 \text{ (HS)}$ w temperaturze 350 K (Rys 6.3.36(a)). Szczegółowy opis związku przedstawia, dołączona do niniejszej rozprawy, publikacja **P2**, opublikowana w czasopiśmie *Inorganic Chemistry* (2014, 53, 10009–10011).



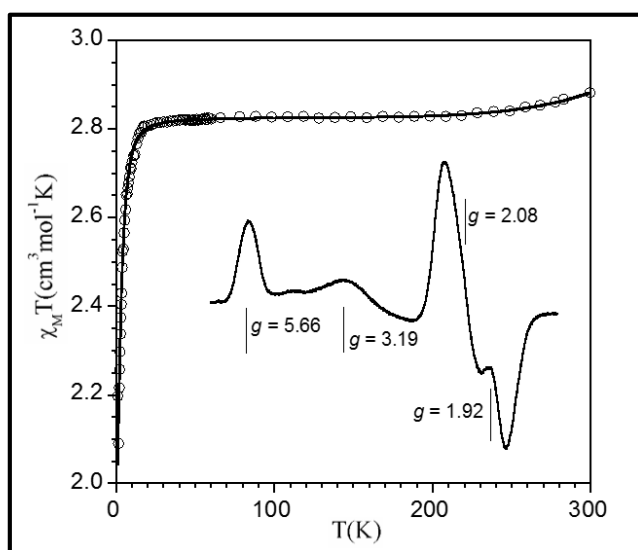
Rys.6.3.36. (a) Eksperymentalny przebieg iloczynu $\chi_M T$ względem T oraz (b) widmo EPR dla związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$.

Obecność formy LS w niskich temperaturach potwierdzają pomiary EPR ($T = 4,0 \text{ K}$), a także pomiary magnetyzacji w funkcji natężenia pola magnetycznego. Tak samo jak dla kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{dca})_2$, w widmie polikrystalicznej próbki kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ (Rys.6.3.36(b)) obserwuje się pojedynczy sygnał z widoczną strukturą nadsubtelną w postaci 8 linii ($I = 7/2$, $A = 70\text{G}$), a wartość współczynnika g jest równa 2,12. Natomiast, wyznaczona w temperaturze 2,0 K krzywa namagnesowania (M) dąży do $1,0\mu_B$ w polu o natężeniu 5 T, również wskazuje na obecność stanu dubletowego ($S = 1/2$) (Rys.6.3.37).

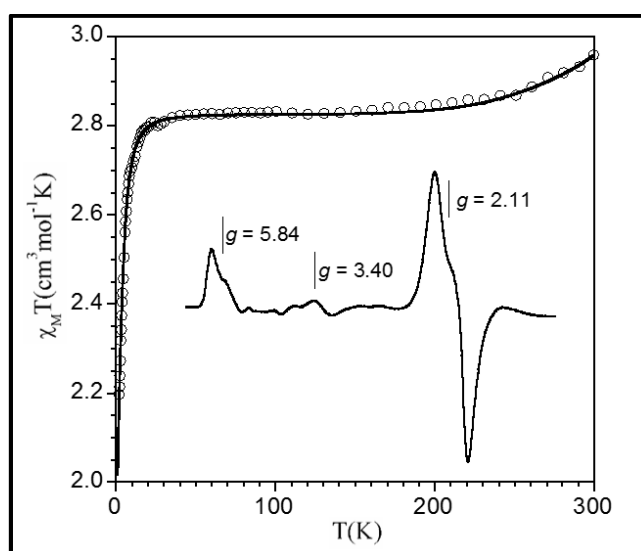


Rys.6.3.37. Wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$.

Wyznaczony w temperaturze 300K iloczyn $\chi_M T$ dla dwóch pozostałych związków, $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ oraz $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosi odpowiednio $2,88 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ oraz $2,97 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$. Wraz z obniżaniem temperatury pomiaru wartość $\chi_M T$ nieznacznie maleje, a następnie pozostaje niemal stała w przedziale 205–60 K dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ oraz 180–45 K dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Poniżej tych temperatur obserwuje się dalszy spadek wartości $\chi_M T$, aż do $2,09 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ (dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$) oraz $2,20 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ (dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w temperaturze 1,9 K (Rys.6.3.38(a) oraz Rys.6.3.39(a)).



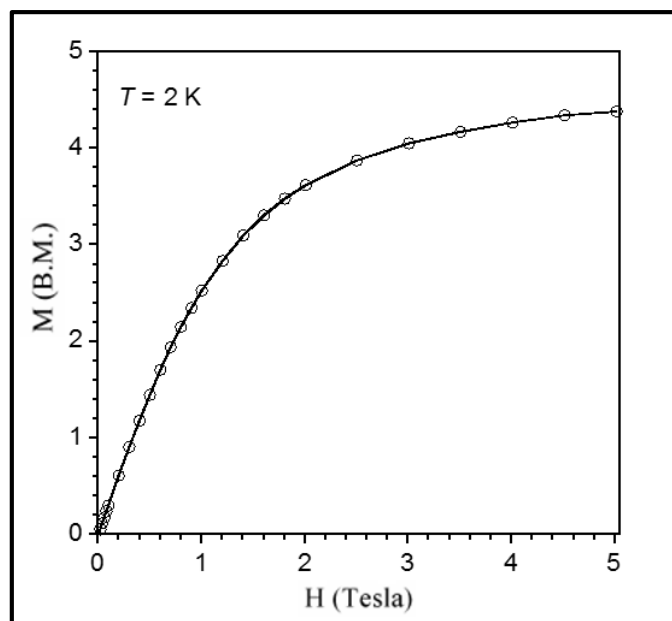
Rys.6.3.38. (a) Eksperymentalny przebieg iloczynu $\chi_M T$ względem T oraz (b) widmo EPR dla związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$



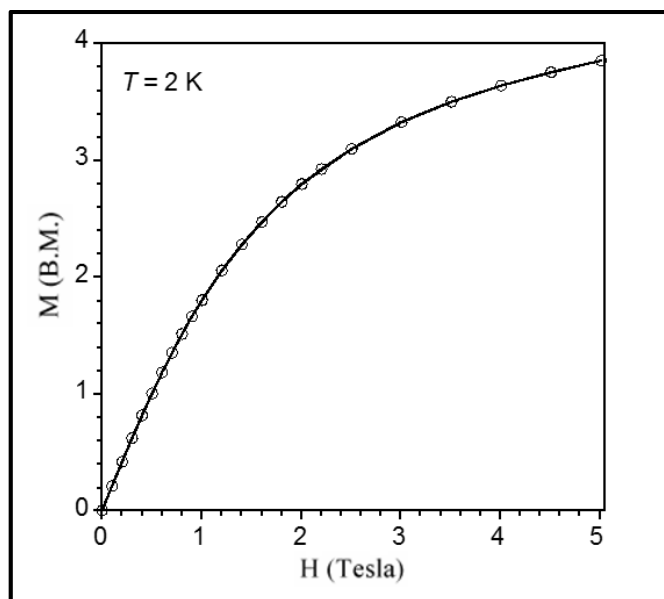
Rys.6.3.39. (a) Eksperymentalny przebieg iloczynu $\chi_M T$ względem T oraz (b) widmo EPR dla związku $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Taki przebieg krzywej $\chi_M T$ jednoznacznie potwierdza obecność w strukturze kompleksu kationu $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ (odpowiedzialnego za zjawisko przejścia spinowego) oraz paramagnetycznego anionu $[\text{Co}(\text{NCY})_4]^{2-}$ ($Y = \text{S}$ lub O). Dowodem na to jest wyraźny spadek wartości iloczynu $\chi_M T$ w zakresie niskich temperatur, który bezpośrednio wynika z efektu rozczepienia w zerowym polu magnetycznym (D) termu podstawowego 4A_2 magnetycznie izolowanej jednostki $[\text{Co}(\text{NCY})_4]^{2-}$.

Powyższe rozważania potwierdzają również wyniki pomiarów EPR przeprowadzone w temperaturze 4,0 K (Rys.6.3.38(b) oraz Rys.6.3.39(b)). Na widmach obu związków obserwuje się pasma charakterystyczne zarówno dla formy niskospinowej ($g_{\text{LS}} = 2,08$ dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ oraz 2,11 dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jak i dla tetraedrycznych jednostek znajdujących się w stanie wysokospinowym ($g_{\text{HS}} = 5,66, 3,19$ i 1,92 dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ oraz 5,84 i 3,40 dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Co więcej, przedstawione na Rys.6.3.40 oraz Rys.6.3.41 krzywe namagnesowania w funkcji pola magnetycznego również sygnalizują o jednoczesnej obecności, magnetycznie izolowanego dubletu ($S = 1/2$) oraz kwadrupletu ($S = 3/2$).



Rys.6.3.40. Wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.



Rys.6.3.41. Wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla kompleksu $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Interpretacji uzyskanych danych magnetycznych dokonano na podstawie równania (8):

$$\chi_M = \chi_{ST} + \chi_{HS} \quad (8)$$

gdzie:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4kT} \frac{4 + (3kT/D)[1 - \exp(-2D/kT)]}{1 + \exp(-2D/kT)}$$

$$\chi_{HS} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3}$$

Pierwsza część równania (χ_{ST}) przybiera postać równania (7) i dotyczy jednostki $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ odpowiedzialnej za przejście spinowe $1/2$ (LS) \Leftrightarrow $3/2$ (HS). Natomiast, drugi człon (χ_{HS}), wyrażony za pomocą hamiltonianu (9),

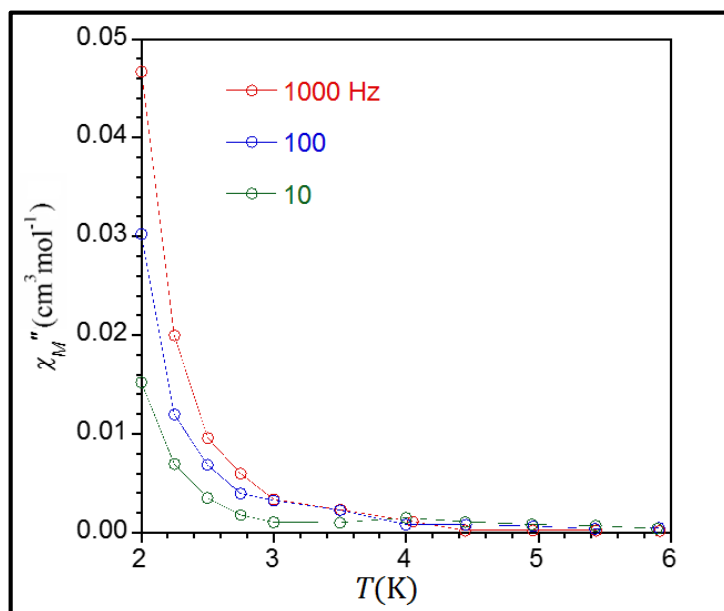
$$H = D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + g_{HS}\beta HS \quad (9)$$

odnosi się do właściwości magnetycznych czterokoordynacyjnego anionu $[\text{Co}(\text{NCY})_4]^{2-}$ (Y = S lub O).

Zastosowane równanie pozwoliło na dobre dopasowanie danych w całym zakresie temperatur, a wartości poszczególnych parametrów wyniosły odpowiednio: $g_{LS} = 2,10(1)$, $C_{vib} = 0,105(5)$, $\lambda = -170(4) \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 1700(25) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 1,10(2)$, $g_{HS} = 2,27(1)$ i $|D| = 3.80(2)$ dla $[\text{Co}(\text{tppz})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ oraz $g_{LS} = 2.10(1)$, $C_{vib} = 0.10(19)$, $\lambda = -169(5) \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 1500(30) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 1,10(3)$, $g_{HS} = 2,28(1)$ i $|D| = 4,30(3) \text{ cm}^{-1}$ dla

[Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O. Przy założeniu, że *A* wynosi 1,35 wyliczony parametr *κ* przyjmuje wartość 0,82. Zgodnie z oczekiwaniami, dla obu związków parametry odnoszące się do jednostek SCO są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych dla kompleksu [Co(tppz)₂](dca)₂. Natomiast większa wartość parametru |*D*| dla kompleksu [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O w porównaniu do [Co(tppz)₂][Co(NCS)₄]·CH₃OH jest konsekwencją silniejszego zniekształcenia wielościanu koordynacyjnego CoN₄, co pozostaje w zgodności z analizą rentgenostrukturalną obu związków.

Co ciekawe, dla kompleksu [Co(tppz)₂][Co(NCO)₄]·2H₂O przeprowadzono wstępne pomiary podatności zmiennoprądowej (χ_M'') w polu o natężeniu 1000 G, które wykazały, że anion [Co(NCO)₄]²⁻ posiada cechy charakterystyczne dla pojedynczych jonów magnetycznych (SIMs). Jednakże brak wyraźnego maksimum na krzywej $\chi_M''(T)$ (Rys.6.3.42) wykluczył dalszą możliwość badań w tym kierunku.



Rys. 6.3.42. Wykres zależności zmiennoprądowej podatności magnetycznej względem temperatury w polu o natężeniu 1000 G.

6.3.3. Polimery koordynacyjne kobaltu(II) i niklu(II)

Kolejny etap mojej pracy naukowej obejmował syntezę, badania spektroskopowe oraz charakterystykę magneto-strukturalną polimerów koordynacyjnych Co(II) i Ni(II). Tematyka polimerów koordynacyjnych od wielu lat znajduje się w centrum zainteresowania wielu grup badawczych ze względu na intrygujące topologie tych związków, jak i również, atrakcyjne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, właściwości fizykochemiczne. Konstrukcja tego typu połączeń koordynacyjnych polega na łączeniu dopasowanych do siebie bloków

budulcowych: węzłów i łączników. Węzłami polimeru są najczęściej jony metali przejściowych lub jony lantanowców wraz z ligandami towarzyszącymi, które częściowo blokują sferę koordynacji. Z kolei, funkcje łączników mogą pełnić zarówno ligandy organiczne, jak i nieorganiczne, które z odpowiednio rozmieszczonymi miejscami donorowymi umożliwiają rozprzestrzenianie się sieci polimerycznej poprzez utworzenie wiązania donorowo-akceptorowego pomiędzy atomami centralnymi. Ważnym jest, że właściwości tych układów są konsekwencją nałożenia nowych warunków strukturalnych na indywidualne cechy strukturalne i elektronowe prostych i dobrze poznanych prekursorów. Finalna architektura połączeń polimerycznych zależy od wielu czynników, w tym rodzaju jonu centralnego, geometrii i właściwości elektronowych łączników i ligandów towarzyszących, a także warunków reakcji tj. stosunku stechiometrycznego, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury, czy nawet kolejności dodawania substratów. Rodzaj jonu i struktura ligandów decydują o tworzeniu się kierunkowych wiązań koordynacyjnych oraz słabszych oddziaływań międzycząsteczkowych (tj. wiązania wodorowe oraz oddziaływania typu π - π stackingowe między płaskimi pierścieniami aromatycznymi ligandów). Wśród łączników nieorganicznych na szczególną uwagę zasługują jony pseudohalogenowe, które charakteryzują się ogromną różnorodnością sposobów koordynacji (Rozdział 4.4), dając możliwość otrzymania intrygujących struktur polimerycznych o interesujących właściwościach [244–249].

Wyniki badań nad polimerami koordynacyjnymi $[M^{II}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ [gdzie $M = \text{Co(II)}$ and Ni(II)], dotyczące syntezy, struktury oraz właściwości spektroskopowych i magnetycznych zostały opublikowane w *Crystal Growth & Design* (**2015**, 15, 2380–2388), publikacja **P3**.

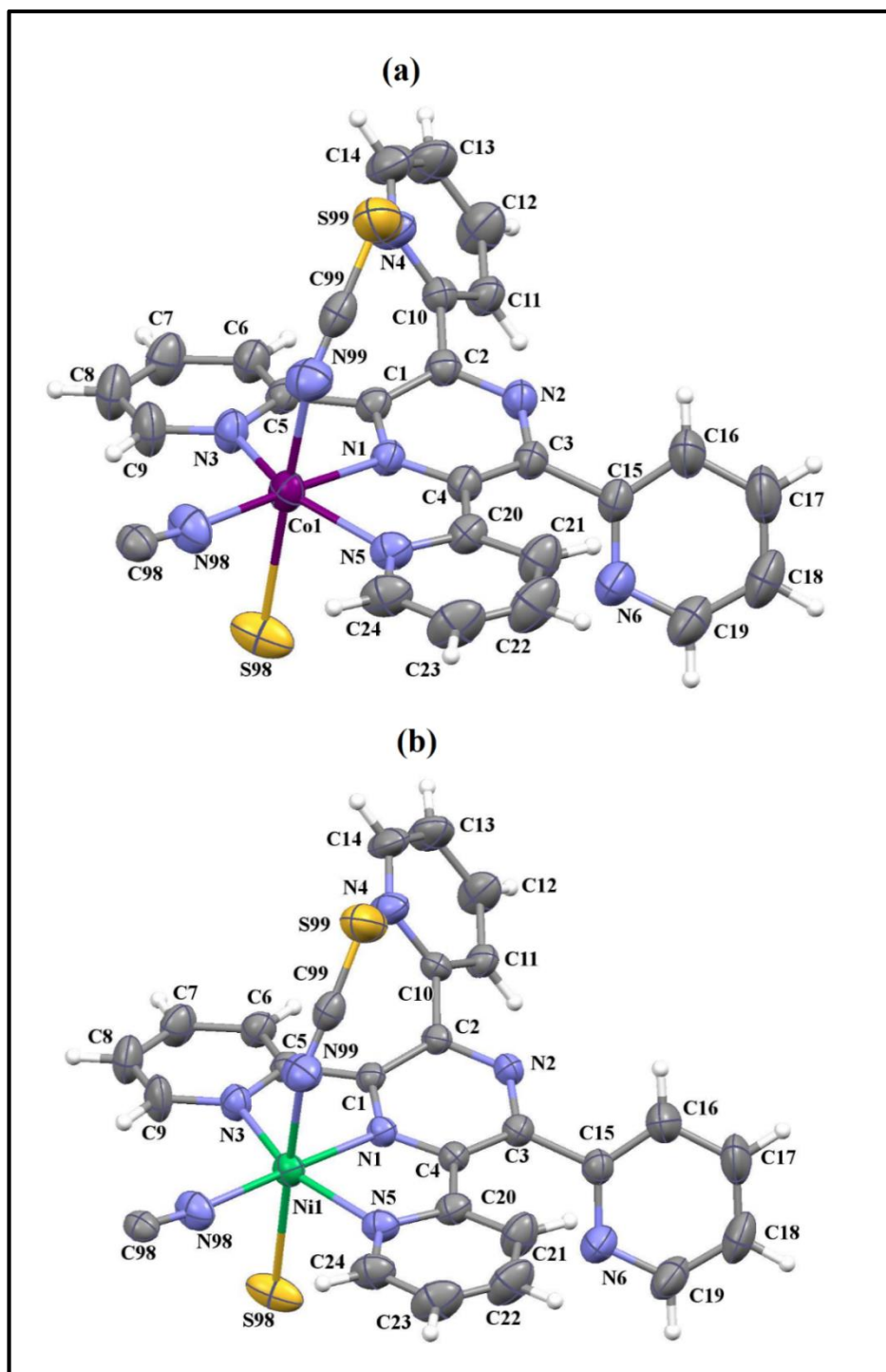
Obydwa polimery zostały otrzymane poprzez powolne wkraplanie wodnego roztworu NH_4NCS do roztworu liganda *tppz* oraz soli $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w mieszaninie metanol/acetonitryl i mieszaninie całości przez 12h. Otrzymane roztwory pozostawiono w temperaturze pokojowej do powolnej krystalizacji. Monokryształy związku $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ do badań strukturalnych otrzymano po kilku dniach. Z kolei, monokryształy kompleksu $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ spełniające wszystkie wymagania niezbędne dla badań dyfraktometrycznych otrzymano poprzez rekrystalizację powstałego osadu z metanolu.

Badania strukturalne związków $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ wykazały, że są to układy izomorficzne krystalizujące w układzie

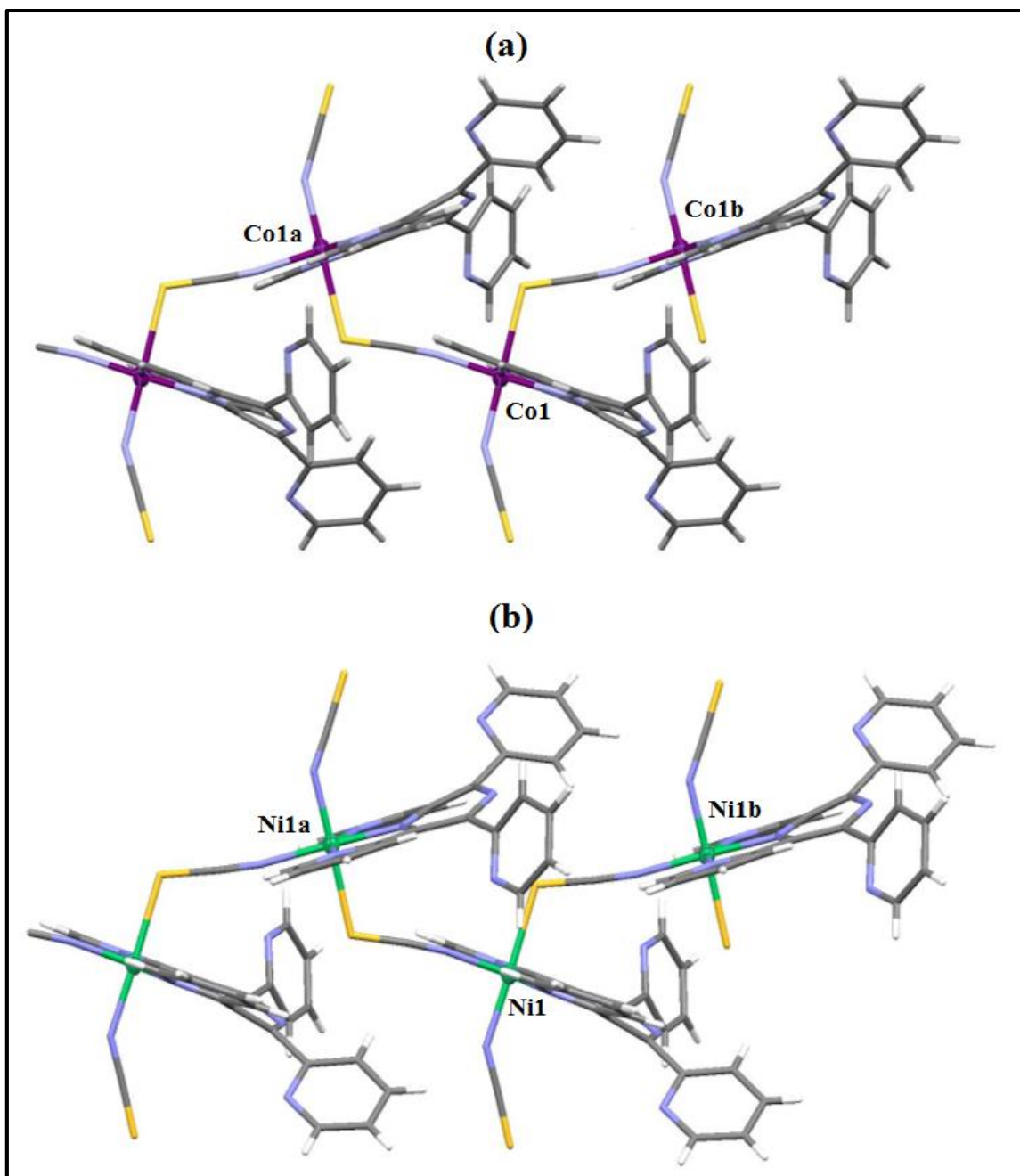
jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Dane krystalograficzne i szczegóły rozwiązania struktury dla obu związków zostały przedstawione w Tabeli 1 w publikacji P3.

Obydwa związki są jednowymiarowymi łańcuchami typu *zyg-zag*, składającymi się z jonów Co(II) lub Ni(II) połączonych ze sobą poprzez pojedyncze mostki $\mu_{1,3}$ -NCS⁻. Perspektywiczny widok jednostek asymetrycznych [Co($\mu_{1,3}$ -NCS)(NCS)(tppz)]_n oraz [Ni($\mu_{1,3}$ -NCS)(NCS)(tppz)]_n oraz fragmenty ich jednowymiarowych struktur przedstawiają Rysunki 6.3.43 oraz 6.3.44. Łańcuchy ułożone są wzdłuż kierunku [010], a odległości M(II)••M(II) wynoszą odpowiednio 6,4197(6) Å dla [Co($\mu_{1,3}$ -NCS)(NCS)(tppz)]_n oraz 6,3257(5) Å dla [Ni($\mu_{1,3}$ -NCS)(NCS)(tppz)]_n. Warto podkreślić fakt, że kompleks [Co($\mu_{1,3}$ -NCS)(NCS)(tppz)]_n jest pierwszym polimerem koordynacyjnym kobaltu(II), w którym jony Co²⁺ łączą się ze sobą poprzez pojedyncze mostki tiocyjanianowe typu *end-to-end*. Kompleksy niklu(II) z pojedynczym mostkiem $\mu_{1,3}$ -NCS⁻ były już wcześniej spotykane [250–259], lecz nadal stanowią dość rzadką grupę połączeń koordynacyjnych.

Centra metaliczne obu polimerów wykazują liczbę koordynacji 6 i znajdują się w polu ligandów o geometrii zniekształconego oktaedru MN₅S. Pozycje ekwatorialne wielościanu koordynacyjnego wyznaczają 3 atomy azotu pochodzące od cząsteczki tppz oraz atom azotu należący do mostka tiocyjanianowego. Z kolei pozycje aksjalne zajmują atomy azotu i siarki dwóch anionów tiocyjanianowych, połączonych z jonem metalu w sposób terminalny oraz mostkowy $\mu_{1,3}$ -NCS⁻.




Rys.6.3.43. Perspektywny widok jednostek asymetrycznych kompleksów (a) $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz (b) $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

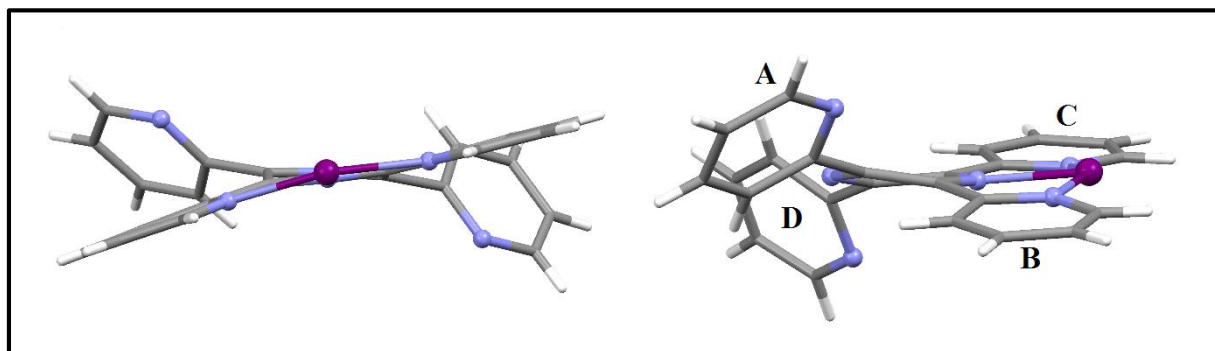


Rys.6.3.44. Struktura jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych (a) $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tpz})]_n$ oraz (b) $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tpz})]_n$. Kody symetrii: (a) = $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (b) = $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

Silne odkształcenie wielościanu koordynacyjnego od idealnego oktaedru, wynikające w głównej mierze z tridententnej koordynacji cząsteczki *tpz*, obrazują kąty *cis* (75,58(9)–105,53(10)° dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tpz})]_n$ i 78,11(9) – 102,20(10)° dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tpz})]_n$) oraz *trans* (150,13(9)–178,24(8)° $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tpz})]_n$ i 156,62(8) – 178,62(10)° $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tpz})]_n$). *Tpz*, koordynując w sposób

tridentny, tworzy dwa pięciocłonowe pierścienie chelatowe  o kątach chwytu

wynoszących odpowiednio 75,58(9) and 75,73(9)° dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 78,11(9) and 78,66(9)° dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$. Dwa z czterech pierścieni pirydylowych (B i D) znajdują się pod średnią płaszczyzną pirazyny, co jest charakterystyczne dla konformacji 4_{XNNX} (Rys. 6.3.45). Takie ułożenie cząsteczki w przestrzeni sprzyja skręceniu pierścienia pirazynowego, o czym świadczą wartości kątów dwuściennych pomiędzy dwoma średnimi płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego (7,65° dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 7,50° dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$).



Rys. 6.3.45. Konformacja 4_{XNNX} cząsteczki *tppz* w związku $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

Dla obydwu związków długości wiązań M–N oraz M–S dobrze korelują z wartościami literaturowymi dla podobnych sześciokoordynacyjnych związków Co(II) i Ni(II) opartych na łącznikach tiocyjanianowych (Tabela 6.3.22 oraz Tabela 6.3.23). Zgodnie z przewidywaniami, w obydwu związkach następuje skrócenie wiązania M–N_{pyz} (2,086(2) dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 2,001(2) Å dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ w porównaniu z M–N_{py} [2,105(2) i 2,116(2) Å dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 2,079(2) i 2,074(2) Å dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$), wywołane silniejszym nakładaniem się orbitali π pierścienia pirazynowego z orbitalem $d(\pi)$ atomu centralnego. Z kolei, długości wiązań M–N_{NCS} (2,025(3) i 2,075(3) Å $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 2,016(2) i 2,058(3) Å $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$) są wyraźnie krótsze od długości wiązań M–N_{tppz}, wskazując na większą siłę wiązania anionów tiocyjanianowych z atomem centralnym w porównaniu do liganda N-heterocyklicznego. Zarówno terminalna grupa tiocyjanianowa, jak i mostek $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ są niemal liniowe. Mostek tiocyjanianowy łącząc się z jonem centralnym tworzy kąty C(98e)–S(98)–M(1) i C(98)–N(98)–M(1) o wartościach równych 111,52(11)° i 172,9(3)° dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 111,03(11)° i 172,5(2)° dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$. Natomiast jon NCS^- koordynujący w sposób terminalny koordynuje do atomu centralnego pod kątem C(99)–N(99)–M(1) równym 150,9(3)° dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 147,9(2) ° w przypadku $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

Tabela 6.3.22. Wybrane parametry strukturalne dla polimerów koordynacyjnych Co(II), opartych na mostkach tiocyjanianowych^a.

Związek	Wymiarowość	Typ mostka	Co•••Co [Å]	Co–N _L [Å]	Co–N _{SCN} [Å]	Co–S _{SCN} [Å]	Lit.
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$	1D	pojedynczy $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$	6,4197(6)	2,086(2) 2,105(2) 2,116(2)	2,025(3) 2,075(3)	2,6395(11)	P3
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{py})_2]_n$	1D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$	5,699(14)	2,177(4) 2,169(4)	2,062(4) 2,063(4)	2,6199(12) 2,6043(13)	260
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(4\text{-Etpy})_2]_n$	1D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$	5,6594(12)	2,157(4) 2,150(4) 2,164(4) 2,166(4)	2,079(4) 2,065(4) 2,069(4)	2,5928(16) 2,5755(15) 2,6031(15)	261
$[\text{Co}_2(\mu_{1,1}\text{-NCS})(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})(\text{pdz})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	1D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$, pojedynczy $\mu_{1,1}\text{-NCS}^-$ oraz pdz	5,5529(9) 3,3932(6)	2,175(2) 2,1611(18)	2,094(2) 2,119(2) 2,051(3)	2,5922(9)	250
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{bta})]_n$	2D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ oraz bta	5,635(4)	2,052(1)	2,171(1)	2,595(1)	262
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{pym})]_n$	2D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ oraz pym	5,6121(3)	2,320(9)	2,136(13)	2,536(5)	263
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{pyz})_2]_n$	2D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ oraz pyz	5,6630(9)	2,183(3)	2,064(4)	2,5746(10)	264
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(2,2'\text{-bipy})]_n$	2D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ oraz bipy	5,6729(4)	2,171(2) 2,190(2)	2,0666(16)	2,5759(6)	265
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{bpe})]_n$	2D	podwójny $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ oraz bpe	5,6482(10) 13,7157(13)	2,156(8) 2,146(8)	2,049(7) 2,064(7)	2,602(3)	266
$[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(2\text{-Clpz})_2]_n$	2D	single $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ oraz pojedynczy $\mu_{1,3}\text{-SCN}^-$	5,771(3) 5,8576(17)	2,199(9) 2,193(10)	2,050(10) 2,035(10)	2,555(4) 2,589(4)	267

^a Rozważane były sześciokoordynacyjne kompleksy Co (II) z ligandami N-donorowymi.

Tabela 6.3.23. Wybrane parametry strukturalne dla polimerów koordynacyjnych Ni(II), opartych na mostkach tiocyjanianowych^a.

Związek	Wymiarowość	Typ mostka	Ni...Ni [Å]	Ni-N _L [Å]	Ni-N _{SCN} [Å]	Ni-S _{SCN} [Å]	Lit.
[Ni(μ _{1,3} -NCS)(NCS)(tppz)] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	6,3257(5)	2,001(2) 2,079(2) 2,074(2)	2,016(2) 2,058(3)	2,5225(9)	P3
[Ni(μ _{1,3} -SCN)(NCS)L14] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	6,2885(3)	2,053(3) 2,070(3) 2,079(3)	2,079(3)	2,6404(9)	256
{(MV) ₂ [Ni(μ _{1,3} -SCN) ₅]Cl·2H ₂ O} _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	6,4118(2)	-	2,154(5)	2,5007(15)	259
[Ni(μ _{1,3} -SCN)(NCS)L15] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	6,150	2,084(6) 2,176(6) 2,088(6)	2,109(7)	2,553(3)	252
[Ni(μ _{1,3} -SCN)(NCS)L16] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	5,2261(7)	2,073(3) 1,993(3)	1,961(3)	2,8439(10)	255
[Ni(μ _{1,3} -SCN)(NCS)(medien)] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	5,964(1)	2,080(3) 2,147(2) 2,088(2)	2,042(3)	2,660(1)	254
{[Ni[12]aneN ₃](μ _{1,3} -SCN)(NCS)} _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	5,8656(14)	2,119(3) 2,085(4) 2,114(3)	2,075(4)	2,6823(13)	258
[Ni(μ _{1,3} -NCS)(NCS)L17] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	6,5127(13)	2,039(2) 2,135(3) 2,146(3)	2,072(3) 2,075(3)	2,4501(10)	257
[Ni(μ _{1,3} -NCS)(en) ₂] _n	1D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	5,8998(11)	2,072(7) 2,120(5) 2,114(8) 2,104(7)	2,102(7)	2,621(2)	253
[Ni(μ _{1,1} -NCS)(μ _{1,3} -SCN)(pdz)(H ₂ O) _{0,5}] _n	1D	podwójny μ _{1,3} -NCS ⁻ , pojedynczy μ _{1,1} -NCS ⁻ i pdz	5,6628(9) 3,3100(6)	2,101(3) 2,116(3) 2,106(3) 2,096(3)	2,030(3) 2,084(3) 2,070(3)	2,5022(12) 2,5351(10)	251
[Ni ₂ (μ _{1,1} -NCS)(μ _{1,3} -SCN) ₂ (NCS)(pdz) ₂ (CH ₃ OH)] _n	1D	podwójny μ _{1,3} -NCS ⁻ , pojedynczy μ _{1,1} -NCS ⁻ oraz pdz	5,6018(10) 3,3159(7)	2,122(3) 2,132(3) 2,099(3) 2,103(2)	2,034(3) 2,084(3) 2,075(3)	2,537(1) 2,5005(11)	250
[Ni(μ _{1,3} -SCN) ₂ (2-Clpz) ₂] _n	2D	podwójny μ _{1,3} -NCS ⁻ oraz pojedynczy μ _{1,3} -SCN ⁻	5,6570(12) 5,8245(8)	2,139(3) 2,151(4)	2,033(4)	2,5094(15) 2,5160(15)	268
[Ni(μ _{1,3} -SCN) ₂ (2-mepyz) ₂] _n	2D	podwójny μ _{1,3} -NCS ⁻ i pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	5,630(3) 5,8341(14)	2,112(3)	2,007(5) 2,029(4)	2,527(4)	269
[Ni(μ _{1,3} -SCN) ₂ (CH ₃ CN) ₂] _n	3D	pojedynczy μ _{1,3} -NCS ⁻	5,7052 (4)	2,0685(19) 2,0782(18)	2,021(2) 2,023(2)	2,5305(6) 2,5341(6)	270

^a Rozważane były sześciokoordynacyjne kompleksy Ni(II) z ligandami N-donorowymi.

Analiza upakowania obu związków wykazała, że polimeryczne łańcuchy łączą się ze sobą poprzez słabe oddziaływania $\pi\cdots\pi$ i $C-S\cdots\pi$ (Tabela 6.3.24 oraz 6.3.25) tworząc trójwymiarową sieć supramolekurną (Rys. 6.3.46 oraz 6.3.47), w której najkrótsza odległość metal–metal wynosi 8,9982(7) Å dla $[Co(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$, natomiast w związku $[Ni(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ jest równa 9,054(8)Å.

Tabela 6.3.24. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe dla związków $[M^{\text{II}}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ (gdzie M = Co lub Ni).

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
$[Co(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$						
Cg(1)•••Cg(1) ^a	3,8875(19)	0	18,86	18,86	-3,6788(13)	-3,6787(13)
$[Ni(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$						
Cg(1)•••Cg(1) ^b	3,8753(17)	0	19,80	19,80	-3,6462(12)	-3,6462(12)

Cg(I)•••Cg(J) = odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni aromatycznych; α = kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni I i J; β = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny I; γ = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; Cg(I)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(I), a średnią płaszczyzną pierścienia J; Cg(J)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(J), a średnią płaszczyzną pierścienia I.

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N(3)/C(5)/C(6)/C(7)/C(8)/C(9).

Kod symetrii: (a) = 1-x,1-y,-z; (b) = -x,1-y,-z.

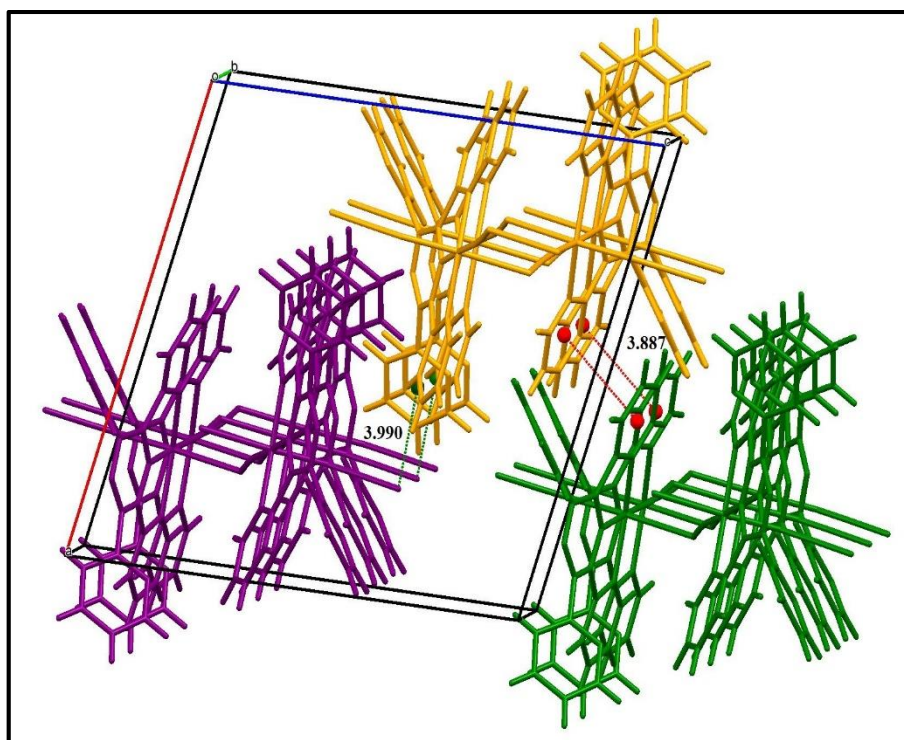
Tabela 6.3.25. Oddziaływania $C-S\cdots Cg(J)$ dla związków $[M^{\text{II}}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ (gdzie M = Co lub Ni).

Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	γ [°]	Y-X(I)•••Cg(J) [°]
$[Co(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$				
C(99)-S(99)•••Cg(2) ^a	3,9897(18)	3,595	25,70	75,48
$[Ni(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$				
C(99)-S(99)•••Cg(2) ^b	3,9697(18)	3,600	24,93	77,40

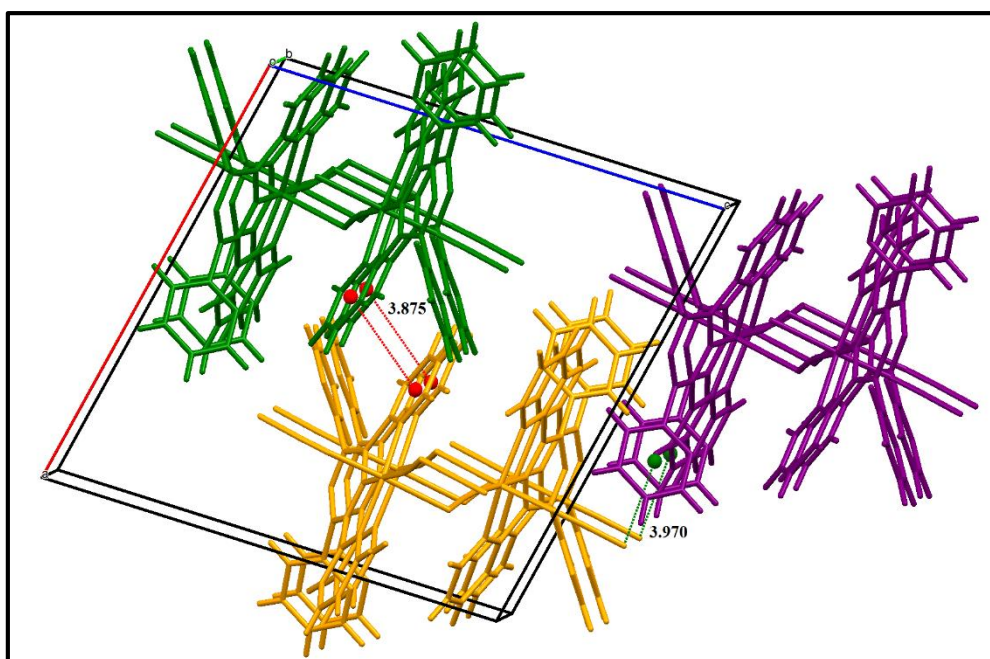
γ = kąt pomiędzy wektorem X(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; X-Perp = najkrótsza odległość pomiędzy atomem X, a średnią płaszczyzną pierścienia J

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N(6)/C(15)/C(16)/C(17)/C(18)/C(19).

Kod symetrii: (a) = 2-x,1-y,-z; (b) = 1-x,1-y,-z.



Rys. 6.3.46. Supramolekularna struktura 3D polimeru $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ z zaznaczonymi oddziaływaniami $\text{C-S}\cdots\pi$ oraz $\pi\cdots\pi$.



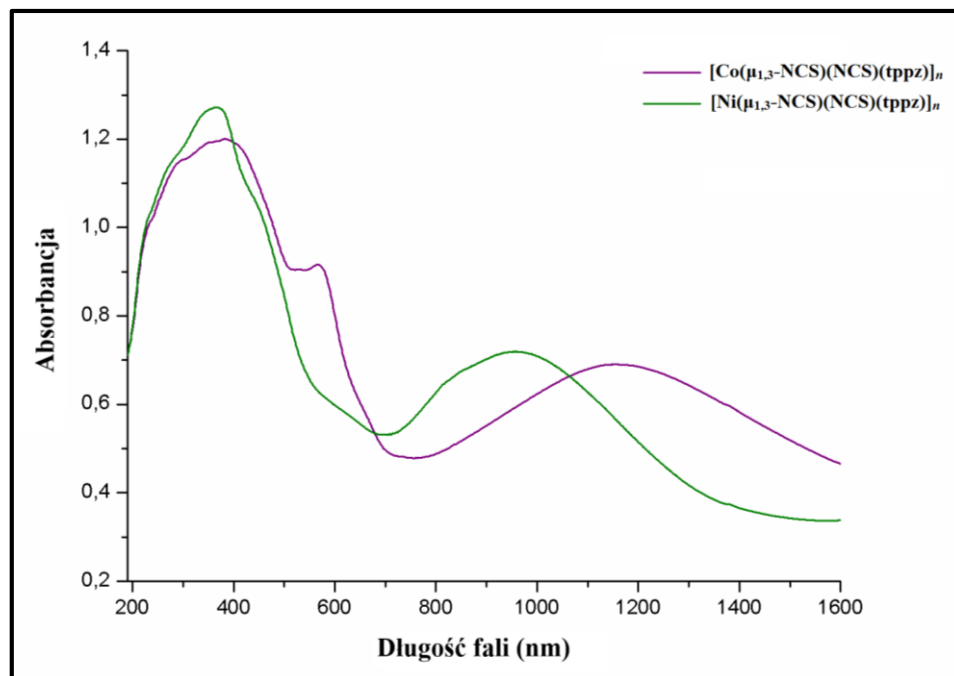
Rys. 6.3.47. Supramolekularna struktura 3D polimeru $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ z zaznaczonymi oddziaływaniami $\text{C-S}\cdots\pi$ oraz $\pi\cdots\pi$.

Widma zarejestrowane w zakresie podczerwieni pozostają w dobrej zgodności z badaniami strukturalnymi, potwierdzając obecność jonów tiocyjanianowych w strukturze polimerów. Z uwagi na występujące w obu związkach dwa sposoby koordynacji (mostkowy i terminalny) jonów tiocyjanianowych, w widmach IR obserwuje się po dwa wyraźne pasma drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$. Pasma leżące przy wyższych częstościach (2081 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 2106 cm^{-1} dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$) odpowiadają drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ mostka $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$. Natomiast, pasma znajdujące przy niższych częstościach (2061 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz 2065 cm^{-1} dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$) przypisuje się drganiom rozciągającymi $\nu(\text{CN})$ N-związanej grupy tiocyjanianowej. Wartości $\nu(\text{CN})$ pozostają w dobrej korelacji z danymi literaturowymi podanymi dla polimerów koordynacyjnych $[\text{ML}_2(\text{NCS})_2]_n$ wykazujących oba rodzaje sposobów koordynacji jonów tiocyjanianowych [271–273].

Widma absorpcyjne, zarejestrowane w zakresie UV-Vis-NIR przy wykorzystaniu metody odbiciowej umożliwiły wyznaczenie parametrów spektroskopowych jonu centralnego i potwierdziły okteadryczną geometrię ligandów wokół jonu metalu. W widmie związku $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ (Rys. 6.3.48) pasma absorpcji znajdują się przy częstościach 8643 cm^{-1} , 17636 cm^{-1} oraz 18867 cm^{-1} . Pasma te odpowiadają przejściom elektronowym d-d ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ (ν_1), ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ (ν_2) oraz ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3), charakterystycznym dla wysokospinowych kompleksów okteadrycznych o konfiguracji d^7 [235]. Na podstawie pasm przejść d-d został określony parametr rozczepienia elektronowego ($10Dq$) oraz parametr odpychania elektronowego (B). Korzystając ze wzorów $Dq = \frac{1}{10}(\nu_2 - \nu_1)$ oraz $B = \frac{1}{15}(\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1)$ [235] obliczono wartości obu parametrów, które wyniosły odpowiednio 899 cm^{-1} oraz 704 cm^{-1} . Niższą wartość parametru Racah (B) w porównaniu z parametrem odpychania elektronowego dla wolnego jonu Co(II) (1117 cm^{-1}) tłumaczy się wzrostem efektu nefeloauksetycznego wynikającego z częściowej delokalizacji elektronów d metalu, wywołanej utworzeniem kowalencyjnego wiązania Co–S pomiędzy atomem centralnym a atomem siarki mostka tiocyjanianowego.

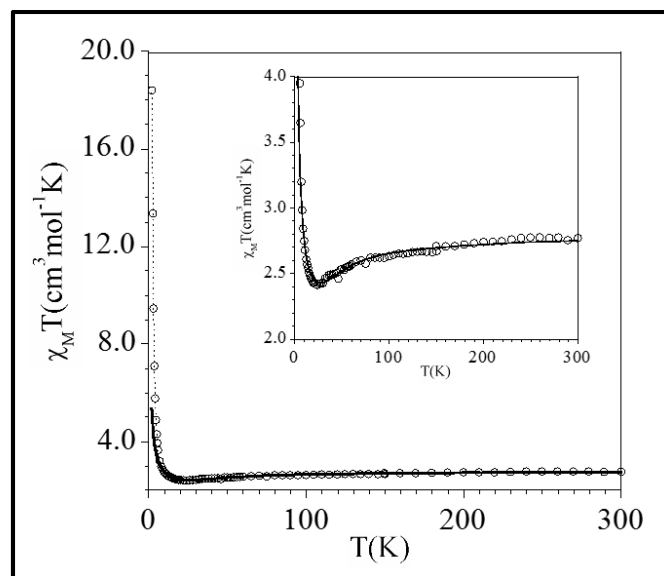
Dla polimeru $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ pasma absorpcji występują przy częstościach 10438 cm^{-1} , 16920 cm^{-1} oraz 24213 cm^{-1} (Rys. 6.3.49) i odpowiadają następującym przejściom elektronowym: ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ and ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{P})$ [235]. Parametr rozczepienia spektroskopowego ($10Dq$) oraz parametr Racah (B) zostały obliczone za pomocą następujących równań: $Dq = \nu_1/10$ oraz $B = \frac{1}{15}(\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1)$. Wartości obu parametrów ($Dq = 1043\text{ cm}^{-1}$, $B = 655\text{ cm}^{-1}$) mieszają się w zakresie typowym dla

sześciokoordynacyjnych związków koordynacyjnych niklu(II). Z kolei, wartość parametru nefelouksetycznego ($\beta = 0,73$), wyrażonego za pomocą wzoru $\beta = \frac{B_{kompleksu}}{B_{wolnego\ jonu}}$, wskazuje na znaczny kowalencyjny charakter kompleksu $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.



Rys. 6.3.48. Elektronowe widma UV-Vis-NIR w ciele stałym dla kompleksów $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

Dzięki współpracy z grupą badawczą prof. Miguel'a Julve (Uniwersytet w Walencji), dla obu układów przeprowadzono temperaturowe badania podatności magnetycznej. Dla polimeru $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ przebieg zależności iloczynu $\chi_M T$ względem temperatury został przedstawiony na Rys.6.3.49. W temperaturze pokojowej wartość iloczynu $\chi_M T$ jest równa $3,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ wskazując na znaczący wkład składowej orbitalnej do całkowitego momentu magnetycznego (w podejściu czysto spinowym, dla $S = 3/2$, wartość $\chi_M T$ wynosi $1,875 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$). W miarę obniżania temperatury, wartość $\chi_M T$ maleje i osiąga minimum ($2,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) w temperaturze 25K, a następnie, przy dalszym obniżaniu temperatury gwałtownie rośnie do wartości maksymalnej równej $18,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ w temperaturze 1,9 K. Gwałtowny wzrost wartości iloczynu $\chi_M T$ wskazuje na występowanie pomiędzy jonami Co(II) oddziaływań ferromagnetycznych.



Rys. 6.3.49. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla kompleksu $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

Interpretacji danych magnetycznych dokonano w oparciu o hamiltonian wyrażony wzorem (7)

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} - \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i \hat{L}_i \hat{S}_i + \sum_{i=1}^n \Delta_i \left(\hat{L}_{iz}^2 - \frac{2}{3} \right) + \beta H \sum_{i=1}^n (-\alpha_i \hat{L}_i + 2\hat{S}_i) \quad (7)$$

gdzie poszczególne składowe równania odnoszą się odpowiednio do: oddziaływań magnetycznych pomiędzy spinami elektronów sąsiadujących atomów, sprzężenia spinowo-orbitalnego określonego przez parametr λ i α , zniekształcenia aksjalnego wielościanu koordynacyjnego, i efektu Zeemana.

W oparciu o powyższy Hamiltonian (7) (przy założeniu $S_{\text{eff}} = 1/2$), w celu dopasowania danych eksperymentalnych do teoretycznego przebiegu iloczynu $\chi_M T$ zastosowano model Baker-Rushbrooke'a [274] opisany równaniem (8):

$$\chi_M = \{N\beta^2 [G(T, J)]^2 / kT\} (N/D)^{2/3} \quad (8)$$

w którym czynnik g został zastąpiony funkcją $G(T, J)$,

$$N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5$$

$$D = 1.0 + 2.79799y + 7.0086780y^2 + 8.653844y^3 + 4.5743114y^5$$

oraz

$$y = (25/18)J/kT.$$

Funkcja $G(T, J)$ zależy od następujących czynników: T , J , λ , Δ oraz α , gdzie T - temperatura, J - stała sprzężenia, λ - parametr sprzężenia spinowo orbitalnego, Δ - parametr rozczepienia

spektroskopowego. Parametr α jest zdefiniowany jako orbitalny parametr redukcji wyrażony wzorem $\alpha = A\kappa$, gdzie parametr A leży w zakresie od 1–3/2 odpowiednio dla silnego i słabego pola ligandów, natomiast parametr κ określa kowalencyjność wiązania metal-ligand i leży w zakresie od 0 do 1 (im większa kowalencyjność wiązania tym niższa wartość parametru κ , zakres typowy dla sześciokoordynacyjnych związków Co(II) wynosi 0,70–0,95).

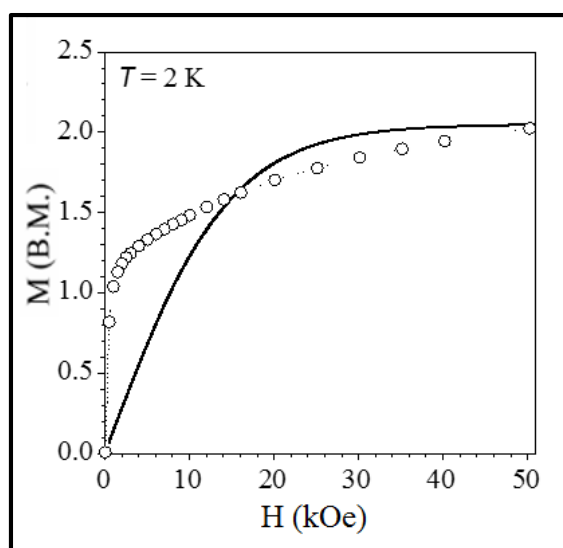
Zastosowanie modelu Baker-Rushbrooke'a umożliwiło bardzo dobre dopasowanie danych w zakresie 5–300 K (linia ciągła, Rys. 6.3.48). Wartości poszczególnych parametrów wyniosły odpowiednio: $J = +4,60(2) \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -150(3) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 1,20(1)$ oraz $\Delta = 648(5) \text{ cm}^{-1}$, a obliczone wielkości λ , α oraz Δ mieszają się w przedziale charakterystycznym dla sześciokoordynacyjnych związków Co(II) [275-281]. Następnie, na podstawie parametrów Dq (899 cm^{-1}) i B (704 cm^{-1}) wyznaczonych na podstawie widma elektronowego UV-Vis-NIR, obliczono wielkość $A = 1,39$, korzystając ze wzorów (9) i (10):

$$c = 0,75 + 1,875(B/Dq) - [1 + 1,8(B/Dq) + 2,25(B/Dq)^2]^{1/2} \quad (9)$$

$$A = (3/2 - c^2)/(1 + c^2) \quad (10)$$

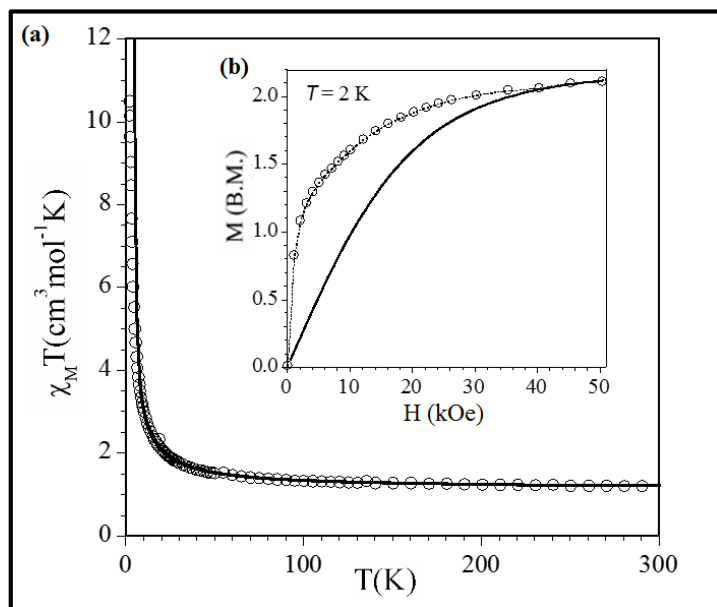
co z kolei, umożliwiło wyznaczenie parametru κ (0,89).

Na obecność oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi w łańcuchu wskazuje również gwałtowny wzrost krzywej namagnesowania (\circ , Rys. 6.3.50), względem krzywej teoretycznej (linia ciągła, Rys. 6.3.50) odpowiadającej magnetycznie izolowanym jonom Co(II).



Rys. 6.3.50. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury oraz wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla polimeru $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

Dla drugiego polimeru, $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$, krzywa iloczynu $\chi_M T$ względem temperatury oraz krzywa namagnesowania zostały przedstawione na Rys.6.3.51.



Rys. 6.3.51. (a) Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury oraz (b) wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2 K dla polimeru $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$.

Jak widać na Rys.6.3.51(a), w temperaturze 295 K wartość iloczynu $\chi_M T$ jest równa $1,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, wskazując na magnetycznie izolowany stan trypletowy ($S=1$). Wraz z obniżaniem się temperatury wartość ta w zasadzie pozostaje stała aż do 100K. Poniżej tej temperatury obserwuje się gwałtowny wzrost wartości iloczynu, aż do wartości maksymalnej w temperaturze 1,9 K, wynoszącej $10,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Taki przebieg iloczynu $\chi_M T$ jest charakterystyczny dla sprzężenia ferromagnetycznego występującego pomiędzy centrami metalicznymi polimeru. Potwierdzają to również pomiary namagnesowania (M) w funkcji natężenia pola (H) w temperaturze 2,0 K, które wykazały że krzywa namagnesowania (\circ , Rys.6.3.51(b)) znajduje się znacznie powyżej funkcji Brillouin'a wyznaczonej dla magnetycznie izolowanego trypletu (linia ciągła, Rys.6.3.51(b)).

Interpretacji właściwości magnetycznych dokonano wykorzystując empiryczne równanie De Neef'a [282] dla łańcuchów magnetycznych (gdzie $S = 1$) w oparciu o hamiltonian (11):

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D \sum_{i=1}^n \left(\hat{S}_{iz}^2 - \frac{2}{3} \right) + g\beta H \sum_{i=1}^n \hat{S}_{iz} \quad (11)$$

i wyrażone za pomocą wzorów (12–16):

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} (F_D + F_J + F_{DJ} - 2) \quad (12)$$

$$F_D = \frac{6}{2 + \exp(-\frac{D}{kT})} \quad (13)$$

$$F_J = \sum_i a_i X^{(i-1)} \quad (14)$$

$$F_{DJ} = \sum_{i,j} b_{i,j} X^i Y^j \quad (15)$$

$$\chi = \frac{D}{kT} \text{ and } Y = \frac{J}{2kT} \quad (16)$$

gdzie J – wewnątrzłańcuchowy parametr sprzężenia, D – parametr rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym, a, b – współczynniki podatności magnetycznej (Tabela 6.3.26).

Tabela 6.3.26 Współczynniki podatności magnetycznej występujące w równaniach 12 – 16.

<i>i</i>	<i>a_i</i>	<i>b_{i1}</i>	<i>b_{i2}</i>	<i>b_{i3}</i>	<i>b_{i4}</i>	<i>b_{i5}</i>
1	2	3,5556	0	-0,3951	0,0329	0,0461
2	5,3334	6,2222	1,9259	-0,8724	-0,3136	---
3	4,4445	1,9753	5,9918	0,5575	---	---
4	-4,7409	-6,2222	3,5084	---	---	---
5	-6,4197	0,4302	---	---	---	---
6	16,1184	---	---	---	---	---

Dopasowując otrzymane dane eksperymentalne za pomocą metody najmniejszych kwadratów otrzymano następujące wartości parametrów: $J = +7,82(3) \text{ cm}^{-1}$, $D = 0,87(1) \text{ cm}^{-1}$ oraz $g = 2,16(1)$. Niewielka rozbieżność pomiędzy danymi doświadczalnymi (○, Rys.6.3.51(a)) a teoretycznym przebiegiem iloczynu $\chi_M T$ (linia ciągła, Rys.6.3.51(a)) w bardzo niskich temperaturach wynika ze wzrostu niepewności ekstrapolacji danych otrzymanych z równania de Neefa wraz z obniżaniem się temperatury [283].

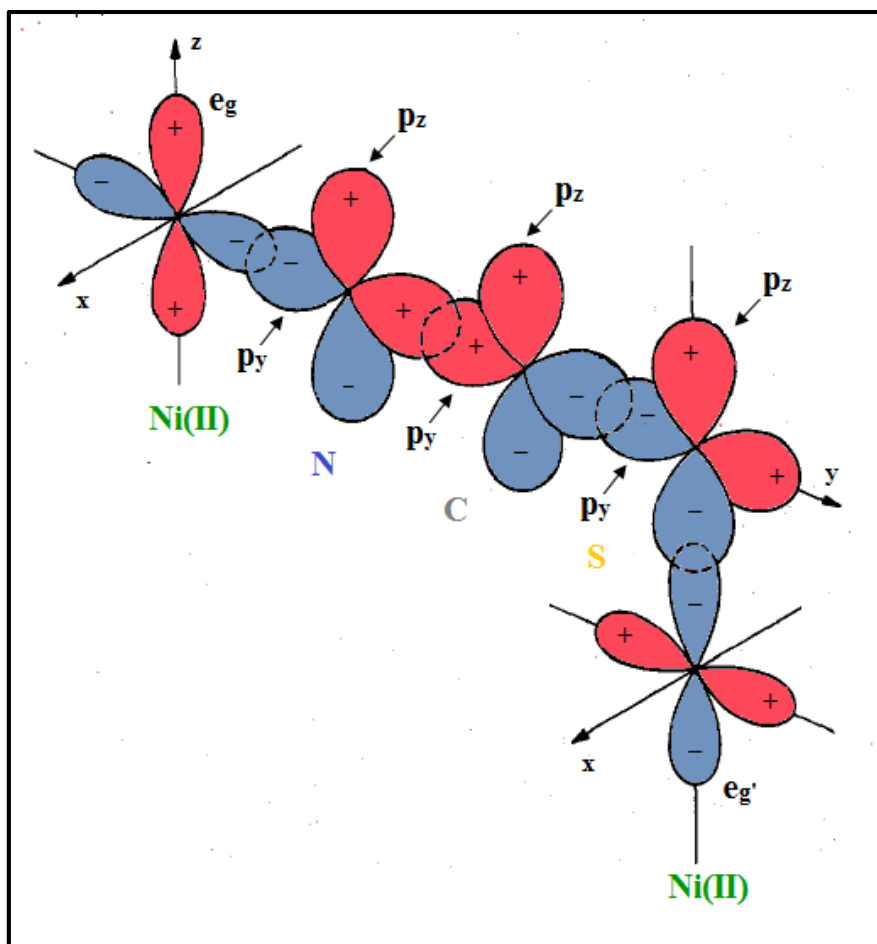
Charakter oddziaływań magnetycznych w obu polimerach koordynacyjnych wydaje się wynikać z geometrii pojedynczego mostka tiocyjanianowego łączącego atomy centralne w sposób *end-to end*. Wskazują na to również dane literaturowe, zebrane w Tabeli 6.3.27. Za wyjątkiem $\{(MV)_2[Ni(\mu_{1,3}\text{-NCS})(NCS)_4]Cl \cdot H_2O\}_n$, we wszystkich związkach Ni(II) opartych na pojedynczych mostkach $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ obserwuje się ferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy centrami metalicznymi. Polimery koordynacyjne Co(II) oparte na mostku tiocyjanianowym typu *end-to end* do tej pory nie były opisywane w literaturze.

Tabela 6.3.27. Wybrane dane magnetostrukturalne dla związków koordynacyjnych opartych na pojedynczych mostka $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$.

Związek	M-N _{NCS} [Å]	M-S _{NCS} [Å]	M-S-C [°]	M-N-C [°]	M···M	J^a	Ref
[Co($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)(tppz)] _n	2,03	2,64	111,5	172,9	6,42	+4,60	P3
[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)(tppz)] _n	2,02	2,52	111,0	172,5	6,33	+7,82	P3
{[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(en) ₂][PF ₆]} _n	2,10	2,62	100,8	171,5	5,90	+0,4	253
[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)(L14)] _n	2,07	2,45	115,3	160,3	6,51	+1,66	256
[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)(medien)] _n	2,04	2,66	100,2	167,5	6,64	+1,92	254
[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)(L15)] _n	2,11	2,55	100,5	161,5	6,15	+2,32	252
[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)([12]aneN ₃)] _n	2,08	2,59	101,2	172,7	5,87	+5,07	258
[Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS)(L16)] _n	2,08	2,64	107,9	175,0	6,29	+5,60	255
{(MV) ₂ [Ni($\mu_{1,3}\text{-NCS}$)(NCS) ₄][Cl·H ₂ O]} _n	2,15	2,50	124,0	111,4	6,41	-34,5	259

$^a\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}$ gdzie Σ przebiega przez wszystkie pary najbliżej sąsiadujących spinów wewnątrz łańcucha.

W wymienionych układach sześciokoordynacyjne jony Ni(II) (o konfiguracji elektronowej $t_{2g}^6 e_g^2$ i symetrii O_h) posiadają dwa niesparowane elektrony znajdujące się na orbitalach $d(x^2-y^2)$ oraz d_z^2 (gdzie osie x i y znajdują się w płaszczyźnie ekwatorialnej, natomiast oś z wyznacza wiązań metal–ligand). W łańcuchach, w których zaobserwowano występowanie oddziaływań ferromagnetycznych mostki tiocyjanianowe łączą atomy centralne, koordynując do jednego centrum metalicznego w pozycji ekwatorialnej, a do drugiego w pozycji aksjalnej. Natomiast w przypadku związku $\{(MV)_2[Ni(NCS)_4(\mu_{1,3}\text{-NCS})]Cl \cdot H_2O\}_n$ jony NCS^- tworzą mostek *aksjalno-aksjalny* przenosząc oddziaływania antyferromagnetyczne. Obecność w kompleksie $\{(MV)_2[Ni(NCS)_4(\mu_{1,3}\text{-NCS})]Cl \cdot H_2O\}_n$ stosunkowo silnych oddziaływań antyferromagnetycznych ($J = -34,5 \text{ cm}^{-1}$) wynika z nakładania się orbitali magnetycznych d_z^2 oraz $d(x^2-y^2)$ sąsiadujących jonów Ni(II) połączonych poprzez mostki NCS^- , leżące w pozycji *trans* względem siebie. Z kolei, w pozostałych układach źródłem oddziaływań ferromagnetycznych jest ortogonalne ułożenie orbitali magnetycznych d_z^2 oraz $d(x^2-y^2)$ sąsiadujących atomów centralnych (Rys. 6.3.52), połączonych poprzez mostki *cis*- $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$. Z Tabeli 6.3.27 wynika również, że im krótsza długość wiązania Ni–N_{NCS}, a wartość kąta Ni–N–C bliższa 180° , tym silniejsze obserwuje się sprzężenie ferromagnetyczne.



Rys. 6.3.52. Schemat ułożenia orbitali atomowych w ferromagnetycznych łańcuchach opartych na pojedynczym mostku $\mu_{1,3}$ -NCS⁻.

Na komentarz zasługuje również fakt, że pomimo iż, parametry strukturalne polimerów $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ i $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ są zbliżone do siebie to istnieje duża różnica pomiędzy wartościami stałej sprzężenia ferromagnetycznego. Jest to związane z konfiguracją elektronową atomów centralnych. Wysokospinowe jony Co(II) posiadają 3 niesparowane elektrony (konfiguracja elektronowa $t_{2g}^5e_g^2$), natomiast jony Ni(II) tylko dwa. W przypadku, gdy liczba niesparowanych elektronów jest różna, stałą sprzężenia można zapisać jako n^2J (gdzie n – liczba niesparowanych elektronów) [284–286] i wynosi +41,4 dla $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ oraz +31,3 dla $[\text{Ni}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$. Wyższa wartość stałej n^2J dla kompleksu $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ jest związana z obecnością dodatkowego niesparowanego elektronu na orbitalu t_{2g} . Jednakże z uwagi na fakt, iż związek $[\text{Co}(\mu_{1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ jest pierwszym polimerem Co(II) opartym na pojedynczych mostkach tiocyjanianowych, porównanie otrzymanej wartości stałej sprzężenia (J) z innymi związkami jest niemożliwa. Dlatego też kontynuowanie badań w tym zakresie jest niezbędne

ponieważ pozwoli to na pogłębienie wiedzy na temat relacji magneto-strukturalnych polimerów Co(II) opartych na pojedynczych mostkach tiocyjanianowych.

6.3.4. Związki koordynacyjne renu(IV) oraz renu(III).

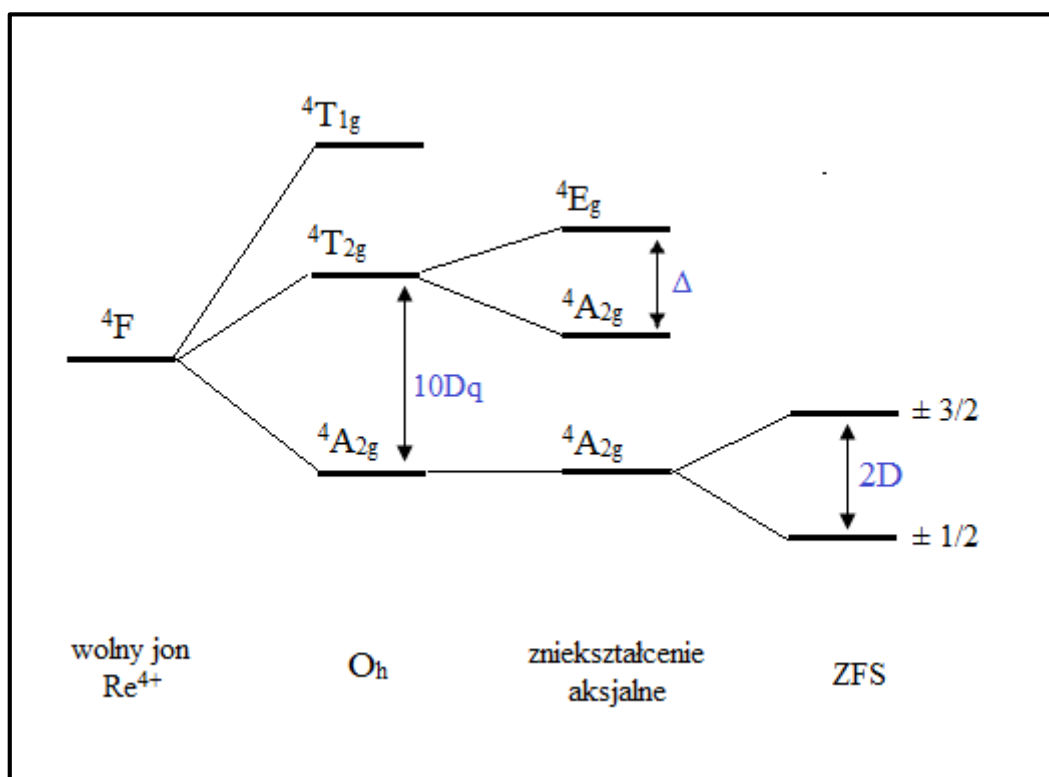
Wśród związków koordynacyjnych renu szczególnie interesujących właściwości magnetycznych oczekuje się dla kompleksów renu na +3 i +4 stopniu utlenienia. W porównaniu ze związkami metali 3d-elektronowych układy 5d-elektronowe charakteryzują się silniejszym rozmyciem orbitali, co ma istotny wpływ na wzmocnienie sprzężenia magnetycznego pomiędzy centrami metalicznymi. Taki efekt, w połączeniu z dużą anizotropią spinową jonów metali 5d sprzyja tworzeniu związków wykazujących właściwości pojedynczych cząsteczek magnetycznych (SMM, z ang. *Single Molecule Magnets*) czy pojedynczych jonów magnetycznych (SIMs, z ang. *Single Ion Magnets*).

Do konstrukcji układów magnetycznych szczególnie chętnie wykorzystuje się jednostki budulcowe zawierające jony Re(IV). Podane poniżej właściwości związków/jonów kompleksowych Re(IV) w pełni uzasadniają ten wybór:

- związki Re(IV) o spinie całkowitym $S = 3/2$ charakteryzują się względną stabilnością potencjału redox;
- układy te niechętnie ulegają reakcji podstawiania przez inne ligandy, dzięki czemu stanowią doskonałe prekursory w projektowaniu bardziej skomplikowanych struktur;
- jony Re(IV) charakteryzują się dużą anizotropią magnetyczną wynikającą ze sprzężenia spinowo-orbitalnego o wartości rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym (D) sięgającej nawet do 60 cm^{-1} .
- charakteryzują większą delokalizacją spinów, co wzmacnia zarówno wewnątrzcząsteczkowe jak i międzycząsteczkowe sprzężenie magnetyczne pomiędzy centrami metalicznymi [287].

Wymienione powyżej cechy wynikają bezpośrednio z konfiguracji elektronowej jonów Re(IV). Jony renu na +4 stopniu utlenienia w polu ligandów o geometrii okteadrycznej posiadają konfigurację elektronową t_{2g}^3 z termem podstawowym ${}^4A_{2g}$ oraz pierwszym stanem wzbudzonym ${}^4T_{2g}$. Zniekształcenie aksjalne pola ligandów usuwa degenerację termu ${}^4T_{2g}$ dając singlet ${}^4A_{2g}$ oraz dublet 4E_g . Z kolei, w wyniku jednoczesnej obecności zniekształcenia tetragonalnego oraz sprzężenia spinowo-orbitalnego stan podstawowy ${}^4A_{2g}$ ulega rozczepieniu

na dwa dublety kramerowskie ($\pm 1/2$) oraz ($\pm 3/2$) oddzielone przerwą energetyczną o wartości $2D$ gdzie $D = 4\lambda^2 \left(\frac{1}{\Delta_{\parallel}} - \frac{1}{\Delta_{\perp}} \right)$ (Rys.6.3.53) [288, 289].



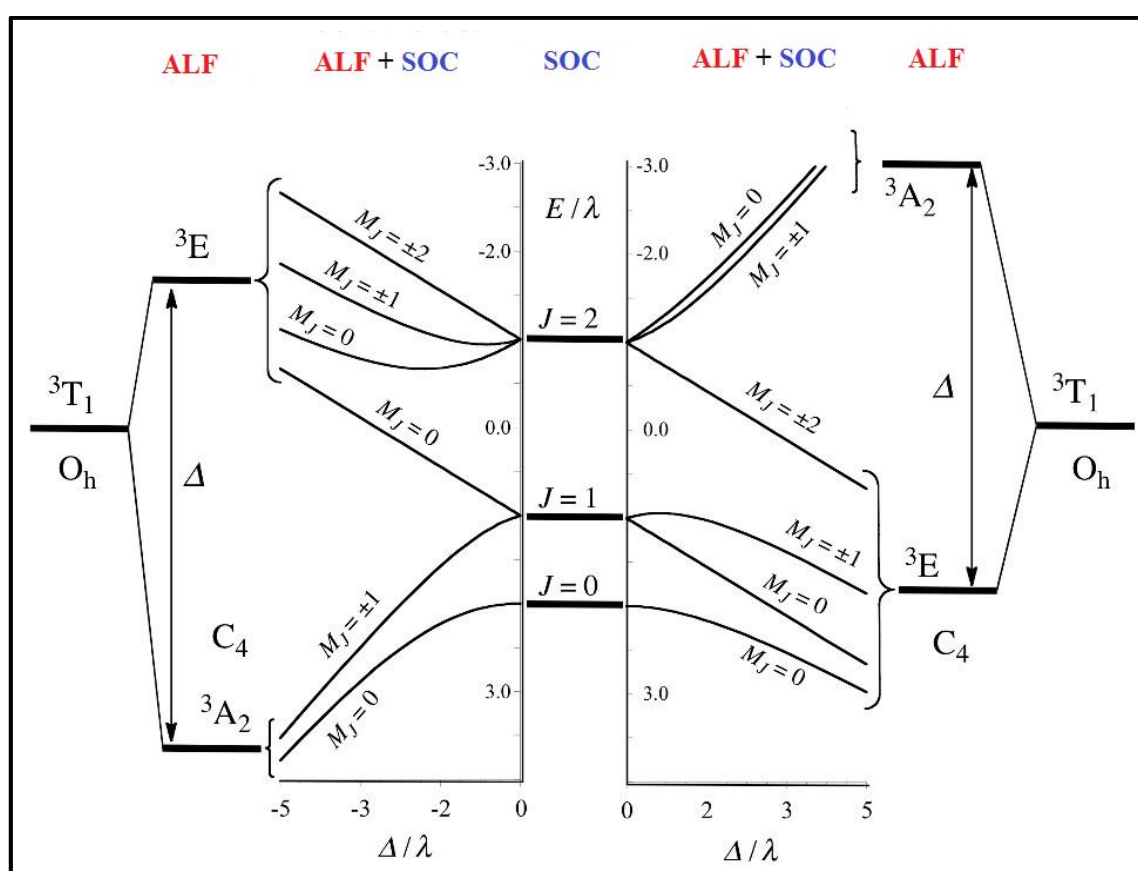
Rys.6.3.53. Schemat rozczepienia orbitali molekularnych okteadrycznych związków koordynacyjnych $Re(IV)$.

W porównaniu z połączeniami $Re(IV)$, związki $Re(III)$ są znacznie rzadziej spotykane. Do chwili obecnej, pod kątem właściwości magnetycznych, scharakteryzowano tylko nieliczną grupę jednordzeniowych związków $Re(III)$, głównie zawierających ligandy o donorowych atomach siarki [290], fosforu [291], rzadko natomiast z donorowymi atomami tlenu [292] lub azotu [293]. Zdecydowanie lepiej zostały poznane właściwości dwurdzeniowych, diamagnetycznych kompleksów $Re(III)$ [294].

W okteadrycznych związkach kompleksowych jony $Re(III)$ przyjmują niskospinową konfigurację t_2^4 z termem stanu podstawowego 3T_1 . Schemat rozszczepienia stanu podstawowego w wyniku obecności sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC – z ang. *spin-orbit coupling*) oraz aksjalnego zniekształcenia pola ligandów (ALF – z ang. *axial ligand field*) prezentuje Rys.6.3.54.

Na skutek działania sprzężenia spinowo-orbitalnego term podstawowy ulega rozczepieniu na trzy poziomy energetyczne ($J = 0, 1$ oraz 2), wśród których niemagnetyczny

singlet $J = 0$ jest stanem podstawowym ($\lambda < 0$, gdzie λ oznacza parametr sprzężenia spinowo-orbitalnego). Natomiast, przy założeniu braku SOC, w wyniku zniekształcenia tetragonalnego term 3T_1 ulega rozczepieniu na dwa orbitale: singlet (3A_2) oraz dublet (2E), oddzielone przerwą energetyczną (Δ). Parametr Δ przyjmuje wartości dodatnie, gdy stanem podstawowym jest orbital singletowy 3A_2 (lewa strona Rys.6.3.54) lub ujemne w sytuacji odwrotnej (prawa strona Rys.6.3.54). Jednakże w przypadku jonów metali 5d-elektronowych oba czynniki muszą być brane pod uwagę (ALF + SOC) przy interpretacji właściwości magnetycznych (Rys.6.3.54).

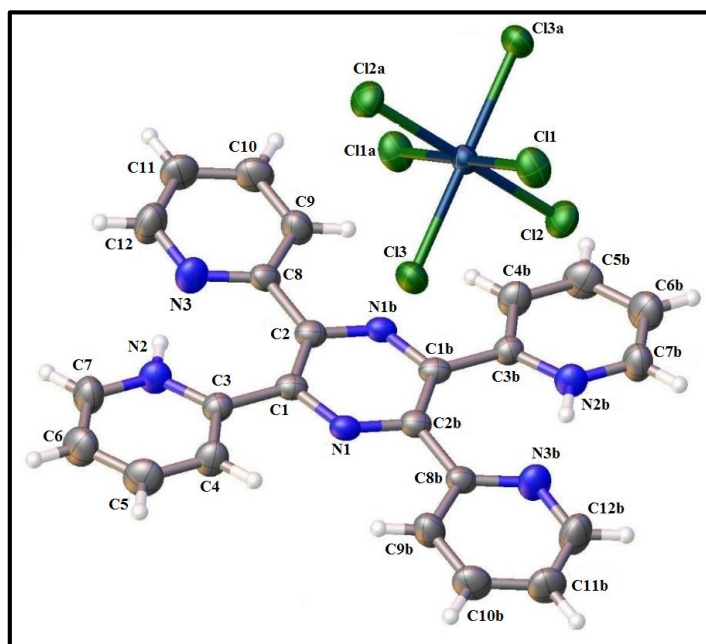


Rys.6.3.54. Schemat rozszczepienia termu podstawowego 3T_1 dla konfiguracji elektronowej t_2^4 w wyniku działania sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC) oraz aksjalnego pola ligandów (ALF).

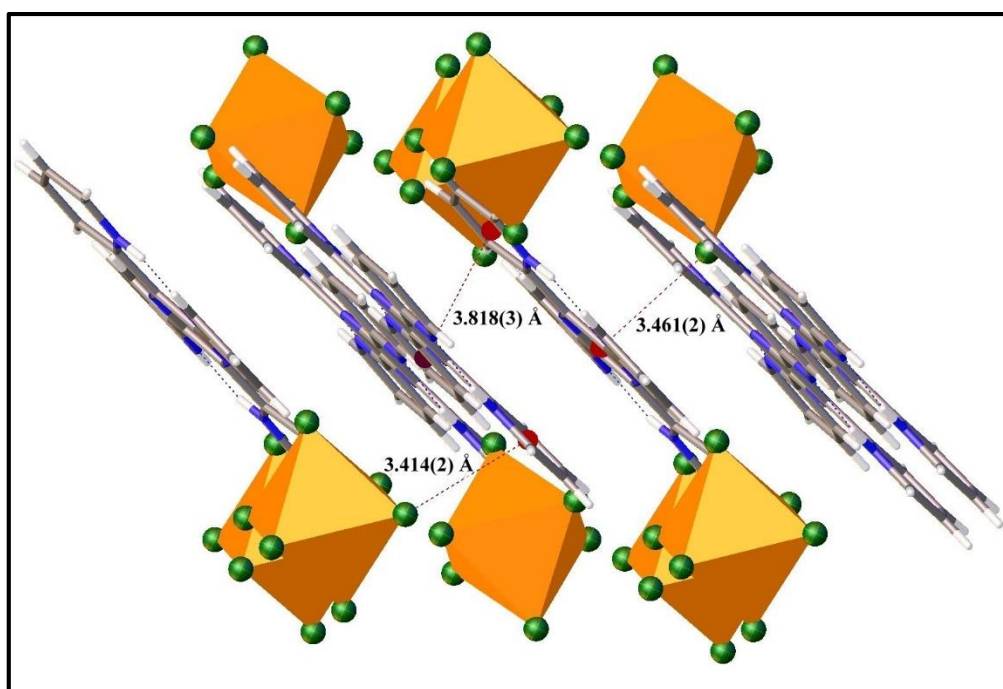
Wyniki badań nad uzyskanymi przeze mnie związkami Re(IV) i Re(III), $(H_2tppz)[ReCl_6]$ oraz $[ReCl_3(tppz)] \cdot CH_3CN$, zostały przedyskutowane publikacjach **P4** (*Dalton Transactions*, **2015**, 44, 17118–17128) i **P5** (*RSC Advance*, **2015**, 5, 101616–101622), dołączonych do niniejszej rozprawy. Pierwszy z wymienionych kompleksów należy do interesującej grupy związków koordynacyjnych o wzorze ogólnym $(Cat)_m[ReX_6]$ (gdzie $Cat =$ kation np. Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , NBu_4^+ , $[Fe(C_5R_5)_2]^+$, $(MePPh_3)^+$, $H_4cycclam^{4+}$, $(H_3O \cdot 18-$

crown-6)⁺, Hpy⁺, H-4,4'-dmbpy⁺, H₄biim²⁺, (*m-rad*)⁺, [RuCl(NH₃)₅]²⁺, X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) [288, 295–311], w którym atomy Re występują na +4 stopniu utlenienia. Dotychczasowe badania magnetostrukturalne tych związków potwierdziły możliwość międzycząsteczkowych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi jonami Re(IV). Oddziaływania te przenoszone są poprzez mostki Re–X•••X–Re, a co ciekawe i ważne, wielkość tych oddziaływań zależy od gęstości elektronowej zlokalizowanej na ligandach chlorkowych oraz odległości między halogenami sąsiadujących cząsteczek [ReX₆]²⁻ [302–303, 312–317]. Ten ostatni parametr silnie zależy od rozmiarów kationu. Interesującym jest, że zastosowanie dużych kationów organicznych takich jak AsPh₄⁺ lub NBU₄⁺ może uniemożliwić przenoszenie oddziaływań magnetycznych pomiędzy sąsiadującymi anionami [ReCl₆]²⁻ [302,312]. Odmienne właściwości zaobserwowano tylko dla dwóch związków koordynacyjnych: K₂[ReI₆] [302] oraz (H₄biim)[ReCl₆]·4H₂O [308]. Dla pierwszego z nich zaobserwowano obecność słabych oddziaływań ferromagnetycznych poniżej 24 K z pętlą histerezy w temperaturze 15 K. Natomiast badania magnetyczne drugiego z kompleksów wykazały obecność silnych oddziaływań magnetycznych przenoszonych wzdłuż mostka Re–X•••(H₂O)•••X–Re.

Związek (H₂tppz)[ReCl₆], który został otrzymany w reakcji soli K₂ReCl₆ z ligandem *tppz*, wykazuje strukturę złożoną z okteadrycznych anionów [ReCl₆]²⁻ oraz kationów [H₂tppz]²⁺ (Rys. 6.3.55), usytuowanych w sieci krystalicznej jako naprzemienne warstwy kationowe i anionowe (Rys. 6.3.56).



Rys. 6.3.55. Struktura molekularna związku koordynacyjnego (H₂tppz)[ReCl₆].



Rys. 6.3.56. Supramolekularna struktura 3D związku $(\text{H}_2\text{tppz})[\text{ReCl}_6]$, złożona z naprzemiennie ułożonych warstw kationowych i anionowych połączonych poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe $\pi\cdots\pi$ and $\pi\cdots\text{Cl}$.

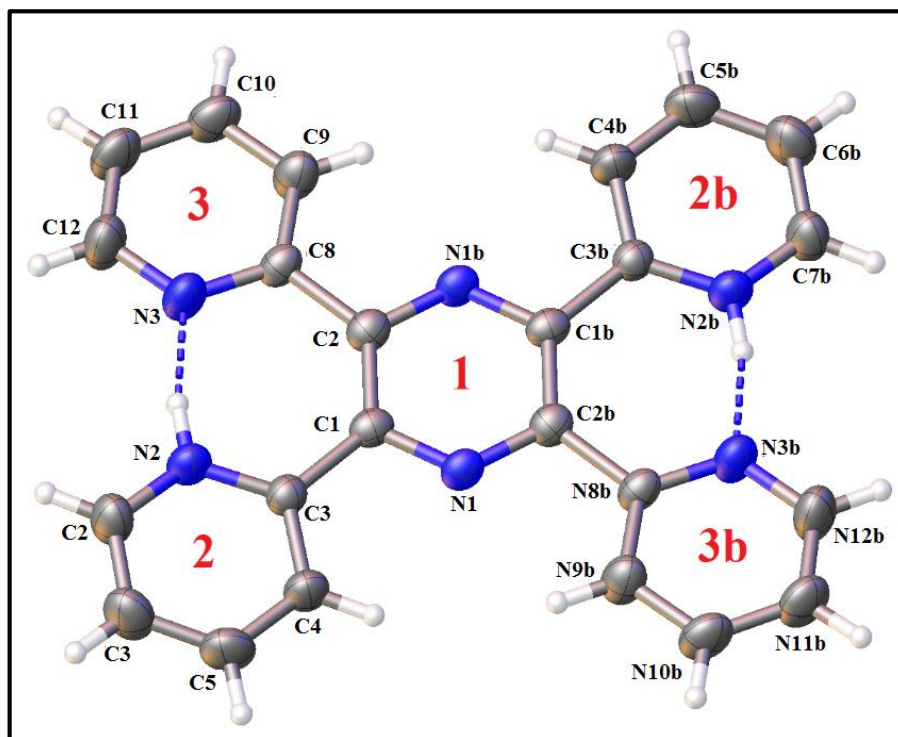
Aniony $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ wykazują geometrię nieznacznie zniekształconego oktaedru, w którym długości wiązań $\text{Re}-\text{Cl}$ leżą w wąskim zakresie 2,3487(9)–2,3634(9) Å, a kąty *cis* $\text{Cl}-\text{Re}-\text{Cl}$ są zbliżone do 90° (przyjmując wartości od $88,96(3)^\circ$ do $91,04(3)^\circ$). Podane wartości są porównywalne z danymi literaturowymi dla pokrewnych kompleksów zawierających w swojej strukturze jon $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, zestawionymi w Tabeli 6.3.28.

Aniony $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ tworzą warstwy ułożone w sieci krystalicznej równoległe do płaszczyzny (100). W rezultacie istnienia w strukturze dwukrotnej osi śrubowej (2_1) równoległej do kierunku [010], leżące w otrzymanych warstwach cząsteczki $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ przyjmują różne orientacje. Najmniejsza odległość $\text{Re}\cdots\text{Re}$ wewnątrz warstwy wynosi 8,896 Å, natomiast najkrótsza odległość $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ pomiędzy ościennymi cząsteczkami $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ jest równa 4,649 Å i znacznie przekracza wartość charakterystyczną dla oddziaływań van der Waalsa (3,62 Å). Warstwy anionowe są odseparowane od siebie na odległość równą długości stałej sieciowej a (9,9017(5) Å). Tak duży odstęp pomiędzy sąsiednimi warstwami wynika z rozmiarów kationów $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ znajdujących się pomiędzy nimi.

Tabela.6.3.28. Wybrane parametry strukturalne związków koordynacyjnych (Cat)₂[ReX₆].

(Cat) ₂ [ReCl ₆]	Re–Cl [Å]	Najkrótsza odległość Cl••Cl [Å]	Najkrótsza odległość Re••Re [Å]	Lit.
[Fe(C ₅ H ₅) ₂] ₂ [ReX ₆]	2,349(3) 2,353(3) 2,361(5) 2,343(3) 2,361(5) 2,369(4)	3,382(4)	8,072(1)	303
[Fe(C ₅ (CH ₃) ₅) ₂] ₂ [ReX ₆]	2,328(3) 2,374(3) 2,363(3)	3,836(5)	8,4908(3)	303
(MePPh ₃) ₂ [ReCl ₆]	2,323 (1) 2,364 (2) 2,365 (2)	6,006(5)	9,144(3)	306
(BEDT-TTF) ₄ [ReCl ₆]·PhCN	2,365(3) 2,371(3) 2,361(2)	5,211(5)	9,455(2)	300
(p-rad) ₂ [ReCl ₆]	2,338(2) 2,339(2) 2,357(2)	6,448(7)	9,0302(7)	305
(m-rad) ₂ [ReCl ₆]	2,352(3) 2,354(2) 2,348(3)	5,651(5)	9,1135(9)	305
[(DM-BEDT-TTF) ₄][ReCl ₆]	2,367(3) 2,358(3) 2,362(2) 2,374(3) 2,356(2) 2,348(3)	5,942(4)	9,195(1)	309
[N(CH ₃) ₄] ₂ [ReCl ₆]	2,360 (2)	5,684(18)	9,023 (2)	298
(pyH) ₂ [ReCl ₆]	2,354(1) 2,375(1) 2,352(2)	4,199(3)	7,280(4)	301
(QyH) ₂ [ReCl ₆]·2H ₂ O	2,353(1) 2,360(1) 2,358(1)	3,893(1)	7,160(2)	301
(4,4'-(CH ₃) ₂ bpy) ₂ [ReCl ₆]	2,356(2) 2,365(2) 2,370(2)	4,908(3)	7,991 (3)	304
[H ₄ biim][ReCl ₆]·4H ₂ O	2,3536(5) 2,3711(5) 2,3520(5)	3,584(1)	7,963(1)	308
[RuCl(NH ₃) ₅] ₂ [ReCl ₆]Cl ₂	2,370(1) 2,341(1) 2,345(1)	3,322(1)	6,9252(3)	309
[RuCl ₂ (en) ₂] ₂ [ReCl ₆]·2CH ₃ CN	2,319(5) 2,353(5) 2,341(5) 2,346(5) 2,360(5) 2,357(4)	3,814(6)	8,450(1)	309

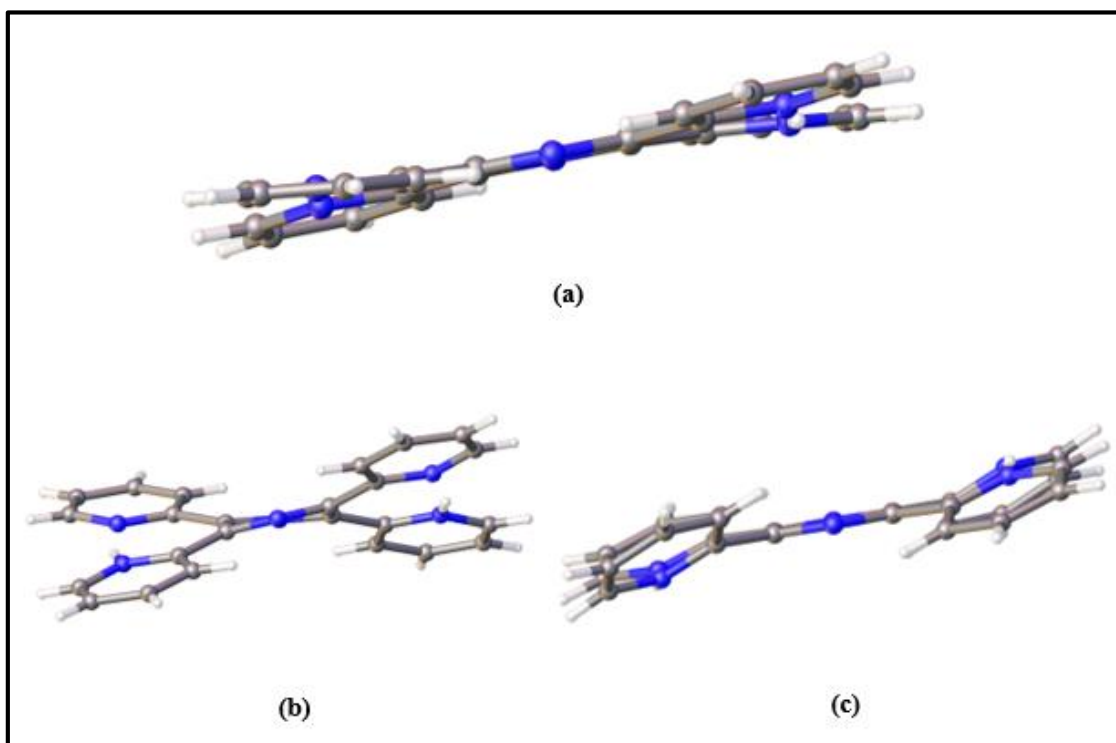
Diprotonowana cząsteczka H_2tppz^{2+} tworzy krótkie, wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $N(2)—H(2)\cdots N(3)$ (o odległości $D\cdots A$ równej $2,549(4)$ Å oraz kącie $D—H\cdots A$ wynoszącym $164,5(2)^\circ$) (Rys.6.3.57) wykazując cechy gąbki protonowej (szczegółowo dyskutowanej w Rozdziale 2), podobnie jak wcześniej zbadane układy $(H_2tppz)(I_2\cdot I_3)_2$ [17], $(H_2tppz)(Hca)_2$ [20], $(H_2tppz)(Hba)_2$ [20], $(H_2tppz)(ICl_2)_2$ [19], $(H_2tppz)[B(C_6H_5)_4]_2$ [16] oraz $(H_2tppz)[AuCl_4]_2$ [21].



Rys.6.3.57. Struktura molekularna kationu H_2tppz^{2+} z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi $N—H\cdots N$
(kod symetrii: (b) = 1-x, 1-y, 1-z)

Wiązania wodorowe utworzone pomiędzy sąsiadującymi pierścieniami pirydylowymi powodują skrócenie cząsteczki liganda, a dwusienne kąty pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydylowych a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego wynoszą $4,95(18)^\circ$ i $6,03(19)^\circ$. Ten typ ułożenia cząsteczki tppz (Rys.6.3.58(a)) odpowiada konformacji ‘skróconej’, obserwowanej również dla soli $(H_2tppz)(I_2\cdot I_3)_2$ (Rys.6.3.58(b)) [17]. Największe różnice pomiędzy konformacją ‘skróconą’ a ‘pochyloną’ (obecną w układach $(H_2tppz)(Hca)_2$ [20], $(H_2tppz)(Hba)_2$ [20], $(H_2tppz)(ICl_2)_2$ [19], $(H_2tppz)[B(C_6H_5)_4]_2$ [16] oraz $(H_2tppz)[AuCl_4]_2$ [21]) (Rys.6.3.58(c)) występują w przypadku kątów dwusiebnych pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydylowych tworzących wiązania wodorowe $N—H\cdots N$. Dla związków $(H_2tppz)[ReCl_6]$ oraz $(H_2tppz)(I_2\cdot I_3)_2$ wartości tych kątów wynoszą

odpowiednio $9,48(16)^\circ$ oraz $11,1(3)^\circ$, natomiast dla układów o konformacji ‘pochylonej’ kąty są większe i mieszczą się w zakresie od $24,27(3)^\circ$ do $35,79(9)^\circ$.

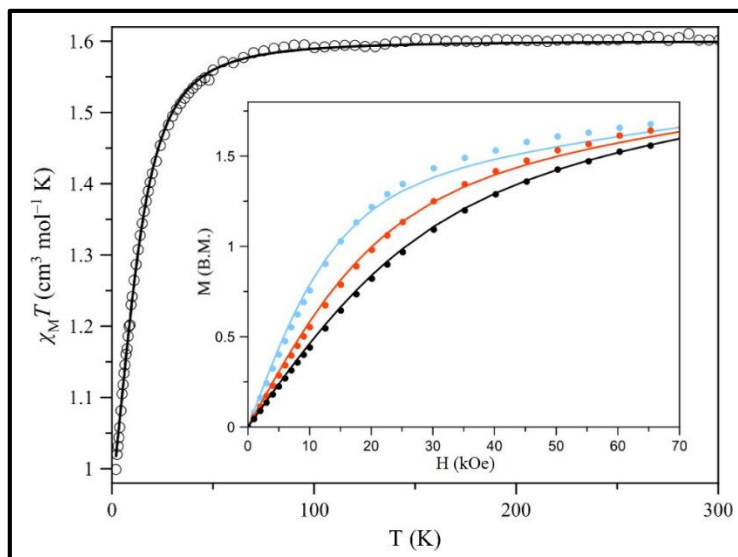


Rys.6.3.58. Ułożenie przestrzenne cząsteczek H_2tppz^{2+} w związku (a) $(H_2tppz)[ReCl_6]$, (b) $(H_2tppz)(I_2 \cdot I_3)_2$ oraz (c) $(H_2tppz)[B(C_6H_5)_4]_2$.

Analiza upakowania (Mercury 3.8 [146]) wykazała że, kationy H_2tppz^{2+} wiążą się ze sobą poprzez oddziaływania $\pi \cdots \pi$ stackingowe ($Cg1(N2-C3-C4-C5-C6-C7) \cdots Cg2^a(N3-C8-C9-C10-C11-C12)$ z odległością $3,818(3)$ Å oraz kątem pomiędzy wektorem $X(I) \rightarrow Cg(J)$ a normalną do płaszczyzny J równym $27,46^\circ$, kod symetrii: (a) = $x, \frac{1}{2}-y, -1/2-z$) w warstwy ułożone prostopadle do kierunku [101], które dalej łączą się z warstwami anionowymi za pomocą słabych oddziaływań $Re-Cl \cdots \pi$ ($Re1-Cl2 \cdots Cg1^b(N2-C3-C4-C5-C6-C7)$ oraz $Re1-Cl3 \cdots Cg3(N1-C1-C2-N1b-C1b-C2b)$ z odległościami wynoszącymi odpowiednio $3,414(2)$ Å i $3,4607(19)$ Å oraz kątami pomiędzy wektorem $X(I) \rightarrow Cg(J)$ a normalną do płaszczyzny J równymi odpowiednio $13,91^\circ$ i $12,76^\circ$, kod symetrii: (b) = $1-x, 1-y, 1-z$) tworząc supramolekularna sieć 3D.

Przeprowadzone badania właściwości magnetycznych umożliwiły określenie przebiegu iloczynu $\chi_M T$ względem T , z którego wynika, iż w temperaturze pokojowej wartość $\chi_M T$ wynosi $1,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ i odpowiada magnetycznie izolowanym jonom $Re(IV)$ ($S = 3/2$ i $g = 1,8-1,9$). Wraz z obniżaniem się temperatury wartość $\chi_M T$ pozostaje stała aż do 100 K.

Poniżej tej temperatury iloczyn $\chi_M T$ maleje osiągając wartość $1,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ w temperaturze 1,9 K (Rys.6.3.59). Taki przebieg krzywej $\chi_M T$ może wskazywać na obecność sprzężenia spinowo-orbitalnego oraz międzycząsteczkowych oddziaływań antyferromagnetycznych.



Rys.6.3.59. Temperaturowa zależność $\chi_M T$ (\circ) oraz wykres zależności namagnesowania (M) od natężenia pola (H) w temperaturze 2,0 K (\bullet), 3,0 K (\circ) i 4,0 K (\circ) dla kompleksu $(\text{H}_2\text{tpzz})[\text{ReCl}_6]$.

Obecność międzycząsteczkowych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi jonami Re(IV) można wykluczyć. Najkrótsza odległość Cl \cdots Cl (4,649 Å), jak wykazały badania strukturalne, wyraźnie przekracza wartość odpowiadającą oddziaływaniom van der Waalsa (3,62 Å). Za magnetyczną izolację jonów Re(IV), podobnie jak w przypadku związku $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReI}_6]$ [302], odpowiada obecność kationów $\text{H}_2\text{tpzz}^{2+}$ charakteryzujących się dużymi rozmiarami.

Wartość namagnesowania temperaturze 2,0 K, przy natężeniu pola magnetycznego równego 70kOe jest równa $1,68\mu_B$ (Rys.6.3.58) i wynika ze zjawiska rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym (ZFS) termu podstawowego na dwa dublety kramerowskie o rzucie spinu $\pm 3/2$ oraz $\pm 1/2$ (Rys.6.3.53).

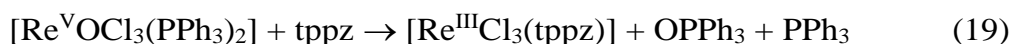
Analizy właściwości magnetycznych dokonano w oparciu o Hamiltonian wyrażony za pomocą równania (17):

$$\hat{H} = D_{Re} \left(\hat{S}_{z,Re}^2 - \frac{5}{4} \right) + g_{Re}^{\parallel} \beta H_z \hat{S}_{z,Re} + g_{Re}^{\perp} \beta (H_x \hat{S}_{Re}^x + H_y \hat{S}_{Re}^y) \quad (17)$$

gdzie $2D_{Re}$ – przerwa energetyczna pomiędzy dubletami kramerowskimi $M_s = \pm 3/2$ i $M_s = \pm 1/2$. Eksperymentalny przebieg iloczynu $\chi_M T$ dopasowano do modelu teoretycznego za pomocą metody najmniejszych kwadratów uzyskując następujące wartości parametrów: D_{Re}

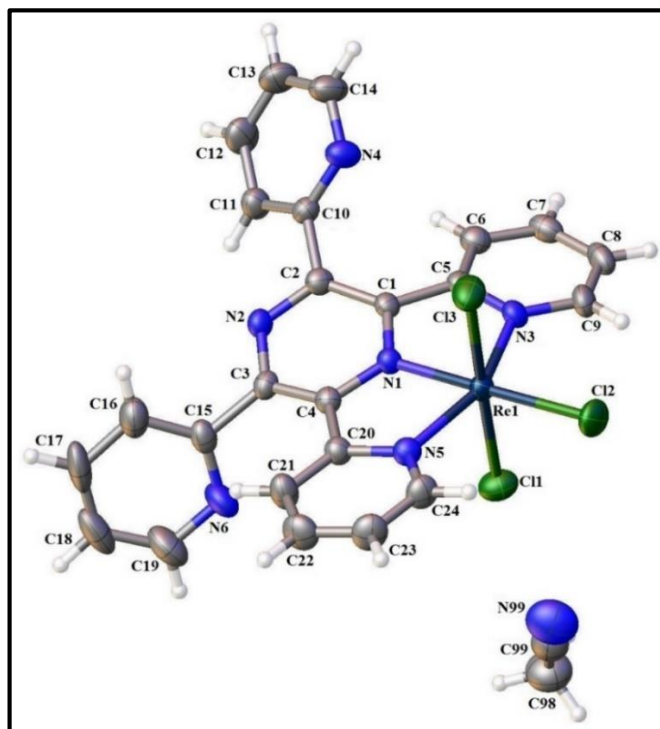
= $-15,8 \text{ cm}^{-1}$ oraz $g_{\text{avRe}} = 1,85(1)$. Otrzymane wartości obliczonych parametrów dobrze korelują z danymi wcześniej zbadanych kompleksów zawierających w swojej strukturze anion $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ [303,305,310,312].

Interesujące okazały się również wyniki badań dla drugiego z kompleksów $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Związek $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ otrzymano dwoma metodami, przy zastosowaniu do syntezy dwóch różnych prekursorów $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$, które poddano działaniu *tppz*. Reakcje prowadzono w acetonitrylu, a ich przebieg obrazują równania (18) lub (19):



W obydwu syntezach produkt $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ został wyizolowany z dobrą wydajnością, wynoszącą odpowiednio 85% i 70%. Na krótki komentarz zasługuje reakcja (19). W pierwszym etapie ligandy fosfinowe ulegają reakcji podstawienia przez ligand *tppz*, a następnie uwolniona trifenylfosfina ulega utlenieniu i następuje redukcja $[\text{ReO}^{\text{V}}\text{Cl}_3(\text{tppz})]^{3+}$ do $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{tppz})]$.

Badania strukturalne wykazały, że związek $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$, a jego strukturę budują cząsteczki związku koordynacyjnego $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]$ oraz nieskoordynowanego rozpuszczalnika (Rys.6.3.60).



Rys. 6.3.60. Struktura molekularna związku koordynacyjnego $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

Ligand *tppz* przyjmując konformację 4_{XNNX} i koordynuje w sposób tridentny, a kompleks $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]$ przyjmuje geometrię zdeformowanego oktaedru. Trzy atomy azotu należące do cząsteczki *tppz* oraz trzy atomy chloru zajmują położenia charakterystyczne dla izomeru geometrycznego *mer*. Zniekształcenie wielościanu koordynacyjnego w głównej



mierze przypisuje się obecności dwóch pięcioczłonowych pierścieni chelatowych (o kątach chwytu równych $77,45(9)^\circ$ dla $\text{N}(2)\text{--Re}(1)\text{--N}(1)$ oraz $77,58(9)^\circ$ dla $\text{N}(2)\text{--Re}(1)\text{--N}(3)$) powstałych w wyniku tridentnej koordynacji liganda *tppz*, a stopień jego deformacji odzwierciedlają kąty *cis* oraz *trans*, mieszczące się w zakresach równych odpowiednio $77,45(9)\text{--}103,44(7)^\circ$ oraz $154,98(10)\text{--}179,08(7)^\circ$. Kąty dwuścienne pomiędzy średnimi płaszczyznami skoordynowanych pierścieni pirydylowych, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego (α) są równe $12,41(14)^\circ$ oraz $22,41(11)^\circ$. Z kolei, średnie płaszczyzny nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych są nachylone do średniej płaszczyzny pirazyny (β) pod kątem $67,46(8)^\circ$ oraz $38,25(12)^\circ$.

Długości wiązań $\text{Re}\text{--Cl}$ wynoszą $2,3606(8)$ Å, $2,3590(9)$ Å oraz $2,3597(8)$ Å i są porównywalne do wartości występujących w podobnych układach Re(III) opartych na wielościanie koordynacyjnym ReN_3X_3 (gdzie $\text{X} = \text{Cl}^-$ lub Br^- , Tabela 6.3.29). Tabela 6.3.29. obejmuje wszystkie otrzymane do chwili obecnej związki kompleksowe Re(III) o ogólnym wzorze $[\text{ReX}_3\text{L}_3]$.

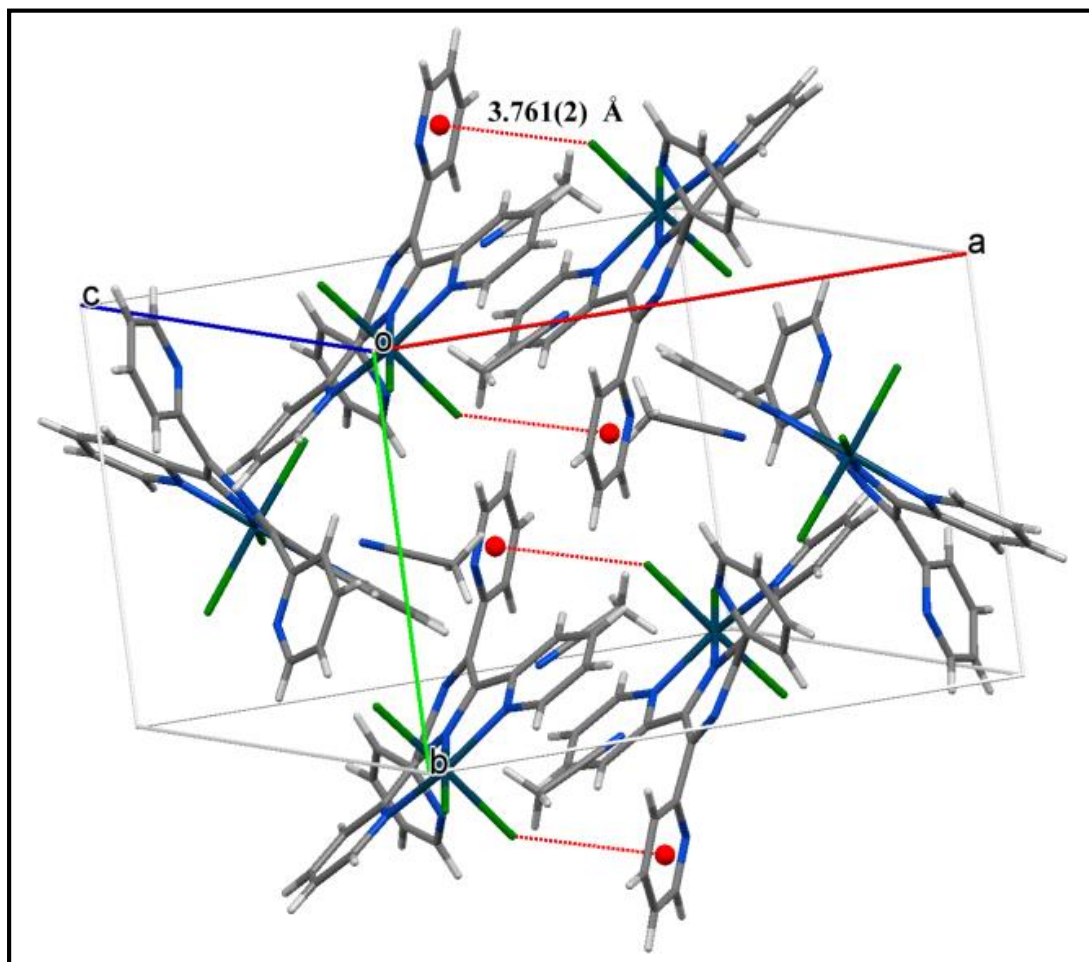
Tabela 6.3.29. Wybrane parametry magneto-strukturalne dla kompleksów Re(III) o okteadrycznym otoczeniu ReN_3X_3

$[\text{ReX}_3\text{L}_3]$	Re–X	Re–N	Konfiguracja anionów halogenowych	Właściwości magnetyczne	Lit.
$[\text{ReCl}_3(\text{py})_3]$	2,367(2)	2,117(8)	<i>mer</i>	A	293b
	2,367(2)	2,120(8)			
	2,397(2)	2,116(5)			
$[\text{ReBr}_3(\text{py})_3]$	2,513(2)	2,111(10)	<i>mer</i>	a	293b
	2,506(2)	2,122(10)			
	2,534(2)	2,121(9)			
$[\text{ReCl}_3(\text{Hpz})_3]$	2,3220(18)	2,133(5)	<i>mer</i>	1,8 BM	293j
	2,3101(18)	2,095(5)			
	2,3120(18)	2,093(5)			
$[\text{ReCl}_3(3,5\text{-lut})_3]$	2,356(4)	2,13(1)	<i>mer</i>	a	293d
	2,362(4)	2,13(1)			
	2,402(4)	2,12(1)			
$[\text{ReCl}_3(\text{L}^1\text{Et})]$	2,384(3)	2,075(9)	<i>fac</i>	pramegnyk	293h
	2,384(3)	2,075(9)			
	2,391(4)	2,154(14)			
$[\text{ReCl}_3(\text{L}^4\text{Et})]$	2,3741(17)	2,078(6)	<i>fac</i>	a	293h
	2,3996(16)	2,084(5)			
	2,4040(17)	2,209(5)			

^a właściwości magnetyczne nie były badane.

W przypadku długości wiązań Re–N, tak samo jak w związkach opisanych we wcześniejszych rozdziałach, zaobserwowano wyraźnie skrócenie wiązania Re–N_{pyz} (1,971(2) Å) względem wiązań Re–N_{py} (2,084(2) Å oraz 2,096(2) Å), co jest konsekwencją bardziej efektywnego nakładania się orbitalu t_{2g} jonu metalu z orbitalami π* pierścienia pirazynowego.

Badania strukturalne wykazały również, że cząsteczki [ReCl₃(tppz)]·CH₃CN oddziałują ze sobą w sieci krystalicznej poprzez oddziaływania Re–Cl···π (Re1–Cl1···Cg1^a(N4–C10–C11–C12–C13–C14 o odległości wynoszącej 3,761(2) Å oraz kącie pomiędzy wektorem X(I)→Cg(J)), a normalną do płaszczyzny J równym 10,99°, kod symetrii: (a) = –x, 1–y, –z) (Rys.6.3.61), a także poprzez słabe wiązania wodorowe C–H···N oraz C–H···Cl (C6–H6···N4, C6–H6···Cl1^a oraz C22–H22···N9^b o odległościach D···A równych odpowiednio 2,570 Å, 2,760 Å i 2,560 Å oraz kątach D–H···A wynoszących 114,0°, 139,0° i 134,0°).



Rys. 6.3.61. Upakowanie cząsteczek [ReCl₃(tppz)]·CH₃CN w sieci krystalicznej z zaznaczonymi oddziaływaniami Re–Cl···π.

Interpretacji właściwości magnetycznych dokonano w oparciu o Hamiltonian wyrażony wzorem (20):

$$\hat{H} = -\kappa\hat{L}\hat{S} + \Delta\left(\hat{L}_z^2 - \frac{2}{3}\right) \quad (20)$$

gdzie pierwsza składowa równania odnosi się do sprzężenia spinowo-orbitalnego, druga dotyczy zniekształcenia tetragonalnego trypletu T_1 (który ulega rozszczepieniu na dublet E i singlet A_2 , rozdzielone przerwą energetyczną Δ), a parametr κ oznacza orbitalny parametr redukcji i określa kowalencyjność wiązania metal-ligand (w celu uproszczenia obliczeń wykorzystano relację $\|T_1\| = -\kappa\|P\|$, opisującą izomorfizm pomiędzy trypletem 3T_1 wynikającym z konfiguracji elektronowej t_2^4 , a trypletem $L = 1$ z termu podstawowego 3P charakterystycznego dla konfiguracji elektronowej p^4) [318].

Dla geometrii idealnego oktaedru ($\Delta = 0$), podatność magnetyczna może być opisana za pomocą równania (21):

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{2\lambda} \left[\frac{-(8/3)(2+\kappa)^2 + (x+9)\exp(x) + (5x+15)\exp(3x)}{1+3\exp(x)+5\exp(3x)} \right] \quad (21)$$

gdzie $x = \lambda/kT$ [319]. Natomiast w przypadku kompleksów o niższej symetrii zależność podatności od temperatury staje się na tyle skomplikowana, że przedstawienie jej za pomocą równania matematycznego staje się niemożliwe. Zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys.6.3.38, przy obecności zniekształcenia tetragonalnego obserwuje się dziewięć niezdegenerowanych poziomów energetycznych (w funkcji $|J, M_J\rangle$) zdefiniowanych poniżej [318]:

	$ 1, -1\rangle$	$ -1, 1\rangle$
$\langle 1, -1 $	$(\Delta/3 - \kappa\lambda) - E$	0
$\langle -1, 1 $	0	$(\Delta/3 - \kappa\lambda) - E$

	$ 1, 1\rangle$	$ 0, 0\rangle$	$ -1, -1\rangle$
$\langle 1, 1 $	$(\Delta/3 - \kappa\lambda) - E$	$-\kappa\lambda$	0
$\langle 0, 0 $	$-\kappa\lambda$	$-2\Delta/3 - E$	$-\kappa\lambda$
$\langle -1, -1 $	0	$-\kappa\lambda$	$(\Delta/3 - \kappa\lambda) - E$

	$ 1, 0\rangle$	$ 0, -1\rangle$	$ -1, 0\rangle$	$ 0, 1\rangle$
$\langle 1, 0 $	$\Delta/3-E$	$-\kappa\lambda$	0	0
$\langle 0, -1 $	$-\kappa\lambda$	$-2\Delta/3-E$	0	0
$\langle -1, 0 $	0	0	$\Delta/3-E$	$-\kappa\lambda$
$\langle 0, 1 $	0	0	$-\kappa\lambda$	$-2\Delta/3-E$

$$E_1 = E_2 = \frac{\Delta}{3} - \kappa\lambda$$

$$E_3 = E_4 = \frac{1}{2} \left[-\frac{\Delta}{3} + (\Delta^2 + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2} \right]$$

$$E_5 = E_6 = \frac{1}{2} \left[-\frac{\Delta}{3} - (\Delta^2 + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2} \right]$$

$$E_7 = \frac{\Delta}{3} + \kappa\lambda$$

$$E_8 = \frac{1}{2} \left[-\frac{\Delta}{3} + \kappa\lambda + (\Delta^2 + 2\kappa\lambda\Delta + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2} \right]$$

$$E_9 = \frac{1}{2} \left[-\frac{\Delta}{3} + \kappa\lambda - (\Delta^2 + 2\kappa\lambda\Delta + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2} \right]$$

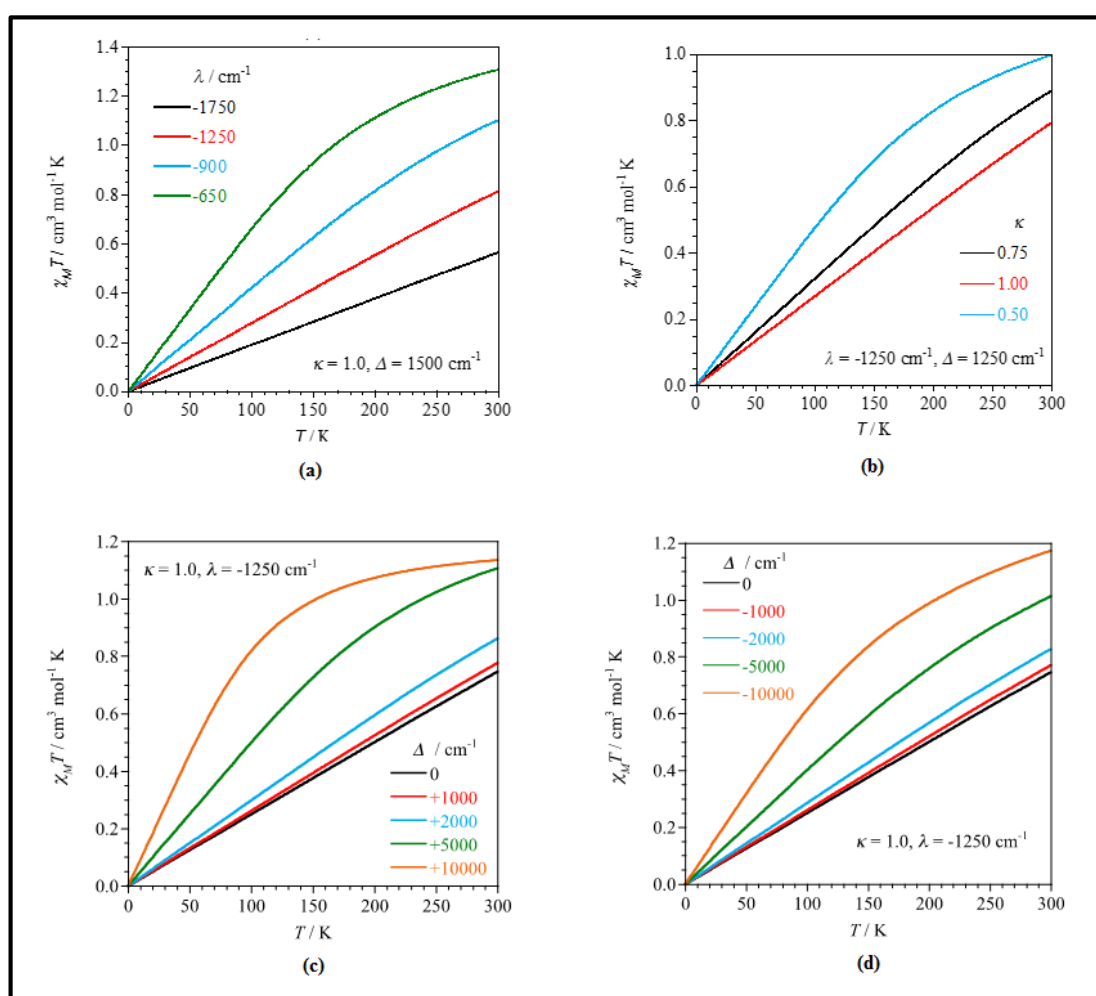
Z uwagi na silne sprzężenie spinowo-orbitalne ($\lambda \approx -1250 \text{ cm}^{-1}$) [319] można założyć, że w temperaturze pokojowej (oraz poniżej $kT < \lambda$) jedynym zajęтым stanem energetycznym jest stan podstawowy, a podatność magnetyczna wynika wyłącznie z efektu Zeemana drugiego rzędu zachodzącego pomiędzy stanem podstawowym ($M_J = 0$), a stanami wyżej energetycznymi ($M_J \neq 0$). Dlatego też, upraszczając równanie (21) (gdy $|\lambda|/kT \gg 1$) można wyprowadzić wyrażenie na niezależną od temperatury podatność paramagnetyczną (22):

$$\chi_M \approx \chi_{TIP} = \frac{4N\beta^2(2 + \kappa)^2}{3|\lambda|} \quad (22)$$

Zgodnie z równaniem (22), oczekuje się że poniżej temperatury pokojowej eksperymentalna zależność iloczynu $\chi_M T$ w funkcji temperatury będzie przebiegać wzdłuż linii prostej, która wraz z obniżaniem się temperatury dąży do zera.

Rys. 6.3.62. przedstawia cztery krzywe teoretyczne $\chi_M T$ w funkcji temperatury dla różnych wartości parametrów λ , Δ oraz κ , które zostały wyznaczone na podstawie

Hamiltonianu (20). Zgodnie z oczekiwaniem, w niskich temperaturach wszystkie wyznaczone krzywe dążą liniowo do zera. Warto również zauważyć, że dla konfiguracji t_2^4 , pole ligandów o niższej symetrii (dla którego parametr Δ jest równy lub mniejszy od stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego λ) nie ma znaczącego wpływu na średnią wartość paramagnetyzmu (por. linia czarna i linia czerwona, Rys.6.3.62 (c) i (d), co umożliwia obliczenie wartości χ_{TIP} dla kompleksów okteadrycznych za pomocą równania (22). I tak, zakładając że dla wolnego jonu parametr λ_0 wynosi $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$, a parametr $\kappa = 0,75$ (wartość najczęściej obserwowana w przypadku kompleksów 5d-elektronowych) [235,319,320], spodziewana wartość χ_{TIP} dla sześciokoordynacyjnych kompleksów Re(III) będzie wynosiła $\sim 3000 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.



Rys.6.3.62. Teoretyczny przebieg iloczynu $\chi_M T$ względem T w funkcji parametrów:

(a) λ , (b) κ , (c) $\Delta > 0$ oraz (d) $\Delta < 0$.

Dla związku koordynacyjnego $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ przebieg iloczynu $\chi_M T$ przedstawia Rys.6.3.63. Zgodnie z założeniami teoretycznymi opisanymi powyżej, iloczyn

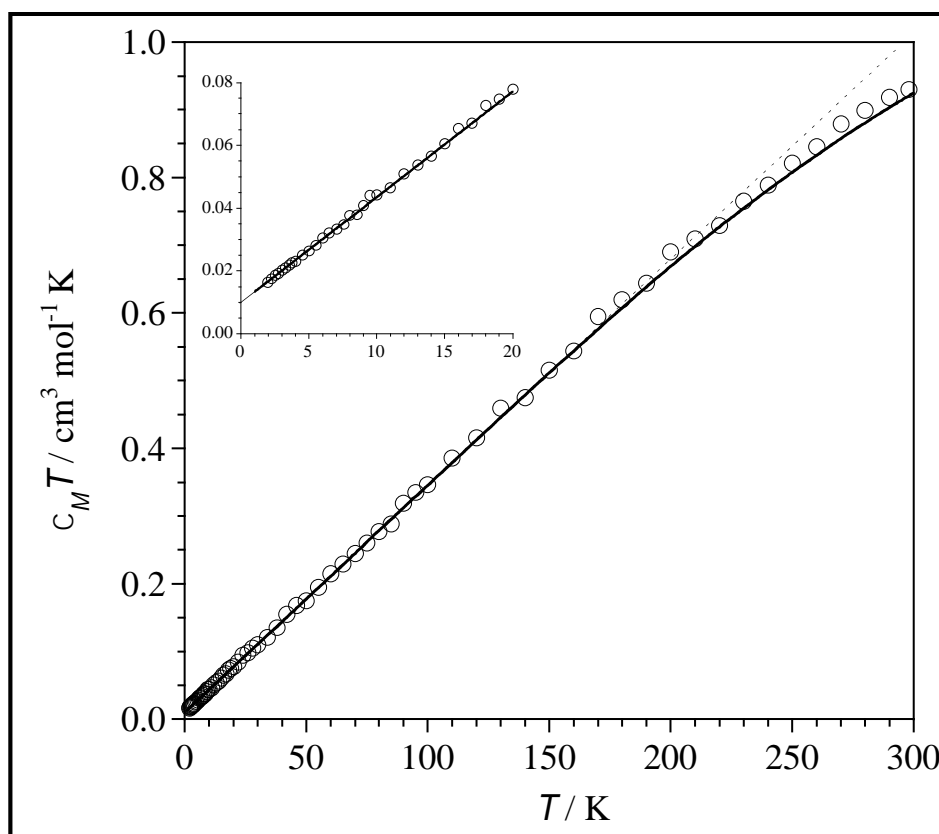
$\chi_M T$ w temperaturze pokojowej wynosi $0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ i wraz z obniżaniem się temperatury maleje liniowo.

Z drugiej strony, wartość $\chi_M T$ nie osiąga zera i nawet w bardzo niskich temperaturach przyjmują wartość $\sim 0,010 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ma to związek z obecnością paramagnetycznych zanieczyszczeń, prawdopodobnie powstałych w wyniku utlenienia jonów Re(III) do Re(IV) . Dlatego też, dopasowanie danych eksperymentalnych do teoretycznego przebiegu $\chi_M T$ było możliwe dopiero po wprowadzeniu poprawek na zanieczyszczenia paramagnetyczne w postaci równania (23):

$$\chi T_{\text{exp}} = (1 - \rho) \chi T_{\text{Re(III)}} + \rho \chi T_{\text{Re(IV)}} \quad (23)$$

gdzie

$$\chi T_{\text{Re(IV)}} = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \approx 1,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (dla } S = 3/2 \text{ i } g = 1,85)$$



Rys.6.3.63. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla kompleksu $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

W wyniku dopasowania danych eksperymentalnych do krzywej teoretycznej metodą najmniejszych kwadratów otrzymano następujące wartości parametrów: $\lambda = 1190(20) \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 1010(25) \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0,720(5)$ oraz $\rho = 0,00625(2)$ (0,63 %). Obliczona wartość χ_{TPP}

wyniosła $3080 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ i jest bardzo bliska wartości teoretycznej ($3000 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) opisanej za pomocą równania (22).

Podsumowując powyższe badania, można przyjąć że dla związków Re(III), charakteryzujących się dużą wartością parametru λ ($\lambda \gg kT$), krzywa przebiegu iloczynu $\chi_M T$ w funkcji T może być wyrażona jako funkcja liniowa: $\chi_M T = A + BT$, gdzie A oznacza wartość $\chi_M T$ odpowiadającą paramagnetycznym zanieczyszczeniom, natomiast B oznacza χ_{TIP} jonów Re(III). Dla układu $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ obliczone współczynniki A i B wnoszą odpowiednio $0,00998 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ oraz $0,0031110 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\chi_{TIP} = 3110 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) i praktycznie nie odbiegają od wartości obliczonych na podstawie Hamiltonianu (20).

6.3.5. Związki koordynacyjne kadmu(II)

Niniejsza część rozprawy stanowi podsumowanie realizowanych przeze mnie badań nad związkami koordynacyjnymi Cd(II), opartych na ligandzie *tppz* oraz anionach pseudohalogenowych NCS^- oraz NCO^- .

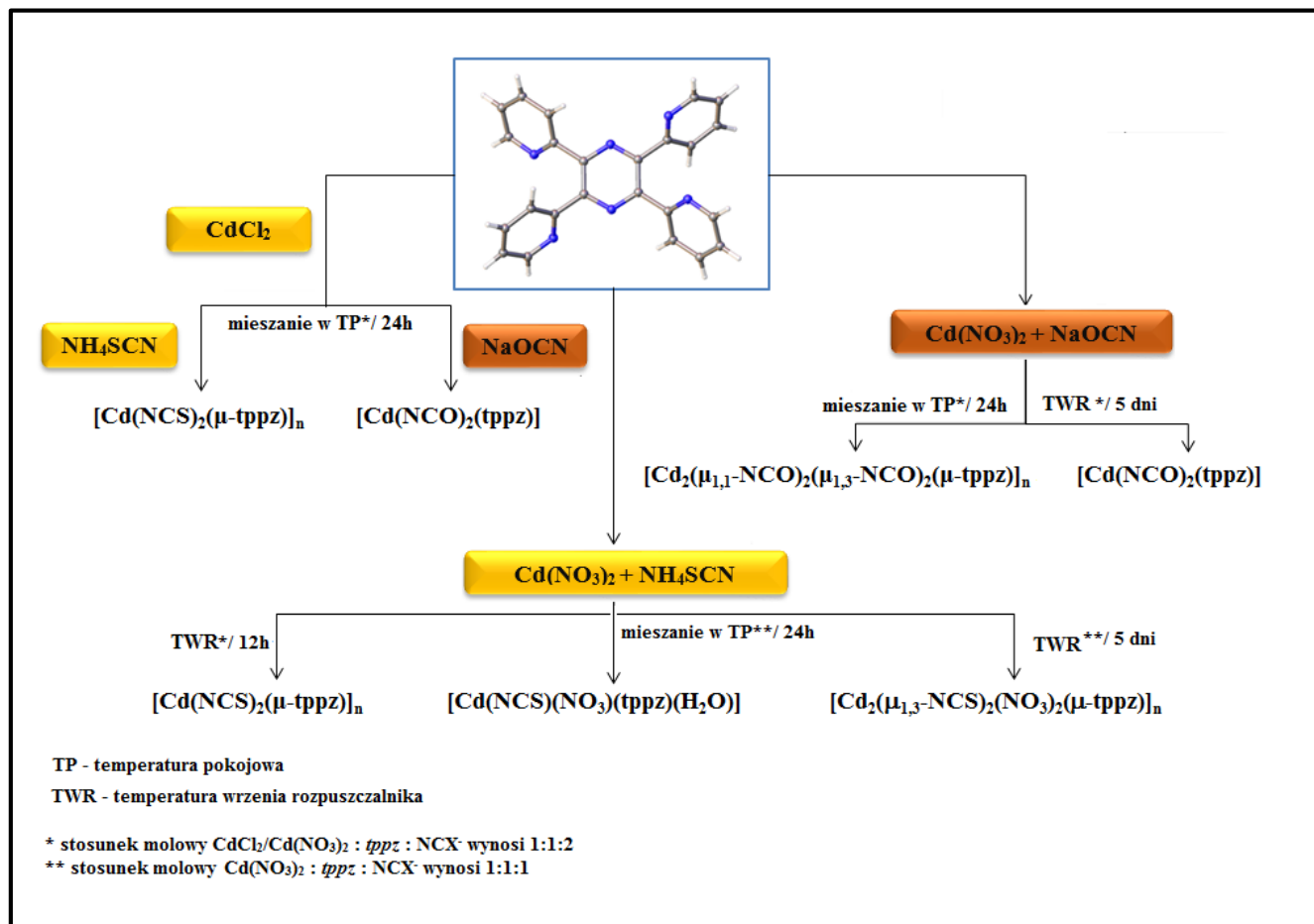
Stale rosnące zainteresowanie tą grupą związków wynika w głównej mierze z ciekawych właściwości emisyjnych kompleksów metali o konfiguracji d^{10} [321–331]. Dla związków koordynacyjnych kadmu(II) obserwuje się tylko dwa typy przejść elektronowych prowadzących do powstania emisyjnych stanów wzbudzonych: wewnątrz liganda (*IL*) lub pomiędzy poszczególnymi ligandami (*LLCT*) znajdującymi się w sferze koordynacyjnej metalu. W porównaniu do właściwości emisyjnych wolnych cząsteczek organicznych, koordynacja ligandów do jonów Cd(II) może prowadzić do batochromowego przesunięcia maksimum emisji oraz wzmocnienia intensywności obserwowanej luminescencji, co jest niezwykle pożądane przy konstrukcji materiałów optycznych. Efekt ten znajduje swoje wyjaśnienie we wzroście sztywności cząsteczki liganda w wyniku utworzenia wiązania koordynacyjnego z jonem metalu, co w konsekwencji zmniejsza straty energii wywołane przejściami bezpromienistymi [38, 325, 332].

W rezultacie przeprowadzonych badań nad związkami koordynacyjnymi Cd(II) otrzymałam dwa związki monomeryczne o wzorach $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ oraz trzy polimery koordynacyjne: $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$, oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, dla których wybrane dane krystalograficzne zostały zestawione w Tabeli 6.3.30.

Tabela 6.3.30. Wybrane dane krystalograficzne i szczegóły rozwiązania struktury dla związków koordynacyjnych kadmu(II)

	[Cd(NCS) ₂ (μ-tppz)]	[Cd(NCS)(NO ₃)(tppz)(H ₂ O)]	[Cd ₂ (μ _{1,3} -NCS) ₂ (NO ₃) ₂ (μ-tppz)] _n	[Cd(NCO) ₂ (tppz)]	[Cd ₂ (μ _{1,3} -NCS) ₂ (NO ₃) ₂ (μ-tppz)] _n
Wzór sumaryczny	C ₂₆ H ₁₆ CdN ₈ S ₂	C ₂₅ H ₁₈ CdN ₈ O ₄ S	C ₂₆ H ₁₆ Cd ₂ N ₁₀ O ₆ S ₂	C ₂₆ H ₁₆ CdN ₈ O ₂	C ₂₈ H ₁₆ Cd ₂ N ₁₀ O ₄
Masa molowa	616,99	638,93	853,40	584,87	781,30
Temperatura [K]	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskosny	Romobowy	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> -1
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	a = 9,2720(4) b = 9,8489(5) c = 15,1047(8)	a = 14,2559(5) b = 9,9135(4) c = 18,4919(7)	a = 6,9159(6) b = 20,3073(8) c = 10,6989(6)	a = 7,3319(4) b = 15,7836(7) c = 20,1986(8)	a = 7,8516(10) b = 9,0207(10) c = 10,1246(9)
	α = 103,889(5) β = 105,957(4) γ = 97,932(4)	β = 95,408(3)	β = 100,593(7)		α = 74,081(9) d β = 75,6860(10) γ = 82,483(10)
Objętość [Å ³]	1256,30(11)	2601,75(17)	1476,99(16)	2337,46(19)	666,66(13)
Z	2	4	4	4	2
Gęstość obliczona [Mg/m ³]	1,631	1,631	1,919	1,662	1,946
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	1,068	0,968	1,642	0,977	1,653
Rozmiar kryształu [mm]	0,241×0,175×0,018	0,255×0,145×0,094	0,180×0,058×0,038	0,218×0,176×0,026	0,175×0,135×0,098
Liczba zmierzonych refleksów	9609	12445	7426	8618	6070
Liczba niezależnych refleksów	4423 (<i>R</i> _{int} = 0,0524)	4589 (<i>R</i> _{int} = 0,0295)	2612 (<i>R</i> _{int} = 0,0495)	3722 (<i>R</i> _{int} = 0,0541)	2365 (<i>R</i> _{int} = 0,0376)
Dopasowanie oparte na <i>F</i> ²	0,956	1,047	1,052	1,017	1,034
<i>R</i> _{obs} [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0452 w <i>R</i> 2 = 0,0691	<i>R</i> 1 = 0,0283 w <i>R</i> 2 = 0,0635	<i>R</i> 1 = 0,0417 w <i>R</i> 2 = 0,0730	<i>R</i> 1 = 0,0442 w <i>R</i> 2 = 0,0862	<i>R</i> 1 = 0,0278 w <i>R</i> 2 = 0,0598
<i>R</i> _{all}	<i>R</i> 1 = 0,0764 w <i>R</i> 2 = 0,0753	<i>R</i> 1 = 0,0394 w <i>R</i> 2 = 0,0670	<i>R</i> 1 = 0,0745 w <i>R</i> 2 = 0,0800	<i>R</i> 1 = 0,0607 w <i>R</i> 2 = 0,0905	<i>R</i> 1 = 0,0325 w <i>R</i> 2 = 0,0631

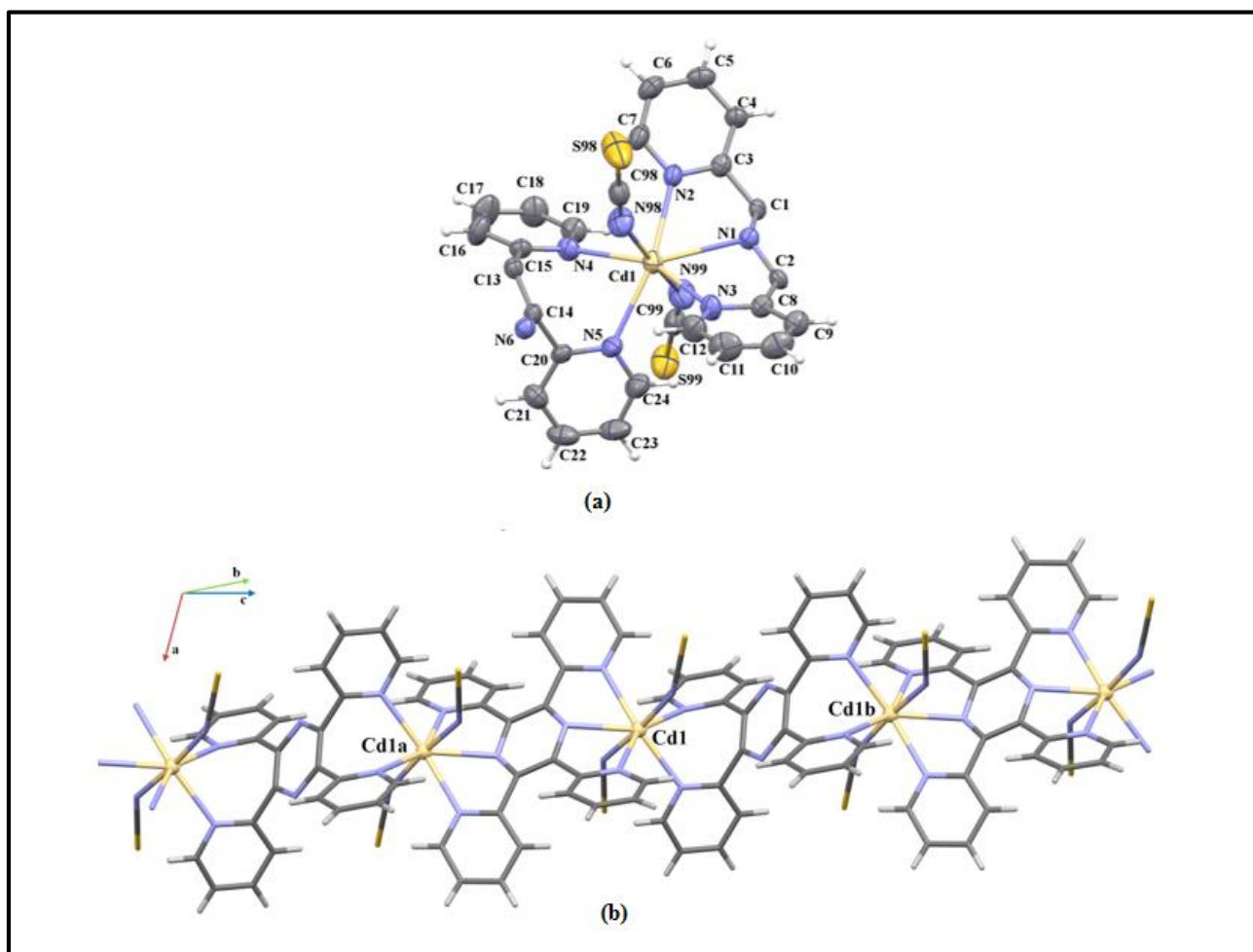
Wszystkie wymienione powyżej związki Cd(II) zostały otrzymane w reakcji metanolowego roztworu NH_4SCN lub NaOCN z roztworem soli kadmu(II) ($\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i liganda *tppz*, również rozpuszczonych w metanolu. Na finalną strukturę otrzymanych kompleksów wpływ miał rodzaj zastosowanej soli Cd(II), stosunek molowy reagentów, a także temperatura i czas prowadzenia reakcji. Schemat syntez przeprowadzonych z udziałem soli kadmu(II), jonów NCX^- oraz liganda *tppz* prezentuje Rysunek 6.3.64.



Rys. 6.3.64. Schemat przeprowadzonych syntez związków Cd(II) z ligandem *tppz*.

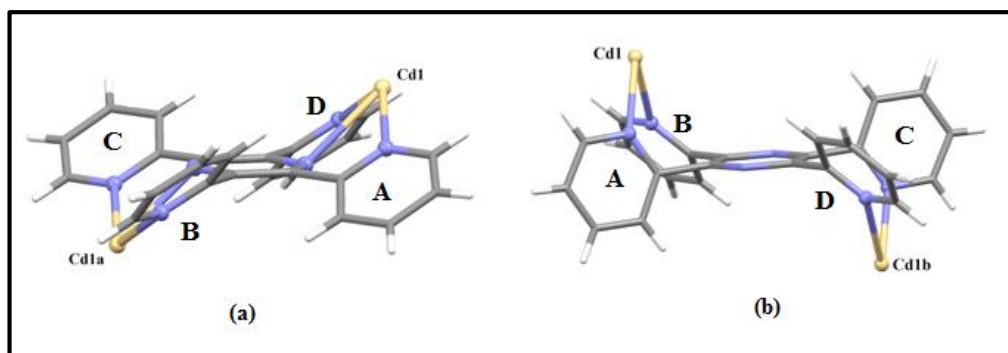
Związek $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, jak wykazały badania strukturalne, przyjmuje postać łańcucha rozszerzającego się wzdłuż osi krystalograficznej [011], w którym atomy centralne połączone są ze sobą poprzez ligand *tppz* koordynujący na dwa sposoby: bis(tridentnie) oraz α -bis(bidentnie) (Rys.6.3.65). Warty podkreślenia jest fakt, że związek $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ jest pierwszym przykładem polimeru koordynacyjnego, w którym jednocześnie występują dwa typy koordynacji cząsteczki *tppz*. Ponadto, do chwili obecnej koordynacja α -bis(bidentna) (Rozdział 3, Rys.3.1) była obserwowana tylko w czterech kompleksach Pt(II):

$[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{Cl}\}_2(\text{tppz})][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{PEt}_3)]$, $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\text{tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\{\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})\}_2(\text{tppz})](\text{BF}_4) \cdot [\text{PtCl}_2(2,2'\text{-bpy})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 3.1, Rozdział 3), a liczba polimerów opartych wyłącznie na organicznym łączniku *tppz* również jest bardzo ograniczona i sprowadza się do 4 układów:
 $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-tppz})\}\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\mu\text{-tppz})_2][\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$,
 $[(\mu\text{-tppz})_3\text{Cu}_{10}\text{Br}_{10}]$ oraz $[\text{Ni}_2(\mu\text{-tppz})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2] \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$ (Rozdział 3 i 4).



Rys.6.3.65. (a) Jednostka asymetryczna związku $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ z zaznaczoną numeracją atomów;
 (b) Fragment łańcucha $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, kody symetrii: (a) = 2-x,1-y,1-z, (b) = 2-x,2-y,-z.

W otrzymanym polimerze cząsteczki liganda *tppz* koordynujące w sposób bis(tridentny) wykazują konformację 5_{xxxx} (Rys.6.3.66(a)), która charakteryzuje się silnym wychyleniem pierścieni pirydylowych poza średnią płaszczyznę pierścienia pirazynowego ($\alpha = 36,68^\circ$) oraz ułożeniem sąsiadujących atomów Cd(II) odpowiednio nad i pod pierścieniem pirazynowym.



Rys. 6.3.66. (a) Konformacja 5_{XXXX} cząsteczki *tppz* koordynującej w sposób bis(tridententny); (b) Konformacja 3_{NNN} cząsteczki *tppz* koordynującej w sposób bis(α -bidententny).

Tabela 6.3.31 przedstawia wybrane parametry strukturalne opisujące geometrię cząsteczki *tppz* w związkach Cd(II) zdeponowanych w bazie CSD (Cambridge Structural Database 5.37) oraz uzyskanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Tabela 6.3.31. Wybrane parametry strukturalne opisujące geometrię cząsteczki *tppz* w związkach koordynacyjnych Cd(II).

Związek	Typ konformacji	A/B i C/D ^a (°)	A/E, B/E C/E i D/E ^b (°)	<i>h</i> ^c (Å)	<i>g</i> ^d (Å)	Lit.
[{CdCl ₂ }(μ- <i>tppz</i>)] _n · <i>n</i> H ₂ O	5 _{XXXX}	44,64	37,04; 35,29	0,002	1,261	333
[Cd ₂ (μ-Cl ₃)(μ-pic)(μ- <i>tppz</i>)] _n	5 _{XXXX}	51,09	35,73; 36,30	0,005	1,334	333
[Cd ₂ (NO ₃) ₄ (CH ₃ O) ₂ (μ- <i>tppz</i>)]	5 _{XXXX}	41,11	38,00; 31,90	0,011	0,799	334
[Cd ₂ (μ _{1,1} -N ₃)(μ _{1,3} -N ₃)(μ- <i>tppz</i>)] _n	5 _{XXXX}	51,35	30,78; 33,62	0,009	1,448	326
[Cd ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (NO ₃) ₂ (μ- <i>tppz</i>)] _n ·2 <i>n</i> MeOH	5 _{XXXX}	49,66	34,84; 33,27	0,009	1,268	326
[Cd(dca)(NO ₃)(<i>tppz</i>)(H ₂ O)]	4 _{XNNX}	53,95 53,17	22,12; 33,77 36,32; 25,44	0,111	0,503	326
[Cd(μ _{1,5} -dca)(NO ₃)(<i>tppz</i>)] _n	1 _{XNNX}	61,88 61,52	26,06; 76,64 43,63; 28,65	0,062	1,007	326
[Cd ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (<i>tppz</i>) ₂]	2 _{XXXX}	54,66 57,20	23,14; 42,45 32,64; 31,49	0,110	0,205	333
[{CdCl ₂ } ₂ (μ- <i>tppz</i>)]·ethylene glycol	5 _{XXXX}	44,83	34,42; 36,19	0,000	1,312	5d
[Cd(NCS) ₂ (μ- <i>tppz</i>)] _n	5 _{XXXX}	51,08	36,68; 38,41	0,516	0,569 0,494	bw ^e
	3 _{NNN}	87,26	48,07; 80,43	0,002	2,901	bw
[Cd(NCS)(NO ₃)(<i>tppz</i>)(H ₂ O)]	5 _{XXXX}	54,50 53,76	27,16; 35,00 35,36; 20,32	0,111	0,550	bw
[Cd ₂ (μ _{1,3} -NCS) ₂ (NO ₃) ₂ (μ- <i>tppz</i>)] _n	4 _{XNNX}	40,82	32,89; 38,72	0,000	1,318	bw
[Cd(NCO) ₂ (<i>tppz</i>)]	5 _{XXXX}	43,98 53,89	31,23; 42,23 40,25; 34,05	0,030	1,171	bw
	1 _{XNNX}	50,98	34,54; 30,32	0,005	1,517	bw

^a Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami dwóch sąsiadujących (A i B oraz C i D) pierścieni pirydylowych.

^b Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirydylowego A, B, C i D, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego E.

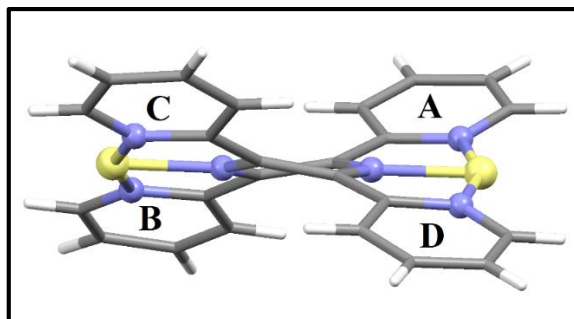
^c Maksymalne odchylenie atomowe od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

^d Odległość jonu Cd(II) od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

^e Badania własne.

Jak wynika z Tabeli 6.3.31 w związkach Cd(II) cząsteczka *tppz* głównie przyjmuje konformację 5_{XXXX}. Co ciekawe, ten typ konformacji, występuje znacznie rzadziej w

układach opartych na innych jonach przejściowych (Mn(II), Ni(II), Zn(II)), w przypadku których dominują konformery należące do rodziny czwartej. W grupie czwartej, pozycje pod średnią płaszczyzną pirazynową zajmują atomy azotu należące do pierścieni pirydylowych B i D (Rys. 6.3.67).



Rys.6.3.67. Konformacja 4_{xxxx} cząsteczki *tppz* koordynującej w sposób bis(tridentny).

Podstawowe różnice pomiędzy konformacjami 5_{xxxx} i 4_{xxxx} obejmują stopień skręcenia pierścienia pirazynowego, a także wartości kątów dwuściennych pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego a płaszczyznami pierścieni pirydylowych (Tabela 6.3.32).

Tabela 6.3.32. Wybrane parametry strukturalne dla przykładowych związków zawierających w swojej strukturze cząsteczkę *tppz* o konformacji 5_{xxxx} i 4_{xxxx} .

Związek	A/B i C/D ^a (°)	A/E, B/E C/E i D/E ^b (°)	ϕ^c (°)	h^d (Å)	g^e (Å)	Lit.
5_{xxxx}						
$[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$	51,08	36,68 38,41	0,00	0,516	0,569 0,494	bw ^f
$[\{\text{CdCl}_2\}(\mu\text{-tppz})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	44,64	37,04 35,29	0,00	0,002	1,261	333
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Cl}_3)(\mu\text{-pic})(\mu\text{-tppz})]_n$	51,09	35,73 36,30	0,00	0,005	1,334	333
4_{xxxx}						
$[\{\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	50,98	25,59 26,67	11,27	0,120	0,032 0,051	335
$[\{\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-tppz})\}\text{Mo}_4\text{O}_{10}(1,4\text{-O}_3\text{PC}_8\text{H}_8\text{PO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45,95	24,65	11,59	0,123	0,342	143
$[\{\text{ZnCl}_2\}_2(\mu\text{-tppz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,34 39,88	20,81 23,29 22,38 18,33	10,23	0,107	0,256 0,070	336

^a Kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami dwóch sąsiadujących (A i B oraz C i D) pierścieni pirydylowych.

^b Kąt dwuścienny pomiędzy średnią płaszczyzną pierścienia pirydylowego A, B, C i D, a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego E.

^c Kąt dwuścienny pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego.

^d Maksymalne odchylenie atomowe od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

^e Odległość jonu Cd(II) od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

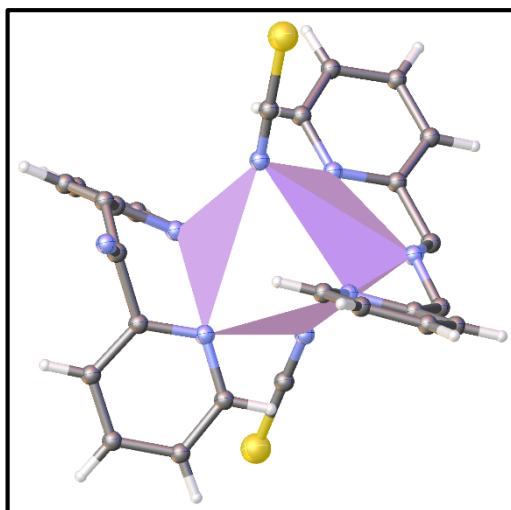
^f Badania własne.

Dla konformacji **5xxxx** kąty dwuściennie A/E i B/E (C/E i D/E) przyjmują wyższe, wartości niż te obserwowane w cząsteczce liganda przyjmującego konformację **4xxxx**. Z kolei, pierścień pirazynowy należący do cząsteczki tppz o geometrii **5xxxx** jest płaski (kąt dwuścienny pomiędzy dwoma płaszczyznami C–N–C pierścienia pirazynowego (ϕ) jest równy 0°), podczas gdy dla konformacji **4xxxx** naprzemienne ułożenie pierścieni pirydylowych nad i pod średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego wymusza jego skręcenie wzdłuż osi metal-metal (kąt ϕ leży w zakresie $10,23\text{--}11,27^\circ$). Skręcenie pierścienia występujące w konformacji **4xxxx** przyczynia się również do większych odchyżeń atomowych od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego (parametr h , Tabela 6.3.32). Z drugiej strony, w porównaniu do geometrii **5xxxx**, dla konformacji **4xxxx** obserwuje się mniejsze odległości jonów metalu od średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego.

Cząsteczka *tppz* koordynująca w $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ w sposób α -bis(bidentny) przyjmuje konformację **3NNNN**, w której pierścień pirazynowy jest płaski, a skoordynowane jony Cd(II) znajdują się po przeciwnych stronach średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego (Rys. 6.3.66(b)). Kąty dwuściennie utworzone pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydylowych, a płaszczyzną pierścienia pirazynowego są równe $48,07^\circ$ (C15-C16-C17-C18-C19-N4) oraz $80,43^\circ$ (C20-C21-C22-C23-C24-N5). Z kolei, pierścienie pirydyłowe koordynujące do tego samego jonu Cd(II) są nachylone względem siebie pod kątem $87,26^\circ$. Co ciekawe, obliczenia kwantowo mechaniczne (Rozdział 2, Rys.2.2) wskazują że ten typ konformacji nie występuje w przypadku nieskoordynowanej cząsteczki *tppz*, a w przypadku związków kompleksowych był obserwowany tylko w układach $[\text{tppzH}_2](\text{BPh}_4)_2$ [16], $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{Cl}\}_2\mu\text{-tppz}][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{PEt}_3)]$ [32] oraz $[\{\text{Pt}-(2,2'\text{-bpy})\}_2(\text{tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [31].

W omawianym polimerze odległości pomiędzy sąsiadującymi jonami Cd(II) wynoszą odpowiednio $8,668 \text{ \AA}$ oraz $7,357 \text{ \AA}$ dla mostka α -bis(bidentnego) oraz bis(tridentnego). Druga wartość ($7,357 \text{ \AA}$) jest zbliżona do odległości występujących w związkach opartych na bis(tridentnym) mostku *tppz*, które wynoszą odpowiednio $7,515 \text{ \AA}$ dla $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n \cdot 2n\text{MeOH}$ [326], $7,527 \text{ \AA}$ dla $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\mu\text{-tppz})]_n$ [326], $7,416 \text{ \AA}$ dla $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Cl}_3)(\mu\text{-pic})(\mu\text{-tppz})]_n$ [333], $7,286 \text{ \AA}$ dla $[\{\text{CdCl}_2\}_2(\mu\text{-tppz})]\text{ethylene glycol}$ [5d] oraz $7,323 \text{ \AA}$ dla $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ [334].

Rysunek 6.3.68 przedstawia otoczenie koordynacyjne jonów Cd(II) w polimerze $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$. Tworzy je siedem atomów azotu, z czego pięć z nich pochodzi od dwóch cząsteczek *tppz*, a dwa pozostałe należą do terminalnych grup tiocyjanianowych.



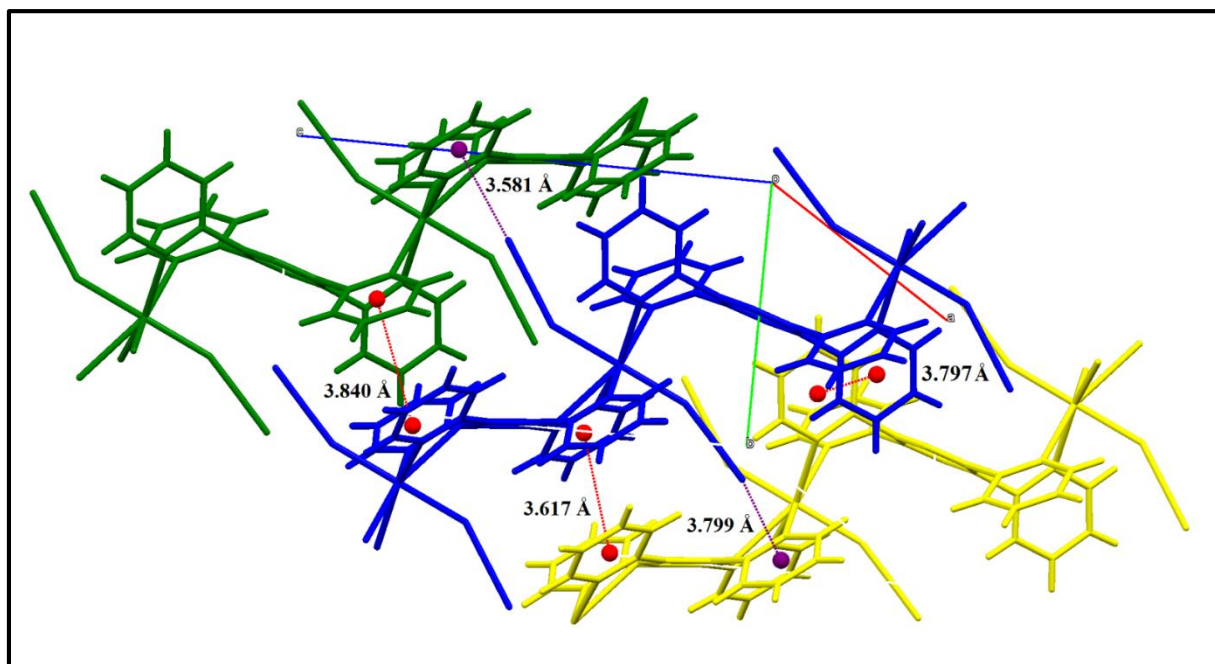
Rys. 6.3.68. Otoczenie koordynacyjne jonu Cd(II) w polimerze $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$.

W celu określenia geometrii wielościanu koordynacyjnego zastosowano metodę CShM (Continuous Shape Measures), której założenia zostały przedstawione w Rozdziale 4.1. W obliczeniach rozważane były trzy wielościany modelowe: bipyramida pentagonalna (PBPY), oktaedr z piramidą (COC), a także pryzmat trygonalny z piramidą (CTP), dla których parametry odkształcenia (S_Q) wyniosły odpowiednio 3,685, 2,244 oraz 2,649. Otrzymane parametry wskazują na geometrię pośrednią pomiędzy pryzmatem trygonalnym z piramidą a bipyramidą pentagonalną. Znaczące odkształcenia od obu geometrii bezpośrednio wynikają z jednoczesnej koordynacji dwóch cząsteczek *tppz* w płaszczyźnie ekwatorialnej. Kąty pomiędzy atomami azotu znajdującymi się w płaszczyźnie ekwatorialnej a atomami azotu zajmującymi pozycje aksjalne leżą w zakresie od $73,91(12)^\circ$ do $106,81(11)^\circ$. Natomiast kąt pomiędzy atomami azotu leżącymi w pozycjach aksjalnych (N(98)–Cd(1)–N(99)) wynosi $172,53(15)^\circ$.

W wyniku koordynacji dwóch jonów Cd(II) do cząsteczki *tppz* o właściwościach π -akceptorowych następuje wydłużenie wiązań Cd–N_{pz} (Å) i Cd–N_{py} (2.491(3) oraz 2.490(3) Å) w porównaniu ze związkami jednordzeniowymi. Niemalże linowe aniony NCS⁻ (kąty N–C–S są równe $178,6(5)^\circ$ oraz $178,8(5)^\circ$) koordynują do atomu centralnego odpowiednio pod kątem $147,0(4)$ and $157,5(4)^\circ$. Utworzone wiązania Cd–N_{NCS} (2.223(4) Å dla Cd(1)–N(98) oraz 2.294(4) Å dla Cd(1)–N(99)) są krótsze niż Cd–N_{tppz}, wskazując na silniejsze przyciąganie grup tiocyjanianowych do jonu centralnego. Podobną zależność stwierdzono również dla wcześniej opisanych tiocyjanianowych związków koordynacyjnych Mn(II), Co(II) czy Ni(II).

Z analizy upakowania w sieci krystalicznej wynika (Mercury 3.8 [146]), że łańcuchy $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ łączą się ze sobą poprzez słabe oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (Tabela 6.3.33) występujące pomiędzy pirydyłowymi pierścieniami cząsteczek *tppz* oraz poprzez

oddziaływania Cd–S•• π (Tabela 6.3.34), tworząc trójwymiarową sieć supramolekularną, którą obrazuje Rys.6.3.69.



Rys.6.3.69. Trójwymiarowa sieć supramolekularna utworzona z łańcuchów $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ połączonych ze sobą poprzez słabe oddziaływania $\pi\cdots\pi$ oraz Cd–S•• π .

Tabela 6.3.33. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ stackingowe dla kompleksów Cd(II).

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
$[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$						
Cg(1)•••Cg(1) ^c	3,617(3)	0	23,46	23,46	3,3178(18)	3,3178(18)
Cg(2)•••Cg(3) ^d	3,840(3)	8,6(2)	25,78	23,77	-3,514(2)	3,458(2)
Cg(4)•••Cg(4) ^e	3,797(3)	0	25,23	25,23	3,4354(19)	3,4353(19)
$[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$						
Cg(5)•••Cg(5) ⁱ	3,5791(19)	0	18,79	18,79	-3,3883(13)	-3,3884(13)
$[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$						
Cg(6)•••Cg(7) ⁿ	3,697(4)	11,4(3)	25,25	13,85	-3,589(3)	3,343(2)
Cg(4)•••Cg(8) ^o	3,747(4)	8,1(3)	28,70	25,13	3,392(2)	3,286(3)

Cg(I)•••Cg(J) = odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni aromatycznych; α = kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni I i J; β = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny I; γ = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; Cg(I)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(I), a średnią płaszczyzną pierścienia J; Cg(J)-Perp = najkrótsza odległość między środkiem geometrycznym pierścienia aromatycznego Cg(J), a średnią płaszczyzną pierścienia I.

Cg1 = środek geometryczny pierścienia N2/C3/C4/C5/C6/C7;

Cg2 = środek geometryczny pierścienia N3/C8/C9/C10/C11/C12;

Cg3 = środek geometryczny pierścienia N4/C15/C16/C17/C18/C19;

Cg4 = środek geometryczny pierścienia N5/C20/C21/C22/C23/C24;

Cg5 = środek geometryczny pierścienia N4/C10/C11/C12/C13/C14;

Cg6 = środek geometryczny pierścienia N6/C15/C16/C17/C18/C19;

Cg7 = środek geometryczny pierścienia N1/C1/C2/N2/C3/C4;

Cg8 = N3/C5/C6/C7/C8/C9.

Kody symetrii: (c) = 3-x, 2-y, 1-z; (d) = x, 1+y, z; (e) = 1-x, 1-y, -z; (i) = -x, 2-y, 1-z; (n) = -1/2+x, 3/2-y, 1-z; (o) = 1-x, 1/2+y, 3/2-z;

Tabela 6.3.34. Oddziaływania C–S••• π , N–O••• π oraz C–O••• π dla kompleksów Cd(II).

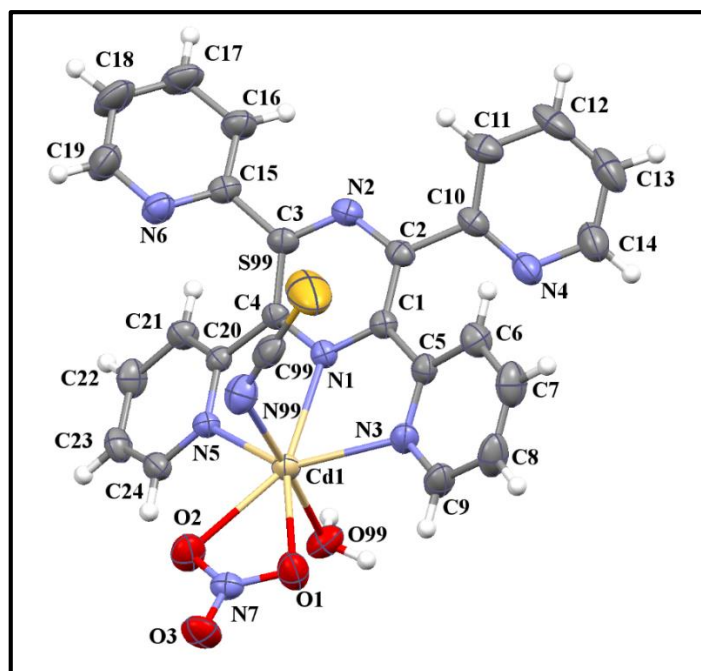
Y-X(I)•••Cg(J)	X(I)•••Cg(J) [Å]	X-Perp [Å]	γ [°]	Y-X•••Cg(J) [°]
[Cd(NCS)₂(μ-tppz)]_n				
C(98)-S(98)•••Cg(1) ^f	3,800(3)	-3,566	20,19	139,15(19)
C(99)-S(99)•••Cg(2) ^g	3,581(2)	-3,546	7,99	146,4(2)
[Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)]				
C(99)-S(99)•••Cg(9)	3,9403(17)	-3,589	24,36	71,88(12)
[Cd₂($\mu_{1,3}$-NCS)₂(NO₃)₂(μ-tppz)]_n				
N(4)-O(3)•••Cg(2) ^m	3,643(6)	3,509	15,57	96,6(3)
[Cd(NCO)₂(tppz)]				
C(98)-O(98)•••Cg(5) ^p	3,550(7)	-3,292	21,99	95,5(5)

γ = kąt pomiędzy wektorem X(I)→Cg(J) a normalną do płaszczyzny J; X-Perp = najkrótsza odległość pomiędzy atomem X, a średnią płaszczyzną pierścienia J

Cg1 = środek geometryczny pierścienia = N2/C3/C4/C5/C6/C7; Cg2 = środek geometryczny pierścienia N3/C8/C9/C10/C11/C12; Cg5 = środek geometryczny pierścienia N4/C10/C11/C12/C13/C14; Cg9 = środek geometryczny pierścienia N3/C5/C6/C7/C8/C9

Kody symetrii: (f) = 1+x, y, z; (g) = 2-x, 1-y, 1-z; (m) = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; (p) = 1/2-x, 1-y, 1/2+z.

Strukturę molekularną drugiego z tioocyjanianowych związków Cd(II), [Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)] prezentuje Rysunek 6.3.70.




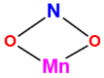
Rys. 6.3.70. Struktura molekularna kompleksu [Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)].

Kompleks [Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)] jest monomerem, w którym jon centralny jest siedmiokoordynacyjny, a związek wykazuje geometrię zniekształconej bipiramidy pentagonalnej. Wielościan koordynacyjny definiują atomy azotu i tlenu pochodzące od tridententnej cząsteczki tppz i bidententnej grupy azotanowej, które tworzą płaszczyznę ekwatorialną oraz cząsteczki wody i jonu NCS⁻ leżących w pozycjach aksjalnych. Geometrię

zniekształconej bipiramidy pentagonalnej potwierdzają obliczenia CShM (Continuous Shape Measures), zgodnie z którymi najmniejsza wartość parametru odkształcenia od idealnego wielościanu ($S_Q = 1,586$) odpowiada właśnie PBPY (dla oktaedru z piramidą (COC) i pryzmatu trygonalnego z piramidą (CTP) wartości S_Q wyniosły odpowiednio 7,011 oraz 5,308).

Odchylenia geometrii kompleksu od wielościanu PBPY bezpośrednio wynikają z jednoczesnej koordynacji tridentnej cząsteczki *tppz*, tworzącej dwa pięcioczłonowe

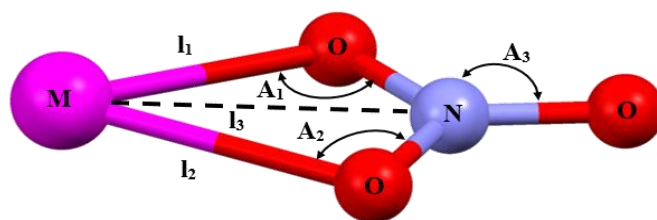
pierścienie chelatowe  oraz bidentnej grupy azotanowej, która tworzy z atomem

centralnym czteroczłonowy pierścień chelatowy . Z uwagi na obecność pierścieni

chelatowych, kąty w płaszczyźnie ekwatorialnej znacznie odbiegają od wartości 72° , obserwowanej dla wielościanu idealnego i wynoszą $52,36(7)^\circ$ dla O(2)–Cd(1)–O(1), $68,39(7)^\circ$ dla N(1)–Cd(1)–N(3), $69,58(7)^\circ$ dla N(1)–Cd(1)–N(5), $86,81(7)^\circ$ dla O(1)–Cd(1)–N(3) oraz $85,01(7)^\circ$ dla N(5)–Cd(1)–O(2). Kąty *cis* pomiędzy atomami w pozycjach aksjalnych a atomami znajdującymi się w płaszczyźnie ekwatorialnej przyjmują wartości mieszczące się w zakresie od $80,60(8)^\circ$ do $101,11(7)^\circ$. Natomiast, kąt N(99)–Cd(1)–O(99) jest równy $177,12(8)^\circ$.

Podobnie jak w przypadku siedmiokoordynacyjnych związków Mn(II) ([Mn(NO₃)₂(H₂O)(*tppz*)], [Mn(N₃)(NO₃)(H₂O)(*tppz*)] oraz [Mn(μ_{1,5}-dca)(NO₃)(*tppz*)]_n) bidentna koordynacja grupy azotanowej została potwierdzona w oparciu o kryteria Kleywegt'a (Tabela 6.3.35) [168].

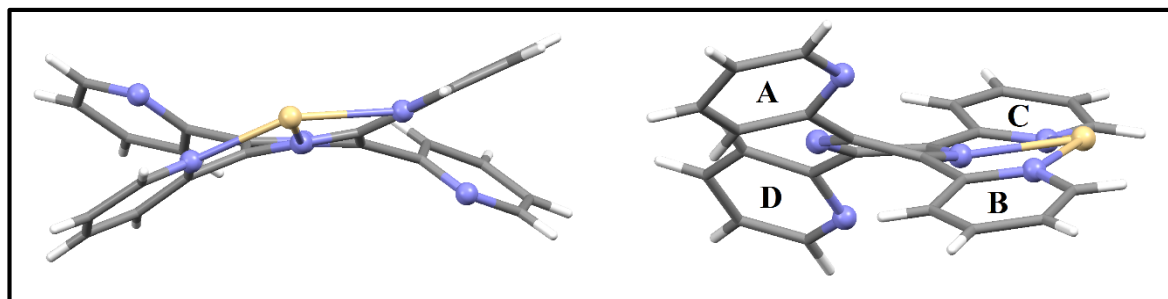
Tabela 6.3.35. Kryteria Kleywegt'a umożliwiające określenie sposobu koordynacji grupy NO₃⁻ oraz odpowiadające im wartości dla związków [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] oraz [Cd₂(μ_{1,3}-NCS)₂(NO₃)₂(μ-*tppz*)]_n



	Monodentny	Bidentny asymetryczny	Bidentny symetryczny	[Cd(NCS)(NO ₃)(<i>tppz</i>)(H ₂ O)]	[Cd ₂ (μ _{1,3} -NCS) ₂ (NO ₃) ₂ (μ- <i>tppz</i>)] _n
l_2-l_1 (Å)	>0,6	0,3–0,6	<0,3	0,06	0,12
A_1-A_2 (°)	>28	14–28	<14	2,6	5,7
l_3-l_2 (Å)	<0,1	0,1–0,2	>0,2	0,34	0,47
A_3 (°)	<162	162–168	>168	174,9	171,2

Również długości wiązań Cd–O_{NO₃} (równe 2,388(2) Å oraz 2,479(2) Å) pozostają w dobrej zgodności ze średnią wartością 2,454(8) Å, obliczoną na podstawie 55 analogicznych kompleksów zawierających w swojej strukturze bidentną grupę azotanową oraz tridentny ligand N-donorowy (według bazy Cambridge Structural Database 5.37).

Strukturalne podobieństwo do siedmiokoordynacyjnych monomerów Mn(II) obserwuje się również w geometrii liganda *tppz*, który wykazuje konformację 4_{XNNX} (Rys.6.3.71). Kąty dwusienne pomiędzy średnimi płaszczyznami skoordynowanych pierścieni pirydylowych a średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego (α) są równe 20,32° oraz 27,16°, podczas gdy kąty dwusienne dla nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych (β) wynoszą 35,36° oraz 35,00°.

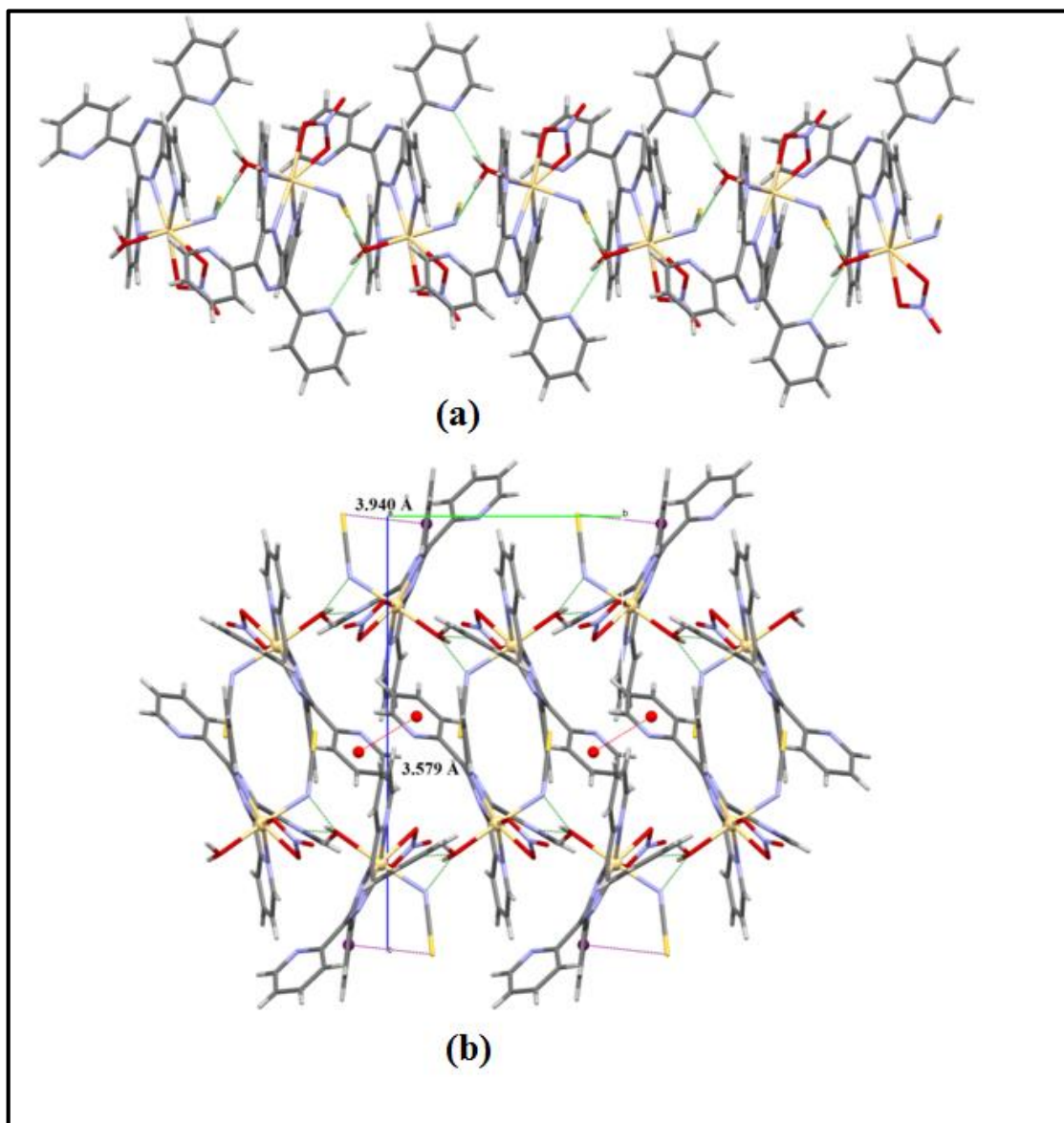


Rys. 6.3.71. Konformacja 4_{XNNX} cząsteczki *tppz* w związku [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)].

W porównaniu do polimeru [Cd(NCS)₂(μ -*tppz*)]_n, dla monomeru [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] długości wiązań Cd–N_{py} (2,384(2) Å oraz 2,352(2) Å) oraz Cd–N_{pz} (2,354(2) Å) są wyraźnie krótsze, a ich wartości dobrze korelują z odpowiednimi długościami dla [Cd(dca)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] (Cd–N_{py} = 2,387(3) Å i 2,356(3) Å, Cd–N_{pz} = 2,362(3) Å) [326]. Z kolei, długość wiązania Cd–O_{H₂O} (2,348(3) Å) odpowiada wartości średniej (2,325(70)Å) obliczonej na podstawie 73 siedmiokoordynacyjnych związków kompleksowych Cd(II) znalezionych w bazie CSD (Cambridge Structural Database 5.37).

Cząsteczki [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] w sieci krystalicznej są połączone ze sobą poprzez wiązania wodorowe O–H•••N, utworzone poprzez skoordynowaną cząsteczkę wody oraz atomy azotu należące do pirydylowego pierścienia cząsteczki *tppz* oraz grupy tiocyjanianowej (O–H(99A)•••N(6)^h i O(99)–H(99A)•••N(6)^h o odległościach D•••A wynoszących odpowiednio 2,859(3) Å i 2,989(3) Å oraz kątach D–H•••A równych 131,0° i 156,9°, kod symetrii: (h) = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z). Takie połączenie monomerycznych cząsteczek [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] prowadzi do powstania supramolekularnego łańcucha ułożonego równoległe do osi krystalograficznej *b*, w którym najmniejsza odległość Cd•••Cd

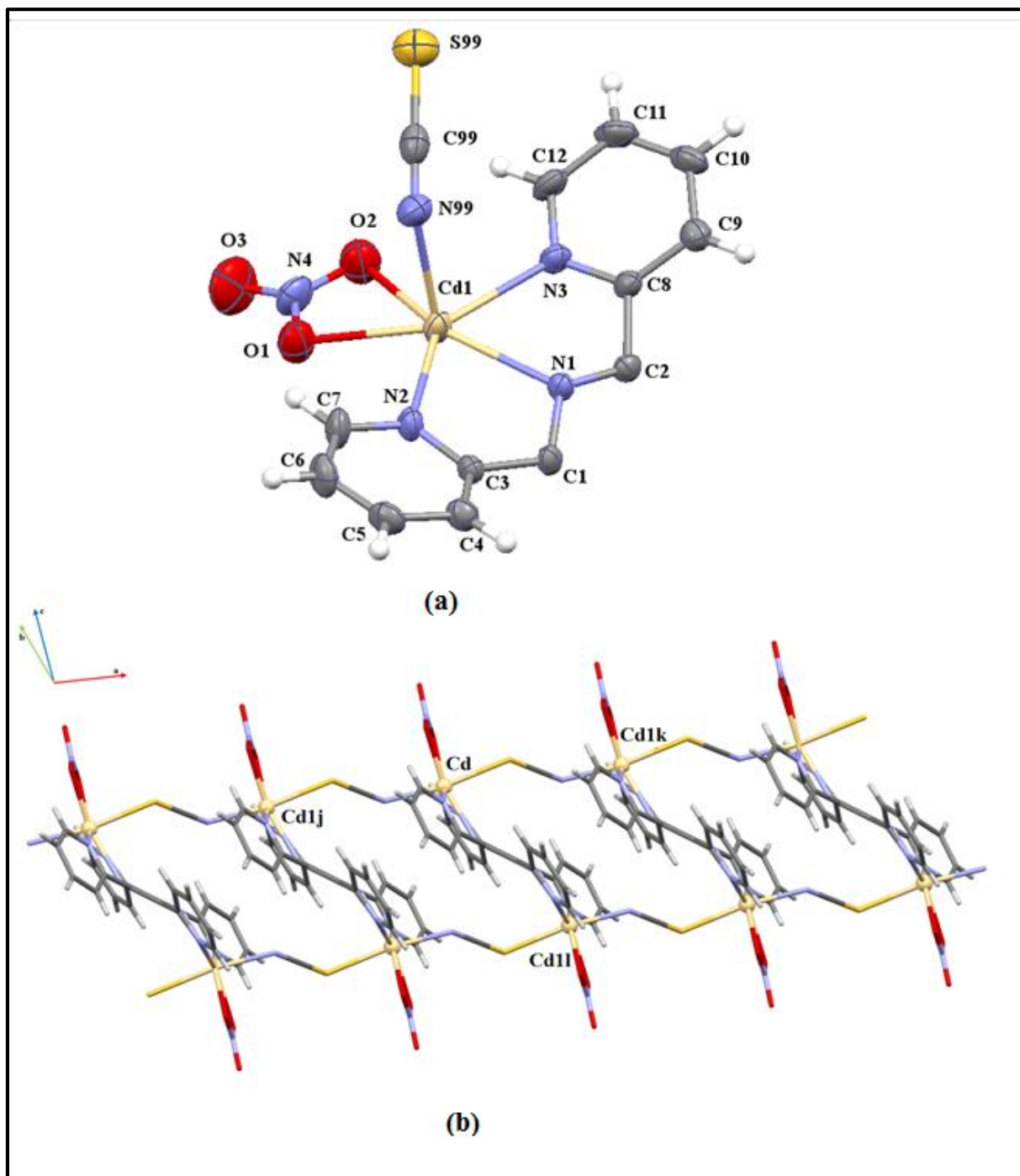
jest równa 5,6756(4) Å (Rys. 6.3.72(a)). Następnie, otrzymane łańcuchy oddziałują ze sobą poprzez dwa typy oddziaływań: $\pi\cdots\pi$ stackingowe (Tabela 6.3.33), występujące pomiędzy pierścieniami pirydylowymi oraz C–S $\cdots\pi$ (Tabela 6.3.34) pomiędzy jonem tiocyjanianowym, a pierścieniem pirydylowym cząsteczki *tppz*. To z kolei, prowadzi do powstania trójwymiarowej sieci supramolekularnej przedstawionej na Rysunku 6.3.72(b).



Rys. 6.3.72. (a) Supramolekularny łańcuch utworzony z cząsteczek [Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)] w wyniku obecności wiązań wodorowych O–H \cdots N; (b) Supramolekularna sieć 3D z zaznaczonymi oddziaływaniami O–H \cdots N, $\pi\cdots\pi$ oraz C–S $\cdots\pi$.

‘Usunięcie’ cząsteczki wody ze sfery koordynacyjnej monomeru [Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)] prowadzi do powstania jednowymiarowego polimeru

koordynacyjnego o wzorze $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ rozszerzającego się wzdłuż osi krystalograficznej [100] (Rys.6.3.73).



Rys.6.3.73. (a) Jednostka asymetryczna związku $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ z zaznaczoną numeracją atomów; (b) Fragment łańcucha $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$, kody symetrii: (j) = $-1+x, y, z$; (k) = $-1+x, y, z$; (l) = $2-x, -y, 1-z$.

Struktura polimeru przyjmuje postać drabiny, której szkielet tworzą jony Cd(II) połączone ze sobą poprzez pojedyncze mostki $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$, natomiast rolę „szczebli” pełni

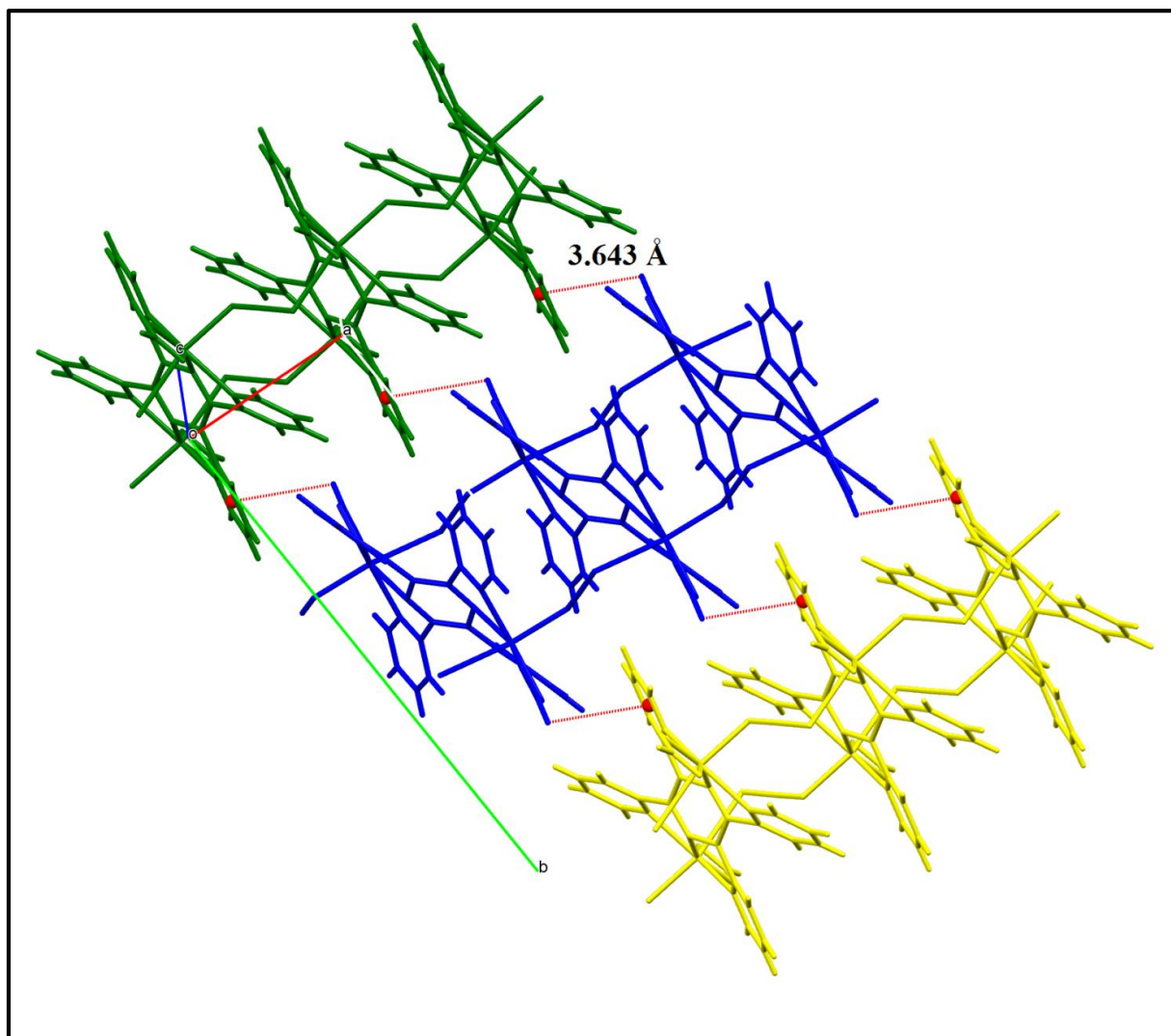
ligand *tppz* koordynujący w sposób bis(tridentny). Atomy centralne są siedmiokoordynacyjne i tak jak w monomerze $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ przyjmują geometrię zniekształconej bipiramidy pentagonalnej, co potwierdzają wartości parametrów odkształcenia ($S_Q = 3,246$ dla PBY, 9,063 dla COC oraz 7,609 dla CTP). Płaszczyznę ekwatorialną wielościanu koordynacyjnego definiują trzy atomy azotu należące do cząsteczki *tppz* oraz dwa atomy tlenu grupy azotanowej. Natomiast pozycje aksjalne zajmują atomy azotu pochodzące od mostków tiocyjanianowych.

Podobnie jak w $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, obecne w polimerze $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ bis(tridentne) cząsteczki *tppz* wykazują konformację **5xxxx** (Tabela 6.3.30). Pierścienie pirydylowe są nachylone do średniej płaszczyzny pierścienia pirydylowego pod kątem $38,72^\circ$ oraz $32,89^\circ$, a kąt dwuścienny pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydylowych koordynujących do tego samego atomu centralnego przyjmuje wartość $40,82^\circ$. Kolejną cechą polimeru zbieżną z właściwościami układu $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ jest wydłużenie wiązania Cd–N_{pz} (2,429(4) Å) względem Cd–N_{py} (2,344(4) Å oraz 2,384(4) Å), co jest konsekwencją mostkowej koordynacji liganda *tppz*. Niemal liniowe mostki tiocyjanianowe (kąt N(99)–C(99)–S(99) wynosi $178,9(5)^\circ$) koordynują do jonów centralnych przez atom siarki pod kątem C(99k)–S(99k)–Cd(1) = $111,5(2)^\circ$ (kod symetrii: (k) = 1+x,y,z) oraz atom azotu pod kątem C(99)–N(99)–Cd(1) = $129,4(4)^\circ$. Z kolei, długości wiązań M–N_{NCS} oraz M–S_{NCS} przyjmują wartości równe odpowiednio 2,347(5) Å i 2,7932(17) Å, które pozostają w dobrej zgodności z wartościami obserwowanymi w innych związkach Cd(II) opartych na mostkach tiocyjanianowych. Mostki tiocyjanianowe łączą jony Cd(II) na odległość 6,916 Å, natomiast ligand *tppz* oddziela atomy centralne na odległość 7,274 Å.

Ciekawym wydaje się porównanie struktury związku $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ z wcześniej otrzymanymi polimerami koordynacyjnymi $[\text{Cd}_2((\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz}))_n \cdot 2n\text{MeOH}$ oraz $[\text{Cd}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ [326]. W związkach $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ i $[\text{Cd}_2((\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz}))_n \cdot 2n\text{MeOH}$ cząsteczki $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]$ lub $[\text{Cd}_2((\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz}))]$ łączą się ze sobą poprzez mostki $\mu_{1,3}\text{-NCS}^-$ i ligand *tppz* koordynujący w sposób bis(tridentny) w polimer 1D o topologii drabiny. Z kolei, zastosowanie dłuższego łącznika dicyjanoamidowego w strukturze $[\text{Cd}((\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz}))]_n$ sprzyja utworzeniu się prostego łańcucha, w którym ligand *tppz* koordynuje do jonów Cd(II) w sposób terminalny.

Analiza upakowania (Mercury 3.8 [146]) dla związku $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ wykazała, że opisane powyżej łańcuchy polimeru wiążą się ze sobą w sieci

krystalicznej poprzez oddziaływania N–O••• π (Tabela 6.3.34) tworząc dwuwymiarową sieć supramolekularną przedstawioną na Rysunku 6.3.74.

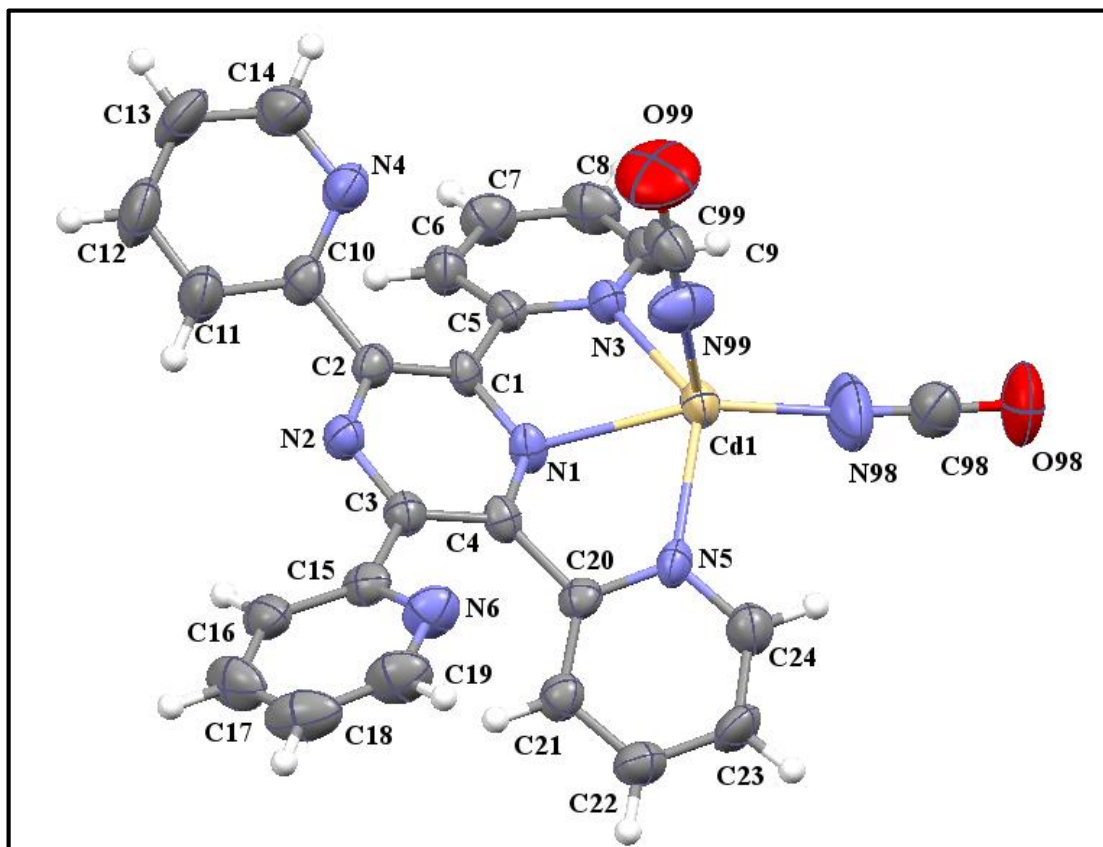


Rys.6.3.74. Supramolekularna sieć 2D związku $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ z zaznaczonymi oddziaływaniami N–O••• π .

W rezultacie syntezy z udziałem jonów izocyjanianowych zostały otrzymane dwa związki koordynacyjne Cd(II) z ligandem *tppz*: monomer $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ oraz dwuwymiarowy polimer $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$.

Sferę koordynacyjną jonów Cd(II) w monomerze $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ tworzy sześć atomów azotu pochodzących od tridentnej cząsteczki *tppz* oraz dwóch ligandów izocyjanianowych (Rys.6.3.75). Geometria wielościanu koordynacyjnego jest pośrednią pośrednią pomiędzy piramidą kwadratową a bipiramidą trygonalną ze wskazaniem na pierwszą z nich, o czym świadczy wartość współczynnika Addison'a (τ) wynosząca 0,35. Potwierdzają to również obliczenia CShM, zgodnie z którymi parametry odkształcenia (S_Q)

od wielościanu idealnego są równe 7,391 dla bipiramidy trygonalnej oraz 2,429 dla piramidy kwadratowej. Płaszczyznę ekwatorialną wielościanu definiują cztery atomy azotu pochodzące od liganda *tppz* oraz jonu NCO^- . Atom centralny jest oddalony od płaszczyzny ekwatorialnej o 0,4721(38) Å w kierunku pozycji aksjalnej, zajmowanej przez drugi anion NCO^- . Podobne cechy strukturalne występowały również we wcześniej zbadanych pięciokoordynacyjnych kompleksach metali przejściowych zawierających ligand *tppz* tj. $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ [48], $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{tppz})]\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ [4], $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ [47] and $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$.



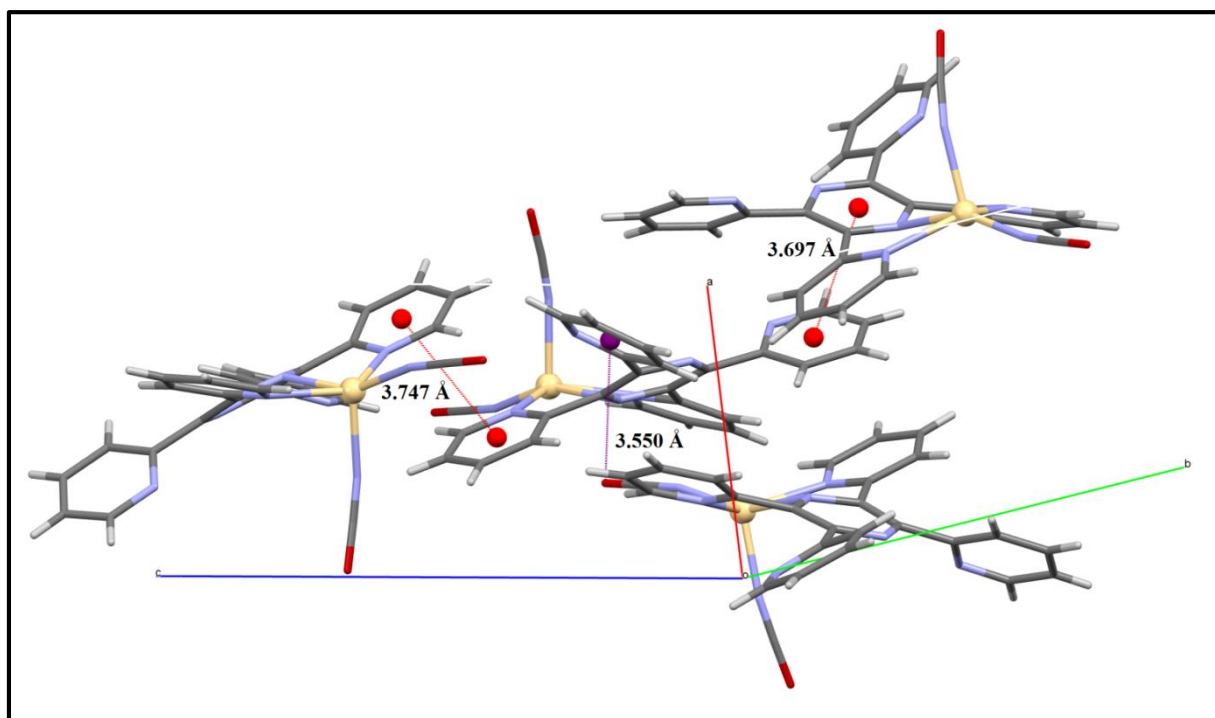
Rys.6.3.75. Struktura molekularna związku koordynacyjnego $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$.

Cząsteczka *tppz*, podobnie jak w kompleksie $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{tppz})]$ (Rys. 6.3.3, Rozdział 6.3.1), przyjmuje konformację 1_{XNNX} (Tabela 6.3.31) charakteryzującą się niemal płaskim pierścieniem pirazynowym oraz ułożeniem wszystkich pirydylowych atomów azotu nad średnią płaszczyzną pierścienia pirazynowego. Nieskoordynowane pierścienie pirydylowe są skręcone względem średniej płaszczyzny pirazyny pod kątem (α) 40,25° oraz 42,23°, a kąty dwuścienne utworzone przez nieskoordynowane pierścienie pirydylowe (β) wynoszą 34,05° i 31,25°. W przypadku pozostałych pięciokoordynacyjnych kompleksów metali przejściowych (dla których parametry strukturalne zostały zestawione w Tabeli 4.1.1.) geometria cząsteczki *tppz* znacznie odbiega od formy występującej w monomerach $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ oraz

[Mn(NCS)₂(tppz)]. W układach zaczerpniętych z literatury (Tabela 4.1.1.) pierścien pirazynowy jest bardziej skręcony niż w kompleksie [Cd(NCO)₂(tppz)], a atomy azotu nieskoordynowanych pierścieni pirydylowych leżą po różnych stronach średniej płaszczyzny pirazyny.

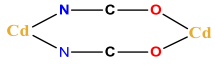
Wartości kątów N–C–O (177,9(10)^o oraz 175,4(10)^o) świadczą o liniowej budowie jonów NCO⁻. Kąty C–N–Cd wykazują znacznie większe odchylenia od liniowości C(99)–N(99)–Cd(1) = 167,8(9)^o oraz C(98)–N(98)–Cd(1) = 167,4(9)^o). Warto też zauważyć, że dla grupy NCO⁻ zajmującej pozycję aksjalną wiązanie Cd(1)–N(99) (2,207(6) Å) jest dłuższe niż wiązanie Cd(1)–N(98) (2,100(6) Å) odpowiadające grupie izocyjanianowej leżącej w płaszczyźnie ekwatorialnej. Podobne zależności były obserwowane również dla pozostałych pięciokoordynacyjnych związków z *tppz*, które zostały zestawione w Tabeli 4.1.1. Z kolei, analogicznie do wszystkich monomerów zawierających w swojej strukturze tridentną cząsteczkę *tppz*, długość wiązania Cd–N_{pz} (2,359(4)) jest większa od Cd–N_{py}.

W sieci krystalicznej cząsteczki [Cd(NCO)₂(tppz)] łączą się ze sobą poprzez słabe oddziaływania π•••π (Tabela 6.3.33) pomiędzy pierścieniem pirydylowym a pirazynowym cząsteczki *tppz*, a także oddziaływania C–O•••π (Tabela 6.3.34) występujące pomiędzy pierścieniem pirydylowym liganda *tppz* oraz grupą izocyjanianową leżącą w płaszczyźnie ekwatorialnej (Rys.6.3.76).

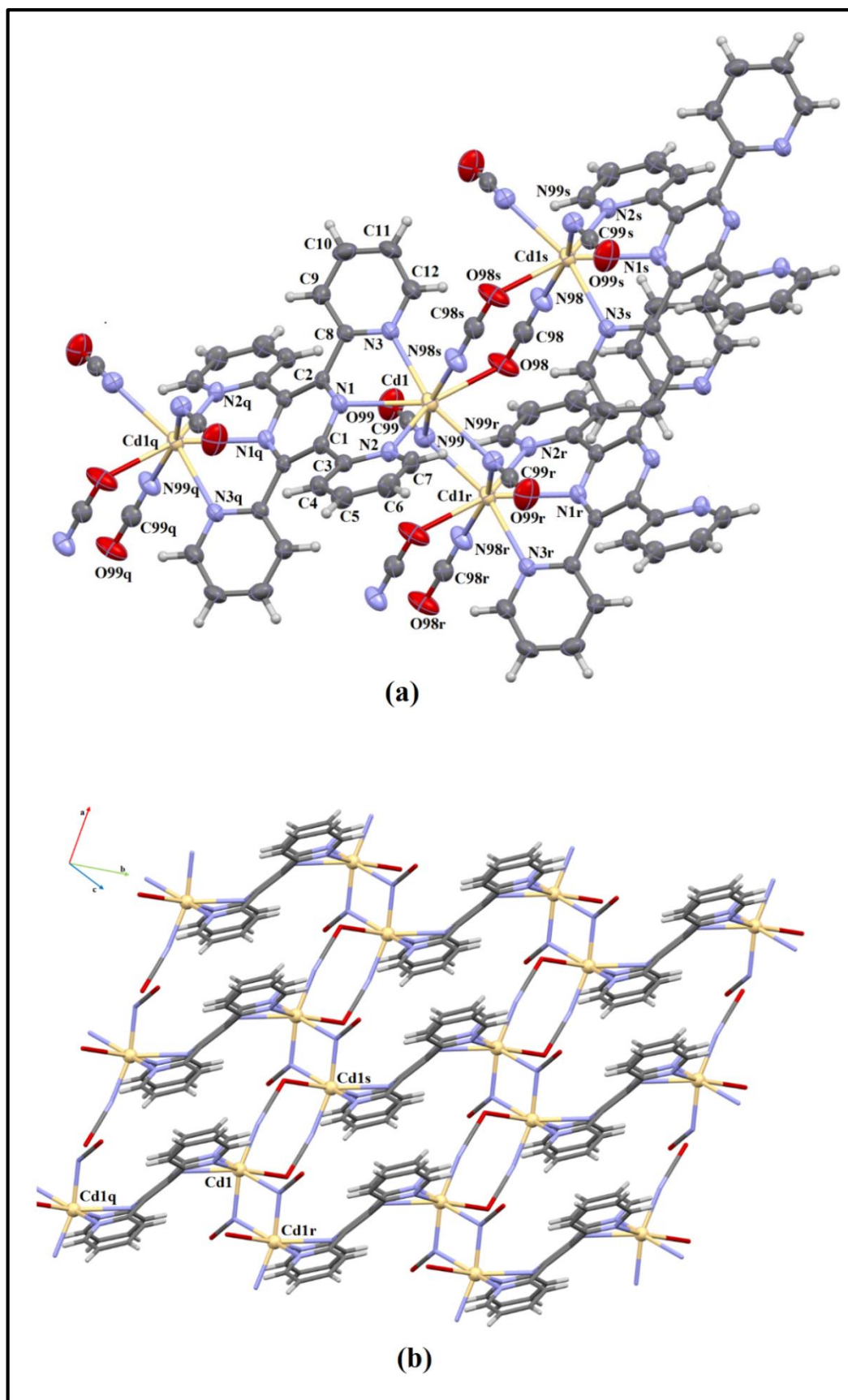


Rys.6.3.76. Graficzna reprezentacja słabych oddziaływań π•••π oraz C–O•••π pomiędzy cząsteczkami [Cd(NCO)₂(tppz)].

Ostatni z otrzymanych przez mnie kompleksów Cd(II) z ligandem *tppz*, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, jest dwuwymiarowym polimerem koordynacyjnym o topologii plastra miodu (opisywanej symbolem Schläfi'ego $\{6^3\}$). Dwuwymiarowe warstwy polimeru, ułożone równolegle do płaszczyzny (001), są zbudowane z łańcuchów $[\text{Cd}(\text{NCO})]_n$ połączonych ze sobą poprzez cząsteczki *tppz*, które koordynują do atomów centralnych w sposób bis(tridentny) (Rys.6.3.77). Koordynacyjne łańcuchy $[\text{Cd}(\text{NCO})]_n$ wykazują topologię typu *zyg-zag* i składają się z naprzemiennie ułożonych podwójnych mostków izocyjanianowych $\mu_{1,1}\text{-NCO}^-$ oraz $\mu_{1,3}\text{-NCO}^-$, łączących atomy centralne wzdłuż osi krystalograficznej [100]. Atomy kadmu(II) oraz azotu tworzące mostek $\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2$ leżą w jednej płaszczyźnie, a odległość pomiędzy centrami metalicznymi przyjmuje wartość 3,629 Å. Z drugiej strony, koordynacja izocyjanianowych mostków $\mu_{1,3}\text{-NCO}^-$, prowadzi do

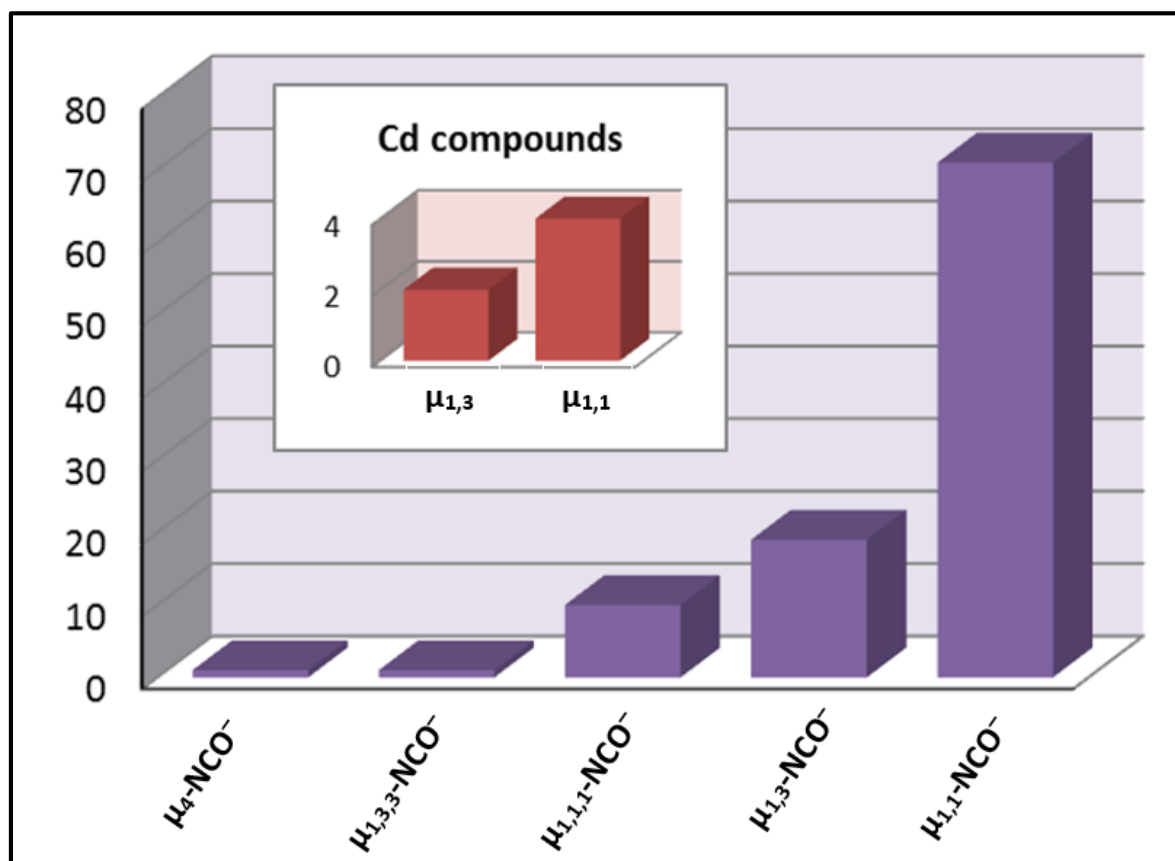
utworzenia ośmioczłonowych pierścieni  o konformacji krzesłowej i odległości $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ równej 5,858 Å. Najważniejsze długości wiązań oraz miary kątów tworzące opisane powyżej mostki izocyjanianowe przyjmują następujące wartości: $\text{Cd}(1)\text{-N}(99) = 2,253(3)$ Å, $\text{Cd}(1)\text{-N}(99)^r = 2,460(3)$ Å $\text{Cd}(1)\text{-N}(99)\text{-Cd}(1)^f = 100,60(10)^\circ$ (r): 1-x,2-y,2-z, ($\mu_{1,1}\text{-NCO}^-$); $\text{Cd}(1)\text{-N}(98) = 2,177(3)$ Å, $\text{Cd}(1)\text{-O}(98)^s = 2,673(3)$ Å and $\text{C}(98)\text{-N}(98)\text{-Cd}(1) = 153,8(3)^\circ$, $\text{Cd}(1)^s\text{-O}(98)\text{-C}(98) = 118,4(2)^\circ$ (s): 2-x,2-y,2-z ($\mu_{1,3}\text{-NCO}^-$).

Atomy centralne w strukturze $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ przyjmują geometrię zniekształconej bipyramidy pentagonalnej wyznaczonej przez atomy donorowe pochodzące od czterech grup izocyjanianowych oraz cząsteczki liganda *tppz*. Bis(tridentny)ligand *tppz* przyjmuje konformację **5xxxx** (Tabela 6.3.31). Pierścienie pirydylowe są nachylone w kierunku średniej płaszczyzny pirazyny pod kątem $30,32^\circ$ oraz $34,54^\circ$, a kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami pirydylowymi koordynującymi do tego samego centrum metalicznego wynosi $50,98^\circ$. Podobnie jak w polimerze $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, wiązanie $\text{Cd}\text{-N}_{\text{pz}}$ ($2,582(2)$ Å) jest dłuższe od $\text{Cd}\text{-N}_{\text{py}}$ ($2,420(3)$ Å oraz $2,517(3)$ Å), a kąty chwytu $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-N}(2)$ oraz $\text{N}(1)\text{-Cd}(1)\text{-N}(3)$ są równe $63,53(8)^\circ$ oraz $62,75(8)^\circ$. Natomiast odległość pomiędzy jonami Cd(II) oddzielonymi od siebie przez ligand *tppz* wynosi $7,523$ Å.

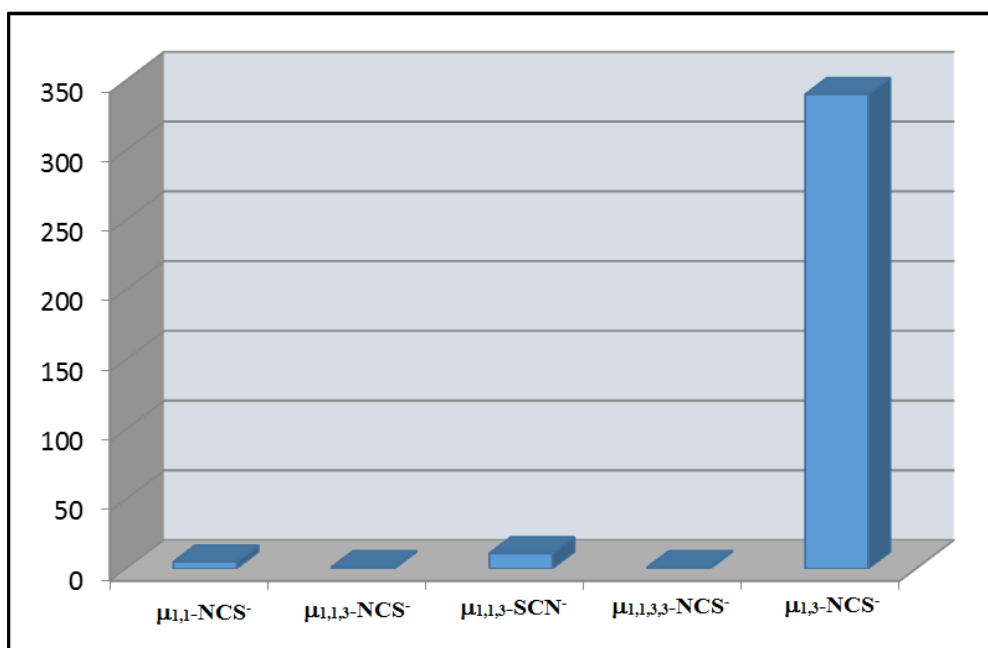


Rys.6.3.77. (a) Fragment dwuwymiarowej struktury kompleksu $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ z zaznaczoną numeracją atomów, (b) Dwuwymiarowa sieć polimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, kody symetrii (q): 1-x,1-y,2-z; (r): 1-x, 2-y,2-z; (s): 2-x,2-y,2-z.

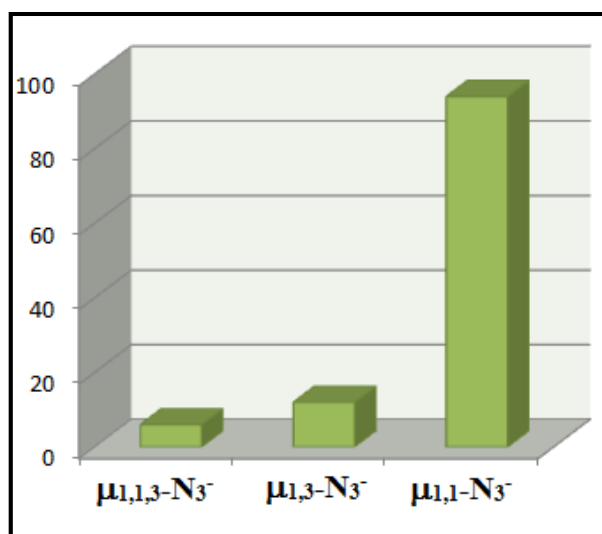
Godnym uwagi jest fakt, że polimery koordynacyjne metali przejściowych oparte na łącznikach izocyjanianowych są niezwykle rzadkie. Wyszukiwania w bazie CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.37) wykazały istnienie tylko 17 tego typu struktur. Wśród nich stwierdzono istnienie jedynie dwóch polimerów Cd(II): $[\text{Cd}_3(\mu_{1,1}\text{-NCO})_6(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]_n$ [337] oraz $[\text{Cd}(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\text{tp})]_n$ [338]. Ponadto, mostkowy sposób koordynacji anionów NCO^- został potwierdzony jedynie dla dimerów oraz związków o strukturze kostki (z ang. *cubane like*). Analiza danych strukturalnych wskazuje także, że jony izocyjanianowe (w przeciwieństwie do jonów tiocyjanianowych), częściej tworzą mostki typu $\mu_{1,1}\text{-NCO}^-$ niż $\mu_{1,3}\text{-NCO}^-$ (Rys. 6.3.78 i 6.3.79). Podobne zależności zaobserwowano dla azydkowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych (Rys.6.3.80, Cambridge Structural Database, Version 5.37).



Rys. 6.3.78. Wykres przedstawiający liczbę struktur metali przejściowych opartych na mostkach izocyjanianowych, według bazy CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.37)



Rys. 6.3.79. Wykres przedstawiający liczbę struktur kadmu opartych na mostkach tiocyjanianowych, według bazy CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.37)



Rys. 6.3.80. Wykres przedstawiający liczbę struktur związków kadmu opartych na mostkach azydowych, według bazy CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.37)

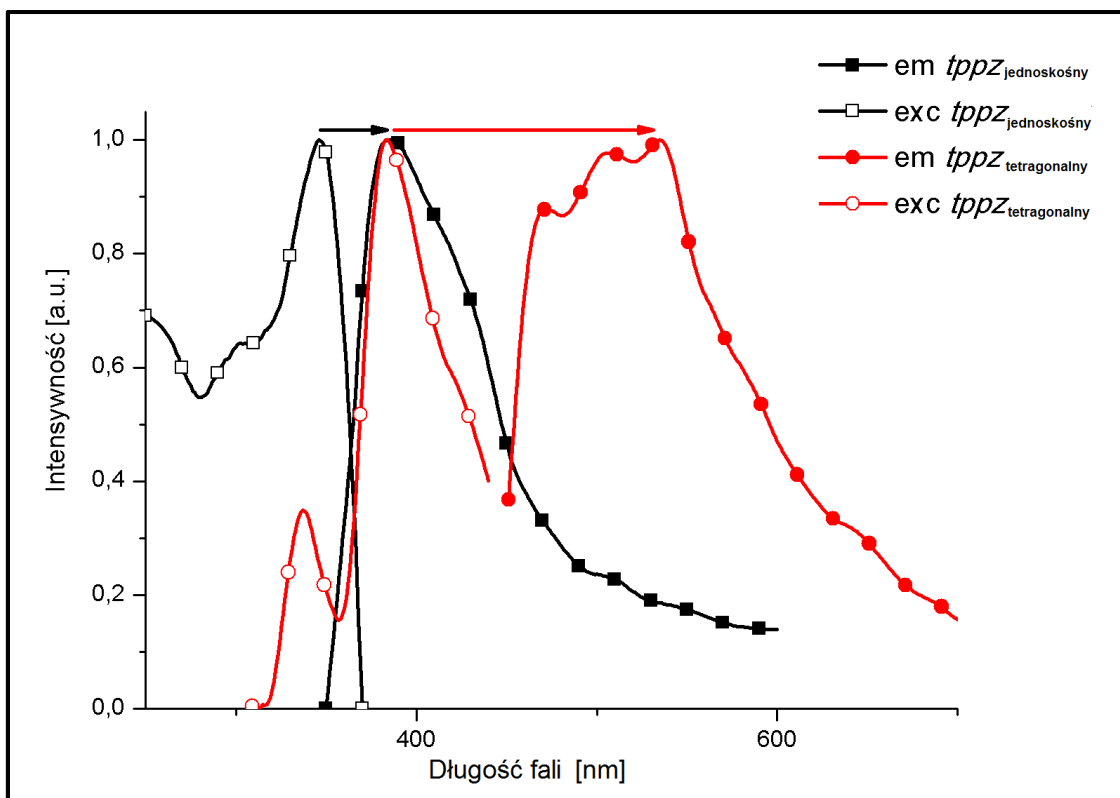
W celu potwierdzenia obecności jonów pseudohalogenowych oraz liganda *tppz* w sferze koordynacji otrzymanych związków Cd(II) przeprowadzono badania spektroskopowe w zakresie poczerwieni. W widmach IR uzyskanych kompleksów obserwuje się intensywne pasma absorpcyjne przy częstościach 2066 i 2041 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, 2014 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, 2035 cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$, 2197 cm^{-1} dla $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ oraz 2210 i 2159 cm^{-1} dla $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, które

przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ jonów NCS^- oraz NCO^- . Natomiast pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$ cząsteczki *tppz* występowały we wszystkich otrzymanych związkach w rejonie $1593\text{--}1566\text{ cm}^{-1}$.

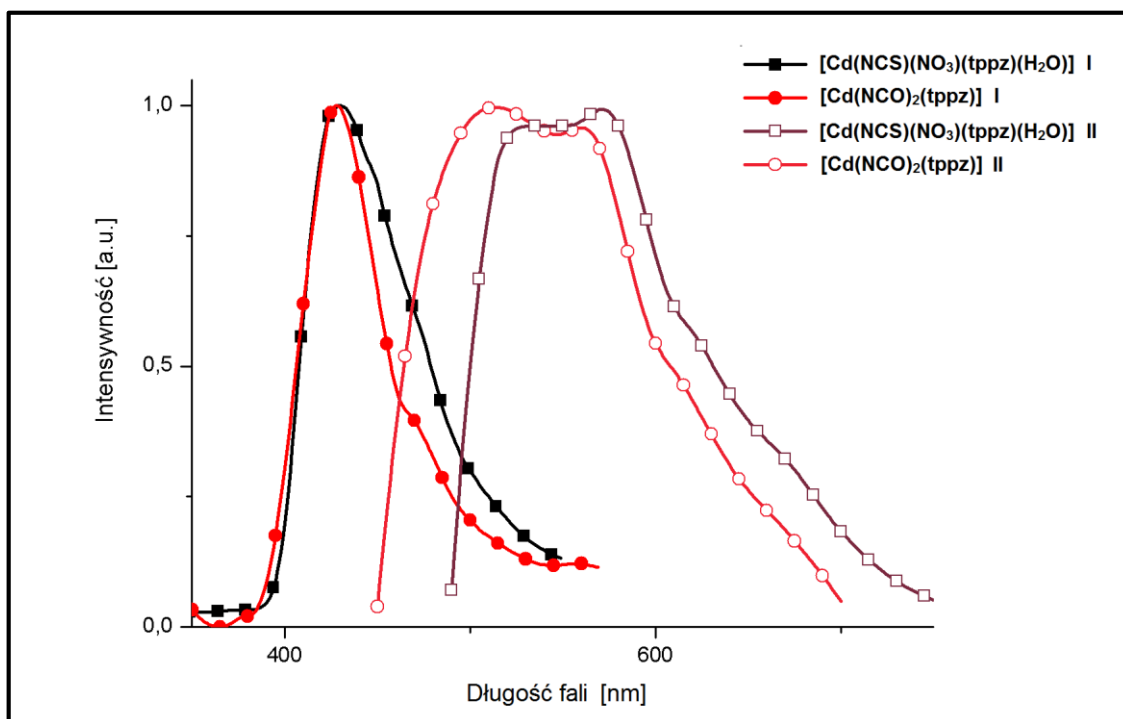
Dla wszystkich omówionych powyżej związków koordynacyjnych $\text{Cd}(\text{II})$ i liganda *tppz* przeprowadzono badania właściwości emisyjnych, a szczegółowe dane dotyczące zakresów wzbudzenia i emisji, a także czasów życia stanów wzbudzonych oraz wydajności kwantowych zostały zestawione w Tabeli 6.3.36. Widma emisyjne otrzymanych związków koordynacyjnych $\text{Cd}(\text{II})$ prezentują Rysunki 6.3.81, 6.3.82, 6.3.83 oraz 6.3.84. W przypadku wolnego liganda, badania emisyjne w cieple stałym przeprowadzono dla dwóch odmian polimorficznych, krystalizujących odpowiednio w układzie jednoskośnym $P2_1/n$ oraz tetragonalnym $I4_1/a$. Jak pokazano na Rysunku 6.3.81 maksimum emisji odmiany polimorficznej krystalizującej w układzie tetragonalnym jest wyraźnie przesunięte w kierunku dłuższych fal w porównaniu z emisją odmiany jednoskośnej. Aby wyjaśnić różnice pomiędzy właściwościami luminescencyjnymi obu odmian przeprowadzono analizę porównawczą dotyczącą ułożenia pierścieni pirydylowych względem średniej płaszczyzny pirazyny oraz obecności i rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych form polimorficznych. Jak już wspomniałam w Rozdziale 2, polimorficzne odmiany cząsteczki *tppz* wykazują tę samą symetrię C_i , lecz w przypadku odmiany krystalizującej w układzie tetragonalnym sąsiadujące pierścienie pirydylowe przyjmują konformacje *endo-exo* ($\mathbf{3}_{\text{XNXN}}$), natomiast dla odmiany jednoskośnej wykazują konformację *endo-endo* ($\mathbf{5}_{\text{NNNN}}$). Jednakże, pomimo różnego rozmieszczenia pierścieni pirydylowych w przestrzeni, zarówno kąty dwuścienne pomiędzy nimi jak i odległości $\text{N}\cdots\text{N}$ są porównywalne (szczegółowe parametry geometryczne dla obu konformerów zostały zestawione w Tabeli 2.1). W celu określenia wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości emisyjne polimorficznych odmian liganda *tppz* wykorzystano analizę Hirshfeld'a [339], a wyniki przedstawiono na Rys.6.3.85(a) i (b) oraz 6.3.86(a) i (b).

Tabela 6.3.36. Dane dotyczące właściwości luminescencyjnych otrzymanych związków koordynacyjnych Cd(II) oraz liganda *tppz* występującego w dwóch odmianach polimorficznych

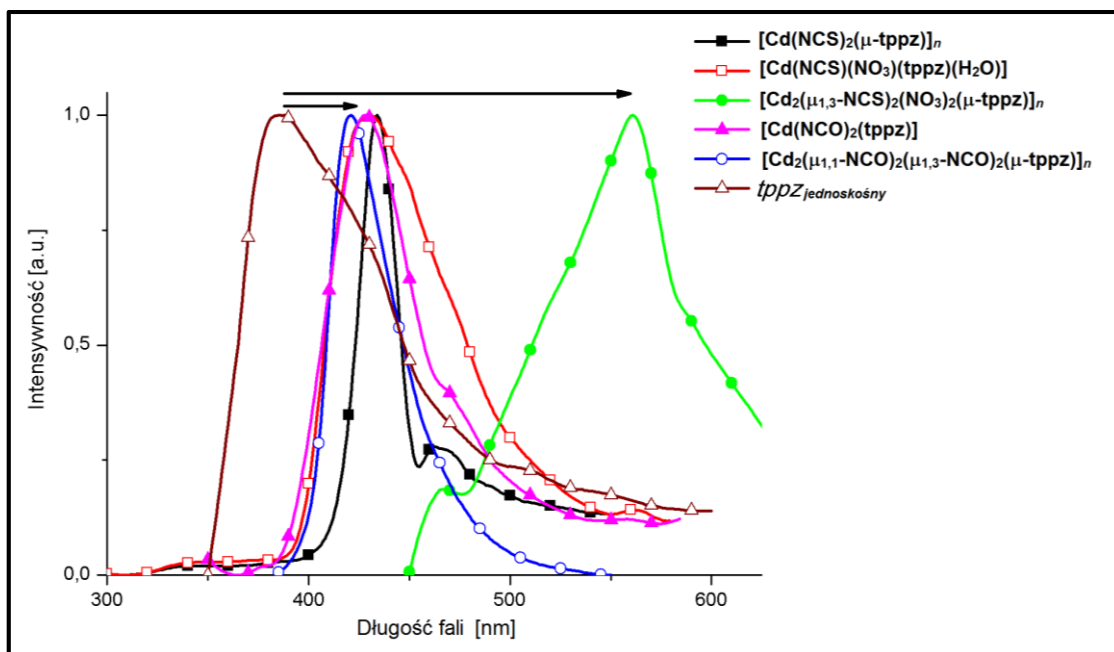
Związek	Medium	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Przesunięcie Stokesa (cm ⁻¹)	Φ (%)	τ (ns)	χ^2
[Cd(NCS) ₂ (μ - <i>tppz</i>) _n]	ciało stałe	282	435	12472	0,28	0,17 (87,55%), 12,45 (12,45%)	1.071
[Cd(NCS)(NO ₃)(<i>tppz</i>)(H ₂ O)]	CH ₃ CN	270, 303, 375	468	5299	2,20	1,47 (54,50%), 0,01 (23,88%), 6,61 (21,61%)	1.152
	ciało stałe	I: 276, 370 II: 456	I: 430 II: 530, 576	3771 4569	31,62 12,17	0,29 (54,98%), 0,07 (24,26%), 1,24 (20,76%) 0,23 (77,40%), 3,83 (22,60%)	1.244 1.172
[Cd ₂ ($\mu_{1,3}$ -NCS) ₂ (NO ₃) ₂ (μ - <i>tppz</i>) _n]	ciało stałe	368	564	9443	2,42	88590,00 (99,89%), 0,01 (0,11%)	1.165
[Cd(NCO) ₂ (<i>tppz</i>)]	CH ₃ CN	301	403, 460 (sh)	4525	2,53	0,10 (48,44%), 1,90 (51,56%)	1.093
	ciało stałe	I: 262 II: 419	I: 432 II: 514, 555	15020 3103	I: 8,67 II: 5,90	0,03 (42,48%), 0,46 (35,17%), 1,43 (22,35%) 0,53 (60,26%), 3,21 (39,74%)	1.203 1.159
[Cd ₂ ($\mu_{1,1}$ -NCO) ₂ ($\mu_{1,3}$ -NCO) ₂ (μ - <i>tppz</i>) _n]	ciało stałe	268, 302, 389	422	1807	4,5	0,23	1.107
<i>tppz</i> [39]	CH ₃ CN	352	429	5099	<0,1	1,26(61,17%), 2,59(38,83%)	0.948
<i>tppz</i> Układ jednoskośny	ciało stałe	348	387	2896	4,58	0,28	1.083
<i>tppz</i> Układ tetragonalny	ciało stałe	335, 385	470, 507, 536*	4397	3,98	0,03 (48,34%), 1,74 (20,64%), 5,78 (31,02%)	0.976



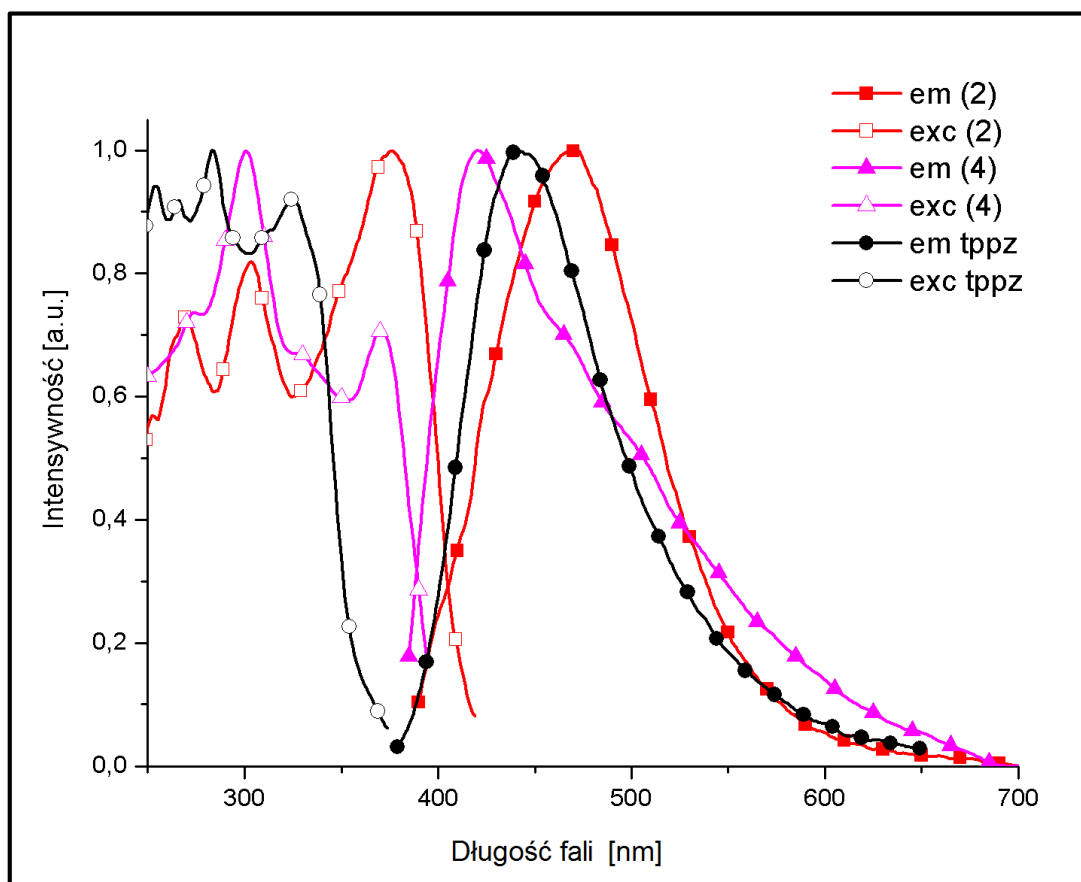
Rys.6.3.81. Widma emisji dwóch odmian polimorficznych (jednoskośny $P2_1/n$ i tetragonalny $I4_1/a$) liganda *tppz*.



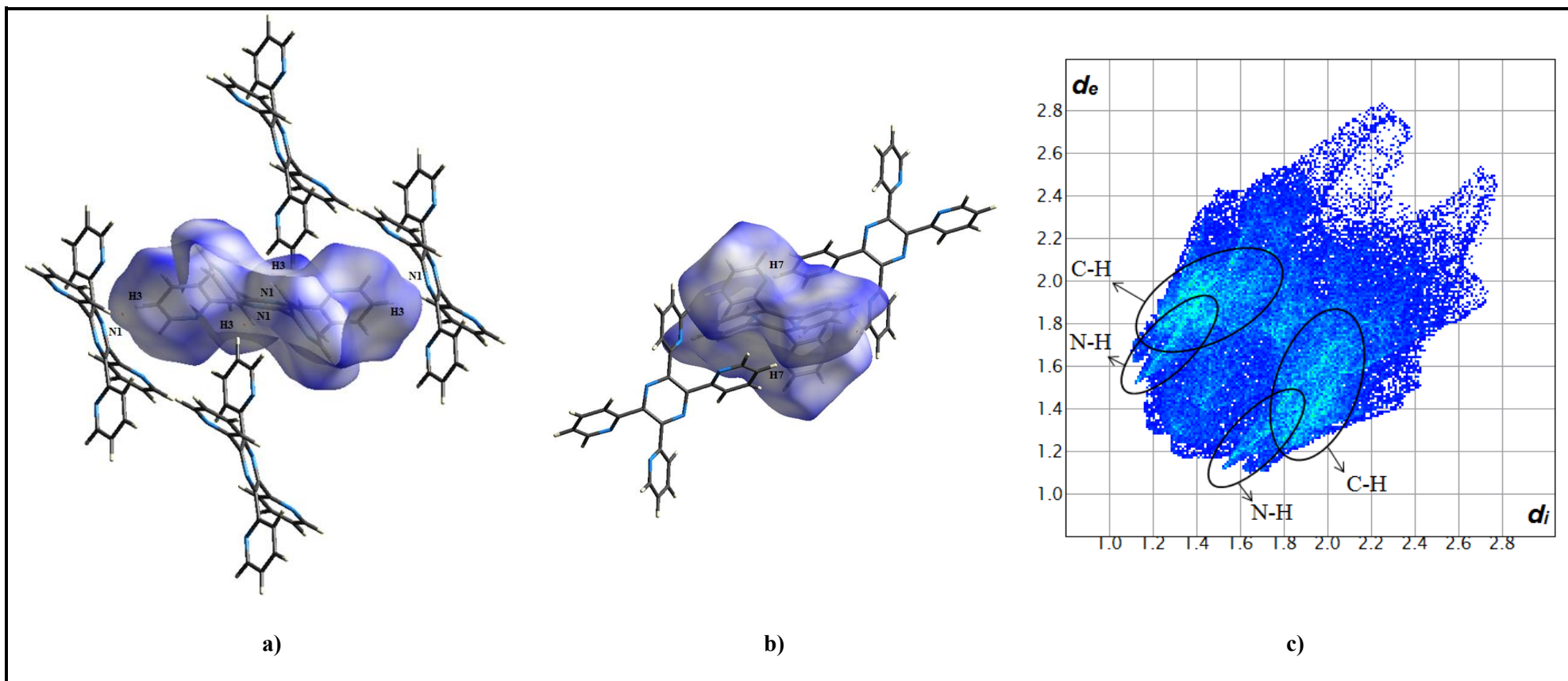
Rys.6.3.82. Widma emisji kompleksów monomerycznych [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] i [Cd(NCO)₂(*tppz*)] w zależności od energii wzbudzenia, zarejestrowane w ciele stałym.



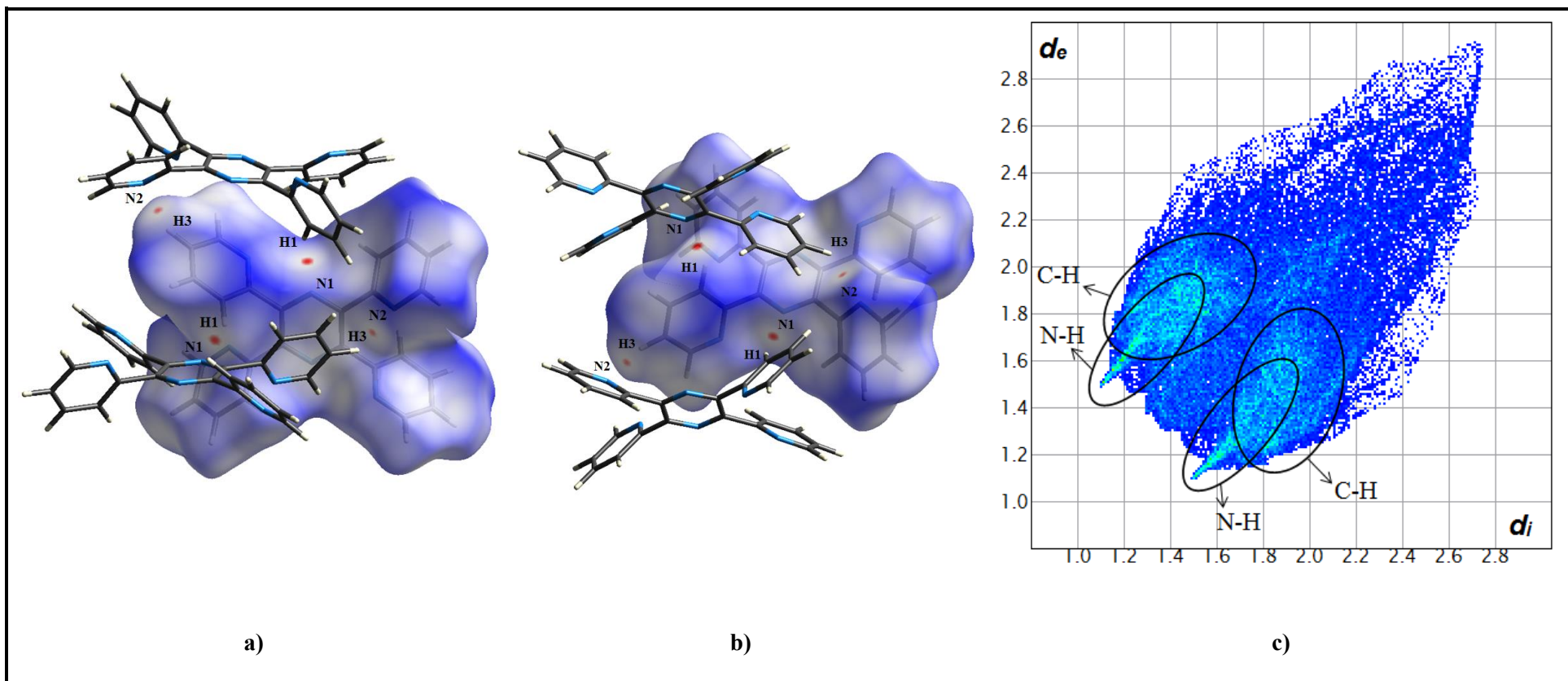
Rys.6.3.83. Widma emisji związków $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ oraz liganda *tppz* krystalizującego w układzie jednoskośnym zarejestrowanych w ciele w stałym.



Rys.6.3.84. Widma wzbudzenia i emisji fluorescencji związków monomerycznych $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ oraz liganda *tppz* w roztworze acetonitrylu.



Rys.6.3.85. Powierzchnia Hirshfeld'a (a i b) z zaznaczonymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi C–H...N oraz dwuwymiarowy wykres punktowy funkcji d_{norm} dla jednoskośnej odmiany *tppz*.



Rys.6.3.86. Powierzchnia Hirshfeld'a (a i b) z zaznaczonymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi C-H...N oraz dwuwymiarowy wykres punktowy funkcji d_{norm} dla tetragonalnej odmiany *tppz*.

Dwuwymiarowe wykresy punktowe funkcji d_{norm} generuje się w oparciu o wyrażenie (24):

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (24)$$

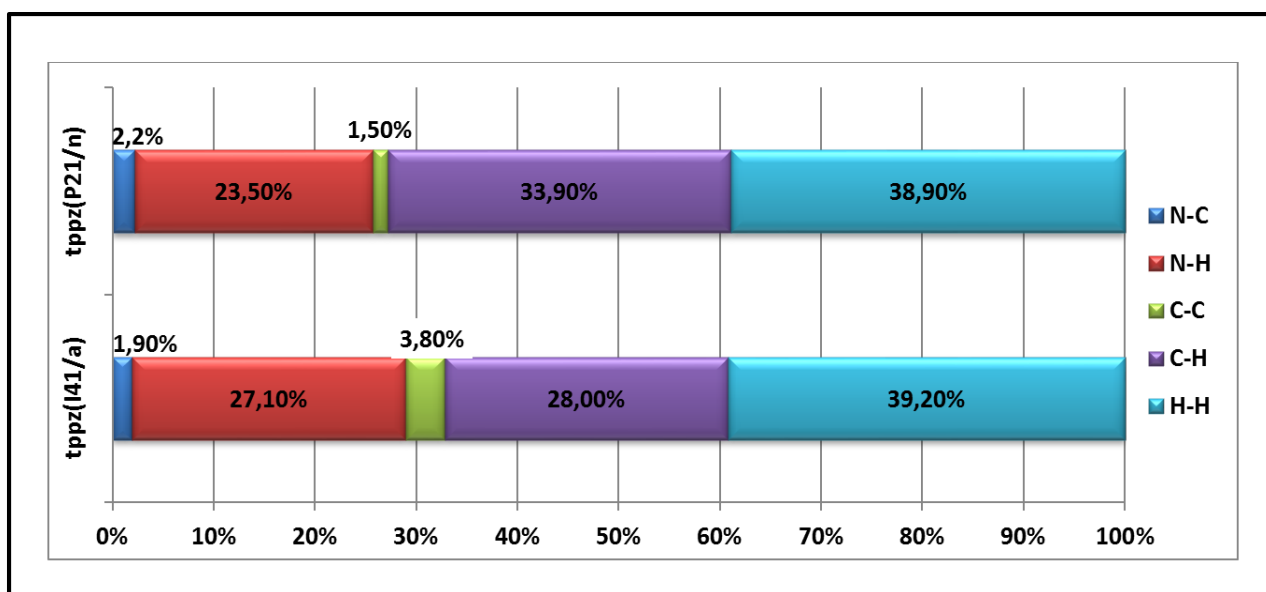
gdzie: d_i – odległość z punktu znajdującego się na powierzchni Hirshfeld'a do najbliższego atomu znajdującego się na zewnątrz tej powierzchni,

d_e – odległość z punktu znajdującego się na powierzchni Hirshfeld'a do najbliższego atomu znajdującego się wewnątrz tej powierzchni,

r_i^{vdW} – promień van der Waalsa atomu znajdującego się na zewnątrz powierzchni Hirshfeld'a,

r_e^{vdW} – promień van der Waalsa atomu znajdującego się wewnątrz powierzchni Hirshfeld'a,

a na ich podstawie można wyznaczyć histogramy określające procentowy udział różnych oddziaływań międzycząsteczkowych (Rys.6.3.87) [339]. Analiza danych zamieszczonych na histogramie pozwala stwierdzić obecność silniejszych oddziaływań C–H•••N w tetragonalnej odmianie liganda *tppz*. Ich obecności najprawdopodobniej można przypisać batochromowe przesunięcie maksimum emisji.



Rys.6.3.87. Procentowy udział różnych oddziaływań międzycząsteczkowych na powierzchni Hirshfeld'a dla jednoskośnej i tetragonalnej odmiany polimorficznej cząsteczki *tppz*.

Wszystkie otrzymane związki koordynacyjne Cd(II) z *tppz* były emisyjne w stanie stałym. Polimery $[Cd(NCS)_2(\mu-tppz)]_n$ oraz $[Cd_2(\mu_{1,1}-NCO)_2(\mu_{1,3}-NCO)_2(\mu-tppz)]_n$, dla których ligand *tppz* przyjmuje konformację 5xxxx, wykazują pasmo emisji w zakresie barwy niebieskiej, z maksimum przy 435 nm dla $[Cd(NCS)_2(\mu-tppz)]_n$ oraz 422 nm dla $[Cd_2(\mu_{1,1}-$

$\text{NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})_n$ (Rys.6.3.83). Pasma emisji obu tych kompleksów, chociaż przesunięte w kierunku fal o niższej częstotliwości w porównaniu do jednoskośnej formy wolnej cząsteczki *tppz* o konformacji 5_{NNNN} , można przypisać przejściom elektronowym IL ($\pi\text{-}\pi^*$). Przesunięcie batochromowe jest rezultatem koordynacji cząsteczki *tppz* do jonów Cd(II). Czasy zaniku luminescencji dla obu związków są rzędu nanosekund, co wskazuje na fluorescencyjny charakter emisji promieniowania.

W przypadku jednordzeniowych związków kadmu, położenia pasm emisji były zależne od energii wzbudzenia. Przy wzbudzeniu falą o długości 276 nm i 370 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz 262 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ w widmach obu związków pasmo emisji występuje przy ~ 430 nm i odpowiada przejściom elektronowym $\pi\text{-}\pi^*_{\text{tppz}}$ (Rys.6.3.83). W efekcie koordynacji liganda do centrum metalicznego wzrasta jego sztywność, co powoduje znaczne zmniejszenie strat energii wywołanych przejściami bezpromienistymi i w konsekwencji zwiększenie wydajności kwantowej emisji w porównaniu z wolnym ligandem organicznym (Tabela 6.3.36). Z drugiej strony, przy wzbudzeniu falą o niższej energii (456 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz 419 dla $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$) obserwuje się szerokie pasma emisji przy 564 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz przy 514 nm i 555 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$. Pasma te przypisuje się przejściom typu $LLCT$ (przeniesienie ładunku pomiędzy skoordynowanymi ligandami) Obecność przejść elektronowych typu $MLCT$ oraz $LMCT$ w związkach koordynacyjnych kadmu(II) jest mało prawdopodobna z uwagi na trwałą konfigurację elektronową jonów Cd(II). Podobnie jak w przypadku polimerów, czasy zaniku luminescencji dla obu związków monomerycznych są rzędu nanosekund sugerując, że emisja obu związków ma charakter fluorescencji.

Analizując dane z Tabeli 6.3.36. warto zauważyć, że czas zaniku luminescencji dla polimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})_n]$ jest znacznie dłuższy od czasów obserwowanych w przypadku pozostałych związków i wynosi 88 μs . Tak długi czas życia stanu wzbudzonego wraz z dużą wartością przesunięcia Stokesa wskazuje na fakt, iż emitowane promieniowanie ma raczej charakter fosforescencji.

Badania właściwości luminescencyjnych związków jednordzeniowych $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ przeprowadzono także w roztworze acetonitrylu. Pasma emisji z maksimum przy 468 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ oraz 403 nm i 460 nm dla $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$ odpowiadają przejściom elektronowym typu IL ($\pi\text{-}\pi^*$). W porównaniu z widmem wolnego liganda organicznego (również zmierzonego w roztworze acetonitrylu) obserwuje się tylko nieznaczne przesunięcie pasm emisji

(Rys.6.3.84), co jest spowodowane niewielkimi zaburzeniami wywołanymi przyłączeniem cząsteczki *tppz* do jonów Cd(II) o różnym otoczeniu koordynacyjnym.

Ostatni etap badań nad związkami koordynacyjnymi Cd(II) obejmował analizę termograwimetryczną. Rozkład termiczny rozważanych kompleksów jest procesem wieloetapowym (Tabela. 6.3.37).

Tabela 6.3.36. Etapy termicznego rozkładu związków koordynacyjnych Cd(II).

<p>[Cd(NCS)₂(tppz)]_n</p> <p>↓ Etap I m.l. 50.34% / 50.94% (269-431°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺; SO₂⁺</p> <p>↓ n[Cd(py)₂S]</p> <p>↓ Etap II m.l. 25.95% / 25.64% (431-593°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ nCdS*</p> <p>↓ Etap III m.l. -4.97% / -5.17% (593-638°C); exo; v.p.: uptake of O₂⁺</p> <p>↓ nCdSO₄*</p> <p>↓ Etap IV m.l. 2.33% / 2.33% (894-1000°C) exo; v.p.: SO₂⁺; SO₃</p> <p>↓ n0.3 CdO* + n0.7 CdSO₄*</p> <p>↓ Etap V m.l. 5.53% / 5.44% (6h annealing at 1000°C) exo; v.p.: SO₂⁺; SO₃</p> <p>↓ nCdO*</p>	<p>[Cd₂(NCS)₂(NO₃)₂(tppz)]_n</p> <p>↓ Etap I m.l. 12.90% / 12.95% (248-318°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ n[Cd₂(NCS)_{0.8}O_{0.4}(SO₄)_{1.2}(tppz)]</p> <p>↓ Etap II m.l. 18.07% / 17.94% (318-433°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ SO₂⁺</p> <p>↓ n[Cd₂S_{0.4}O_{0.4}(SO₄)_{1.2}(py)_{3.4}]</p> <p>↓ Etap III m.l. 13.01% / 12.98% (433-513°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ n[Cd₂S_{0.4}O_{0.4}(SO₄)_{1.2}(py)₂]</p> <p>↓ Etap IV m.l. 18.36% / 18.54% (513-596°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ n[Cd₂S_{0.4}O_{0.4}(SO₄)_{1.2}]</p> <p>↓ Etap V m.l. -1.48% / -1.50% (596-653°C); exo; v.p.: uptake of O₂⁺</p> <p>↓ n0.4 CdO* + n1.6 CdSO₄*</p> <p>↓ Etap VI m.l. 1.14% / 1.12% (948-1000°C) exo; v.p.: SO₂⁺; SO₃</p> <p>↓ n0.6 CdO* + n1.4 CdSO₄*</p> <p>↓ Etap VII m.l. 7.86% / 7.87% (6h annealing at 1000°C) exo; v.p.: SO₂⁺; SO₃</p> <p>↓ n2CdO*</p>
<p>[Cd(NCS)(NO₃)(tppz)(H₂O)]</p> <p>↓ Stage I m.l. 2.89% / 2.81% (116-174°C); endo; v.p.: H₂O⁺</p> <p>↓ [Cd(NCS)(NO₃)(tppz)]</p> <p>↓ Stage II m.l. 8.50% / 8.45% (174-267°C); exo; v.p.: NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ [Cd(NCS)O_{0.5}(tppz)]</p> <p>↓ Stage III m.l. 19.03% / 19.11% (267-415°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺; SO₂⁺</p> <p>↓ [Cd(py)₄O]</p> <p>↓ Stage IV m.l. 49.62 / 49.52% (415-629°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺</p> <p>↓ NO₂⁺</p> <p>↓ CdO*</p>	<p>[Cd(NCO)₂(tppz)]</p> <p>↓ Stage I m.l. 11.97% / 11.63% (268-344°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ [CdO(tppz)]</p> <p>↓ Stage II m.l. 12.25% / 12.31% (344-436°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ [CdO(py)₄]</p> <p>↓ Stage III m.l. 54.01% / 54.10% (436-590°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ CdO*</p>
<p>[Cd₂(NCO)₄(tppz)]</p> <p>↓ Stage I m.l. 17.70% / 17.41% (246-404°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ [Cd₂O₂(tppz)]</p> <p>↓ Stage II m.l. 29.25% / 29.47% (404-527°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ [Cd₂O₂(py)₂]</p> <p>↓ Stage III m.l. 20.11% / 20.25% (527-631°C); exo; v.p.: CO⁺, CO₂⁺, H₂O⁺; CH₂⁺ or N⁺, CH⁺, NO⁺, NO₂⁺</p> <p>↓ 2CdO*</p>	

v.p. = fragmentacja głównych produktów lotnych zgodnie z spektrometrią masową, m.l. – eksperymentalna utrata masy/ teoretyczna utrata masy, * - obecność produktu potwierdzona przez XRPD).

Najmniej stabilny termicznie okazał się monomer $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, dla którego proces rozkładu rozpoczynał się w temperaturze 116 °C i był związany z utratą skoordynowanej cząsteczki wody. Dla ‘bezrozpuszczalnikowych’ układów zawierających jony azotanowe lub izocyjanowe początkowy etap rozkładu rozpoczynał się w zakresie temperatur 174 – 269 °C i odpowiadał utracie tych anionów w procesie egzotermicznym. W wyniku dalszego ogrzewania próbki dochodziło do jednoczesnego spalania anionów tiocyjanianowych (w związkach $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$) oraz liganda organicznego ($[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}(\text{NCO})_2(\text{tppz})]$, i $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$).

We wszystkich badanych układach rozkład liganda *tppz* jest procesem dwustopniowym, rozpoczynającym się od degradacji pirazyny do związków lotnych, a następnie spaleniu pozostałych cząsteczek pirydyny.

Z uwagi na skomplikowany przebieg, procesy rozkładów polimerów zawierających aniony tiocyjanianowe wymagają dodatkowego komentarza. Aniony tiocyjanianowe pod wpływem temperatury rozkładają się i tworzą siarczki lub siarczany Cd(II), które dopiero w kolejnym, długotrwałym etapie (1000 °C) ulegają przekształceniu do tlenku kadmu(II). Podobne zależności były obserwowane już wcześniej w tiocyjanianowych kompleksach Cd(II) z chinazoliną [340]. W przypadku monomeru $[\text{Cd}(\text{NCS})(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ powyższy przebieg rozkładu anionów tiocyjanianowych nie był obserwowany, W tym przypadku, w rezultacie rozkładu jonów NO_3^- następowało utlenianie jonów tiocyjanianowych, co prowadziło do powstania CdO w dużo niższych temperaturach (629 °C). Efekt ten nie był obserwowany dla polimeru $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$, z uwagi na mostkową koordynację jonów tiocyjanianowych. Warto również podkreślić, że dla wszystkich związków zmierzona masa produktu końcowego jest zbliżona do wartości obliczonej teoretycznie i mieściła się w granicach błędu doświadczalnego.

7. Podsumowanie

Niniejsza praca doktorska stanowi podsumowanie wyników badań nad grupą związków koordynacyjnych metali przejściowych konstruowanych w oparciu o ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynowy (*tppz*) oraz jony halogenowe i pseudohalogenowe (N_3^- , NCS^- , NCO^- , $\text{N}(\text{NC})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$). Prowadzone przeze mnie badania obejmowały

syntezę, pomiary rentegonstrukturalne, a także charakterystykę ich właściwości spektroskopowych, katalitycznych oraz magnetycznych.

W rezultacie przeprowadzonych badań otrzymałam 19 związków koordynacyjnych. Wśród otrzymanych związków można wyróżnić 5 grup: związki koordynacyjne manganu(II), monomeryczne kompleksy kobaltu(II) o wzorze ogólnym $[\text{Co}(\text{tppz})_2]\text{X}_n$ (gdzie $n = 1$ lub 2 ; $\text{X} = \text{dca}, \text{tcm}, [\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}, [\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$), jednowymiarowe polimery koordynacyjne Co(II) i Ni(II), związki renu, a także kompleksy kadmu(II). Do syntezy polimerów koordynacyjnych, $[\text{M}^{\text{II}}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ (gdzie $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}(\text{II})$ oraz $\text{Ni}(\text{II})$) oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ i $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$ została wykorzystana metoda bloków budulcowych, polegająca na „spajaniu” kationowych jednostek $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NCS})(\text{tppz})]^+$, $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]^{2+}$ lub $[\text{Cd}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ za pomocą anionów pseudohalogenowych. U podstaw tej metody leży tzw. rozpoznanie molekularne, polegające na tym, że każda molekula niesie zakodowaną w swojej strukturze informację, która może zostać odczytana przez inną molekułę, posiadającą odpowiednie receptory. Kierunek tych reakcji w głównej mierze zależy od ‘informacji’ strukturalnej i elektronowej zawartej w cząsteczkach komponentów.

Wszystkie wymienione układy otrzymałam w postaci monokrystalicznej, na drodze powolnego odparowania rozpuszczalnika z roztworu macierzystego lub powolnej dyfuzji, a w przypadku związków Mn(II) i Cd(II) określono wpływ zastosowanego prekursora, rozpuszczalnika lub temperatury prowadzenia reakcji na finalną strukturę otrzymanych kompleksów. Struktury otrzymanych związków koordynacyjnych, w tym geometrię sfery koordynacyjnej atomu centralnego, sposób koordynacji ligandów, a także (w przypadku polimerów koordynacyjnych) geometrię mostka jon centralny – łącznik – jon centralny oraz topologię wielowymiarowej struktury w sposób jednoznaczny wyznaczono w oparciu o wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej. Przeprowadzono także szczegółową analizę upakowania cząsteczek kompleksów w sieci krystalicznej, niezbędną do pełnej charakterystyki i korelacji pomiędzy strukturą otrzymanych układów a ich właściwościami.

W grupie otrzymanych związków preferowanym sposobem koordynacji liganda tppz była koordynacja mono(tridentna), potwierdzona w przypadku 18 z 21 związków. Koordynację mostkową stwierdzono jedynie w związkach $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, $[\text{Cd}_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-tppz})]_n$ oraz $[\text{Cd}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\mu_{1,3}\text{-NCO})_2(\mu\text{-tppz})]_n$. Na szczególne podkreślenie zasługuje polimer $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\mu\text{-tppz})]_n$, w którym jednocześnie występują dwa typy koordynacji mostkowej cząsteczki tppz, w tym wyjątkowo rzadko spotykany α -bis(bidentny). Ciekawe spostrzeżenia dotyczą także konformacji liganda tppz w związkach

koordynacyjnych. W grupie związków kadmu(II) preferowana jest konformacja 5_{xxxx} , charakteryzująca się silnym wychyleniem pierścieni pirydylowych poza średnią płaszczyznę pierścienia pirazynowego. Interesującym jest, że ten typ konformacji występuje znacznie rzadziej w układach opartych na innych jonach przejściowych, dla których dominują konformery należące do rodziny czwartej, z naprzemiennym ułożeniem pierścieni pirydylowych nad i pod średnią płaszczyznę pierścienia pirazynowego, co wymusza skręcenie pierścienia pirazyny wzdłuż osi metal-metal. W przypadku $[Cd(NCO)_2(tppz)]$ i $[Mn(NCS)_2(tppz)]$ cząsteczka *tppz* przyjmuje konformację 1_{xnnx} charakteryzującą się niemal płaskim pierścieniem pirazynowym oraz ułożeniem wszystkich pirydylowych atomów azotu nad średnią płaszczyznę pierścienia pirazynowego. Geometria ta znacznie odbiega od konformacji *tppz* w znanych z literatury pięciokoordynacyjnych kompleksach metali przejściowych. W związku $[Cd(NCS)_2(\mu\text{-}tppz)]_n$ ligand *tppz* koordynując w sposób α -bis(bidentny) przyjmuje konformację 3_{nnnn} , w której pierścień pirazynowy jest płaski, a skoordynowane jony Cd(II) znajdują się po przeciwnych stronach średniej płaszczyzny pierścienia pirazynowego. Co ciekawe, obliczenia kwantowo mechaniczne wskazują że ten typ konformacji nie może występować w przypadku nieskoordynowanej cząsteczki *tppz*. W grupie związków $[Co(tppz)_2(dca)_2]$, $[Co(tppz)_2(tcm)_2]$, $[Co(tppz)_2][Co(NCO)_4]$, $[Co(tppz)_2][Co(NCS)_4]$ zawierających okteadryczny kation kompleksowy $[Co(tppz)_2]^{2+}$ z dwoma cząsteczkami *tppz* skoordynowanymi w sposób mono(tridentny) ligandy *tppz* występują w konformacji 4_{xnnx} i nie stwierdza się wyraźnego wpływu przeciwnonu na geometrię okteadrycznego kationu kompleksowego. Potwierdzają to, wartości kątów dwuściennych pomiędzy średnimi płaszczyznami pierścieni pirydylowych oraz pomiędzy pierścieniami pirydylowymi a średnią płaszczyznę pierścienia pirazynowego, które przyjmują porównywalne wartości w tych związkach. Zaobserwowano także, że w przypadku jonów Mn(II) i Cd(II) jednoczesna koordynacja jonu NO_3^- i cząsteczki *tppz* w sposób mono(tridentny) sprzyja tworzeniu połączeń jedno- lub wielordzeniowych, w których jon metalu przyjmuje liczbę koordynacji 7, a wielościan koordynacyjny wokół jonów metalu wykazuje geometrię zaburzonej bipiramidy pentagonalnej. Cząsteczka *tppz* natomiast nie koordynuje do jonów Re(IV). W formie sprotonowanej pełni ona funkcję kationu w otrzymanym związku $(H_2tppz)[ReCl_6]$. Na podkreślenie zasługuje fakt, że diprotonowana cząsteczka H_2tppz^{2+} wykazuje cechy gąbki protonowej, tworząc krótkie, wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy atomami azotu.

Wyniki niniejszej pracy potwierdzają także, że związki koordynacyjne zawierające ligand *tppz* to atrakcyjne materiały nieorganiczne. $[Mn(NO_3)_2(tppz)(H_2O)]$ i

[Mn(N₃)(NO₃)(tppz)(H₂O)] okazały się efektywnymi katalizatorami w reakcjach utleniania alkoholi do aldehydów oraz siarczków do sulfotlenków, zapewniając wysokie wydajności reakcji oraz stuprocentową selektywność. Wszystkie otrzymane związki koordynacyjne Cd(II) z *tppz* wykazywały emisję w stanie stałym w zakresie widzialnym (światła niebieskiego). Co godne podkreślenia, w przypadku związku [Cd₂(μ_{1,3}-NCS)₂(NO₃)₂(μ-*tppz*)_n], emitowane promieniowanie ma najprawdopodobniej charakter fosforescencji, na co wskazuje długi czas życia stanu wzbudzonego (88 μs) wraz z dużą wartością przesunięcia Stokesa (9443 cm⁻¹). Emisja związków kadmu [Cd(NCS)₂(μ-*tppz*)_n], [Cd(NCS)(NO₃)(*tppz*)(H₂O)] i [Cd(NCO)₂(*tppz*)] oraz [Cd₂(μ_{1,1}-NCO)₂(μ_{1,3}-NCO)₂(μ-*tppz*)_n], ma charakter fluorescencji i odpowiada przejściom elektronowym π-π*_{tppz}. W efekcie koordynacji liganda *tppz* do centrum metalicznego wzrasta jego sztywność, co powoduje znaczne zmniejszenie strat energii wywołanych przejściami bezpromienistymi i w konsekwencji zwiększenie wydajności kwantowej emisji w porównaniu z wolnym ligandem organicznym. Obserwuje się także batochromowe przesunięcie pasm emisji względem fluorescencji wolnego liganda organicznego. Związki [Co(*tppz*)₂](dca)₂, [Co(*tppz*)₂](tcm)₂, [Co(*tppz*)₂][Co(NCO)₄], [Co(*tppz*)₂][Co(NCS)₄] wykazywały zjawisko przejścia spinowego, które jest wykorzystywane przy konstrukcjach czujników temperatury i ciśnienia, czy też nośników pamięci. W porównaniu ze związkami Fe(II), przejście spinowe w połączeniach Co(II) jest zdecydowanie mniej powszechne, a badania dotyczące określenia wpływu kowalencyjnych lub niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych na charakter przejścia spinowego należą do jednych z ważniejszych zagadnień współczesnej chemii koordynacyjnej. Badania w tym zakresie potwierdziły obecność niekompletnego przejścia spinowego we wszystkich rozważanych monomerach. W przypadku związków [Co(*tppz*)₂][Co(NCO)₄] i [Co(*tppz*)₂][Co(NCS)₄] przebieg krzywej χ_MT jednoznacznie wskazuje na obecność w strukturze zarówno kationu kompleksowego, odpowiedzialnego za zjawisko przejścia spinowego, jak i tetraedrycznego anionu [Co(NCX)₄]²⁻, zawierającego wysokospinowe jony kobaltu (II). Za duże osiągnięcie uważam także otrzymanie jednowymiarowych izomorficznych polimerów koordynacyjnych [M^{II}(μ_{1,3}-NCS)(NCS)(*tppz*)_n] (gdzie M^{II} = Co(II) oraz Ni(II)), których atomy centralne, połączone ze sobą poprzez pojedyncze mostki tiocyjanianowe, oddziałują ferromagnetycznie. Charakter oddziaływań magnetycznych w obu polimerach koordynacyjnych wydaje się wynikać z geometrii pojedynczego mostka tiocyjanianowego łączącego atomy centralne w sposób *end-to-end*. Ważność badań magneto-strukturalnych dla tej grupy związków wynika także z faktu, iż

kompleks $[\text{Co}(\mu_{-1,3}\text{-NCS})(\text{NCS})(\text{tppz})]_n$ jest pierwszym polimerem, w którym jony Co(II) łączą się ze sobą poprzez pojedyncze mostki tiocyjanianowe typu *end-to-end*. Obecność słabych oddziaływań ferromagnetycznych stwierdzono także w przypadku dwurdzeniowych związków manganu $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ oraz $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{tppz})_2]$, podczas gdy centra metaliczne polimeru koordynacyjnego $[\text{Mn}(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{NO}_3)(\text{tppz})]_n$ oddziałują poprzez mostki *dca* antyferromagnetycznie. Temperaturowe badania podatności magnetycznej $[\text{H}_2\text{tppz}][\text{ReCl}_4]$ wykazały, że jony Re(IV) są magnetycznie izolowane, co jest ściśle związane z upakowaniem cząsteczek $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ w sieci krystalicznej i obecnością dużych kationów $[\text{H}_2\text{tppz}]^{2+}$. Odległości $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ są większe niż wiązanie van der Waalsa, co uniemożliwia przenoszenie oddziaływań antyferromagnetycznych, a spadek wartości iloczynu χT w niskiej temperaturze wynika wyłącznie z rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym. Z kolei, podatność magnetyczna $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ wynika wyłącznie z efektu Zeemana drugiego rzędu zachodzącego pomiędzy niemagnetycznym stanem podstawowym ($M_J = 0$), a stanami wyżej energetycznymi ($M_J \neq 0$).

Badania nad związkami koordynacyjnymi metali przejściowych konstruowanymi w oparciu o ligand 2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazynowy (*tppz*) oraz jony halogenowe i pseudohalogenowe były w dużym stopniu finansowane z projektu badawczego pt. „Nowe kompleksy metali przejściowych z ligandem 2,3,5,6-tetra(2-pirydylo)pirazyna w aspekcie badań strukturalnych, magnetycznych oraz spektroskopowych.” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, a wyniki tych badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o skali międzynarodowej (P1–P5). Badania magnetyczne dla związków Co(II), Re(IV) oraz Re(III) zostały przeprowadzone w Instytucie Chemii Molekularnej Uniwersytetu w Walencji, gdzie odbyłam staż naukowy, również sfinansowany przez Narodowe Centrum Nauki.

8. Literatura

1. H.A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6415-6422.
2. C. W. Padgett, W. T. Pennington, T.W. Hanks, *Cryst. Grow. Des.*, **2005**, 5, 737–744.
3. R. P. Thummel, S. Chirayil, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 154, 77–81.
4. J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8716–8727.

5. (a) M. Maskus, H. D. Abruña, *Langmuir*, **1996**, 12, 4455–4462; (b) J. Yuasa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15976–15977; (c) J. Yuasa and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 566–575; (d) H. Hadadzadeh, S. R. Hosseinian S. J. A. Fatemi, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2776–2784.
6. (a) S. Rubino, P. Portanova, A. Girasolo, G. Galvaruso, S. Orecchio, G. C. Stoco, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 1041–1048; (b) F. H. Haghghi, H. Hadadzadeh, F. Darabi, Z. Jannesari, M. Ebrahimi, T. Khayamian, M. Salimi, H. A. Rudbari, *Polyhedron*, **2013**, 65, 16–30.
7. S. Saragnapani, U.S. Patent 447,114, **1997**.
8. K. Brewer, S. Swavey, U. S. Patent Appl. U.S. 2,003,280,- 767, **2003**.
9. E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, **2001**, 2056–2057.
10. N. G. Armatas, D. G. Allis, A. Prosvirin, G. Carnutu, C. J. O'Connor, K. Dunbar, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 832–854.
11. E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6729–6740.
12. D. Hagrman, P. Hagrman, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 300-302, 212–224.
13. E. Boukholder, J. Zubieta, *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 1421–1428.
14. E. Burkholder, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 116–122.
15. B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1992**, 48, 2269–2271.
16. H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, 299–301.
17. C. W. Padgett, R. D. Walsh, G. W. Drake, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 745–753.
18. R. D. Bailey, M. Grabarczyk, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Perkin 2* **1997**, 2781–2786.
19. M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S.L.Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. R. Ogilvie, G. Verani, *J. Organomet. Chem.* 690, **2005**, 1923–1934.
20. S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13382–13391.
21. A. Abedi, A. Dabbaghi, V. Amani, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2011**, 67, m1375–m1376.
22. M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. Ogilvie, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 79–82.

23. B. Machura, J. Palion, J. Mrozinski, B. Kalinska, M. Amini, M. M. Najafpour and R. Kruszyński, *Polyhedron*, **2013**, 53, 132–143;
24. C. L. Cañadillas-Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 167–179.
25. L. M. Toma, D. Armentano, G. De Munno, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, **2007**, 26, 5263–5270.
26. X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 315, 66–72.
27. M. Maekawa, T. Minematsu, H. Konaka, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3456–3472.
28. C. Metcalfe, S. Spey, H. Adams, J. A. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4732–4739.
29. R. Lalrempuia, P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *Polyhedron* **2004**, 23, 1069–1073.
30. E. F. Zhilina, D. L. Chizhov, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, M. Kiskin, P. A. Slepukhin, M. Fedin, D. V. Starichenko, A. V. Korolev, Y. N. Shvachko, I. L. Eremenko, V. N. Charushin, *Polyhedron*, **2013**, 53, 122–131.
31. P. von Grebe, K. Suntharalingam, R. Vilar, P. J. Sanz Miguel, S. Herres-Pawlis, B. Lippert, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 11429–11438.
32. W. M. Teles, N. L. Speziali, C. A. L. Filgueiras, *Polyhedron*, **2000**, 19, 739–742.
33. E. Burkholder, J. Zubieta, *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 1421–1428.
34. E. Burkholder, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 116–122.
35. D. G. Allis, R. S. Rarig, E. Burkholder, J. Zubieta, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 688, 11–31.
36. W. Ouellette, E. Burkholder, S. Manzar, L. Bewley, R. S. Rarig, J. Zubieta, *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 77–84.
37. E. Burkholder, W. Ouellette, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 261–266.
38. Z. Stasicka, O. Achmatowicz, *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, Tom 1, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, **2014**.
39. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
40. M. Llunell, D. Zueva, J. Cirera, M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE program, version 1.1b, **2003**, Barcelona.
41. D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1755–1763.
42. E. M. Zueva, E.R. Ryabikh, S.A. Borshch, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11143–11151.

43. C. S. Campos-Fernández, B. W. Smucker, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Israel J. Chem.*, **2001**, 41, 207–218.
44. J. Kožíšek, J. Marek, Z. Baloghová, D. Valigura, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1997**, 53, 1813–1815.
45. R. Ahmadi, K. Kalateh, V. Amani, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2010**, 66, m959–m960.
46. M. Yousefi, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2010**, 66, m1600–m1601.
47. B. Machura, A. Świtlicka, J. Palion, R. Kruszyński, *Struct. Chem.*, **2013**, 24, 89–96.
48. J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2004**, 3997–4005.
49. K. Ha, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2011**, 67, m1333.
50. B. Machura, M. Wolff, I. Gryca, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 904–908.
51. L. M. Vogler, B. Scott, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 898–903.
52. K. S. Singh, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 172–179.
53. T. Kundu, A. D. Chowdhury, B. Laha, S. M. Mobin, G. K. Lahiri, *Indian J. Chem.*, **2011**, 50A, 1324–1333.
54. V. Tondreau, A. M. Leiva, B. Loeb, D. Boys, L. K. Stultz, T. J. Meyer, *Polyhedron*, **1996**, 15, 2035–2040.
55. M. Daryanavard, H. Hadadzadeh, A. D. Khalaji, M. Weil, *Transit. Met. Chem.*, **2009**, 34, 779–786.
56. H. Hadadzadeh, S. R. Hosseinian, S. J. A. Fatemi, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2776–2779.
57. C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 9008–9012.
58. K. Ha, *Z. Kristallogr. NCS*, **2011**, 226, 509–510.
59. L. Callejo, N. De la Pinta, G. Madariaga, M.L. Fidalgo, R. Cortés, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2010**, 66, m249–m250.
60. N. Motokawa, Y. Maeda, S. Hayami, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2007**, 63, m1521.
61. H. Bock, H. Schödel, T. Vaupel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1997**, 52, 515–523.
62. F. H. Haghighi, H. Hadadzadeh, F. Darabi, Z. Jannesari, M. Ebrahimi, T. Khayamian, M. Salimi, H. A. Rudbari, *Polyhedron*, **2013**, 65, 16–30.
63. N. De la Pinta, M. Luz Fidalgo, J. M. Ezpeleta, R. Cortés, G. Madariaga, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2011**, 67, m129–m130.
64. P. Lainé, A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5156–5165.
65. D. G. Allis, E. Burkholder, J. Zubieta, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1145–1152.
66. E. Burkholder, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357, 279–284.

67. N. G. Armatas, D. G. Allis, A. Prosvirin, G. Carnutu, C. J. O'Connor, K. Dunbar, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 832–854.
68. P. Gütllich, H. A. Goodwin (Eds.), *Topics in Current Chemistry, Vols. 233, 234, 235*, Springer, Berlin, **2004**.
69. L. Cambi, L. Szeg, *Ber Deutsch Chem Ges*, **1931**, 64 167–172.
70. L. Pauling, C. Coryell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1936**, 22(3), 159–163.
71. B. Kennedy, A. C. McGrath, K. S. Murray, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 483–495.
72. Murray, K. S. *The Development of Spin-Crossover Research, in Spin-Crossover Materials: Properties and Applications.* (ed. M. A. Halcrow), John Wiley & Sons Ltd, Oxford, UK, **2013**.
73. A. Hauser, *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, 233, 49–58.
74. R. Bronisz, *O zjawisku spin-crossover w supramolekularnych układach Fe(II) z politetrazolami, Część I. Rozprawa doktorska*, **1999**, Wrocław.
75. P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 581–591.
76. H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 23–47.
77. D. M. Jenkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7148–7165.
78. I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 364–378.
79. S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. N. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1981–1990.
80. A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4413–4422.
81. J. Yuasa oraz S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15976–15977.
82. J. Yuasa oraz S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 566–575.
83. A. Velázquez-Palenzuela, L. Zhang, L. Wang, P. L. Cabot, E. Brillas, K. Tsay, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 12929–12940.
84. R. N. Devi, P. Rabu, V. O. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Solid State Sci.*, **2002**, 4, 1095–1102.
85. T. M. Smith, D. Symester K. Perrin, J. Vargas, M. Tichenor, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 402, 46–59.
86. T. M. Smith, D. Symester, K. A. Perrin, B. S. Hudson, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 411, 172–187.

87. (a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3988–3989. (b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086–1094.
88. E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 235–349.
89. F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* 1998, **178–180**, 431–509.
90. (a) O. S. Wenger, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 25–35. (b) L. Flamigni, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 857–871.
91. T. Lubera, *Synteza i badanie właściwości nitrozylowych związków kompleksowych molibdenu*, (rozprawa doktorska), Biblioteka Cyfrowa Politechniki Krakowskiej, Kraków, **2011**.
92. B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 168–184.
93. M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem.*, **1967**, 10, 247–422.
94. D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 424–440.
95. C. M. Hartshorn, N. Daire, V. Tondreau, B. Loeb, T. J. Meyer, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3200–3206.
96. N. Chanda, R. H. Laye, S. Chakraborty, R. L. Paul, J. C. Jeffery, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3496–3504.
97. H. Hadadzadeh, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Acta Cryst. Sect. E*, **2006**, 62, m2002–m2004.
98. R. C. Rocha, F. N. Rein, H. Jude, A. P. Shreve, J. J. Concepcion, T. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 503–506.
99. A. K. Das, B. Sarkar, J. Fiedler, S. Zális, I. Hartenbach, S. Strobel, G. K. Lahiri, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8895–8902.
100. T. Kundu, B. Sarkar, T. K. Mondal, J. Fiedler, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6565–6574.
101. T. Kundu, B. Sarkar, T. K. Mondal, S. M. Mobin, F. A. Urbanos, J. Fiedler, R. Jiménez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4753–4763.
102. W. Chen, F. N. Rein, Brian L. Scott, R. C. Rocha, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 5595–5604.
103. N. Yoshikawa, S. Yamabe, N. Kanehisa, T. Inoue, H. Takashima, K. Tsukahara, *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, 24, 1110–1118.
104. T. Kundu, D. Schweinfurth, B. Sarkar, T. K. Mondal, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13429–13440.
105. C.-J. Yao, Y.-W. Zhong, J. Yao, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 4040–4045.

106. P. Farrás, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 7162–7172.
107. H. Jude, B. L. Scott, R. C. Rocha, *Acta Cryst. Sect. E*, **2013**, 69, m81–m82.
108. P. Mondal, H. Agarwala, R. Dev Jana, S. Plebst, A. Grupp, F. Ehret, S. M. Mobin, W. Kaim, G. Kumar Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7389–7403.
109. S. Zhao, S. M. Arachchige, C. Slebodnick, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6144–6152.
110. J.R. Winkler, T. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 109, **1987**, 2381–2392.
111. A. Maroń, *Właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi*, (rozprawa doktorska), Uniwersytet Śląski, Katowice, **2015**.
112. L. M. Vogler, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 818–824.
113. C. R. Arana, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 194–203.
114. H. W. Richardson, W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 835–839.
115. H. W. Richardson, J. R. Wasson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 484–486.
116. J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2679–2682.
117. M. Julve, M. Verdaguer, J. Faus, F. Tinti, J. Moratal, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3520–3527.
118. J. A. Real, G. De Munno, M. C. Muñoz, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2701–2704.
119. T. Otieno, R. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 275–283.
120. M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 257, 89–97.
121. M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 204, 239–246.
122. T. M. Smith, J. Vargas, D. Symester, M. Tichenor, C. J. O'Connor, Jon Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 403, 63–77.
123. H. Hadadzadeh, A. R. Rezvani, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1289–1292.
124. G.-Y. Hsu, C.-W. Chen, S.-C. Cheng, S.-H. Lin, H.-H. Wei, C.-J. Lee, *Polyhedron*, **2005**, 24, 487–494.
125. J. Luo, L. Qiu, B. Liu, X. Zhang, F. Yang, L. Cui, *Chin. J. Chem.*, **2012**, 30, 522–528.
126. (a) S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.*, **1998**, 439–440; (b) P. Jensen, S. R. Batten, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. J. Price, *Chem. Commun.*, **1999**, 177–178; (c) M. Kurmoo, C. J. Kepert, *New J.*

- Chem.*, **1998**, 22, 1515–1524; (d) J. L. Manson, C. R. Kmety, Q.-Z. Huang, J. W. Lynn, G. M. Bendele, S. Pagola, P. W. Stephens, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2552–2560.
127. (a) C. R. Kmety, J. L. Manson, Q.-Z. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **1999**, 334, 631–640; (b) C. R. Kmety, J. L. Manson, Q.-Z. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1999**, 60, 60–63; (c) T. Jestadt, M. Kurmoo, S. J. Blundell, F. L. Pratt, C. J. Kepert, K. Prassides, B. W. Lovett, I. M. Marshall, A. Husmann, K. H. Chow, R. M. Valladares, C. M. Brown, A. Lappas, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2001**, 13, 2263–2270.
128. (a) J. L. Manson, C. R. Kmety, F. Palacio, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1068–1073; (b) C. R. Kmety, Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. L. Manson, S. McCall, J. E. Crow, K. L. Stevenson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2000**, 62, 5576–5588; (c) S. R. Batten, P. Jensen, C. J. Kepert, M. Kurmoo, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. J. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2987–2997; (d) A. Lappas, A. S. Wills, M. A. Green, K. Prassides, M. Kurmoo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2003**, 67, 144406–144408.
129. (a) D. Ghoshal, A. K. Ghosh, J. Ribas, E. Zangrando, G. Mostafa, T. K. Maji, N. Ray Chaudhuri, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 941–947; (b) B. W. Sun, S. Gao, B. Q. Ma, Z. M. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4, 72–75; (c) J. L. Manson, A. M. Arif, C. D. Incarvito, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 145, 369–378; (d) W. Dong, M. Liang, Y. Q. Sun, Z. Q. Liu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2443–2445; (e) W. Guo, A. Escuer, M. Tang, C.-H. Jiang, M. Du, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 403, 142–146; (f) K. Bhar, S. Chattopadhyay, S. Khan, R. Krishna Kumar, T. K. Maji, J. Ribas, B. K. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 370, 492–498; (g) S. S. Massoud, M. M. Lemieux, L. Le Quan, R. Vicente, J. H. Albering, F. A. Mautner, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 388, 71–77; (h) A. Escuer, F. A. Mautner, N. Sanz, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1668–1673; (i) S. Dalai, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, N. R. Chaudhuri, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1185–1189; (j) J.-Y. Xu, C.-Z. Xie, F. Xue, L.-F. Hao, Z.-Y. Ma, D.-Z. Liao and S.-P. Yan, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 7159–7168.
130. (a) D. Armentano, G. de Munno, F. Guerra, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2003**, 4626–4634; (b) S. Konar, S. Dalai, P. S. Mukherjee, M. G. B. Drew, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 957–963; (c) J. L. Manson, J.

- A. Schlueter, C. L. Nygren, *Dalton Trans.*, **2007**, 646–652; (d) R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 916–926; (e) A. M. Kutasi, A. R. Harris, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 605–610; (f) S. Ghosh, S. Mukherjee, P. Seth, P. S. Mukherjee, A. Ghosh, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 13554–13564.
131. (a) H. L. Sun, S. Gao, B. Q. Ma, G. Su, S. R. Batten, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 269–277; (b) J. L. Manson, J. Y. Gu, J. A. Schlueter, H. H. Wang, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3950–3955; (c) P. Jensen, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.*, **2002**, 3712–3722.
132. J. Palion-Gazda, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, F. Lloret, Miguel Julve, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 2989–2992.
133. C. Yuste, D. C. de Castro Gomes, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2577–2584.
134. C. Adhikary, S. Koner, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2933–2958.
135. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11122–11129.
136. R. C. Finn, E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, **2001**, 1852–1853.
137. E. Burkholder, S. Wright, V. Golub, C. J. O’Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7460–7471.
138. E. Burkholder, V. Golub, C. J. O’Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 7014–7029.
139. W. Ouellette, V. Golub, C. J. O’Connor, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 2500–2509.
140. K. Darling, E. M. Burkholder, S. Pellizzeri, M. Nanao, J. Zubieta, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 1745–1748.
141. S. Jones, A. Aldous, E. Burkholder, J. Zubieta, *Polyhedron*, **2013**, 52, 582–590.
142. T. M. Smith, L. Strauskulage, K. A. Perrin, D. Symester, S. Steven R. Freund, J. Vargas, L. Spinu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 411, 134–147.
143. T. M. Smith, K. Perkins, D. Symester, S. R. Freund, J. Vargas, L. Spinu, J. Zubieta, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 191–213.
144. Agilent (2014). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
145. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A.*, **2008**, 64, 112–122.

146. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, 41, 466–470.
147. E. König, *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Springer, Berlin, 1966.
148. A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press: London, 1968.
149. I. Romero, M.-N. Collomb, A. Deronzier, A. Llobet, E. Perret, J. Pécaut, L. Le Pape, J.-M. Latour, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 69–72.
150. J.-Z. Wu, E. Bouwman, A. M. Mills, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2694–2702.
151. C. J. Davies, J. Fawcett, R. Shutt, G. A. Solan, *Dalton Trans.*, **2005**, 2630–2640.
152. L. Xiao, S. Jie, Y. Song, X. Cao, W.-H. Sun, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3858–3866.
153. C. W. Belock, A. Çetin, N. V. Barone, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7114–7120.
154. P. Tyagi, U. P. Singh, *J. Coord. Chem.*, **2009**, 62, 1613–1622.
155. B. Bräuer, D. Schaarschmidt, C. Flohrer, T. Ruffer, S. Tripke, A. Hildebrandt, B. Walfort, L. Sorace, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 365, 277–281.
156. D.-F. Zhou, Q.-Y. Chen, Y. Qi, H.-J. Fu, Z. Li, K.-D. Zhao, J. Gao, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6929–6937.
157. W.-T. Deng, J.-C. Liu, J. Cao, *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 35, 315–317.
158. T.-H. Huang, M.-H. Zhang, C.-Y. Gao, L.-T. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 408, 91–95.
159. J. Chaignon, S.-E. Stiriba, F. Lloret, C. Yuste, G. Pilet, L. Bonneviot, B. Albelá, I. Castro, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9704–9713.
160. A. J. Osinski, B. A. Hough, L. A. Crandall, I.-S. Tamgho, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, 56, 76–79.
161. R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2697–2700.
162. C.-M. Liu, S. Gao, D.-Q. Zhang, Z.-L. Liu, D.-B. Zhu, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 834–838.
163. J. Qian, W. Gu, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, P. Cheng, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2007**, 63, m687–m688.

164. H.-Y. Wu, H.-Q. An, B.-L. Zhu, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, S.-H. Wu, W.-P. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1132–1135.
165. M.-M. Yu, Z.-H. Ni, C.-C. Zhao, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5670–5676.
166. C.-F. Wang, G.-L. Dai, Z.-N. Jin, Z.-C. He, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1340–1344.
167. S. Ray, S. Konar, A. Jana, A. Dhara, K. Das, S. Chatterjee, M. S. El Fallah, J. Ribas, S. K. Kar, *Polyhedron*, **2014**, 68, 212–221.
168. J. Kleywegt, W. G. R. Wiesmeijer, G. J. Van Driel, W. L. Driessen, J. Reedijk and J. H. Noordik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2177–2184.
169. J. L. Manson, J. A. Schlueter, U. Geiser, M. B. Stone, D. H. Reich, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1423–1429.
170. L.-N. Zhu, Y. Ou-Yanga, Z.-Q. Liua, D.-Z. Liaoa, Z.-H. Jianga, S.-P. Yana, P. Chenga, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 1693–1697
171. H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 707–711.
172. S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996–1009.
173. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*, New York: 4th ed., J. Wiley, 1986.
174. R. Cortés, M. Drillon, X. Solans, L. Lezama, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 677–683.
175. M. S. Ray, A. Ghosh, R. Bhattacharya, G. Mukhopadhyay, M. G. B. Drew, J. Ribas, *Dalton Trans.*, **2004**, 252–259.
176. M. S. Ray, A. Ghosh, S. Chaudhuri, M. G. B. Drew, J. Ribas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3110–3117.
177. S.-Q. Bai, C.-J. Fang, Z. He, E.-Q. Gao, C.-H. Yan, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13379–13387.
178. M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, V. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3177–3184.
179. M. A. S. Goher, A. K. Hafez, M. A. M. Abu-Youssef, A. M. A. Badr, C. Gspan, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2349–2356.
180. A. Das, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1240–1248.
181. M. A. S. Goher, F. A. Mautner, M. A. M. Abu-Youssef, *Transition Met. Chem.*, **1999**, 24, 29–34.

182. B. Jürgens, E. Irran, W. Schnick, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 157, 241–249.
183. A. Escuer, F. A. Mautner, N. Sanz, R. Vicente, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1668–1673.
184. W. Dong, Q.-L. Wang, Z.-Q. Liu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, P. Cheng, *Polyhedron*, **2003**, 22, 3315–3319.
185. J. A. Schlueter, J. L. Manson, U. Geiser, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3194–3202.
186. G.-Y. Hsu, P. Misra, S.-C. Cheng, H.-H. We, S. Mohanta, *Polyhedron*, **2006**, 25, 3393–3398.
187. H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3770–3783.
188. D. Mal, S. Koner, J.-P. Tuchagues, G. M. Rosair, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 3575–3580.
189. K. Bhar, S. Khan, S. Das, P. Mitra, G. Rosair, J. Ribas, B. K. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 3308–3315.
190. T. Ghosh, T. Chattopadhyay, S. Das, S. Mondal, E. Suresh, E. Zangrando, D. Das, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 3198–3205.
191. J. Samuel, *Smart, Effective Field Theories of Magnetism*, W.B. Saunders Comp., Philadelphia and London, **1966**.
192. A. Earnshaw, J. Lewis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 396–404.
193. M.E.E. Fisher, *Am. J. Phys.*, **1964**, 32, 343–346.
194. M.M. Najafpour, M. Amini, M. Bagherzadeh, D.M. Boghaei, V. McKee, *Transition Met. Chem.*, **2010**, 35, 297–303.
195. M.M. Najafpour, M. Hołyńska, M. Amini, H. Kazemi, T. Lis, M. Bagherzadeh, *Polyhedron*, **2010**, 29, 2837–2843.
196. M.M. Najafpour, M. Hołyńska, A.N. Shamkhali, M. Amini, S.H. Kazemi, S. Zaynalpoor, R. Mohamadi, M. Bagherzadeh, T. Lis, *Polyhedron*, **2012**, 34, 202–209.
197. S.-Q. Wu, Y.-T. Wang, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2613–2618.
198. J. G. Park, I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 359–369.
199. B. J. C. Vieira, J.T. Coutinho, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, V. da Gama, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3845–3850.
200. S. Hayami, M. R. Karim, Y. H. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 683–696.
201. I. A. Gass, S. Tewary, A. Nafady, N. F. Chilton, C. J. Gartshore, M. Asadi, D. W. Lupton, B. Mobaraki, A. M. Bond, J. F. Boas, S.-X. Guo, G. Rajaraman, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 7557–7572.
202. S. M. Bellows, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Organometallics* 2013, **32**, 4741–4751.

203. H. S. Scott, C. J. Gartshore, S.-X. Guo, B. Moubaraki, A. M. Bond, S. R. Batten, K. S. Murray, *Dalton Trans.* 2014, **43**, 15212–15220.
204. R. G. Miller, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, S. Brooker, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1932–1941.
205. I. A. Gass, S. Tewary, G. Rajaraman, M. Asadi, D. W. Lupton, B. Moubaraki, G. Chastanet, J.-F. Létard, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5055–5066.
206. R. A. Polunin, N. P. Burkovskaya, J. A. Satska, S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, G. G. Aleksandrov, O. Cador, L. Ouahab, I. L. Eremenko, V. V. Pavlishchuk, *Inorg. Chem.* 2015, **54**, 5232–5238.
207. Y. Guo, X.-L. Yang, R.-J. Wei, L.-S. Zheng, J. Tao, *Inorg. Chem.* 2015, **54**, 7670–7672.
208. M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 62–73.
209. F. Shen, W. Huang, D. Wu, Z. Zheng, X.-C. Huang, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 902–908.
210. G. G. Morgan, K. D. Murnaghan, H. Müller-Bunz, V. McKee, C. J. Harding, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 7192–7195.
211. E. C. Constable, K. Harris, C. E. Housecroft, M. Neuburger, J. A. Zampese, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 2949–2961.
212. S. Hayami, M. Nakaya, H. Ohmagari, A. S. Alao, M. Nakamura, R. Ohtani, R. Yamaguchi, T. Kuroda-Sowa, J. K. Clegge, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 9345–9348.
213. X. Zhang, Z.-X. Wang, H. Xie, M.-X. Li, T. J. Woods and K. R. Dunbar, *Chem. Sci.* 2016, **7**, 1569–1574.
214. S. Hayami, K. Murata, D. Urakami, Y. Kojima, M. Akita, K. Inoue, *Chem. Commun.*, **2008**, 6510–6512.
215. S. Hayami, Y. Shigeyoshi, M. Akita, K. Inoue, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, R. Kawajiri, T. Mitani, Y. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4899–4903.
216. Y. Komatsu, K. Kato, Y. Yamamoto, H. Kamihata, Y. Hoon Lee, A. Fuyuhiko, S. Kawata, S. Hayami, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2769–2775.
217. P. Nielsen, H. Toftlund, A. D. Bond, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, G. R. Hanson, C. Noble, M. J. Riley, S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7033–7047.
218. G. Agustí, C. Bartual, V. Martínez, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. Carmen Muñoz, J. A. Real, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1262–1267.

219. R. Indumathy, S. Radhika, M. Kanthimathi, T. Weyhermuller, B. Unni Nair, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 434–443.
220. X. Zhang, H. Xie, M. Ballesteros-Rivas, Z.-X. Wang, K. R. Dunbar, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 9292–9298.
221. Y. H. Lee, M. R. Karim, Y. Ikeda, T. Shimizu, S. Kawata, A. Fuyuhiko, S. Hayami, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2013**, 23, 186–192.
222. B. Whittle, E. L. Horwood, L. H. Rees, S. R. Batten, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron*, **1998**, 17, 373–379.
223. Y. H. Lee, M. S. Won, J. M. Harrowfield, S. Kawata, S. Hayami, Y. Kim, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 11507–11521.
224. K. Takami, R. Ohtani, M. Nakamura, T. Kurogi, M. Sugimoto, L. F. Lindoy and S. Hayami, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 18354–18359.
225. H-Z. Kouand, O. Sato, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9513–9515.
226. L. J. Kershaw Cook, F. Tuna, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2254–2265.
227. R. G. Miller, S. Brooker, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 5398–5409.
228. M. G. Cowan, J. Olguín, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon and Sally Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2892–2894.
229. (a) F. Mathieu, R. Weiss, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1973**, 816; (b) M.-Y. Chow, T. C. W. Mak, *Aust. J. Chem.*, **1992**, 45, 1307–1313; (c) J. Burgess, J. Fawcett, R. I. Haines, K. Singh, D. R. Russell, *Transit. Met. Chem.*, **1999**, 24, 355–361; (d) N. P. Chatterton, D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, I. Hussain, A. J. P. White, David J. Williams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 312–317; (e) G. K. Patra, I. Goldberg, A. Sarkar, S. Chowdhury, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 344, 7–14; (f) S. Banerjee, A. Ray, S. Sen, S. Mitra, D. L. Hughes, R. J. Butcher, S. R. Batten, D. R. Turner, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2692–2700; (g) R. Li, S. Brooker, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2011**, 71, 303–309; (h) A. Adach, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, *Polyhedron*, **2012**, 42, 104–111; (i) Q.-M. Qiu, Q.-H. Jin, J.-J. Sun, M. Liu, J.-C. Wang, Y.-Yuan Zhang, C.-L. Zhang, *Polyhedron*, **2012**, 44, 215–220; (j) X.-Z. Li, X.-J. Kong, C.-Q. Li, H. Qu, L.-N. Zhu, D.-Z. Liao, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 27, 114–118; (k) S. S. Massoud, M. Dubin, A. E. Guilbeau, M. Spell, R. Vicente, P. Wilfling, R. C. Fischer, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **2014**, 78, 135–140; (l) Y. Tsunozumi, K. Matsumoto, S. Hayami, A. Fuyuhiko, S. Kawata, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2014**, 70, m96–m97; (m) S. S. Massoud, M. Dubin, A. E. Guilbeau, M. Spell, R. Vicente, P. Wilfling, R. C. Fischer, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **2014**, 78, 135–140;

- (n) J. Caballero-Jiménez, F. Habib, D. Ramírez-Rosales, R. Grande-Aztatzi, G. Merino, I. Korobkov, M. K. Singh, G. Rajaraman, Y. Reyes-Ortega, M. Murugesu, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8649–8659; (o) T. Huxel, J. Klingele, *Transit. Met. Chem.*, **2015**, 40, 61–68.
230. (a) W. J. Rohrbaugh, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, 33, 3254–3256; (b) D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6180–6185; (c) S. Sen, P. Talukder, S. K. Dey, S. Mitra, G. Rosair, D. L. Hughes, G. P. A. Yap, G. Pilet, V. Gramlich, T. Matsushita, *Dalton Trans.*, **2006**, 1758–1767; (d) M. Ghazzali, V. Langer, L. Öhrström, *J. Sol. State Chem.*, **2008**, 181, 2191–2198; (e) Y. Bai, G.-Q. Zhang, D.-B. Dang, P.-T. Ma, J.-Y. Niu, *Spectrochim. Acta A*, **2011**, 79, 570–573 (f) M. V. Rodić, V.M. Leovac, L. S. Jovanović, L. S. Vojinović-Ješić, V. Divjaković, V. I. Češljević, *Polyhedron*, **2012**, 46, 124–132; (g) G. Vlahopoulou, A. Escuer, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 16, 78–80; (h) Z. Yin, G. Zhang, T. Phoenix, S. Zheng, James C. Fettinger, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 36165–36166.
231. A. Ray, G. M. Rosair, R. Kadam, S. Mitra, *Polyhedron*, **2009**, 28, 796–806.
232. J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. C. Muñoz, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2013–2017.
233. G. Backes, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 217–228.
234. D. Reinen, A. Ozarowski, B. Jakob, J. Pebler, H. Stratemeier, K. Wiegardt, I. Tolksdorf, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4010–4017.
235. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, 486.
236. S. Kremer, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3013–3022.
237. C. Enachescu, I. Krikovapic, M. Zerara, J. A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 3945–3950.
238. M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 950–953.
239. C. Harris, T. N. Lockyer, R. L. Martin, H. R. H. Patil, E. Sinn, I. M. Steward, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 2105–2116.
240. B. N. Figgis, *Nature* **1958**, 182, 1568–1570.
241. R. M. Golding, W. C. Tennat, J. P. M. Bailey, A. Hudson *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 764–771.
242. W. X. C. Oliveira, C. L. M. Pereira, C. B. Pinheiro, K. Krambrock, T. Grancha, N. Moliner, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron*, **2016**, 117, 710–717.
243. M. A. Vecchio-Sadus, *Transit. Met. Chem.* **1995**, 20, 38–45.

244. S. R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers, Design, Analysis and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, **2009**.
245. A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 155–192.
246. S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 224, 11–34.
247. C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781–2804.
248. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276–288.
249. Y. A. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127–2157.
250. S. Wöhlert, C. Näther, *Polyhedron*, **2013**, 52, 1073–1080.
251. M. Wriedt, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 228–234.
252. R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1994**, 259–262.
253. M. Monfort, C. Bastos, C. Díaz, J. Ribas, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 218, 185–188.
254. A. Escuer, S. B. Kumar, F. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 269, 313–316.
255. G. Chen, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2006**, 62, m3509–m3510.
256. S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, C. Díaz, A. Ghosh, *Dalton Trans.*, **2007**, 2492–2494.
257. X.-T. Liu, Y.-S. Xie, Y.-S.; Liu, Q.-L. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2007**, 37, 301–305.
258. G.-J. Chen, Y. Ouyang, S.-P. Yan, X. Liu, D.-Z. Liao, W. Gu, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11, 138–141.
259. Z.-F. Ju, Q.-X. Yao, W. Wu, J. Zhang, *Dalton Trans.*, **2008**, 355–362.
260. J. Boeckmann, C. Näther, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 11019–11026.
261. S. Wöhlert, T. Fic, Z. Tomkowicz, S. G. Ebbinghaus, M. Rams, W. Haase, C. Näther, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12947–12957.
262. X.-M. Liu, B.-Y. Wang, B.-Y, W. Xue, L.-H. Xie, W.-X. Zhang, X.-N. Cheng, X.-M. Chen, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13741–13746.
263. M. Wriedt, S. Sellmer, C. Näther, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6896–6903.
264. M. Wriedt, I. Jeß, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1406–1413.
265. M. Wriedt, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3201–3211.
266. S. Wöhlert, J. Boeckmann, M. Wriedt, C. Näther, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 6920–6923.
267. S. Wöhlert, C. Näther, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 406, 196–204.

268. S. Wöhlert, C. Näther, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2528–2537.
269. S. Wöhlert, L. Fink, M. Schmidt, C. Näther, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 945–957.
270. S. Wöhlert, I. Jeß, C. Näther, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2011**, 67, m309.
271. P. Bhowmik, S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, C. Diaz, A. Ghosh, *Polyhedron*, **2010**, 29, 2637–2642.
272. S. Satapathi, S. Das, K. Bhar, R. K. Kumar, T. K. Maji, B. K. Ghosh, *Polyhedron*, **2011**, 30, 387–396.
273. H.-L. Jia, M.-J. Jia, G.-H. Li, Y.-N. Wang, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 6429–6439.
274. G. A. Baker, G. S., Jr. Rushbrooke, H. E. Gilbert, *Phys. Rev.*, **1964**, 135, A1272–A1277.
275. J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdagner, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7052–7059.
276. A. Rodríguez, H. Sakiyama, N. Masciochi, S. Galli, N. Gálvez, F. Lloret, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8399–8406.
277. H. Arora, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 1158–1167.
278. F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3432–3445.
279. A. E. Ion, S. Nica, A. M. Madalan, S. Shova, J. Vallejo, M. Julve, F. Lloret, M. Andruh, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 16–18.
280. J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15704–15707.
281. O. Fabelo, L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, F. S. Delgado, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11342–11351.
282. T. De Neef, Ph.D. Thesis, Eindhoven, **1975**.
283. C. Dupas, J. P. Renard, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **1977**, 10, 5057–5069.
284. O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1987**, 68, 89–167.
285. O. Kahn, P. Tola, H. Coudanne, *Chem. Phys.* **1979**, 42, 355–361.
286. P. Tola, O. Kahn, C. Chauvel, H. Coudanne, *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 1, 467.
287. R. González, A. Acosta, R. Chiozzone, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5737–5747.
288. J. Martínez-Lillo, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289–290, 215–237

289. J. Kaleciński, T. Mikulski, M. Rudolf, J. Ziółkowski, *Problemy i metody chemii koordynacyjnej*, PWN, Warszawa, **1981**.
290. (a) P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, K. P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1511–1519; (b) D. Gambino, J. Benitez, L. Otero, E. Kremera, E. J. Baranb, O. E. Piro, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2099–2107; (c) F. Mevellec, A. Roucoux, N. Noiret, H. Patin, F. Tisato, G. Bandoli, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 230–233; (d) A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. Woollard-Shore, *Dalton Trans.*, **2003**, 748–754; (e) N. Lepareur, F. Mevellec, N. Noiret, F. Refosco, F. Tisato, M. Porchia, G. Bandoli, *Dalton Trans.*, **2005**, 2866–2875; (f) A. Shellenbarger-Jones, T. Nicholson, W. M. Davis, A. Davison, A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3559–3571; (g) N. Salvatore, N. Morellato, A. Venzo, F. Refosco, A. Dolmella, C. Bolzati, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6365–6377; (h) N. Salvatore, A. Dolmella, F. Refosco, C. Bolzati, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(4), 1634–1644.
291. (a) X. L. R. Fontaine, E. H. Fowles, T. P. Layzell, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1519–1524; (b) C. Pearson, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 237, 13–18; (c) F. Tisato, F. Refosco, C. Bolzati, A. Cagnolini, S. Gatto, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1421–1428; (d) V. Bertolasi, A. Marchi, L. Marvelli, R. Rossi, C. Bianchini, I. de los Rios, M. Peruzzini, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 327, 140–146; (e) B. Machura, J. O. Dzięgielewski, J. Kusz, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 786–789; (f) B. Machura, R. Kruszyński, M. Jaworska, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 740, 107–117; (g) I. Klopsch, M. Finger, C. Würtele, B. Milde, D. B. Werz, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6881–6883.
292. (a) F. Loiseau, F. Connac, Y. Lucchese, M. Dartiguenave, S. Fortin, A. L. Beauchamp, Y. Coulais, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 306, 94; (b) M. N. Sokolov, N. E. Fyodorova, R. Paetow, D. Fenske, A. G. Ravelo, D. Y. Naumov, V. E. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2192–2196; (c) S. Basak, A. Mondal, D. Chopra, K. K. Rajak, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3465–3470; (d) B. Machura, R. Kruszyński, J. Mroziński, J. Kusz, *Polyhedron*, **2008**, 27, 1739–1746; (e) P. Mayer, K. C. Potgieter, T. I. A. Gerber, *Polyhedron*, **2010**, 29, 1423–1430.
293. (a) J. Rall, F. Weingart, D. M. Ho, M. J. Heeg, F. Tisato, E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3442–3451; (b) O. Arp, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 219–224; (c) C. Pearson, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **1997**, 75, 220–231; (d) F.

- Tisato, F. Refosco, A. Dolmella, G. Bandoli, *Polyhedron*, **1998**, 17, 3947-3953; (e) S. Fortin, P.-L. Fabre, M. Dartiguenave, A. L. Beauchamp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3520–3527; (f) S. H. Meiere, B. C. Brooks, T. B. Gunnoe, E. H. Carrig, M. Sabat, W. D. Harman, *Organometallics*, **2001**, 20, 3661–3671; (g) S. Bhattacharyya, I. Chakraborty, B. K. Dirghangi, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 286–293; (h) S. R. Banerjee, L. Wei, M. K. Levalada, N. Lazarova, V. O. Golub, C. J. O'Connor, K. A. Stephenson, J. F. Valliant, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5795–5802; (i) S. Das, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Polyhedron*, **2003**, 22, 901–907; (j) B. Machura, M. Jaworska, R. Kruszynski, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2523–2531; (k) B. Machura, R. Kruszynski, M. Jaworska, P. Lodowski, *Polyhedron*, **2005**, 24, 701–709; (l) M. N. Sokolov, N. E. Federova, E. V. Peresyphkina, R. Patow, V. E. Fedorov, D. Fenske, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3914–3918; (m) B. Machura, R. Kruszyński, J. Kusz, J. Kłak, J. Mroziński, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4427–4435.
294. (a) F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5710–5720; (b) J. Chantler, D. A. Kort, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 596, 27–35; (c) D. P. Lydon, T. R. Spalding, J. F. Gallagher, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1281–1287; (d) M. Q. Dequeant, R. McGuire Jr, D. R. McMillin, T. Ren, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 6521–6523; (e) A. V. Shtemenko, P. Collery, N. I. Shtemenko, K. V. Domasevitch, E. D. Zabitskaya, A. A. Golichenko, *Dalton Trans.*, **2009**, 5132–5136; (f) M. Q. Dequeant, T. Ren, *J. Cluster Sci.*, **2010**, 21, 291–300; (g) J. Beck, G. Zink, *J. Chem. Crystallogr.*, **2011**, 41, 1185–1189.
295. E. Adman, T. N. Margulis, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 210–214
296. E. J. Lisher, N. Cowlam, L. Gillott, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, 35, 1033–1038.
297. M. Bettinelli, C. D. Flint, G. Ingletto, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 437–440.
298. R. Loris, D. Maes, J. Lisgarten, M. Betinelli, C. Flint, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1993**, 49, 231–233.
299. L. J. Barbour, L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *J. Chem. Crystallogr.*, **1996**, 26, 59–61.
300. C. J. Kepert, M. Kurmoo, P. Day, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 221–228.
301. J. Mroziński, A. Kochel, T. Lis, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 641, 109–117.
302. R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicolo, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2512–2518.
303. R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3013–3019.

304. A. Kochel, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2004**, 60, m859–m860.
305. R. González, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3995–4002.
306. M. Hołyńska, M. Korabik, T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2006**, 62, m3178–m3180.
307. J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 2204–2206.
308. J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 1284–1287.
309. D. Armentano, J. Martínez-Lillo, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 380, 118–124.
310. F. Pop, M. Allain, P. Auban-Senzier, J. Martínez-Lillo, F. Lloret, M. Julve, E. Canadell, N. Avarvari, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3855–3862.
311. K. S. Pedersen, M. Sigrist, M. A. Sorensen, A.-L. Barra, T. Weyhermuller, S. Piligkos, C. A. Thuesen, M. G. Vinum, H. Mutka, H. Weihe, R. Clerac, J. Bendix, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 1351–1354.
312. R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4745–4752.
313. R. H. Busey, E. Sonder, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 93–97.
314. H. G. Smith, G. E. Bacon, *J. Appl. Phys.*, **1966**, 37, 979.
315. V. Minkiewicz, G. Shirane, B. Frazer, R. Wheeler, P. Dorain, *J. Phys. Chem. Solids*, **1968**, 29, 881–884.
316. A. Tomkiewicz, F. Villain, J. Mroziński, *J. Mol. Struct.*, **2000**, 555, 383–390.
317. J. Martínez-Lillo, J. Kong, M. Julve, E. K. Brechin, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 5985–5990.
318. B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1411–1421.
319. A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3132–3138.
320. I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Ions*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
321. Q.-G. Zhai, X.-Y. Wu, S.-M. Chen, C.-Z. Lu and W.-B. Yang, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 2126–2135.
322. B. Ding, L. Yi, Y. Wang, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-Pi. Yan, Z.-H. Jiang, H.-B. Song, H. G. Wang, *Dalton Trans.*, **2006**, 665–675.
323. H. Xu, L.-F. Huang, L.-M. Guo, Y.-G. Zhang, X.-M. Ren, Y. Song, J. Xie, *J. Lumin.*, **2008**, 128, 1665–1672.

324. M. Du, Z.-H. Zhang, X.-G. Wang, L.-F. Tang and X.-J. Zhao, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 1855–1865.
325. M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, M. Micheloni, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 170–192.
326. I. Nawrot, B. Machura, R. Kruszynski, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 830–845.
327. J. Wan, S.-L. Cai, K. Zhang, C.-J. Li, Y. Feng, J. Fan, S.-R. Zheng, W.-G. Zhang, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 5164–5176.
328. X. Chen, B.-Q. Zhang, F. Yu, M. Su, W. Qin, B. Li, G. - L. Zhuang, T. Zhang, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 6396–6402.
329. C. Heering, B. Francis, B. Nateghi, G. Makhloufi, S. Lüdeke, C. Janiak, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 5209–5223.
330. S. Zhao, X.-X. Lv, L.-L. Shi, B.-L. Li, B. Wu, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 56035–56041.
331. T. E. Kokina, L. A. Glinskaya, A. V. Tkachev, V. F. Plyusnin, Y. V. Tsoy, I. Yu. Bagryanskaya, E. S. Vasilyev, D. A. Piryazev, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Polyhedron*, **2016**, 117, 437–444.
332. I. Nawrot, *Struktura i spektroskopia polimerów koordynacyjnych i supramolekularnych związków kadmu(II)*, Uniwersytet Śląski, Katowice, **2015**.
333. Y.-J. Ou, Y.-J. Ding, Q. Wei, X.-J. Hong, Z.-P. Zheng, Y.-H. Long, Y.-P. Cai, X.-D. Yao, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27743–27751.
334. M. S. Sadjadi, A. Ebadi, K. Zare, V. Amanic, H. R. Khavasi, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m1050–m1051
335. B. A. Albani, B. Pena, S. Saha, J. K. White, A. M. Schaeffer, K. R. Dunbar, C. Turro, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 16522–16525
336. M. Trivedi, D. S. Pandey, N. P. Rath, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 284–290.
337. R. Choudhury, S. K. Dey, N. Mondal, S. Mitra, S. O. G. Mahalli, K. M. A. Malik, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4, 419–422.
338. A. B. Caballero, A. Rodríguez-Diéguez, E. Barea, M. Quirós, J. M. Salas, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 3038–3045.
339. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 19–32.
340. B. Machura, I. Nawrot, R. Kruszynski, M. Dulski, *Polyhedron*, **2013**, 54, 272–284.

9. Życiorys i dorobek naukowy

Imię i Nazwisko: Joanna Palion-Gazda

Adres: ul. Glebowa 16G/1 40-630 Katowice

E-mail: joanna_palion@poczta.fm

Data i miejsce urodzenia: 13.11.1987r., Siemianowice Śl.

WYKSZTAŁCENIE:

- 2003-2006 – Liceum Ogólnokształcące w ZSTiO nr 3 im. Edwarda Abramowskiego o profilu matematyczno-informatycznym.
- 2006- 2011 – Uniwersytet Śląski, kierunek: Chemia, specjalność: Chemia środowiska.
- 27.06.2011 – Uzyskany tytuł magistra chemii po przedstawieniu pracy magisterskiej „*Heterobimetaliczne Mn/Hg polimery koordynacyjne – Synteza, badania strukturalne, spektroskopowe oraz magnetyczne.*”.
- od 10.2011 – Stacjonarne czteroletnie studia doktoranckie w Instytucie Fizyki UŚ w Katowicach.

STAŻE I PRAKTYKI:

- Praktyka zawodowa w szkole:
 - 06.09.2010-30.09.2010 – ZSTiO nr 3 im E. Abramowskiego w Katowicach
 - 07.09.2009-30.09.2009 – Gimnazjum nr 3 im. A. Szklarskiego w Katowicach
- Praktyka zawodowa w laboratorium:
 - 18.07.2010-30.07.2010 – Samodzielny Publiczny Szpital Kliniczny nr 7 Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach Górnośląskie Centrum Medyczne im. prof. Leszka Gieca
 - 02.08.2010-31.08.2010 – Katowickie Wodociągi S.A. Oczyszczalnia ścieków Podlesie
- 01.07.2011-31.09.2011 – staż zawodowy finansowany z projektu UPGOW – MINOVA EKO-CHEM S.A. w Siemianowicach Śląskich.
- 01.09.2013-01.10.2013 – staż naukowy w Instytucie Nauki Molekularnej pod kierunkiem prof. Miguel'a Julve, Uniwersytet w Walencji, Hiszpania
(staż zagraniczny w zakresie prowadzenia pomiarów podatności magnetycznej, a także mający na celu zdobycie umiejętności w zakresie interpretacji wyników badań magnetycznych, w tym określenia

parametrów nadwymiany, czasu relaksacji oraz dopasowywania eksperymentalnego przebiegu zależności χT od temperatury do krzywej teoretycznej)

- 01.11.2014-15.12.2014 – staż naukowy w Instytucie Nauki Molekularnej pod kierunkiem prof. Miguel'a Julve, Uniwersytet w Walencji, Hiszpania
(staż zagraniczny w zakresie prowadzenia pomiarów podatności magnetycznej, a także mający na celu zdobycie umiejętności w zakresie interpretacji wyników badań magnetycznych, w tym określenia parametrów nadwymiany, czasu relaksacji oraz dopasowywania eksperymentalnego przebiegu zależności χT od temperatury do krzywej teoretycznej)

STYPENDIA I PROJEKTY BADAWCZE:

- 2011–2013 – stypendium programu UPGOW (Uniwersytet partnerem gospodarki opartej na wiedzy), współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.
- 2011–2014 – stypendium dla najlepszych doktorantów UŚ
- 2013–2015 – stypendium „Doktoris – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” który był realizowany przez Samorząd Województwa Śląskiego w partnerstwie z Uniwersytetem Śląskim w ramach Priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013, Regionalne Kadry Gospodarki.
- 2012–2015 – grant promotorski z programu PRELUDIUM, Narodowe Centrum Nauki (2012/07/N/ST5/02213) pt. „*Nowe kompleksy metali przejściowych z ligandem 2,3,5,6-tetra(2-pirydył)pirazyna w aspekcie badań strukturalnych, magnetycznych oraz spektroskopowych*”
- 2014–2016 – udział w grantie finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, pt. „*Otrzymywanie kompleksów Renu, Platyny i Złota – katalizatorów oraz nanomateriałów dla organicznej elektroniki*”

PUBLIKACJE NAUKOWE:

1. B. Machura, M. Wolff, I. Gryca, **J. Palion**, K. Michalik, *Polyhedron*, 30, (2011) 2275.
2. B. Machura, **J. Palion**, A. Świtlicka, J. Mroziński, R. Kruszynski, *Polyhedron*, 30 (2011) 2499.
3. B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, **J. Palion**, R. Kruszynski, *J. Mol. Struct.*, 994 (2011) 256.
4. B. Machura, M. Wolff, **J. Palion**, A. Świtlicka and I. Nawrot, *Struct. Chem.*, 22 (2011) 77.

5. B. Machura, M. Wolff, **J. Palion**, R. Kruszynski, *Inorg. Chem. Commun.*, 14 (2011) 1358.
6. B. Machura, A. Świtlicka, **J. Palion** and R. Kruszyński, *Struct. Chem.*, 24 (2012) 89.
7. B. Machura, **J. Palion**, A. Świtlicka, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszyński, *Polyhedron*, 49 (2013) 216.
8. B. Machura, **J. Palion**, J. Mroziński, B. Kalińska, M. Amini, M.M. Najafpour, R. Kruszyński, *Polyhedron*, 53 (2013) 132.
9. B. Machura, **J. Palion**, M. Penkala, T. Groń, H. Duda, R. Kruszynski, *Polyhedron*, 56 (2013) 189.
10. B. Machura, M. Wolff, **J. Palion**, E. Benoist, *Inorg. Chim. Acta*, 404 (2013) 144.
11. J.G. Małecki, **J. Palion**, M. Oboz, T. Groń, *Polyhedron*, 73 (2014) 81-86.
12. J.G. Małecki, B. Machura, **J. Palion**, I. Gryca, M. Oboz, T. Groń, *Polyhedron*, 76 (2014) 10-15.
13. J.G. Małecki, A. Maroń, J. Palion, J.E. Nycz, M. Szala, *Trans. Met. Chem.*, 39 (2014) 755.
14. **J. Palion-Gazda**, T. Klemens, B. Machura, J. Kłak, *Polyhedron*, 81 (2014) 465.
15. **J. Palion-Gazda**, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, T. Grancha, E. Pardo, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 10009.
16. **J. Palion-Gazda**, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 2989.
17. **J. Palion-Gazda**, B. Machura, F. Lloret, M. Julve, *Cryst. Growth Des.*, 15 (2015) 2380.
18. I. Gryca, **J. Palion-Gazda**, B. Machura, M. Penkala, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans*, 44 (2015) 17118.
19. **J. Palion-Gazda**, I. Gryca, B. Machura, F. Lloret, M. Julve, *RSC Adv.*, 5 (2015) 101616.
20. A. Świtlicka-Olszewska, **J. Palion-Gazda**, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, 45 (2016) 10181.
21. I. Gryca, **J. Palion-Gazda**, B. Machura, M. Penkala, F. Lloret, M. Julve, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2016) 5418.
22. K. Czerwińska, M. Golec, M. Skonieczna, **J. Palion-Gazda**, D. Zygadło, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, B. Machura, A. Szurko, *Dalton. Trans.*, 46, (2017) 3381–3392.

UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH:

- 3-7.12.2012 – XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry,
- 30.06-2.07.2011 – 53 Konwersatorium Krystalograficzne, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.
- 5-6.07.2012 – 54 Konwersatorium Krystalograficzne , Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.
- 5.10.2012 – Pomiędzy Naukami, Zjazd Fizyków i Chemików, Chorzów.
- 27-29.06.2013 – 55 Konwersatorium Krystalograficzne, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.
- 18-20.11.2015, FUNMAT 2015 (International Conference on Functional Molecular Materials), Uniwersytet Jagielloński, Kraków

P1



Manganese(II) complexes of 2,3,5,6-tetra-(2-pyridyl)pyrazine – Syntheses, crystal structures, spectroscopic, magnetic and catalytic properties

B. Machura^{a,*}, J. Palion^a, J. Mroziński^b, B. Kalińska^b, M. Amini^c, M.M. Najafpour^d, R. Kruszynski^e

^a Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland

^b Faculty of Chemistry, Wrocław University, F. Joliot-Curie 14 St., 50-383 Wrocław, Poland

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, Golshahr, P.O. Box 55181-83111731, Maragheh, Iran

^d Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences, 45195-1159 Gava Zang, Zanjan, Iran

^e Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 September 2012

Accepted 8 January 2013

Available online 29 January 2013

Keywords:

Manganese(II)

2,3,5,6-Tetra-(2-pyridyl)pyrazine

X-ray structure

Magnetic properties

Catalytic activity

ABSTRACT

A systematic studies on complex formation between Mn(II) ions, 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine and halide or pseudohalide (N_3^- , NCS^- and $N(CN)_2^-$) ligands have been carried out and the following complexes $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ (**1**), $[Mn_2Cl_2(\mu-N_3-\kappa N1)_2(tppz)_2]$ (**2**), $[MnCl(SCN)(tppz)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**3**), $[MnCl(dca)(tppz)(H_2O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}]$ (**4**), $[Mn(NO_3)_2(tppz)(H_2O)]$ (**5**), $[Mn(N_3)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$ (**6**), $[Mn(SCN)_2(tppz)]$ (**7**) and $[Mn(NO_3)(dca)(tppz)]_n$ (**8**) have been obtained. The compounds were characterized by elemental analysis, IR, EPR, magnetic measurements and X-ray analysis. Two of them (**5** and **6**) have been tested as catalysts in oxidation of alcohol to aldehydes/ketones using oxone ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) as an oxidant under biphasic reaction conditions (CH_2Cl_2/H_2O) and tetra-*n*-butylammonium bromide as phase transfer agent under air at room temperature and as catalysts in oxidation of sulfides to sulfoxides with UHP (urea hydrogen peroxide) as oxidant.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

2,3,5,6-Tetra-(2-pyridyl)pyrazine (*tppz*), synthesized by Goodwin and Lions in 1959, was designed as an analogue of terpyridine but with the idea that it also might bridge central ions and form extended chain structures due to six potential donor sites [1]. In metal complexes *tppz* forms seven distinct binding modes illustrated in Scheme 1.

As we can see from scheme 1, *tppz* binds to a metal center in a bidentate α (a) or γ (b), bis-bidentate α (c) or γ (d), tris-bidentate (e), tridentate (f) or bis-tridentate (g) coordination mode, forming both mono- and polynuclear complexes with interesting electronic and magnetic properties.

The rich photophysical and redox properties associated with these complexes make them useful for analytical purposes and probes for biologically relevant molecules such as DNA. Recently, *tppz* has been examined as fluorescence sensors for series of metal ions and off-off-on switching of fluorescence depending on stepwise complex formation with *tppz* has been reported [3].

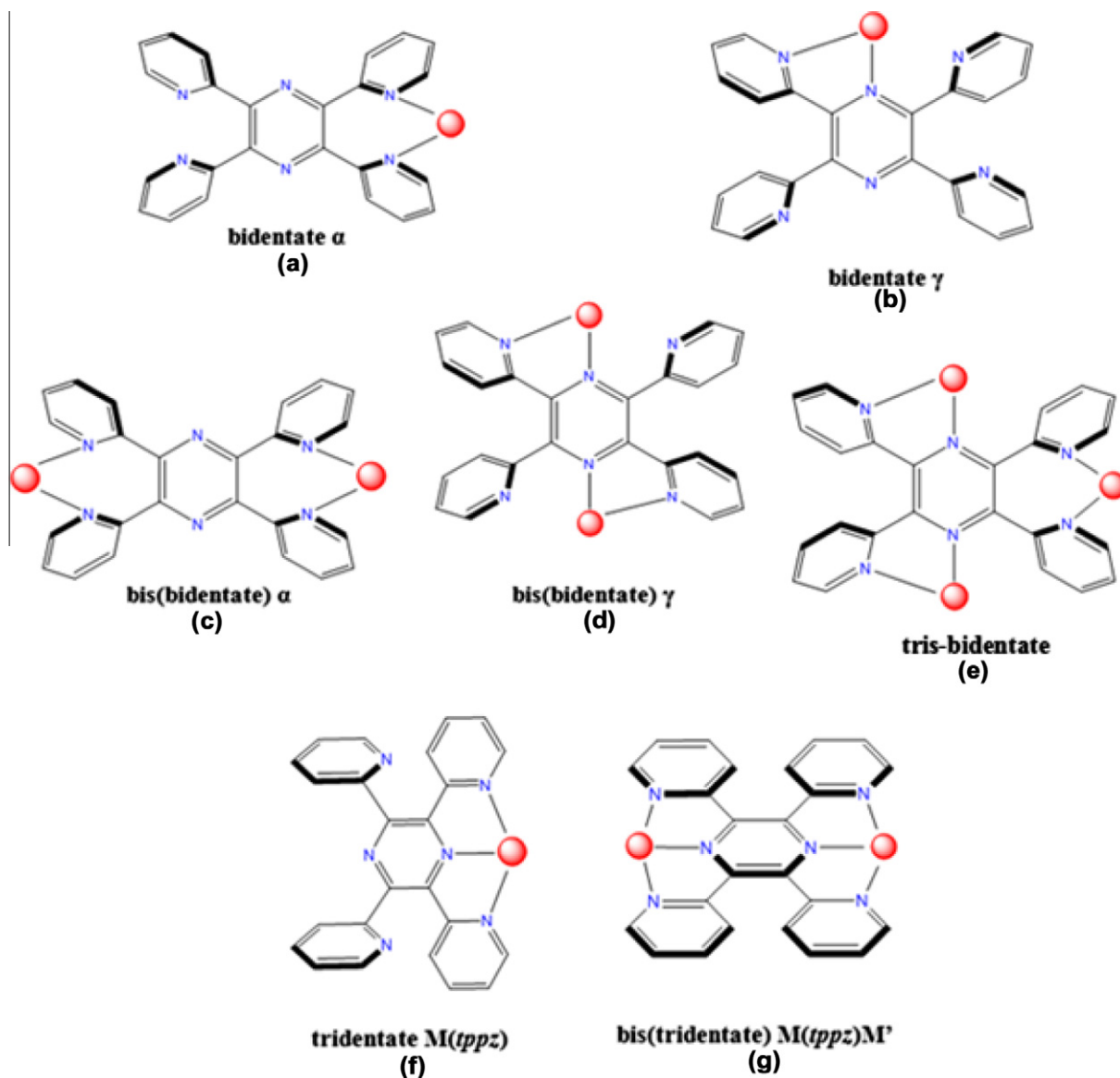
Studies on *tppz* metal(II) complexes have illustrated the ability of this polydentate organic ligand to mediate magnetic interactions

between paramagnetic centers bridged by the central pyrazine moiety and hence separated by more than 6.4 Å [4,5]. The largest antiferromagnetic interaction has been found in the dinuclear complexes $[Cu_2(tppz)(H_2O)_4](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ($J = -61.1 \text{ cm}^{-1}$) and $[Ni_2(tppz)(H_2O)_6](NO_3)_4 \cdot 2.5H_2O$ ($J = -76 \text{ cm}^{-1}$) [5]. Interestingly, the relatively good efficiency of the *tppz* bridge in transmitting magnetic interactions between paramagnetic centers contrasts with much poorer ability of unsubstituted pyrazine bridges in its metal complexes, where negligible or weak antiferromagnetic interactions were observed (with J values ranging from -0.14 cm^{-1} in $[Ni(py)_2Cl_2]$ to 15.1 cm^{-1} in $Cu(py)_2(ReO_4)_2$) [6,7]. In binuclear ruthenium(II) complexes, *tppz* bridges have been found to mediate intermetallic electronic communication through the π symmetry orbitals [8]. In turn, the mononuclear complexes of Co(II) of formula $[Co(tppz)_2]^{2+}$ with *tppz* ligands coordinated in a tridentate coordination mode attract scientific interest due to thermally induced spin crossover behaviour from a high-spin $S_{Co} = 3/2$ at high temperatures to a low-spin $S_{Co} = 1/2$ at lower temperatures [9].

A search in CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre, Version 5.33) database reveals only three Mn(II) complexes of *tppz*, namely $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$ [10], $[MnI(tppz)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ [11] and $[Mn(dca)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$ [12]. This prompts us to systematic studies on complex formation between Mn(II) ions, *tppz* and halide or pseudohalide (N_3^- , NCS^- and $N(CN)_2^-$) ligands. Here, we present

* Corresponding author.

E-mail addresses: basia@ich.us.edu.pl (B. Machura), jmroz@wchuwr.chem.uni.wroc.pl (J. Mroziński), rafal.kruszynski@p.lodz.pl (R. Kruszynski).



Scheme 1.

synthesis, X-ray studies as well as spectroscopic and magnetic properties of manganese(II) complexes $[\text{Mn}_2(-\text{Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ (**1**), $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-N}_3\text{-}\kappa\text{N1})_2(\text{tppz})_2]$ (**2**), $[\text{MnCl}(\text{SCN})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{MnCl}(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_{0.57}(\text{MeOH})_{0.47}]$ (**4**), $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**), $[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**), $[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]$ (**7**) and $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})]_n$ (**8**). The molecular structure of **1** have been previously determined by Kwang [10], but the compound presented here has different conformation of the side pyridine rings and different crystal packing as compared to the literature-known one. Because the structural differences affect the magnetic properties, the contemporary structural data of **1** was included into study.

Two of these compounds (**5** and **6**) have been tested as catalysts in oxidation of alcohol to aldehydes/ketones using oxone ($2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$) as an oxidant under biphasic reaction conditions ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$) and tetra-*n*-butylammonium bromide as phase transfer agent under air at room temperature and as catalysts in oxidation of sulfides to sulfoxides with UHP (urea hydrogen peroxide) as oxidant. Selective oxidation of alcohols and sulfides, respectively to aldehydes/ketones and sulfoxides is a prominent reaction in laboratory and industrial synthetic chemistry [13]. In view of their importance as intermediates in organic synthesis, several

methods are available to effect this conversion, and continuous attention is drawn to newer and more selective methods of oxidation [14]. Recently, some metal complexes with N-donor ligands were used as catalysts in these reactions [15].

2. Experimental

tppz and the other reagents used to the syntheses were commercially available (POCh and Aldrich) and were used without further purification. IR spectra were recorded on a Nicolet Magna 560 spectrometer in the spectral range $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ with the samples in the form of KBr pellets.

2.1. Preparation of $[\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{tppz})_2]$ (**1**) and $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**)

tppz was dissolved in a mixture of methanol/acetonitrile (30/60 ml) and slowly added to methanolic solution of $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and stirred at room temperature for 12 h. The

resulting solution was allowed to evaporate at room temperature and crystals of **1** and **5** were obtained after several days.

2.1.1. (1) $[Mn_2(\mu-Cl)_2Cl_2(tppz)_2]$

The compound was prepared by employing $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 1 mmol) and *tppz* (0.39 g, 1 mmol). Yield 75% (390 mg).

Calc. for $C_{48}H_{32}Cl_4Mn_2N_{12}$: C, 56.05; H, 3.14; N, 16.34. Found: C, 56.34; H, 3.08; N, 16.52%.

IR (KBr, cm^{-1}): 1631 (w), 1594 (s), 1567 (sh) and 1536 (w) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.1.2. (5) $[Mn(NO_3)_2(tppz)(H_2O)]$

The compound was prepared by employing $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 0.8 mmol) and *tppz* (0.31 g, 0.8 mmol). Yield 70% (327 mg).

Calc. for $C_{24}H_{18}MnN_8O_7$: C, 49.24; H, 3.10; N, 9.38. Found: C, 49.96; H, 3.21; N, 9.81%.

IR (KBr, cm^{-1}): 3415 (br) $\nu(OH)$ 1666 (w), 1639 (w), 1590 (m) and 1574 (sh) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.2. Preparation of $[Mn_2Cl_2(\mu-N_3-kN1)_2(tppz)_2]$ (**2**), $[MnCl(SCN)(tppz)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**3**) $[MnCl(dca)(tppz)(H_2O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}]$ (**4**), $[Mn(N_3)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$ (**6**), $[Mn(SCN)_2(tppz)]$ (**7**) and $[Mn(NO_3)(dca)(tppz)]_n$ (**8**)

NaN_3 , NH_4SCN or $NaN(CN)_2$ was dissolved in methanol and slowly added to yellow methanol/acetonitrile solution of *tppz* and $MnCl_2$ /or $Mn(NO_3)_2$, and stirred at room temperature for 12 h. The resulting solution was allowed to evaporate at room temperature. Crystals, suitable for X-ray analysis, were obtained after several days.

2.2.1. (2) $[Mn_2Cl_2(\mu-N_3-kN1)_2(tppz)_2]$

The compound was prepared by employing NaN_3 (0.13 g, 2 mmol), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 1 mmol) and *tppz* (0.39 g, 1 mmol). Yield 75% (395 mg).

Calc. for $C_{48}H_{32}Cl_2Mn_2N_{18}$: C, 55.35; H, 3.10; N, 24.20. Found: C, 55.92; H, 3.16; N, 24.76%.

IR (KBr, cm^{-1}): 2065 (vs) $\nu_{as}(N_3)$ 1639 (w), 1590 (s), 1569 (sh) and 1536 (w) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.2.2. (3) $[MnCl(SCN)(tppz)(H_2O)] \cdot H_2O$

The compound was prepared by employing NH_4SCN (0.15 g, 2 mmol), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 1 mmol) and *tppz* (0.39 g, 1 mmol). Yield 75% (434 mg).

Calc. for $C_{25}H_{20}ClMnN_7O_2S$: C, 52.41; H, 3.52; N, 17.11. Found: C, 51.99; H, 3.76; N, 17.81.

IR (KBr, cm^{-1}): 3391 (br) $\nu(O-H)$ 2063 (vs) $\nu(C=N_{SCN})$ 1649 (m), 1598 (s), 1569 (sh) and 1539 (w) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.2.3. (4) $[MnCl(dca)(tppz)(H_2O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}]$

The compound was prepared by employing $NaN(CN)_2$ (0.18 g, 2 mmol), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 1 mmol) and *tppz* (0.39 g, 1 mmol). Yield 65% (374 mg).

Calc. for $C_{26.47}H_{18.94}ClMnN_9O$: C, 55.82; H, 3.35; N, 22.14. Found: C, 55.49; H, 3.42; N, 22.65%.

IR (KBr, cm^{-1}): 3395 (m), 3324 (m) and 3209 (m) $\nu(O-H)$, 2299, 2228 $\nu_s(C=)$ and 2176 $\nu_{as} + \nu_s(C=)$ 1620 (m), 1601 (s), 1578 (s) and 1540 (m) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.2.4. (6) $[Mn(N_3)(NO_3)(tppz)(H_2O)]$

The compound was prepared by employing NaN_3 (0.10 g, 1.6 mmol), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 1 mmol) and *tppz* (0.31 g, 0.8 mmol). Yield 65% (293 mg).

Calc. for $C_{24}H_{18}MnN_{10}O_4$: C, 50.98; H, 3.21; N, 9.72. Found: C, 50.17; H, 3.30; N, 9.99%.

IR (KBr, cm^{-1}): 3394 (br) $\nu(O-H)$ 2061 (vs) $\nu_{as}(N_3)$ 1631 (w), 1594 (s), 1570 (sh) and 1534 (w) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.2.5. (7) $[Mn(SCN)_2(tppz)]$

The compound was prepared by employing NH_4SCN (0.10 g, 1.6 mmol), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 0.8 mmol) and *tppz* (0.31 g, 0.8 mmol). Yield 75% (334 mg).

Calc. for $C_{26}H_{16}MnN_8S_2$: C, 55.81; H, 2.88; N, 20.03. Found: C, 55.21; H, 3.01; N, 20.69%.

IR (KBr, cm^{-1}): 2048 (vs) $\nu(C=N_{SCN})$ 1642 (w), 1588 (s), 1567 (sh) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.2.6. (8) $[Mn(NO_3)(dca)(tppz)]_n$

The compound was prepared by employing $NaN(CN)_2$ (0.14 g, 1.6 mmol), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 g, 0.8 mmol) and *tppz* (0.31 g, 0.8 mmol). Yield 70% (319 mg).

Calc. for $C_{26}H_{16}MnN_{10}O_3$: C, 54.65; H, 2.82; N, 24.51. Found: C, 54.10; H, 2.92; N, 24.98%.

IR (KBr, cm^{-1}): 2310 $\nu_s(C=N)$ and 2172 $\nu_{as} + \nu_s(C=N)$ 1590 (s), 1568 (sh) and 1537 (w) $\nu(C=N)$ and $\nu(C=C)$.

2.3. Crystal structures determination and refinement

The X-ray intensity data of **1–8** were collected on a Gemini A Ultra diffractometer equipped with Atlas CCD detector and graphite monochromated $Mo K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. Details concerning crystal data and refinement are given in Table 1. Lorentz, polarization and empirical absorption correction using spherical harmonics implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm [16] were applied. The structures were solved by the direct methods and subsequently completed by the difference Fourier recycling. All the non-hydrogen atoms were refined anisotropically using full-matrix, least-squares technique. The hydrogen atoms were treated as “riding” on their parent carbon atoms and assigned isotropic temperature factors equal 1.2 (aromatic) and 1.5 (water) times the value of equivalent temperature factor of the parent atom. The methyl groups were allowed to rotate about their local threefold axis. SHELXS97 and SHELXL97 [17] programs were used for all the calculations. Atomic scattering factors were those incorporated in the computer programs. At x , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ the compound **1** have the solvent accessible void of about 180 \AA^3 , filled with the continuous electron density not larger than 0.377 e \AA^{-3} . Because such density do not show any clear maximum it can be stated that above mentioned solvent accessible void is filled with the diffused solvent (multiple, differently disordered solvent molecules). Refinement of the model which does not comprise the diffused solvent leads to the satisfactory and reasonable structural parameters (Table 1). The compound **4** contains build up into the inner coordination sphere the disorder solvent molecules (water/methanol). These solvents exist almost alternately in the crystal net molecules and the oxygen atoms of both molecules occupy almost equivalent places in the asymmetric unit.

2.4. Magnetic measurement and EPR spectra

Variable-temperature magnetic measurements of polycrystalline samples were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer (MPMSXL-5-type) at a magnetic field of 0.5 T over the temperature range 1.8–300 K. Correction are based on subtracting the sample-holder signal, contribution χ_{Dia} estimated from Pascal constants [18]. The effective magnetic moment was calculated from the equation: $\mu_{eff} = 2.83(\chi_M T)^{1/2}$ (B.M.). Magnetization versus magnetic field measurements were carried out at 2 K in the magnetic field range 0–5 T.

EPR spectra were recorded at room temperature and 77 K on a Brüker ESP 300 spectrometer operating at X-band, equipped with

Table 1
Crystal data and structure refinement for 1–8.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₂ Cl ₄ Mn ₂ N ₁₂	C ₄₈ H ₃₂ Cl ₂ Mn ₂ N ₁₈	C ₂₅ H ₂₀ ClMnN ₇ O ₂ S	C _{26.47} H _{18.94} ClMnN ₉ O	C ₂₄ H ₁₈ MnN ₈ O ₇	C ₂₄ H ₁₈ MnN ₁₀ O ₄	C ₂₆ H ₁₆ MnN ₈ S ₂	C ₂₆ H ₁₆ MnN ₁₀ O ₃
Formula weight	1028.54	1041.70	572.93	569.51	585.40	565.42	559.53	571.43
Temperature (K)	293.0(2)	293.0(2)	293.0(2)	293.0(2)	293.0(2)	293.0(2)	293.0(2)	293.0(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Unit cell dimensions</i>								
<i>a</i> (Å)	9.3470(5)	8.9184(4)	17.1955(14)	15.8314(8)	14.3966(5)	14.0217(5)	15.8687(6)	9.3542(5)
<i>b</i> (Å)	10.4400(6)	11.0500(5)	7.3436(6)	7.3101(5)	9.5914(4)	9.7158(4)	7.3574(2)	8.7838(3)
<i>c</i> (Å)	13.4185(8)	13.0981(6)	21.7739(18)	22.4617(9)	18.6066(7)	22.4628(8)	22.3087(8)	31.2293(14)
α (°)	72.537(5)	107.895(4)						
β (°)	78.073(5)	96.332(3)	110.744(9)	99.942(4)	94.362(3)	123.700(3)	108.884(4)	97.324(4)
γ (°)	81.714(5)	105.086(4)						
Volume (Å ³)	1217.36(12)	1160.31(9)	2571.3(4)	2560.4(2)	2561.82(17)	2545.91(17)	2464.41(15)	2545.0(2)
<i>Z</i>	1	1	4	4	4	4	4	4
Density (calculated) (Mg/m ³)	1.403	1.491	1.480	1.477	1.518	1.475	1.508	1.491
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.785	0.717	0.736	0.660	0.576	0.571	0.738	0.569
<i>F</i> (000)	522	530	1172	1163	1196	1156	1140	1164
Crystal size (mm)	0.025 × 0.109 × 0.261	0.025 × 0.067 × 0.242	0.255 × 0.135 × 0.090	0.017 × 0.072 × 0.185	0.028 × 0.049 × 0.170	0.047 × 0.085 × 0.102	0.074 × 0.160 × 0.254	0.031 × 0.106 × 0.250
θ range for data collection (°)	3.47–25.00	3.44–25.00	3.39–25.05	3.45–25.05	3.44–25.05	3.44–25.05	3.40–25.00	3.51–25.05
Index ranges	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –7 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 10 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 –37 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected	8285	8814	14670	11993	14432	13646	10633	11263
Independent reflections	4273 (<i>R</i> _{int} = 0.0354)	4077 (<i>R</i> _{int} = 0.0326)	4546 (<i>R</i> _{int} = 0.0425)	4525 (<i>R</i> _{int} = 0.0426)	4532 (<i>R</i> _{int} = 0.0523)	4512 (<i>R</i> _{int} = 0.0582)	4327 (<i>R</i> _{int} = 0.0214)	4503 (<i>R</i> _{int} = 0.0312)
Completeness to 2 θ (%)	99.7	99.7	99.8	99.8	99.7	99.8	99.7	99.7
Min. and max. transm. Data/restraints/parameters	0.812 and 1.000 4273/0/298	0.903 and 1.000 4077/0/316	0.712 and 1.000 4546/7/334	0.772 and 1.000 4525/0/362	0.856 and 1.000 4532/0/361	0.927 and 1.000 4512/0/354	0.766 and 1.000 4327/0/334	0.937 and 1.000 4503/0/361
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.941	1.028	1.072	1.028	0.980	1.110	1.045	1.036
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0478 <i>wR</i> ₂ = 0.1128	<i>R</i> ₁ = 0.0446 <i>wR</i> ₂ = 0.1046	<i>R</i> ₁ = 0.0561 <i>wR</i> ₂ = 0.1499	<i>R</i> ₁ = 0.0436 <i>wR</i> ₂ = 0.0958	<i>R</i> ₁ = 0.0498 <i>wR</i> ₂ = 0.1055	<i>R</i> ₁ = 0.0461 <i>wR</i> ₂ = 0.1330	<i>R</i> ₁ = 0.0340 <i>wR</i> ₂ = 0.0886	<i>R</i> ₁ = 0.0387 <i>wR</i> ₂ = 0.0883
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0764 <i>wR</i> ₂ = 0.1227	<i>R</i> ₁ = 0.0701 <i>wR</i> ₂ = 0.1144	<i>R</i> ₁ = 0.0737 <i>wR</i> ₂ = 0.1629	<i>R</i> ₁ = 0.0841 <i>wR</i> ₂ = 0.1055	<i>R</i> ₁ = 0.0864 <i>wR</i> ₂ = 0.1155	<i>R</i> ₁ = 0.0828 <i>wR</i> ₂ = 0.1422	<i>R</i> ₁ = 0.0490 <i>wR</i> ₂ = 0.0917	<i>R</i> ₁ = 0.0562 <i>wR</i> ₂ = 0.0943
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.377 and –0.354	0.440 and –0.472	0.743 and –0.460	0.420 and –0.259	0.654 and –0.365	1.039 and –0.242	0.407 and –0.587	0.655 and –0.382

an ER 035M Brüker NMR gaussmeter and HP 5350B Hewlett–Packard microwave frequency counter.

2.5. Catalytic studies

2.5.1. General procedure in oxidation of alcohol

In a typical experiment, a solution of Oxone (0.2 mmol) in H₂O (5 ml) at room temperature was added to a solution of alcohol (0.2 mmol), tetra-*n*-butylammonium bromide, (0.1 mmol), and catalyst (0.01 mmol), in CH₂Cl₂ (1 mL), and the biphasic mixture stirred vigorously. Formation of products and consumption of substrates were monitored by gas chromatography. The identity of products was determined by comparison with authentic samples using gas–liquid chromatography. Oxidation products yields based on the oxidant, were quantified by comparison with chlorobenzene.

2.5.2. General procedure for sulfide oxidation

To a solution of sulfide (0.2 mmol), imidazole (0.1 mmol) as axial ligand, chlorobenzene (0.2 mmol) as internal standard and catalyst (0.01 mmol) in a (1:1) mixture of CH₃OH/CH₂Cl₂ (1 ml) was added UHP (0.4 mmol) as oxidant. The mixture was stirred at room temperature and the progress of the reaction was monitored by GC, by removing small samples of the reaction mixture. To establish the identity of the products unequivocally, the retention times and spectral data were compared to those of commercially available compounds.

3. Results and discussion

3.1. Preparation and infrared data

The preparations of complexes **1–8** were carried out in a mixture methanol–acetonitrile in molar ratio of manganese(II) ions to ligand equal 1:1, and two manganese(II) salts (MnCl₂·4H₂O and Mn(NO₃)₂·4H₂O) were used for the syntheses. The reaction of *tppz* with MnCl₂ yields [Mn₂(μ-Cl)₂(tppz)₂] (**1**), while Mn(NO₃)₂ reacts with *tppz* to form [Mn(NO₃)₂(tppz)(H₂O)] (**5**). Interestingly, the choice of manganese(II) salt turned out to be crucial in complex formation with *tppz* and pseudohalide ligands. MnCl₂ reacts with *tppz* and NH₄SCN, NaN₃ or NaN(CN)₂ to give [MnCl(SCN)(tppz)(H₂O)]·H₂O (**3**), [Mn₂Cl₂(μ-N₃-kN1)₂(tppz)₂] (**2**) and [MnCl(dca)(tppz)(H₂O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}] (**4**), respectively, whereas the reactions of Mn(NO₃)₂ with *tppz* and NH₄SCN, NaN₃ or NaN(CN)₂ yield [Mn(SCN)₂(tppz)] (**7**), [Mn(N₃)(NO₃)(tppz)(H₂O)] (**6**) and [Mn(NO₃)(dca)(tppz)]_n (**8**).

In high frequency region the IR spectra of **3**, **4**, **5** and **6** show broad and strong absorptions centered at 3391 cm⁻¹ for **3**, 3395, 3324 and 3209 cm⁻¹ for **4**, 3415 cm⁻¹ for **5** and 3394 cm⁻¹ for **6**, assignable to the O–H stretching water molecules. Intense absorptions associated with the stretching modes of the pseudohalide ions occur at 2065 cm⁻¹ for **2**, 2063 cm⁻¹ for **3**, 2299, 2228 and 2176 cm⁻¹ for **4**, 2061 cm⁻¹ for **6**, 2048 cm⁻¹ for **7**, 2310 and 2172 cm⁻¹ for **8**. Peaks revealing the presence of *tppz* occur in the ranges 3100–2880 cm⁻¹ (aromatic C–H stretching vibrations), 1600–1530 cm⁻¹ (ν(C=N) and ν(C=C) stretches), 1480–1000 cm⁻¹ (ν(C–C) + ν(C–N) vibrations) and 800–700 cm⁻¹ (aromatic C–H deformation vibrations). In the case of **5**, **6** and **8** the region 1480–1000 cm⁻¹ is partially obscured by the strong nitrate NO₃⁻ stretching modes [19].

3.2. Crystal structure analysis

The crystallographic data of **1–8** are summarized in Table 1.

The intra- and intermolecular contacts [20] detected in the structures **2–8** are collected in Table S1. The compound **1** does not show any interaction which can be classified even as weak hydrogen bond, however, due to existence of diffused solvent in the crystal structure, the intermolecular contacts scheme is incomplete and some bonding interactions between the solvent and complex molecules eventually may exist. It can be postulated that formation of the hydrogen bond between the solvent and complex molecules leads to stabilization of the solvent molecules positions in the crystal structure, thus the presence of diffused solvent may indicated a lack of the intermolecular interactions between the solvent and complex molecules. The molecules of compounds **2**, **7** and **8** are interconnected only by weak C–H···D hydrogen bonds (Table S1), respectively, to the chains extending along the crystallographic [011] axis, to the dimers and to the ribbons exiting along the crystallographic [010] axis and perpendicular to the crystallographic (013) plane. The complex molecules of **3** are connected by O–H···Cl medium strength hydrogen bonds to the chains extending along crystallographic [010] axis and described C(4) graph. The unitary graph set is formed by these C(4) motifs and additional D motifs of O–H···O hydrogen bonds. The weak C–H···Cl hydrogen bonds (Table S1) expands above mentioned chains to the layers propagating along crystallographic (10 $\bar{1}$) plane, and weak C–H···S hydrogen bonds (Table S1) extends these layers to the 3D supramolecular network. The molecules of **4** are linked to hydrogen bonded dimers by O–H···N interactions forming N₁C₂²(16) motifs. The presence of the weak C–H···Cl hydrogen bonds lead to formation of the 3D network in **4**. The medium strength O–H···A hydrogen bonds link the molecules of **5** to the chains extending along crystallographic [010] axis and described by C(4)C(6)C(8) basic unitary graph set motifs. The weak C–H···O hydrogen bonds expands these chains to the 3D supramolecular network. In compound **6**, similarly to the **5**, the O–H···N hydrogen bonds extends molecules to the chains located along crystallographic [010] axis but they forms the C(4)C(5)C(8) basic unitary graph set. Additionally the weak C–H···O hydrogen bonds present in **6** link above mentioned chain to the plane expanding along the crystallographic (001) plane. Additionally the molecules of the compounds **2–6** and **8** are internally linked by the by the weak C–H···A intramolecular bonds.

3.3. [Mn₂(-Cl)₂Cl₂(tppz)₂] (**1**) and [Mn₂Cl₂(-N₃-N1)₂(tppz)₂] (**2**)

Compounds **1** and **2** crystallize in the triclinic space group *P* $\bar{1}$. Perspective view of the molecule **2** with the labeling of the atoms are depicted in Fig. 1, and the relevant bond lengths of **1** and **2** are collected in Table 2. The molecular structure of **1** and detailed structural parameters of **1** and **2** were included in Supplementary materials (Fig. S1, Tables S2 and S3). The dinuclear complexes **1** and **2** result from the pairing of two mononuclear units related by a crystallographic center of inversion. In **1** the manganese(II) centers are doubly bridged by chloride ions, whereas the Mn(II) of **2** are doubly linked by *end-on* (EO) azide groups.

In both dimers, the four atoms involved in bridging form a perfect plane due to the existence of an inversion center. The resulting intradimeric Mn···Mn separation of 3.859 Å in **1** and 3.553 Å in **2** falls in the range reported for the related Mn(II) dimers [21]. Similarly, the bridging angles Mn(1)–Cl(2)–Mn(1)#1 (96.59(3)°) and Mn(1)–N(99)–Mn(1)#1 (104.91(11)°) are in good agreement with data reported in the literature, for example in [MnCl(μ-Cl)(mpbpa)]₂ the Mn(1)–Cl(1)–Mn(1)ⁱ angle equals 94.426(19)° [21a] and in [Mn(terpy)(N₃)₂]·2H₂O the Mn–N₄–Mnⁱ angle is 104.6(1)° [21e]. The two Mn₂Cl bridging bond lengths in **1** are significantly different (2.4227(10) Å and 2.7391 Å). A similar trend is observed in **2**, where Mn–N corresponding to the bridging azide groups are equal 2.161(2) and 2.319(3) Å.

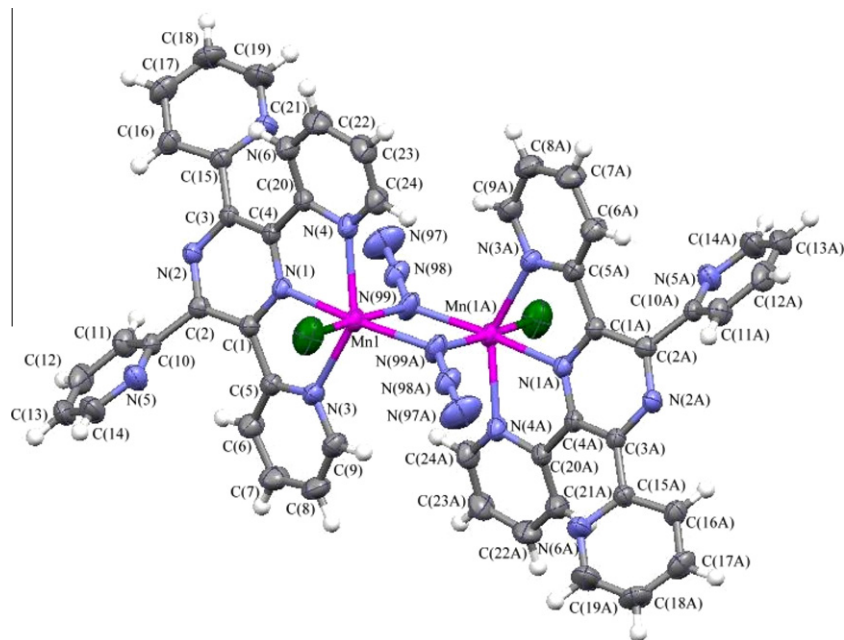


Fig. 1. The molecular structure of **2**. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

Table 2

The relevant bond lengths of **1–8**.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Mn–N _{pz}	2.243(3)	2.275(2)	2.224(2)	2.248(2)	2.267(2)	2.283(2)	2.2455(17)	2.3096(18)
Mn–N(3) _{py}	2.255(3)	2.254(2)	2.243(3)	2.256(2)	2.316(2)	2.327(3)	2.2423(17)	2.2701(19)
Mn–N(4) _{py}	2.265(3)	2.275(3)	2.235(3)	2.226(2)	2.295(2)	2.293(3)	2.2432(18)	2.3212(19)
Mn–Cl(1)	2.4461(10)	2.4266(11)	2.5009(13)	2.4763(11)				
Mn–Cl(2)	2.7391(10)							
Mn–N _{azide}		2.161(2)				2.200(3)		
Mn–N(99) _{SCN[−]}			2.060(3)				2.156(2)	
Mn–N(98) _{SCN[−]}							2.032(2)	
Mn–O _{water}			2.465(4)	2.294(13)	2.160(2)	2.183(2)		2.367(2)
Mn–O _{MeOH}				2.19(2)				
Mn–O(1) _{nitrate}					2.317(3)	2.298(3)		2.295(2)
Mn–O(2) _{nitrate}					2.372(2)	2.407(3)		
Mn–O(4) _{nitrate}					2.238(3)			
Mn–N(99) _{dca}				2.108(3)				2.201(2)
Mn–N(97) _{dca}								2.2292(19)

Each Mn(II) ion in the two dimers exhibits a distorted octahedral coordination sphere. The main source of distortion of the metal surrounding comes from the bites taken by *tppz* ligand equal 71.04(9)° and 71.48(10)° for **1** and 70.11(8)° and 71.56(8)° for **2**. In complex **1** the Mn(1) ions are coordinated by three N atoms from the *tppz* ligand and three chloride ligands giving a six-coordinate *mer*-N₃Cl₃ donor set. In **2** three nitrogen atoms of the *tppz* ligand and one nitrogen atom of end-on azido ligand act as the equatorial plane, while the nitrogen atom of the second *end-on* azido ligand and chloride ion situate in the axial positions.

The Mn–N bond lengths, ranging from 2.243(3) Å to 2.319(3) Å, and Mn–Cl distances, from 2.4227(10) to 2.7391(10) Å, fall within the normal range in dimers incorporating six-coordinate manganese(II) ions [21,22]. In **1**, the bond distance of Mn(II) to the middle nitrogen N(1) is shorter than Mn(1)–N(3) and Mn(1)–N(4) distances, which is usually observed in *tppz*-like ligands [2]. The shortness of Mn–N_{pyrazine} distance within the *tppz* unit is attributed to a more efficient overlap of the metal *t_{2g}* orbitals with the π^* orbitals of the central pyrazine ring compared to the distal pyridyl groups. This trend is not observed in complex **2**, probably due to a *trans* effect of the azide group.

The *tppz* ligand is appreciably twisted, dihedral angles between the pyrazine ring and each of the pyridyl rings are equal 41.35(12)°, 31.95(14)°, 30.03(15)° and 21.74(16)° in **1** and 51.85(10)°, 29.53(12)°, 26.77(15)° and 18.57(17)° in **2**. The pyrazine ring itself is puckered with maximum atomic deviations from a best mean plane being 0.1053 Å at C(4) in **1** and 0.0995 Å at C(2) in **2**. The torsion angles N1–C1–C2–N2 and N2–C3–C4–N1 are –18.51(41)° and 16.83(39)° in **1** and, and the dihedral angle between the two C–N–C planes of the pyrazine ring is 10.07(46)° in **1** and 5.18(33)° in **2**. The non-planarity of the pyrazine ring is unexceptional. It has been reported for the related structures [2b,c,4,6,11,23,24], and the factor responsible for destabilizing the planar geometry of the pyrazine ring has a pure electronic origin [25].

3.4. [MnCl(SCN)(*tppz*)(H₂O)]·H₂O (**3**) and [MnCl(dca)(*tppz*)(H₂O)_{0.57}(MeOH)_{0.47}] (**4**)

A perspective view of the molecule **3** with the labeling of the atoms are depicted in Fig. 2, and the relevant bond lengths and angles of the molecule **3** and **4** are collected in Table 2. The molecular structure of **4** and detailed structural parameters of **3** and **4** were

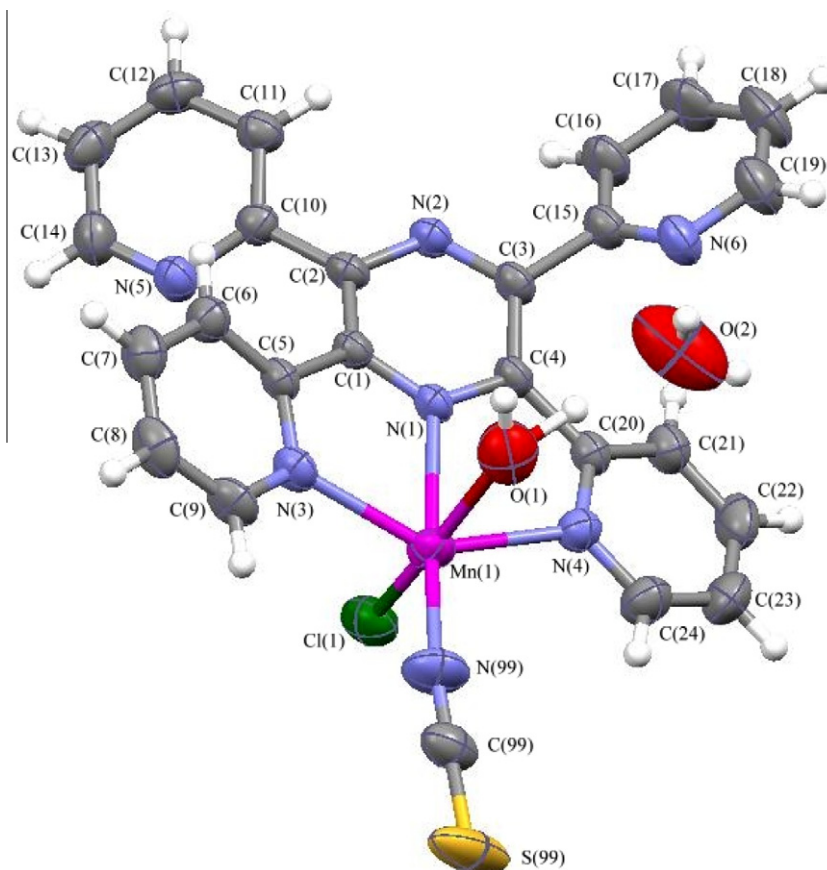


Fig. 2. The molecular structure of **3**. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

included in Supplementary materials (Fig. S2, Tables S4 and S5). In both compounds the metal center is six coordinate and shows a distorted octahedral geometry. The tridentate *tppz* ligand and pseudohalide ion (quasi-linear (178.5(4)°) terminal thiocyanate ion in **3** and *dca* anion in **4**) constitute the equatorial plane, while axial positions are occupied by chloride ion and solvent molecule.

The Mn–N bond lengths of **3** follow a decreasing order for pyridyl (2.243(3) and 2.234(3) Å), pyrazine (2.224(3) Å) and thiocyanate (2.060(3) Å) donors, indicating the expected variation in coordinating ability. The anionic NCS N-donors bind most strongly, followed by the two neutral nitrogen donors from the heterocycles.

Similar to the previous structures, there is twisting between the pyrazine and pyridyl rings. The uncoordinated pyridine rings are inclined toward the pyrazine ring by 39.13(9)°, 27.40(8)° in **3** and 39.26(8)°, 28.41(6)° in **4**, and the dihedral angles between the pyrazine ring and coordinated pyridyl rings are equal 17.59(13)° and 23.22(13)° in **3** and 19.74(12)° and 23.18(11)° in **4**. The individual pyridyl rings are planar within experimental errors, while the pyrazine ring is significantly puckered (with maximum atomic deviations from a best mean plane being 0.1113(22) Å at C(4)) in **3** and 0.1141(19) Å at C(2)) in **4**.

3.5. [Mn(NO₃)₂(*tppz*)(H₂O)] (**5**) and [Mn(N₃)(NO₃)₂(*tppz*)(H₂O)] (**6**)

The manganese(II) ions of **5** and **6** are heptacoordinated with coordination polyhedron close to the pentagonal bipyramid (Figs. S3 and S4). In **5** the heptacoordination is achieved by means of three N atoms from the *tppz* ligand and two oxygen atoms from the bidentate nitrate ligand, which determine the equatorial plane, and two oxygen atoms, from the water molecule and monodentate nitrate group, in axial positions. The equatorial plane of **6** is also

constituted by three N atoms of *tppz* ligand and two oxygen atoms from the bidentate nitrate ligand, but axial positions are occupied by the oxygen atom belonging to the water molecule and nitrogen atom of the azide group. A rare heptacoordinated geometry of Mn(II) ions in **5** and **6** seems to be governed by simultaneous existence of bidentate nitrate ligand leading to the formation of four-membered chelate ring and tridentate *tppz* ligand forming with the central ion two five-membered chelate rings. The deviation from ideal pentagonal bipyramidal geometry, clearly indicated by bond angles in the equatorial plane, comes from the bites taken by the nitrate ion (54.19(8) in **5** and 54.01(8) in **6**) and *tppz* ligands (70.41(9) and 70.45(9) in **5** and 69.75(9) and 70.95(9) in **6**). In turn, the bond angles N(3)–Mn(1)–O(1) (81.60(11)°) and N(4)–Mn(1)–O(2) (85.04(11)°) are considerably greater than ideal for pentagonal bipyramidal geometry value 72°.

The individual pyridyl rings are planar within experimental errors, while the pyrazine ring is significantly puckered, with maximum atomic deviations from a best mean plane being 0.1105(20) Å at C(2) in **5** and 0.1112(21) Å at C(2) in **6**. The dihedral angles between the pyrazine and uncoordinated pyridyl rings are 38.86(13)° and 34.50(14)° in **5** and 38.60(16)° and 36.06(17)° in **6**, whereas the coordinated pyridine rings are inclined toward the pyrazine ring by 20.16(10) and 25.86(9) in **5** and 18.86(11) and 26.74(10) in **6**. The Mn–N bonds involving the *tppz* ligand vary from 2.267(2) to 2.327(3) Å, and the Mn–N distance for the coordinated pyrazine is slightly shorter in comparison with Mn–N_{pyridine} (Tables S6 and S7).

According to the criteria introduced by Kleywegt al. [26] for determining nitrate binding mode (Table S8) the NO₃[−] group of **5** coordinates to central ion in an symmetric bidentate fashion. For complex **6** two coordination modes have been confirmed. The ni-

trate group occupying the axial position bounds to the central ion in a monodentate mode, whereas NO_3^- in the equatorial plane coordinates in symmetric bidentate fashion.

3.6. $[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]$ (**7**)

The molecular structure of **7** with the labeling of the atoms is depicted in Fig. S5, and the selected bond lengths and angles are collected in Table S9. The manganese(II) ion is five-coordinate by three N atoms of *tppz* ligand and two atoms of thiocyanate ions and shows square-based pyramidal geometry (SP). The equatorial plane of manganese(II), defined by three *tppz* nitrogen atoms and one nitrogen atom of the thiocyanate group, has a slight tetrahedral distortion and the metal atom is displaced by 0.317(1) Å from this plane in the direction of the apical position, occupying by the nitrogen atom of the second SCN^- ion. As in the aforementioned structures, the *tppz* ligand is appreciably twisted, the coordinated pyridine rings are inclined toward the central pyrazine by 24.89(8)° and 29.83(7)°, and dihedral angles between the pyrazine and uncoordinated pyridyl rings are 46.58(7)° and 56.78(5)°. Interestingly, the pyrazine ring in **7** is flat within experimental error (maximum atomic deviation at C(2) equals to 0.0221(14) Å).

The Mn–N, ranging from 2.032(2) to 2.4555(17) Å, are consistent with the values observed in other penta-coordinated mononuclear manganese(II) complexes [27]. The Mn–N bond length is shortest for thiocyanate nitrogens, indicating their stronger coordination than the pyridyl and pyrazine nitrogens of *tppz* ligand. Similar to the complex **2**, the bond distance of Mn(II) to the middle nitrogen N(1) is slightly longer than Mn(1)–N(3) and Mn(1)–N(4) distances, which is probably due to a *trans* effect of the thiocyanate group. The NCS groups are quasilinear with N–C–S bond angle of 178.7(3)° and 179.5(2)° and are bonded to the metal ion through an angle of 165.5(2)° and 137.2(2)°, respectively. The bent coordination is rarer compared to the linear one. Previously, it was re-

ported for $[\text{Mn}(\text{dpka})_2(\text{NCS})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ($\angle\text{Mn–N–C}$: 157.95(11)° and 139.20(9)°) [28], $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ ($\angle\text{Cu–N–C}$: 127.49(10)°) [29] and $[\text{Cu}(\text{bedmpza})(\text{NCS})_2]$ ($\angle\text{Cu–N–C}$: 140.75(10)° and 173.44(11)°) [30].

3.7. $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})]_n$ (**8**)

The structure **8** consists of neutral $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})]$ molecules linked by a single *end-to-end* dicyanamido group to an infinite one-dimensional zig-zag chain propagated along the [010] direction (Fig. 3).

The dicyanamido ligand is angular with a C(99)–N(97)–C(98) angle of 126.8(3)° and two nearly linear N–C–N units with angle of 170.3(3)°. The intrachain Mn···Mn separation of 8.784 Å falls in the range reported for the Mn(II) coordination polymers based on $\mu_{1,5}$ -N(CN)₂ bridges, e.g. $\{[\text{Mn}(\text{azpy})_2(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})_2]-(\text{ClO}_4)(-\text{azpy})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (8.425 Å) [31a] $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(2,5\text{-me}_2\text{pyz})_2$ (8.425 Å) [31b]. Each manganese center is seven-coordinated by three N atoms from the *tppz* ligand, two oxygen atoms of the nitrate ligand and two nitrogen atoms belonging to $\mu_{1,5}$ -bridged *dca*. The coordination polyhedron of Mn(II) ions is best described as pentagonal bipyramid with the equatorial plane being defined by nitrogen atoms of *tppz* and nitrate oxygen donors. Similarly to the mononuclear complexes (**5** and **6**), the nitrate group coordinates in a symmetric bidentate mode to the central ion (Table S8). The *tppz* ligand is significantly twisted. The pyrazine ring is puckered with maximum atomic deviations from a best mean plane being 0.0644(15) Å at C(4), and the dihedral angles between the pyrazine ring and each of the pyridyl rings are equal 27.00(9)°, 25.83(10)°, 44.64(11)° and 73.76(6)°. The coordination bond lengths and angles, reported in Table S10, are not unexceptional and correlate well with the values discussed for structures **1–7** and given for the related complexes $[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{dca})(\text{tppz})(\text{H}_2\text{O})_2]$

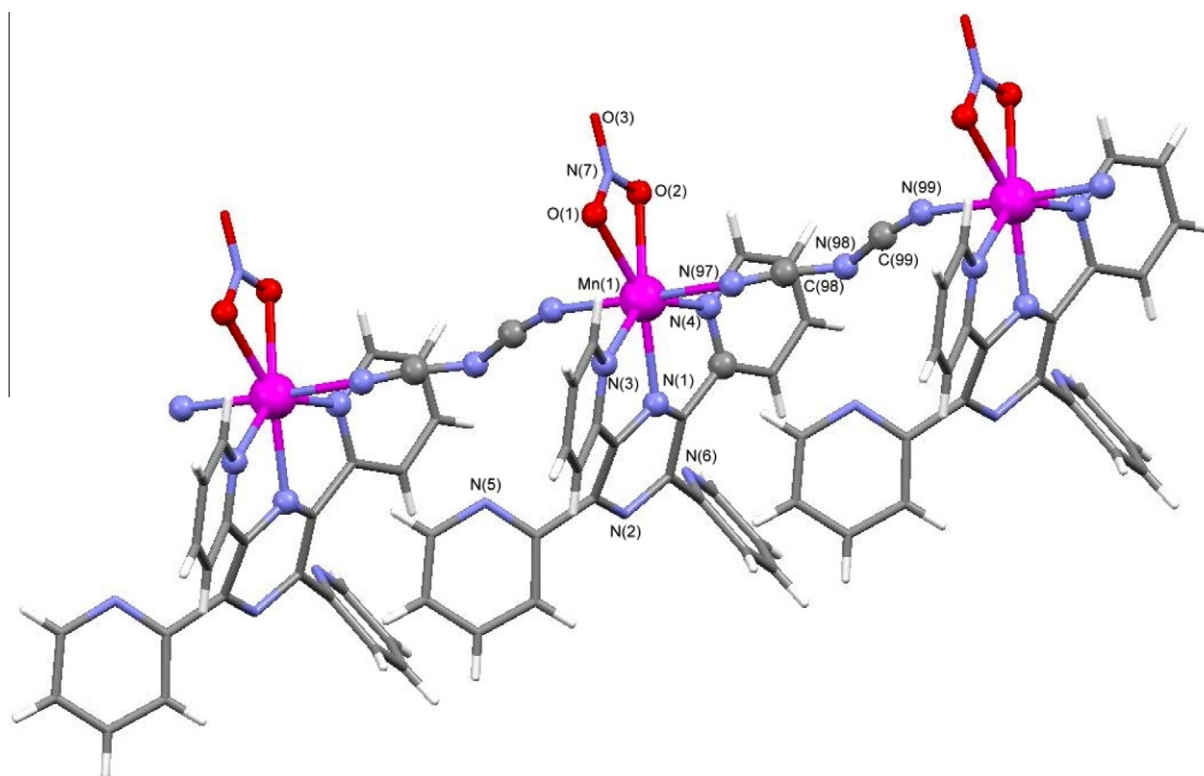


Fig. 3. The one-dimensional coordination chain of **8**.

O)] [32a], [Mn(CH₃COO)(dca)(tppz)(H₂O)]·(H₂O)₂ [32b] and [Mn(dca)(NO₃)(terpy)]_n [32c].

3.8. Continuous shape measures (CShM)

The distortion of the coordination sphere of the Mn(II) ions in **1–8** from ideal polyhedra has been calculated using the SHAPE program [33] based on continuous shape measures (CShM) concept. CShM allows to determine a distance between the real metal environment and ideal polyhedron. Mathematically CShM of the original structure (*Q*) is a normalized root-mean-square deviation from the referenced structure with the desired symmetry (*P*) and it is expressed by Eq. (1):

$$S_Q(P) = \min \left[\frac{\sum_{i=1}^n |\vec{q}_i - \vec{p}_i|^2}{\sum_{i=1}^n |\vec{q}_i - \vec{q}_0|^2} \right] \times 100 \quad (1)$$

where, \vec{q}_i are *N* vectors that contain the 3*N* Cartesian coordinates of the problem structure *Q*, and \vec{p}_i contain the coordinates of the ideal polyhedron *P* and \vec{q}_i is the position vector of the geometric center that is chosen to be the same for the two polyhedra [33,34]. The minimum is taken for all possible relative orientations in space, isotropic scaling, and for all possible pairings of the vertexes of the problem and reference polyhedra. The value $S_Q(P)$ tends to zero, when considered polyhedron *Q* is close to ideal one [21g]. The maximum allowed value $S_Q(P)$ is 100, although in practice the values found for severely distorted chemical structures are very rarely larger than 40.

The results of shape measurements for Mn(II) ions in the examined structures are summarized in Table S11.

Metal centers of compounds **1–4** present a six-coordinated environment and their geometries were referred to two ideal polyhedra: octahedron (O_h) and trigonal prism (TPR). The most characteristic distortion of these systems is the Bailar trigonal twist, which leading from perfect octahedron to perfect trigonal prism and results from rotating by 60° two opposite faces of the octahedron around their C₃ axis [35]. In case when only two ideal polyhedra are taken into consideration (as for **1–4** octahedron and trigonal prism), each distortion can be represented by specific scatterplot in two-dimensional space defined by the two symmetry measures $S_Q(O_h)$ and $S_Q(TRP)$. This scatterplot is called a shape map [34]. Fig. S6 shows the octahedron–trigonal pathway and includes the calculated shape measures for coordination sphere of the experimental structures **1–4**. For all compounds **1–4**, $S(O_h)$ is lower than value 4.42 corresponding to the intermediate geometry (with $\theta = 30^\circ$) being isosymmetric with respect to the octahedron and the trigonal prism. Therefore, the structures **1–4** are closer to an octahedron than to a trigonal prism and can be best described as a distorted octahedron. Dimers **1** and **2** are more distorted in comparison with mononuclear complexes **3** and **4**, and azide

bridges cause a larger distortion than chloride ions. In turn, analysis of Fig. 9 reveals that calculated shape measures for coordination sphere of the structures **1–4** do not appear along the Bailar path. Such deviation is typical for six-coordinated complexes incorporating polydentate ligands with small bite angles.

Manganese(II) ions of the complexes **5**, **6** and **8** are seven-coordinated and their geometries were referred to three commonly seven-vertexes polyhedra: pentagonal bipyramid (PBPY), capped octahedron (COC) and capped trigonal prism (CTP). The CShM of manganese(II) ions in compounds **5**, **6** and **7** revealed that their geometry is closer to pentagonal bipyramid (PBPY) than to the other seven-vertexes polyhedron (Table S11). The distances to the capped octahedron (COC) and capped trigonal prism (CTP) are much larger than to the PBPY. Generally, it is assumed that shape measures of less than 1.0 indicate minor distortions from the reference shape values of up to 3.0 units indicate important distortions, but the reference shape provides still a good stereochemical description.

Two ideal shapes, the trigonal bipyramid (TBP) of *D*_{3h} symmetry, and the square pyramid (SPY) of *C*_{4v} symmetry, were taken into account in continuous shape measures for geometry of the pentacoordinated metal center in **7**. The CShM values (Table S11) indicate the predominance of square-based pyramidal (SP) geometry of the manganese(II) ion in structure **7** and well correlate with the value of angular parameter $\tau = 0.36$ also describing the structure **7** as a distorted square pyramid [36].

3.9. Magnetic properties and EPR spectra

The values $\chi_M T$ of monometallic complexes in the temperature range 10–300 K are near constant. The slight decrease of the value $\chi_M T$ at the lowest temperatures range (1.8–10 K) is caused by occurrence of a very weak antiferromagnetic interactions between Mn(II) centers in the crystal lattice. All magnetic data are presented in Table 3.

The variation of the magnetization *M* versus the magnetic field *H* have been measured for all complexes at 2 K indicates linear relation to ~1 T and than continues Brillouin function. All these data confirms presence of spin $S = 5/2$ and a small lowering values of magnetic moment of manganese(II) centers. The EPR parameters of powdered spectra of all compounds are presented in the Table S12.

For monometallic complexes the magnetic data were fitted using the susceptibility equation for $S = 5/2$ (Eq. (2)). To elucidate the significance of exchange between manganese(II) ions in the crystal lattices, a molecular field correction term [37] was also included (Eq. (3)).

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad (2)$$

Table 3
Magnetic parameters and magnetization data for complexes **1–8**.

Compound	$\chi_{dia}^a \times 10^6$ (cm ³ mol ⁻¹)	Curie constant ^b <i>C</i> (cm ³ K mol ⁻¹)	Weiss constant ^b θ (K)	Effective magnetic moments μ_B (B.M.)		Magnetization ^c (B.M.)
				<i>T</i> = 1.8 K	<i>T</i> = 300 K	
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (tppz) ₂] (1)	-290	4.21	0.0	5.65	5.77	4.47
[Mn ₂ Cl ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (tppz) ₂] (2)	-391	4.10	-0.4	4.92	5.63	4.73
[MnCl(SCN)(tppz)(H ₂ O)]·H ₂ O (3)	-273	4.35	-1.1	4.74	5.95	4.52
[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)] (5)	-286	4.34	-0.22	5.52	5.85	4.88
[Mn(N ₃)(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)] (6)	-219	3.94	-2.8	3.21	5.48	4.74
[Mn(SCN) ₂ (tppz)] (7)	-303	4.28	-1.9	3.51	4.70	4.31
[Mn(NO ₃)(dca)(tppz)] _n (8)	-251	4.33	-2.5	3.66	5.81	4.72

^a Diamagnetic corrections calculated per one manganese center.

^b In the temperature range 1.8–300 K.

^c At the magnetic field 5 T and temperature 2 K.

Table 4
Magnetic parameters^a for complexes 1–7.

Compound	Exchange parameter J (cm ⁻¹)	Intermolecular interaction zJ' (cm ⁻¹)	Tensor g	Agreement factor R
[Mn ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂ (tppz) ₂] (1)	0.15	-0.08	1.95	6.11 × 10 ⁻⁵
[Mn ₂ Cl ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (tppz) ₂] (2)	0.32	-0.16	1.91	6.00 × 10 ⁻⁴
[MnCl(SCN)(tppz)(H ₂ O)]·H ₂ O (3)		-0.13	1.99	6.68 × 10 ⁻⁴
[Mn(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)] (5)		-0.03	1.99	2.03 × 10 ⁻⁴
[Mn(N ₃)(NO ₃) ₂ (tppz)(H ₂ O)] (6)		-0.88	1.94	2.75 × 10 ⁻³
[Mn(SCN) ₂ (tppz)] (7)		-0.22	1.98	1.37 × 10 ⁻³

^a Calculated for the temperature range 1.8–300 K.

$$\chi_M^{corr} = \frac{\chi_M}{1 - \frac{2zJ'}{N\beta^2 g^2} \cdot \chi_M} \quad (3)$$

where N is the Avogadro's number, g is the tensor, β is the Bohr magneton, k is the Boltzmann constant, zJ' is the intermolecular exchange parameter and z is the number of the nearest neighbors of Mn(II) center.

The least-squares fit of the experimental data using these equations were limited to the temperature range from 1.8 K up to 300 K (Table 4).

The magnetic data of 1D chain complex indicated weak antiferromagnetic properties and have been fit using Fisher's classical Heisenberg results [38] for infinite linear chains.

The molecular field approximation has been used to account for interaction between chains. Fisher's Eq. (4) for magnetic susceptibility of a classical spin chain is:

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad (4)$$

with

$$u = \coth \left[\frac{JS(S+1)}{kT} \right] - \left[\frac{kT}{JS(S+1)} \right]$$

where J is the intrachain exchange parameter. If there are interaction between chains, the actual observed susceptibility may then be obtained using results of a molecular field calculation (Eq.

(3)), where J' is the interaction between chains and z is the number of nearest neighbor chains.

The least-squares fit of the experimental data using this equation was limited to the whole temperature range from 1.8 K up to 300 K and leads to $J = -0.1$ cm⁻¹, $zJ' = -0.0$ cm⁻¹ and $g = 1.97$ with the agreement factor R equal 6.9×10^{-5} for complex **8**. Experimental magnetic data plotted as $\chi_M T$ versus T for 1D chain complex are shown in Fig. S7.

Weak ferromagnetic behaviours of dinuclear compounds are evident from the magnetic measurements. The $\chi_M T$ value increases only at the lowest temperature, reaching maximums at 3.3 K and 16 K and then decreases on cooling down to 1.8 K. for **1** and **2** compound, adequate.

The magnetic data for dinuclear complexes were fitted using the susceptibility equation for Mn(II) center with $S = 5/2$ and expressed by Eq. (5) [39].

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \frac{55 + 30e^{5x} + 14e^{9x} + 5e^{12x} + e^{14x}}{11 + 9e^{5x} + 5e^{9x} + 7e^{9x} + 5e^{12x} + 3e^{14x} + e^{15x}} \quad (5)$$

where $x = -2J/kT$ and J is intradimer exchange interaction parameter.

To elucidate the significance of exchange between manganese(II) ions in the crystal lattices, a molecular field correction term [33] was also included, (Eq. (3)).

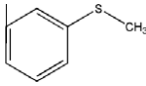
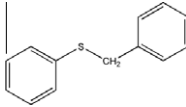
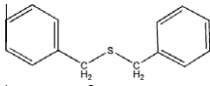
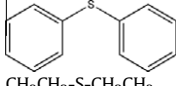
Experimental magnetic data plotted as $\chi_M T$ versus T for complex **1** are shown in Fig. S8.

Table 5
Oxidation of alcohols by the catalyst Oxone/*n*-Bu₄NBr catalytic system.^a

Entry	Substrate	Product	GC yield%	
			Compound 5	Compound 6
1			100	100
2			100	100
3			100	100
4			100	100
5			100	100
6			92	93
7			93	93
8			94	91

^a The molar ratios for catalyst:phase transfer agent:substrate:oxidant are 1:10:20:20, respectively. The reactions were run for 5 min at room temperature in a biphasic medium (CH₂Cl₂/H₂O).

Table 6
Oxidation of sulfides catalyzed by **5** and **6**.^a

Entry	Substrate	GC yield % ^b		Selectivity to sulfoxide (%) ^c
		Compound 5	Compound 6	
1		45	46	100
2		53	49	100
3		59	57	100
4		44	47	100
5	CH ₃ CH ₂ -S-CH ₂ CH ₃	33	39	100

^a The molar ratios for catalyst:imidazole:substrate:UHP are 1:10:20:40. The reactions were performed in (1:1) mixture of CH₂Cl₂/CH₃OH (1 mL) under air at room temperature.

^b The GC yield (%) are measured relative to the starting sulfide after 60 min.

^c Selectivity to sulfoxide = (sulfoxide%/(sulfoxide% + sulfone%)) × 100.

The least-squares fit of the experimental data for both ferromagnetic complexes are presented in Table 4.

For all equations, the criterion used in determination of the best fit was based on minimization of the sum of squares of the deviation:

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

3.10. Catalytic experiments

In order to compare catalytic reactivity of **5** and **6** with other compounds, we used the same optimization condition with our previous work [15a,b]. Reactions were performed at room temperature under air in CH₂Cl₂/H₂O containing the manganese complex, tetra-*n*-butylammonium bromide, substrate and Oxone in 1:20:10:20 molar ratio, respectively. The system was applicable for the oxidation of a wide variety of primary benzylic alcohols to corresponding aldehydes (Table 5).

Benzylalcohols were oxidized to give the corresponding aldehydes with 91–100% conversion (entries 1–8). The substrates having electron-donating and -withdrawing substituents in the aromatic ring were compatible with this protocol. The change of nature and site of substituents (methyl, methoxy, chloro and nitro) in the aromatic ring of benzylalcohol to probe electronic effects displayed no regular trends in the conversion. The catalytic oxidation of alcohols in the given conditions showed excellent efficiency in terms of yield and selectivity (100%).

Also various types of structurally diverse substrates underwent smooth and selective oxidation to produce the corresponding sulfides in good yields. In order to compare catalytic reactivity of **5** and **6** with other Mn(II) complexes, we used the same optimization condition with our previous work [15c]. Aliphatic and aromatic sulfides were effectively oxidized to the corresponding sulfoxides with full selectivity and no over oxidation to sulfone were observed (Table 6).

Generally, the result of catalytic studies using these two catalysts reveals that the efficiency of catalysts **5** and **6** towards all the substrates is almost the same in term of conversion and selectivity. The complexes show prolific catalytic activity in the oxidation of various sulfides and alcohols.

4. Conclusions

Several novel halide and pseudohalides manganese(II) complexes containing *tppz* ligand have been synthesized and fully characterized. The studies have shown that the choice of manganese(II) salt is crucial in the formation of manganese(II) complexes with *tppz* and pseudohalide ligands. In the reported compounds the manganese(II) ions show various coordination geometries but *tppz* ligand coordinates to metal center in the most common tridentate coordination mode. Manganese(II) ions of 1D chain network [Mn(NO₃)(dca)(*tppz*)]_n are linked by a single *end-to-end* dicyanamido group, whereas the metal center of dimers [Mn₂(μ-Cl)₂Cl₂(*tppz*)₂] and [Mn₂Cl₂(μ-N₃-κN1)₂(*tppz*)₂] are bridged by chloride and azide ions, respectively. Future studies will be focused on design of *tppz*-bridged manganese(II) complexes.

Acknowledgements

This research was supported by the National Science Centre (Poland) under grant No. 2011/01/B/ST5/01624. M.M.N. is grateful to the Institute for Advanced Studies in Basic Sciences for financial support.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 896713, 896714, 896715, 896716, 896717, 896718, 896719 and 896720 contain the supplementary crystallographic data for C₄₈H₃₂Cl₄Mn₂N₁₂ (**1**), C₄₈H₃₂Cl₂Mn₂N₁₈ (**2**), C₂₅H₂₀ClMnN₇O₂S (**3**), C_{26.47}H_{18.94}ClMnN₉O (**4**), C₂₄H₁₈MnN₈O₇ (**5**), C₂₄H₁₈MnN₁₀O₄ (**6**), C₂₆H₁₆MnN₈S₂ (**7**) and C₂₆H₁₆MnN₁₀O₃ (**8**). These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.01.015>.

References

- [1] H.A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6415.
- [2] (a) C.W. Padgett, W.T. Pennington, T.W. Hanks, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 737; (b) M. Trivedi, D.S. Pandey, N.P. Rath, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 284; (c) L.M. Callejo, G. Madariaga, L. Lezama, L. Fidalgo, N. De la Pinta, R. Cortés,

- Inorg. Chem. 49 (2010) 5353;
(d) M. Maekawa, T. Minematsu, H. Konaka, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, M. Munakata, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 3456.
- [3] (a) J. Yuasa, S. Fukuzumi, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 15976;
(b) J. Yuasa, S. Fukuzumi, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 566.
- [4] J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J.M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, Inorg. Chem. 42 (2003) 8716.
- [5] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, Inorg. Chim. Acta 257 (1997) 89.
- [6] J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, Dalton Trans. (2004) 3997.
- [7] (a) H.W. Richardson, W.E. Hatfield, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 835;
(b) H.W. Richardson, J.R. Wasson, W.E. Hatfield, Inorg. Chem. 16 (1977) 484;
(c) J. Darriet, M.S. Haddad, E.N. Duesler, D.N. Hendrickson, Inorg. Chem. 18 (1979) 2679;
(d) M. Julve, M. Verdaguier, J. Faus, F. Tinti, J. Moratal, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, Inorg. Chem. 26 (1987) 3520;
(e) J.A. Real, G. De Munno, M.C. Muñoz, M. Julve, Inorg. Chem. 30 (1991) 2701;
(f) T. Otieno, R.C. Thompson, Can. J. Chem. 73 (1995) 275;
(g) P.A. Goddard, J. Singleton, P. Sengupta, R.D. McDonald, T. Lancaster, S.J. Blundell, F.L. Pratt, S. Cox, N. Harrison, J.L. Manson, H.I. Southerland, J.A. Schlüter, New J. Phys. 10 (2008) 083025.
- [8] (a) C.M. Hartshorn, N. Daire, V. Tondreau, B. Loeb, T.J. Meyer, P.S. White, Inorg. Chem. 38 (1999) 3200;
(b) N. Chanda, N.H. Laye, S. Chakraborty, R.L. Paul, J.C. Jeffery, M.D. Ward, G.K.J. Lahiri, Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 3496;
(c) N. Chanda, B. Sarkar, J. Fiedler, W. Kaim, G.K. Lahiri, Dalton Trans. (2003) 3550;
(d) D.M. Datterlbaum, C.M. Hartshorn, T.J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 4938;
(e) S.H. Wadman, R.W.A. Havenith, F. Hartl, M. Lutz, A.L. Spek, G.P.M. van Klink, G. van Koten, Inorg. Chem. 48 (2009) 5685.
- [9] L.M. Toma, D. Armentano, G. De Munno, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, Polyhedron 26 (2007) 5263.
- [10] H. Kwang, Z. Kristallogr. NCS 226 (2011) 59.
- [11] H. Kwang, Acta Crystallogr., Sect. E 67 (2011) m1333.
- [12] L. Callejo, N. De la Pinta, P. Vitoria, R. Cortés, Acta Crystallogr., Sect. E 65 (2009) m68.
- [13] (a) R.A. Sheldon, J.K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981;
(b) G. Cainelli, G. Cardillo, Chromium Oxidations in Organic Chemistry, Springer, Berlin, 1984;
(c) R. Maggi, S. Chitsaz, S. Loebbecke, C.G. Piscopo, G. Sartori, M. Schwarzer, Green Chem. 13 (2011) 1121;
(d) G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.
- [14] (a) M. Bagherzadeh, M. Amini, D.M. Boghaei, M.M. Najafpour, V. McKee, Appl. Organomet. Chem. 25 (2011) 559;
(b) R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, A. Dijkstra, Catal. Today 57 (2000) 157;
(c) S.K. Karmee, L. Greiner, A. Kraynov, T.E. Müller, B. Niemeijer, W. Leitner, Chem. Commun. 46 (2010) 6705;
(d) P.L. Maux, G. Simonneaux, Chem. Commun. 47 (2011) 6957.
- [15] (a) M.M. Najafpour, M. Amini, M. Bagherzadeh, D.M. Boghaei, V. McKee, Transition Met. Chem. 35 (2010) 297;
(b) M.M. Najafpour, M. Holyńska, M. Amini, H. Kazemi, T. Lis, M. Bagherzadeh, Polyhedron 29 (2010) 2837;
(c) M.M. Najafpour, M. Holyńska, A.N. Shamkhali, M. Amini, S.H. Kazemi, S. Zaynalpoor, R. Mohamadi, M. Bagherzadeh, T. Lis, Polyhedron 34 (2012) 202.
- [16] CrysAlis RED, Version 1.171.35.11, Oxford Diffraction Ltd., 2011.
- [17] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A 64 (2008) 112.
- [18] E. König, Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds, Springer, Berlin, 1966.
- [19] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed., Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [20] (a) G.A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, 1994;
(b) G.R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, 1999.
- [21] (a) J.-Z. Wu, E. Bouwman, A.M. Mills, A.L. Spek, J. Reedijk, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 2694;
(b) A. Garoufisa, S. Kasselouria, S. Boyatzis, C.P. Raptoulou, Polyhedron 18 (1999) 1615;
(c) P. Tyagi, U.P. Singh, J. Coord. Chem. 62 (2009) 1613;
(d) C.-M. Liu, S. Gao, D.-Q. Zhang, Z.-L. Liu, D.-B. Zhu, Inorg. Chim. Acta 358 (2005) 834;
(e) R. Cortés, J.L. Pizarro, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, Inorg. Chem. 33 (1994) 2697;
(f) H.-Y. Wu, H.-Q. An, B.-L. Zhu, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, S.-H. Wu, W.-P. Huang, Inorg. Chem. Commun. 10 (2007) 1132;
(g) T.K. Karmakar, B.K. Ghosh, A. Usman, H.-K. Fun, E. Rivière, T. Mallah, G. Aromí, S.K. Chandra, Inorg. Chem. 44 (2005) 2391.
- [22] I. Romero, M.-N. Collomb, A. Deronzier, A. Llobet, E. Perret, J. Pécaut, L. Le Pape, J.-M. Latour, Eur. J. Inorg. Chem. 40 (2001) 69.
- [23] R. Ahmadi, K. Kalateh, V. Amani, Acta Crystallogr., Sect. E 66 (2010) m959.
- [24] J. Kožisek, J. Marek, Z. Baloghová, D. Valigura, Acta Crystallogr., Sect. C 53 (1997) 1813.
- [25] O.V. Shishkin, K.Y. Pichugin, L. Gorb, J. Leszczyński, J. Mol. Struct. 616 (2002) 159.
- [26] G.J. Kleywegt, W.G.R. Wiesmeijer, G.J. Van Driel, W.L. Driessen, J. Reedijk, J.H. Noordik, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1985) 2177.
- [27] F.H. Allen, Acta Crystallogr., Sect. B 58 (2002) 380.
- [28] S. Sasi, M. Sithambaresan, M.R. Prathapachandra Kurup, H.-K. Fun, Polyhedron 29 (2010) 2643.
- [29] N.K. Karan, K.-T. Chan, H.M. Lee, Acta Crystallogr., Sect. E 65 (2009) m525.
- [30] S.S. Massoud, L.L. Quan, K. Gatterer, J.H. Albering, R.C. Fischer, F.A. Mautner, Polyhedron 31 (2012) 601.
- [31] (a) L.-N. Zhu, Y. Ou-Yanga, Z.-Q. Liua, D.-Z. Liaoa, Z.-H. Jianga, S.-P. Yana, P. Chenga, Z. Anorg. Allerg. Chem. 631 (2005) 1693;
(b) J.L. Manson, J.A. Schlüter, U. Geiser, M.B. Stone, D.H. Reich, Polyhedron 20 (2001) 1423.
- [32] (a) L. Callejo, N. De la Pinta, P. Vitoria, R. Cortés, Acta Crystallogr., Sect. E 65 (2009) m68;
(b) A. Majumder, G. Pilet, M.T.G. Rodriguez, S. Mitra, Polyhedron 25 (2006) 2550;
(c) A. Claramunt, A. Escuer, F.A. Mautner, N. Sanz, R. Vicente, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2000) 2627.
- [33] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, SHAPE program, version 1.1b, Barcelona, 2003.
- [34] (a) D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, J. Am. Chem. Soc. 126 (2006) 1755;
(b) E.M. Zueva, E.R. Ryabikh, S.A. Borshch, Inorg. Chem. 50 (2011) 11143.
- [35] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, New J. Chem. 26 (2002) 996.
- [36] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, G.C. Verschoor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984) 1349.
- [37] J. Samuel, Smart, Effective Field Theories of Magnetism, W.B. Saunders Comp., Philadelphia and London, 1966.
- [38] M.E.E. Fisher, Am. J. Phys. 32 (1964) 343.
- [39] A. Earnshaw, J. Lewis, J. Chem. Soc. (1961) 396.

P2

High-Temperature Spin Crossover in a Mononuclear Six-Coordinate Cobalt(II) Complex

Joanna Palion-Gazda,[†] Anna Świtlicka-Olszewska,[†] Barbara Machura,^{*,†} Thais Grancha,[‡] Emilio Pardo,[‡] Francesc Lloret,[‡] and Miguel Julve^{*,‡}[†]Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna Street, 40006 Katowice, Poland[‡]Departament de Química Inorgànica, Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universitat de València, 46980 Paterna, València, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The six-coordinate cobalt(II) complex of formula $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ exhibits a thermally induced spin-crossover behavior from a high spin ($S = 3/2$) at higher temperatures to a low spin ($S = 1/2$) at lower temperatures, with the low-spin phase being achieved at $T \leq 200$ K.

Although the preparation of the 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine ligand (hereafter denoted as tppz) was first reported in 1959 by Goodwin and Lions,¹ the first structural report of a tppz-containing metal complex appeared only 20 years ago.² The apparent lack of interest in the investigation of the coordination chemistry of such a prototype of a ligand with two 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) domains was based on the assumption that tppz would coordinate to only one metal ion because the four pendant 2-pyridyl rings could not be coplanar with the central pyrazine ring. In spite of confirmation of this lack of coplanarity,³ several studies have revealed the great versatility of this ligand in complex formation, adopting a variety of terminal (bidentate α or γ and tridentate) and bridging [bis(bidentate) α or γ , bis(bidentate) α and γ , and bis(tridentate)] coordination modes.⁴ Applications of its metal complexes as sensors,⁵ molecular wires,⁶ biochemical and DNA binding properties,⁷ supramolecular films,⁸ precursors to synthesize carbon-supported catalysts (Fe–N_x/C),⁹ and builders for the rational design of extended structures containing $[\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{HOPO}_3)_2]^{4-}$,^{10a} $[\text{Mo}_5\text{O}_{15}(\text{O}_3\text{PR})_2]^{4-}$,^{10b,c} and $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ^{10d–f} clusters have been reported.

Another property of tppz is its ability to mediate relatively large magnetic interactions between paramagnetic centers separated by more than 6.4 Å in the tppz-bridged metal complexes.^{4b,11–14} Interestingly, the $[\text{Fe}(\text{tppz})_2]^{2+}$ entity is a low-spin (LS) species,^{4c,12} with the tridentate tppz molecule behaving as a strong-field ligand versus iron(II) in analogy with the parent terpy ligand.¹⁵ Keeping in mind the greater mean spin-pairing energy for cobalt(II) relative to that for iron(II) for comparable six-coordinate complexes,¹⁶ the possibility of the $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ species to undergo a thermally induced spin transition deserves to be explored. It is worth noting that the majority of spin-crossover (SCO) compounds characterized so far deal with iron(II) and iron(III) compounds, whereas those with cobalt(II) have been investigated to a lesser extent.^{15b}

Herein we present a preliminary magnetostructural study on the cobalt(II) complex of formula $[\text{Co}(\text{tppz})_2](\text{tcm})_2$ (**1**; tcm = tricyanomethanide anion), which exhibits a thermally induced spin transition with a change of the electron configuration $t_{2g}^6e_g^1$ (2E_g , LS) \leftrightarrow $t_{2g}^5e_g^2$ ($^4T_{1g}$, HS), the LS phase being achieved at $T \leq 200$ K.

The crystal structure of **1** has been solved at 293 K (Table S1 in the Supporting Information, SI). It consists of discrete $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ cations and tcm^- counteranions (Figure 1).

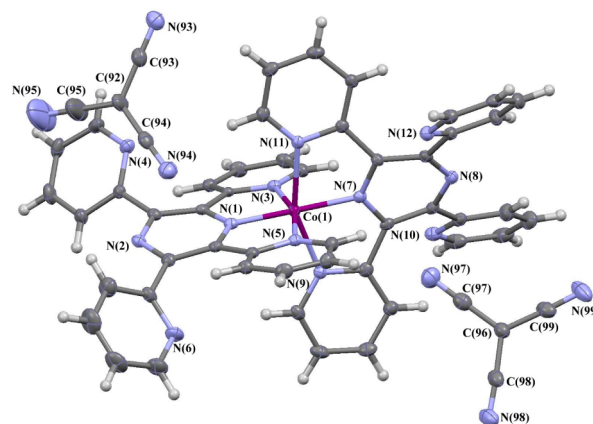


Figure 1. Perspective view of **1** (50% probability ellipsoids).

Each *mer*-tridentate tppz ligand coordinates to the cobalt(II) ion equatorially via two pyridyl donors and axially via the pyrazine, completing the coordination sphere. The value of the N(pyrazine)–Co–N(pyrazine) angle [$179.56(8)^\circ$] is quasi-linear, whereas those of the remaining *trans* N–Co–N angles [$156.80(7)^\circ$ and $163.15(8)^\circ$ for N(9)–Co(1)–N(11) and N(3)–Co(1)–N(5), respectively] reflect the steric constraints imposed by the rigidity of the tridentate tppz ligand. The dihedral angle between the least-squares planes defined by the coordinated pyridine and pyrazine rings of the two ligands is 86.35° , and the distortion parameter Σ , defined as the sum of the deviation from 90° of the 12 *cis* angles of the CoN_6 octahedron, equals 81.70° . The axial Co–N_{pyrazine} bond lengths [$1.865(2)$ and $1.936(2)$ Å] are shorter than the Co–N_{pyridyl} ones [$1.977(2)$ –

Received: May 22, 2014

Published: September 8, 2014

2.160(2) Å; Table S2 in the SI), forming a compressed octahedral surrounding, as expected for a LS six-coordinate cobalt(II) ion significantly distorted by Jahn–Teller arising from the single e_g electron.¹⁷ The structural parameters of **1** are consistent with a thermal-averaged mixture of HS and LS states for cobalt(II) SCO complexes (see Table S4 in the SI).

The whole ligands are appreciably twisted: the dihedral angles between the N(1)/N(2) pyrazine ring and each of its pyridyl substituents are 43.73(9)°, 45.94(10)°, 14.13(10)°, and 17.39(10)° arranged in order of rings containing N(4), N(6), N(5), and N(3) [to be compared with 23.52(11)°, 24.74(11)°, 31.31(11)°, and 35.00(10)° for the N(11), N(9), N(10), and N(12) rings in the tppz ligand containing the N(7)/N(8) pyrazine group]. The pyrazine rings from the two tppz ligands are significantly puckered, with maximum atomic deviations from a best mean plane being 0.0810(16) and 0.1313(17) Å at the C(3) and C(26) atoms, respectively. Low-energy conformations of free tppz molecules are predicted to have each pyridyl ring twisted from coplanarity with the pyrazine group roughly 50°.^{4d} π – π -type interactions involving the pyridyl rings of the tppz ligands, which connect the [Co(tppz)₂]²⁺ cations into a chain with cobalt(II) ions separated by 8.940 Å, contribute to stabilization of the structure {values of 3.8971(15) and 3.8366(16) Å for the Cg1[N(5)–C(20)–C(24)]...Cg2ⁱ[N(3)–C(8)–C(12)] and Cg3[N(12)–C(39)–C(43)]...Cg4ⁱ[N(10)–C(34)–C(38)] centroids, respectively; *i*, –1 + *x*, *y*, *z*; Figure 2}. Additionally, the tcm[–] anions are linked to the

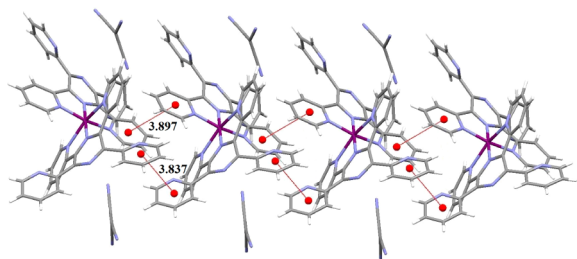


Figure 2. View of a fragment of the supramolecular chain in **1** arising from weak π – π -type interactions.

complex cation via very weak C–H...N-type interactions (Table S3 in the SI), leading to a three-dimensional supramolecular network. These intramolecular interactions seem to generate additional chemical pressure to stabilize the LS state of cobalt(II) in **1**. This is reflected by the low value of the *C* parameter (see below). A crucial role of lattice interactions in driving the SCO behavior has been evidenced previously.^{15a,18}

The $\chi_M T$ versus *T* plot for **1** [χ_M is the magnetic susceptibility per cobalt(II) ion] is shown in Figure 3. $\chi_M T$ is almost constant in the temperature range 1.9–185 K, taking a value of ca. 0.42 cm³ mol^{–1} K. This value is consistent with the $S = 1/2$ ground state that follows the Curie–Weiss law with $g = 2.12$. When the sample is warmed, $\chi_M T$ smoothly increases, attaining a value of 0.85 cm³ mol^{–1} K at 350 K. This behavior clearly indicates the occurrence of a very incomplete $1/2$ (LS) \leftrightarrow $3/2$ (HS) conversion at 350 K. The magnetization (*M*) versus *H* plot for **1** at 2.0 K (see the inset of Figure 3) corresponds to what is expected for a spin doublet, with the value of *M* at 5 T (the maximum available field in our magnetometer) tending to a value somewhat above 1.0 μ_B .

Analysis of the magnetic data of **1** through a theoretical model that considers one doublet state (²E) and one quartet state (⁴T₁) separated by an energy gap *E*, whose degeneracy is removed by a

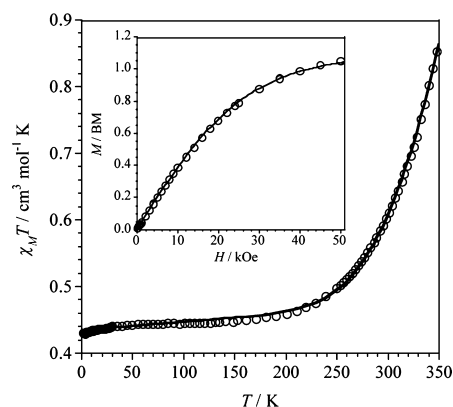


Figure 3. $\chi_M T$ versus *T* plot for **1**: (O) experimental; (—) best-fit curve through a model derived elsewhere.¹⁹ The inset shows the *M* versus *H* plot for **1** at 2.0 K.

combination of spin–orbit coupling and first- and second-order Zeeman effects,¹⁹ leads to the following two sets of best-fit parameters: $\gamma = -1.10(1)$, $\mu_E = 1.91 \mu_B$, $\zeta = 510 \text{ cm}^{-1}$, $E = 2015(10) \text{ cm}^{-1}$, and $C = 0.075(1)$ [or $\gamma = -1.49(1)$, $\mu_E = 1.86 \mu_B$, $\zeta = 450 \text{ cm}^{-1}$, $E = 2070(10) \text{ cm}^{-1}$, and $C = 0.0105(3)$]. γ is a term that lies between –1.5 (weak-field ligand) and –1 (strong-field ligand), μ_E is the effective magnetic moment for the ²E state, ζ is the one-electron spin–orbit coupling constant, *E* is the energy gap between the ⁴T and ²E states, and *C* is the ratio of the vibrational partition functions in the HS and LS states. The calculated curves through both sets of values match very well the experimental data in the whole temperature range explored, and they compare well with those reported for other Co^{II}N₆ SCO systems.²⁰

X-band electron paramagnetic resonance (EPR) measurements on a polycrystalline sample of **1** at low temperatures consists of a quasi-isotropic feature centered at 3220 G (Figure S2 in the SI; *T* = 25 K). This signal for a frozen dichloromethane solution of **1** at 4.0 K shows a hyperfine splitting of $A = 70 \text{ G}$ in the form of eight lines due to coupling to the $I = 7/2$ nucleus of cobalt, with the *g* value being 2.12 and a frozen dichloromethane solution (Figure 4).

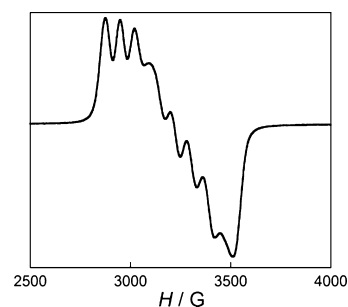


Figure 4. X-band EPR spectrum of a frozen dichloromethane solution of **1** at 4.0 K.

In summary, the tppz molecule having two potential tridentate sites in *trans* position is a strong-field ligand in its cobalt(II) complexes, as shown by the present magnetostructural investigation on the mononuclear compound **1**. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements on a polycrystalline sample and EPR spectroscopy on both solid and frozen dichloromethane solutions of **1** revealed SCO behavior, in agreement with the previous results on the parent

[Co(terpy)₂]²⁺, [Co(4-terpyridone)₂]²⁺, and [Co(dpzca)]₂ [terpy = 2,2':6',2''-terpyridine, 4-terpyridone = 2,6-bis[2-pyridyl-4(1H)-pyridone], and Hdpcza = bis(2-pyrazinylcarbonyl)amide] mononuclear species.^{16c,21} The LS state in **1** is achieved at *T* = 185 K with *S* = 1/2, and the HS configuration is far from being completely populated at 350 K, with the value of $\chi_M T$ at this temperature being only 0.85 cm³ mol⁻¹ K (to be compared with values of $\chi_M T$ in the range 2.5–3.0 cm³ mol⁻¹ K for full population of the HS state in the parent terpy- and 4-terpyridone-containing complexes). The influence of the counterion on the spin transition in **1** as well as the use of the [Co(tppz)]²⁺ unit as a metalloligand to build SCO heterometallic species will be the subject of further works.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Synthesis, crystallographic data (Tables S1–S3), CCDC 999841, structural data for CoN₆ SCO systems (Table S4), UV–vis electron spectrum (Figure S1), and X-band EPR spectrum on a solid sample (Figure S2). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: basia@ich.us.edu.pl

*E-mail: Miguel.Julve@uv.es

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Polish National Science Centre (Grant 2012/07/N/ST5/02213), the MICINN (Spain; Project CTQ2010-15364), and the Generalitat Valenciana (Spain; Projects PROMETEO/2009/108 and ISIC/2012/002). Thanks are due to the Universitat de València for a predoctoral grant (T.G.), the Doktoris Project co-financed by the European Social Fund for a scholarship (J.P.G.) and the MICINN Ramón y Cajal Program for a postdoctoral contract (E.P.).

■ REFERENCES

- Goodwin, H. A.; Lions, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6415–6422.
- Graf, M.; Greaves, B.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 239–246.
- (a) Padgett, C. W.; Walsh, R. D.; Drake, G. W.; Hanks, T. W.; Pennington, W. T. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 745–753. (b) Greaves, B.; Stoeckli-Evans, H. *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 2269–2271. (c) Bock, H.; Vaupel, T.; Näther, C.; Ruppert, K.; Havlas, Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 299–301.
- (a) Machura, B.; Palion, J.; Mrozinski, J.; Kalinska, B.; Amini, M.; Najafpour, M. M.; Kruszynski, R. *Polyhedron* **2013**, *53*, 132–143. (b) Yuste, C.; Cañadillas-Delgado, L.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 167–179. (c) Toma, L. M.; Armentano, D.; De Munno, G.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5263–5270. (d) Padgett, C. W.; Pennington, W. T.; Hanks, T. W. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 737–744.
- (a) Maskus, M.; Abruña, H. D. *Langmuir* **1996**, *12*, 4455–4462. (b) Yuasa, J.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15976–15977. (c) Yuasa, J.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 566–575. (d) Hadadzadeh, H.; Hosseini, S. R.; Fatemi, S. J. A. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2776–2784.
- (a) Fantacci, S.; De Angelis, F.; Wang, J.; Bernhard, S.; Selloni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9715–9723. (b) Flores-Torres, S.; Hutchison, G. R.; Soltzberg, L. J.; Abruña, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1513–1522. (c) Carlson, C. N.; Kuehl, C. J.; Da Re, R. E.; Veauthier, J. M.; Schelter, E. J.; Milligan, A. E.; Scott, B. L.; Bauer, E. D.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; John, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7230–7241.
- (a) Rubino, S.; Portanova, P.; Girasolo, A.; Galvaruso, G.; Orecchio, S.; Stoco, G. C. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1041–1048. (b) Haghghi, F. H.; Hadadzadeh, H.; Darabi, F.; Jannesari, Z.; Ebrahimi, M.; Khayamian, T.; Salimi, M.; Rudbari, H. A. *Polyhedron* **2013**, *65*, 16–30.
- Alves, W. A.; Pfaffen, V.; Ortiz, P. I.; Córdoba de Torresi, S. I.; Torresi, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 651–659.
- Velázquez-Valenzuela, A.; Zhang, L.; Wang, L.; Cabot, P. L.; Brillas, E.; Tsay, K.; Zhang, J. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4744–4752.
- (a) Burkholder, E.; Zubieta, J. *Chem. Commun.* **2001**, 2056–2057. (b) Armatas, N. G.; Allis, D. G.; Prosvirin, A.; Carnutu, G.; O'Connor, C. J.; Dunbar, K.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 832–854. (c) Burkholder, E.; Golub, V.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *42*, 6729–6740. (d) Hagrman, D.; Hagrman, P.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 212. (e) Boukholder, E.; Zubieta, J. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1421–1428. (f) Burkholder, E.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 116–122.
- Graf, M.; Stoeckli-Evans, H.; Escuer, A.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 89–97.
- Campos-Fernández, C. S.; Smucker, B. W.; Clérac, R.; Dunbar, K. R. *Isr. J. Chem.* **2001**, *41*, 207–218.
- Hsu, G.-H.; Cheng, C.-W.; Cheng, S.-C.; Lin, S.-H.; Wei, H.-H.; Lee, C.-J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 487–494.
- (a) Yuste, C.; Armentano, D.; Marino, N.; Cañadillas-Delgado, L.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Rillema, D. P.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 1583–1596. (b) Carranza, J.; Sletten, J.; Brennan, C.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2004**, 3997–4005. (c) Carranza, J.; Brennan, C.; Sletten, J.; Clemente-Juan, J. M.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *42*, 8716–8727.
- (a) Halcrow, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119–4142. (b) García, Y.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 229–257. (c) Baker, A. T.; Goodwin, H. A. *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 207–214. (d) Goodwin, H. A. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293–325.
- (a) Gütlich, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 581–591. (b) Hayami, S.; Karim, M. R.; Lee, Y. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 683–696. (c) Krikokapic, K.; Zerara, M.; Daku, M. L.; Vargas, A.; Enachescu, C.; Ambrus, C.; Tregenna-Piggott, P.; Amstutz, N.; Krausz, E.; Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378.
- (a) Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23–47. (b) Wu, S.-Q.; Wang, Y.-T.; Cui, A.-L.; Kou, H.-Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2613–2618. (c) Gass, I. A.; Tewary, S.; Rajaraman, G.; Asadi, M.; Lupton, D. W.; Moubarak, B.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Murray, K. S. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5055–5066.
- (a) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C. J.; Guionneau, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921–8931. (b) Schweinfurth, D.; Weisser, F.; Dubrin, D.; Bogani, L.; Sarkar, B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6114–6121. (c) Atmani, Ch.; El Hajj, F.; Benmansur, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569. (d) Novokov, V. V.; Anayev, I. V.; Pavlov, A. A.; Fedin, M. V.; Lyssenko, K. A.; Voloshin, Y. Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 496–500.
- Martin, R. L.; White, A. H. *Transition Met. Chem.* **1968**, *4*, 113–198.
- Vecchio-Sadus, A. M. *Transition Met. Chem.* **1995**, *28*, 38–45.
- (a) Kremer, S.; Henke, W.; Reinen, D. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3013–3022. (b) Figgis, B. N.; Kucharski, E. S.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1537–1561. (c) Galet, A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4413–4422. (d) Echanescu, C.; Krivokapic, I.; Zerara, M.; Real, J. A.; Amstutz, N.; Hauser, A. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3945–3950. (e) Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9008–9012. (f) Hayami, S.; Komatsu, Y.; Shimizu, T.; Kamihata, H.; Lee, Y. H. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981–1990. (g) Cowan, M. G.; Olguín, J.; Narayanaswamy, S.; Tallon, J. L.; Brooker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 2892–2894.

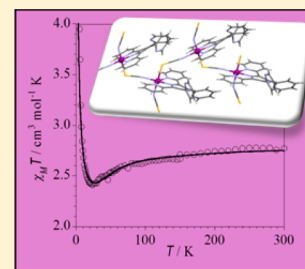
P3

Ferromagnetic Coupling Through the End-to-End Thiocyanate Bridge in Cobalt(II) and Nickel(II) Chains

Joanna Palion-Gazda,[†] Barbara Machura,^{*,†} Francesc Lloret,[‡] and Miguel Julve^{*,‡}[†]Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna Street, 40006 Katowice, Poland[‡]Departament de Química Inorgànica/Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universitat de València, C/Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, València, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The preparation, spectroscopic characterization, and X-ray crystal structure of two novel one-dimensional compounds of formula $[M^{II}(tppz)(NCS)(\mu-1,3-NCS)]_n$ [$tppz = 2,3,5,6$ -tetrakis(2-pyridyl)pyrazine and $M = Co(1)$ and $Ni(2)$] are reported. **1** and **2** are isomorphous compounds, and they crystallize in the $P2_1/n$ space group. Their structures are made up of zigzag chains of cobalt(II) (**1**) and nickel(II) ions (**2**) bridged by single end-to-end thiocyanate groups with a tridentate $tppz$ molecule and a terminally bound thiocyanate- N ligand achieving distorted MN_3S octahedral surroundings around each metal center. The main source of the distortion of the ideal octahedron is due to the geometrical constraints issued from the occurrence of two fused five-member chelate rings of the tridentate $tppz$ ligand, the values of the $N-M-N$ bond angles covering the range $75.58(9)$ – $78.66(9)^\circ$. The $M-N$ bond lengths vary in the range $2.025(3)$ – $2.116(29)$ (**1**) and $2.001(2)$ – $2.079(2)$ Å (**2**), and they are shorter than the $M-S$ bond distance [$2.6395(10)$ (**1**) and $2.5225(9)$ Å (**2**)]. The values of the intrachain metal–metal separation are $6.4197(7)$ (**1**) and $6.3257(5)$ Å (**2**). The magnetic properties of **1** and **2** have been investigated in the temperature range 1.9–300 K. Both compounds exhibit intrachain ferromagnetic interactions with values of the magnetic coupling (J) of $+4.60$ (**1**) and $+7.82$ cm^{-1} (**2**) [the spin Hamiltonian being defined as $\hat{H} = -J\sum_{i=1}^n \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}$].



INTRODUCTION

In recent years considerable attention has been paid to the design of coordination polymers (CPs) or metal–organic frameworks (MOFs) that show cooperative magnetic phenomena. These compounds attract significant attention for their intriguing architectures and topologies as well as diverse promising applications as high-density storage materials or molecular electronics.^{1–4} Among them, one-dimensional (1D) anisotropic magnetic materials with slow relaxation of the magnetization referred to as single-chain magnets (SCMs) are of special interest.^{5–9} These compounds are built up of appropriate bridging ligands as effective magnetic couplers to link the anisotropic spin carriers whose environment is completed by blocking organic ligands which could serve to minimize the interchain contacts in the case they are neutral. Otherwise, counterions can play this role. In this respect, it deserves to be noted that good magnetic isolation of the Ising ferri- or ferromagnetic chains is required to observe the SCM behavior.^{10–13}

The rational design of magnetic CPs, however, remains one of the major challenges. Many interesting networks have been formed via molecular self-assembly aggregation by combination of metal ions with neutral organic ligands and anions. Several factors, such as the nature and oxidation state of the metal ions, the geometry and denticity of the organic ligands, type of solvent, temperature of the reaction, etc., should be taken into consideration in this strategy. Nevertheless, a judicious choice of the appropriate bridging ligand seems to be a key step for

synthesis of such polymeric assemblies.¹ In this respect, pseudohalide anions such as NCO^- , NCS^- , N_3^- , $N(CN)_2^-$, or $C(CN)_3^-$ have been widely proven to be versatile bridging ligands that can link two or more paramagnetic metal ions in different modes generating a great variety of coordination networks.^{14–25} The most comprehensive literature refers to the azide ligands. Normally, ferromagnetic coupling is mediated by the end-on bridging mode, whereas antiferromagnetic interaction occurs through the end-to-end coordination, theoretical calculations by different methodologies being carried out to establish the relationship between the azide bridging mode and the nature of the magnetic coupling.^{14,26–30}

Also, thiocyanate can mediate both ferro- and antiferromagnetic interactions between the paramagnetic metal ions, depending on the bridging modes and the localized structural details.^{23–25} However, in contrast to the vast chemistry of azido-bridged complexes, a more limited number of magnetostructural studies on thiocyanate-bridged compounds with divalent first-row transition metals can be found in the literature. For instance, the presence of thiocyanate bridges in cobalt(II) complexes is quite unusual. A search in the CSD (Cambridge Structural Database, Version 5.34) reveals only a few thiocyanate-bridged cobalt(II) systems, and some of them are given in the reference list.^{31–47} Thiocyanate-bridged

Received: February 5, 2015

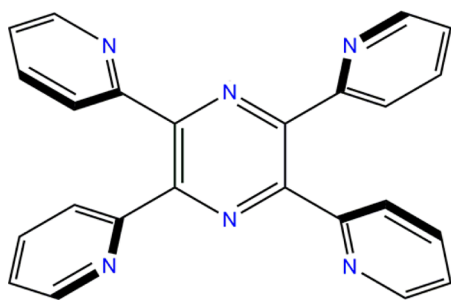
Revised: March 11, 2015

Published: March 16, 2015

nickel(II) complexes are more numerous.^{48–69} Nevertheless, the examples of nickel(II) chains with single thiocyanate linkers are still limited, only 10 of such systems being reported so far.^{46,54,57–59,61–65}

Magnetostructural studies of thiocyanate-bridged nickel(II) and cobalt(II) complexes have revealed the occurrence of ferromagnetic interactions between the metal ions through the end-to-end thiocyanate. The origin of such ferromagnetic interaction has been analyzed and discussed in a few papers in the past.^{70–73} The present contribution concerns the synthesis and spectroscopic and structural characterization of two new isomorphous one-dimensional compounds of general formula $[M^{II}(tppz)(NCS)(\mu\text{-}1,3\text{-NCS})]_n$ [$M = \text{Co}$ (**1**) and Ni (**2**); $tppz = 2,3,5,6\text{-tetrakis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazine}$ (see Scheme 1)] together with their variable-temperature magnetic study.

Scheme 1



EXPERIMENTAL SECTION

Materials and General Methods. The reagents used in the synthesis were commercially available (POCH and Aldrich), and they were used without further purification. IR spectra were recorded on a Nicolet Magna 560 spectrometer in the wavelength range 4000–400 cm^{-1} with the samples in the form of KBr pellets. The electronic spectra were obtained from solid state samples on Nicolet Evolution 220 (190–1100 nm) and on Nicolet iSS0 FT-IR (700–1500 nm) spectrophotometers. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were carried out on a PANalytical Empyrean X-ray diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) in which the X-ray tube was operated at 40 kV and 30 mA from 5 to 80°. Elemental analysis (C, H, and N) was performed using a PerkinElmer 240C elemental analyzer.

Preparation of the Complexes. $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]_n$ (**1**). NH_4SCN (0.15 g, 2 mmol) dissolved in water (5 mL) was slowly added to the deep brown methanol/acetonitrile mixed solvent (1:2 v/v, 45 mL) containing $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 1 mmol) and 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (tppz) (0.39 g, 1 mmol), and the resulting solution was stirred for 30 min. It was filtered to remove any small particles and left to evaporate in a hood at room temperature. X-ray suitable crystals of **1** as red prisms were formed after a few days, and they were collected and dried in the open air. Yield 80%. Anal. Calc. for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CoN}_8\text{S}_2$ (**1**): C, 55.42; H, 2.86; N, 19.88. Found: C, 55.69; H, 2.73; N, 19.61%. IR (KBr, cm^{-1}): IR (KBr/ cm^{-1}): 2081 vs and 2061 vs [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$], 1591 m, 1569 sh, and 1538 w [$\nu(\text{C}=\text{N})$ and $\nu(\text{C}=\text{C})$]. UV–vis–NIR (solid/nm): 1159, 571, 398, and 264.

$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{tppz})]_n$ (**2**). NH_4SCN (0.15 g, 2 mmol) dissolved in water (5 mL) was poured dropwise into a dark brown methanol/acetonitrile solvent mixture (1:2 v/v, 15 mL) containing $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 1 mmol) and tppz (0.39 g, 1 mmol) under continuous stirring for 30 min. The brown microcrystalline precipitate was filtered off and dried in the open air. Brown plates of **2** suitable for X-ray analysis were obtained by slow recrystallization from methanol. Yield 70%. Anal. Calc. for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Ni}_8\text{NiS}_2$ (**2**): C, 55.44; H, 2.86; N, 19.89. Found: C, 55.68; H, 2.75; N, 19.99%. IR (KBr/ cm^{-1}): 2106 vs and 2065 vs [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$], 1591 m, 1569 sh and 1541 w [$\nu(\text{C}=\text{N})$ and $\nu(\text{C}=\text{C})$]. UV–vis–NIR (solid/nm): 958, 591, 413, 340 and 271.

$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$, 1591 m, 1569 sh and 1541 w [$\nu(\text{C}=\text{N})$ and $\nu(\text{C}=\text{C})$]. UV–vis–NIR (solid/nm): 958, 591, 413, 340 and 271.

Magnetic Measurements. Magnetic susceptibility measurements on polycrystalline samples of **1** and **2** were carried out on a Quantum Design SQUID magnetometer in the temperature range 1.9–300 K operating at 1 T ($T \geq 50$ K) and 250 G ($T < 50$ K). Diamagnetic corrections for **1** and **2** were estimated from Pascal's constants⁷⁴ as -296×10^{-6} (**1**) and $-293 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (**2**) [per one Co(II) (**1**)/Ni(II) (**2**) ion]. The values of the experimental magnetic susceptibilities were also corrected for the temperature-independent paramagnetism and the magnetization of the sample holder (a plastic bag).

Crystal Structure Determination and Refinement. The X-ray diffraction data on single crystals of **1** and **2** were collected on an Oxford Diffraction four-circle diffractometer Gemini A Ultra with Atlas CCD detector using graphite monochromated Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. Details concerning crystal data and refinement are given in Table 1. Lorentz, polarization and empirical

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement for **1** and **2**

	1	2
empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{CoN}_8\text{S}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Ni}_8\text{NiS}_2$
formula weight	563.52	563.30
T , K	293.0(2)	293.0(2)
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$, \AA	0.71073	0.71073
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , \AA	15.5906(5)	15.6066(10)
b , \AA	10.2509(3)	10.2064(5)
c , \AA	6.2604(6)	16.1781(12)
β , deg	102.576(3)	102.902(7)
V , \AA^3	2536.35(14)	2511.9(3)
Z	4	4
ρ_{calc} , Mg m^{-3}	1.476	1.490
μ , mm^{-1}	0.874	0.971
$F(000)$	1148	1152
crystal size, mm	$0.134 \times 0.072 \times 0.026$	$0.120 \times 0.069 \times 0.014$
θ range for data collection, deg	3.33–25.05	3.74–25.05
index ranges	$-18 \leq h \leq 18$ $-12 \leq k \leq 12$ $-19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 18$ $-12 \leq k \leq 12$ $-18 \leq l \leq 19$
reflections collected	26501	12252
independent reflections (R_{int})	4481 (0.0634)	4429 (0.0408)
completeness to 2θ , %	99.8	99.7
min. and max. transm.	0.771 and 1.000	0.987 and 1.000
data/restraints/parameters	4481/0/334	4429/0/334
goodness-of-fit on F^2	1.050	1.026
R_1 , $I > 2\sigma(I)$ (all)	0.0440 (0.0627)	0.0416 (0.0670)
wR_2 , $I > 2\sigma(I)$ (all)	0.1063 (0.1149)	0.0897 (0.0974)
largest diff. peak and hole, e \AA^{-3}	0.412 and -0.325	0.395 and -0.317

absorption correction using spherical harmonics implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm⁷⁵ were applied to **1** and **2**. Their structures were solved by the direct method, followed by subsequent difference Fourier synthesis. All the non-hydrogen atoms of **1** and **2** were refined anisotropically using full-matrix least-squares techniques. Hydrogen atoms bound to carbon atoms were placed in calculated positions and treated as riding on their parent atoms with $d(\text{C-H}) = 0.93 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$. SHELXS97 and SHELXL97⁷⁶ programs were used for all the calculations. Main bond lengths and angles for **1** and **2** are listed in Table 2.

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **1** and **2**^a

	bond lengths		bond angles		
	1 [M = Co(II)]	2 [M = Ni(II)]	1 [M = Co(II)]	2 [M = Ni(II)]	
M(1)–N(1)	2.086(2)	2.001(2)	N(1)–M(1)–N(3)	75.58(9)	78.11(9)
M(1)–N(3)	2.105(2)	2.074(2)	N(1)–M(1)–N(5)	75.73(9)	78.66(9)
M(1)–N(5)	2.116(2)	2.079(2)	N(3)–Co(1)–N(5)	150.13(9)	156.62(8)
M(1)–N(98)	2.025(3)	2.016(2)	N(98)–M(1)–N(1)	177.56(11)	178.62(10)
M(1)–N(99)	2.075(3)	2.058(3)	N(99)–M(1)–N(1)	86.07(10)	87.60(10)
M(1)–S(98)	2.6395(10)	2.5225(9)	N(98)–M(1)–N(3)	105.53(10)	102.20(10)
S(99)–C(99)	1.623(4)	1.620(4)	N(99)–M(1)–N(3)	93.55(11)	91.34(10)
S(98)–C(98e)	1.638(3)	1.640(3)	N(98)–M(1)–N(5)	102.85(11)	100.96(10)
C(99)–N(99)	1.144(4)	1.151(4)	N(99)–M(1)–N(5)	92.60(10)	90.33(10)
N(98)–C(98)	1.141(4)	1.146(3)	N(98)–M(1)–N(99)	96.00(11)	93.73(10)
			N(98)–M(1)–S(98)	84.33(8)	85.48(8)
			N(99)–M(1)–S(98)	178.24(8)	77.51(8)
			N(1)–M(1)–S(98)	93.56(7)	93.17(7)
			N(3)–M(1)–S(98)	88.02(8)	91.13(7)
			N(5)–M(1)–S(98)	85.64(7)	87.50(7)
			C(98e)–S(98)–M(1)	111.52(11)	111.03(11)
			C(98)–N(98)–M(1)	172.9(3)	172.5(2)
			C(98e)–S(98)–M(1)	111.52(11)	111.03(11)
			C(99)–N(99)–M(1)	150.9(3)	147.9(2)
			N(98)–C(98)–S(98f)	176.7(3)	176.4(3)
			N(99)–C(99)–S(99)	179.3(3)	177.6(3)

^aSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: (e) = $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; (f) = $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$.

Crystallographic data for the structures of **1** and **2** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with the CCDC reference numbers 1036536 (**1**) and 1036537 (**2**). See the Supporting Information for crystallographic data in CIF format.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and General Characterization. The preparation of the chain compounds **1** and **2** was carried out in a straightforward manner through the addition of an aqueous solution of NH₄SCN to the acetonitrile–methanol mixture containing the corresponding metal ion as chloride salt [CoCl₂·6H₂O (**1**) and NiCl₂·6H₂O (**2**)] and the *tppz* ligand. Single crystals of **1** were grown by slow evaporation of the resulting solution at room temperature, whereas X-ray quality crystals were obtained in the case of **2** by recrystallization in methanol of the microcrystalline solid which separated from the mother liquor.

Apart from the peaks revealing the presence of the *tppz* ligand in **1** and **2** which occur in the ranges 3100–2850 cm⁻¹ (aromatic C–H stretching vibrations), 1650–1530 cm⁻¹ [ν (C=N) and ν (C=C) stretches] and 1480–990 cm⁻¹ [ν (C–C) + ν (C–N) vibrations], the most interesting features of the IR spectra of **1** and **2** (Figures S1 and S2, Supporting Information) concern the bands close to 2000 cm⁻¹ which are assigned to the ν_{CN} of the thiocyanate ligand. The occurrence of two strong absorptions at 2081 and 2061 cm⁻¹ for **1** and at 2106 and 2065 cm⁻¹ for **2** are in agreement with the two different coordination modes of the thiocyanate groups in these structures: the higher frequency peaks [2081 (**1**) and 2106 cm⁻¹ (**2**)] are characteristic of the end-to-end thiocyanate, whereas the lower frequency absorptions [2061 (**1**) and 2065 cm⁻¹ (**2**)] are consistent with *N*-bonded thiocyanate. All these values fall in the range usually observed for polymeric pseudooctahedral [ML₂(NCS)₂] complexes incorporating both terminal and bridging thiocyanate ligands.^{77–79} For both compounds, the absorptions corresponding to the stretching

vibration ν (CS) and to the deformation frequency δ (NCS) appear at 822 and 529 cm⁻¹ respectively.

The UV–vis–NIR solid reflectance spectra of **1** and **2** compounds are shown in Figure S3 (Supporting Information). The absorptions of **1** at 8643, 17636, and 18867 cm⁻¹ were assigned to the spin allowed electronic transitions in d⁷ high-spin octahedral ligand field ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ (ν_1), ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ (ν_2) and ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3), respectively.⁸⁰ The octahedral crystal field splitting (10Dq) and the interelectronic repulsion parameter (*B*) were calculated from the energy data of the d–d transitions through the $Dq = (1/10)(\nu_2 - \nu_1)$ and $B = (1/15)(\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1)$.⁸⁰ This assignment gives rise to $Dq = 899$ cm⁻¹ and $B = 704$ cm⁻¹, values which are consistent with a weak ligand field. The smaller value of the *B* parameter compared to that of *B*₀ for the cobalt(II) free ion (1117 cm⁻¹) may be attributed to an increased nephelauxetic effect because of the Co–S coordination coming from the end-to-end thiocyanate bridge, this feature indicating an appreciable covalent character in **1**.

The absorptions at 10438, 16920, and 24213 cm⁻¹ in the reflectance solid spectrum of **2** were attributed to the electronic transitions ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, and ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{P})$.⁸⁰ This assignment gives rise to the parameters $Dq = 1043$ cm⁻¹, $B = 655$ cm⁻¹ and $\beta = 0.73$, values which are characteristic of six-coordinate nickel(II) ions in an octahedral environment. Likewise in **1**, the nephelauxetic parameter ($\beta < 1$) indicates a significant covalent character of the nickel(II) complex.

Finally, the experimental PXRD patterns of the powdered samples **1** and **2** [see Figures S4 (**1**) and S5 (**2**), Supporting Information] are in nice agreement with the PXRD patterns simulated from the respective single-crystal X-ray data using the Mercury 2.4 program.⁸¹ There are only one (for **1**) or two (for **2**) very small additional peaks at low Bragg angles that might originate from a very small contamination, which does have no influence on the magnetic curves.

Description of the Structures of 1 and 2. Compounds **1** and **2** are isomorphous, and they crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$. Their structure consists of zigzag chains of cobalt(II) (**1**)/nickel(II) (**2**) ions connected by single end-to-end thiocyanate bridges with a tridentate *tppz* molecule and a *N*-bonded thiocyanate completing the six-coordination around each metal center (Figure 1). The neutral chains grow along the

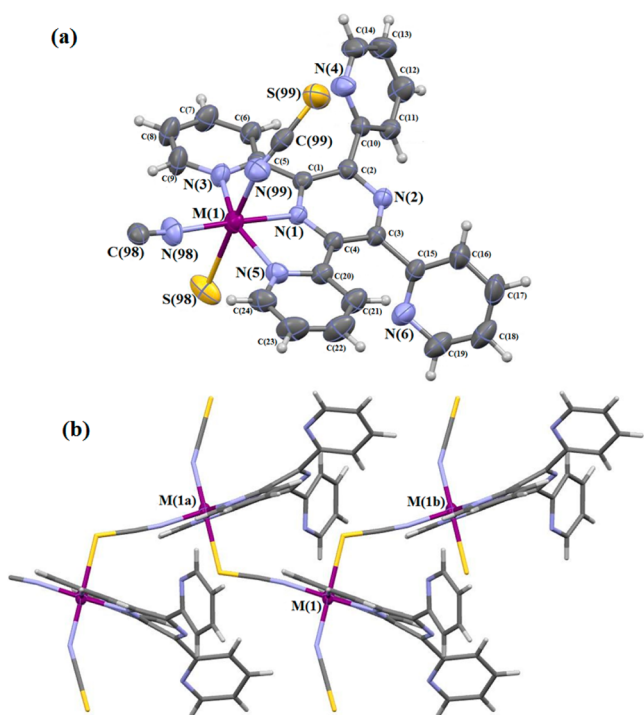


Figure 1. (a) View of the asymmetric unit of **1** ($M = \text{Co}$) and **2** ($M = \text{Ni}$) together with the atom numbering. (b) Perspective view of a fragment of the neutral chain of **1** ($M = \text{Co}$) and **2** ($M = \text{Ni}$). Symmetry code: (a) $= 1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; (b) $= 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

[010] direction with values of the metal–metal separation through the bridging thiocyanato of 6.420 (**1**) and 6.326 Å (**2**). The chains of **1** and **2** are interlinked by weak $\text{C} \cdots \text{S} \cdots \pi$ and $\pi \cdots \pi$ type interactions (see Tables S1 and S2, Supporting Information), where terminally bound thiocyanate groups and pyridyl rings of the *tppz* molecule are involved, the whole leading to supramolecular three-dimensional networks [Figure 2 (**1**) and S6 (**2**)]. The values of the shortest interchain metal–metal distance are 8.9982(7) [Co(1)⋯Co(1c)] and 9.054(8) Å [Ni(1)⋯Ni(1d)] [symmetry code: (c) $= 1 - x, 1 - y, -z$; (d) $= -x, 1 - y, -z$].

Each metal center in **1** and **2** is six-coordinate in a highly distorted MN_5S octahedral geometry defined by three *tppz*-nitrogen atoms plus one nitrogen atom from the bridging thiocyanate ligand in the equatorial plane and the nitrogen atom from the terminally bound thiocyanate and the sulfur atom of a symmetry-related bridging thiocyanate in the axial positions. The deviation from octahedral geometry, reflected in the *cisoid* [75.58(9)–105.53(10)° (**1**) and 78.11(9)–102.20(10)° (**2**)] and *transoid* [150.13(9)–178.24(8)° (**1**) and 156.62(8)–178.62(10)° (**2**)] angles are due to the geometrical constraints imposed by the tridentate *tppz* ligand around the M(II) ion, the values of the bites taken by *tppz* being 75.58(9) and 75.73(9)° (**1**) and 78.11(9) and 78.66(9)°

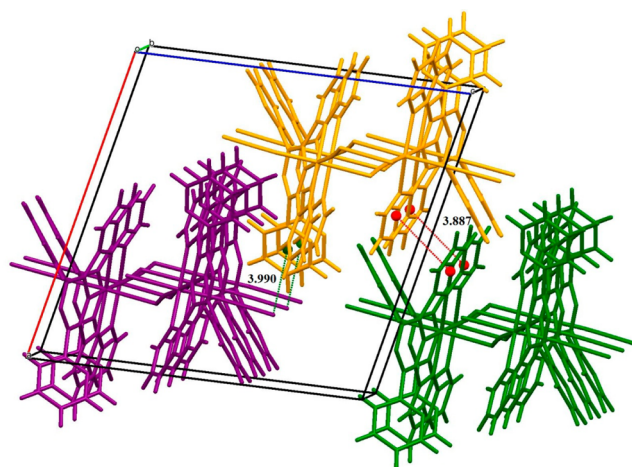


Figure 2. View of the packing of **1** arising from weak interchain $\pi \cdots \pi$ and $\text{S} \cdots \pi$ type interactions.

(**2**). The M–N and M–S distances in **1** and **2** (Table 2) are unexceptional, and they well correlate with values reported for related thiocyanate-containing six-coordinate Co(II) and Ni(II) complexes.^{31–69} (see Tables S3 and S4, Supporting Information).

The decrease in the values of the M–N and M–S bond lengths when going from **1** to **2** is consistent with the decrease of the value of the ionic radii of cobalt(II) versus nickel(II). The shortening of the M–N_{pyrazine} bond distance [2.086(2) (**1**) and 2.001(2) Å (**2**)] compared to the M–N_{pyridyl} [2.105(2) and 2.116(2) Å (**1**) and 2.079(2) and 2.074(2) Å (**2**)] is attributed to a more efficient overlap of the t_{2g} metal orbitals with the π^* orbitals of the central pyrazine ring compared to the distal pyridyl groups. On the other hand, the values of the M–N_{pyridyl} bond lengths are expectedly longer than those of the M–N_{thiocyanate} distances [2.025(3) and 2.075(3) Å (**1**) and 2.016(2) and 2.058(3) Å (**2**)] indicating a stronger coordination of the anionic thiocyanate group.

The *tppz* molecule as a whole is far from planarity. The dihedral angle between the mean planes of the two coordinated pyridyl rings and the pyrazine ring are 12.22(13) and 17.60(12)° (**1**) and 12.62(12) and 17.33(11)° (**2**), whereas those between the two uncoordinated pyridyl rings and the pyrazine ring are 44.58(10) and 53.44(12)° (**1**) and 44.25(10) and 52.85(12)° (**2**).

Although both terminal and bridging thiocyanate groups in **1** and **2** are almost linear [values of the N–C–S angles of 178.24(8) and 176.7(3)° (**1**) and 177.6(3) and 176.4(3)° (**2**)], substantial bending occurs at the sulfur atom of the thiocyanate bridge [C(98e)–S(98)–Co(1) = 111.52(11)° and C(98)–N(98)–Co(1) = 172.9(3)°; (e) $= -x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$] and C(98g)–S(98)–Ni(1) = 111.03(11)° and C(98)–N(98)–Ni(1) = 172.5(2)°; (g) $= -x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$] and also at the nitrogen atom of the peripheral thiocyanate ligand [(C(99)–N(99)–M(1) = 150.9(3) (**1**) and 147.9(2)° (**2**)].

Magnetic Properties of 1 and 2. Variable-temperature dc magnetic susceptibilities were measured on polycrystalline samples of **1** and **2**. Let us first focus on the static magnetic properties of **1**. The $\chi_M T$ versus T plot for this compound [χ_M is the magnetic susceptibility per one Co(II) ion] is shown in Figure 3. $\chi_M T$ at room temperature for **1** is 3.02 cm³ mol^{−1} K, a value which is greater than the spin-only one (1.875 cm³ mol^{−1}

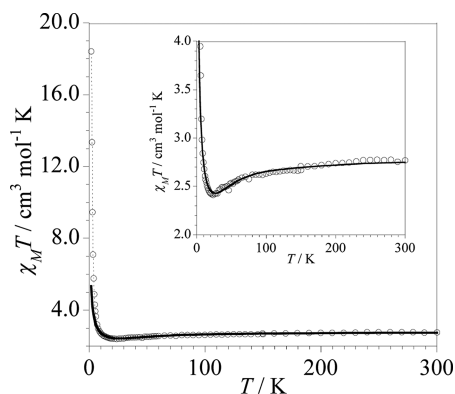


Figure 3. Temperature dependence of the $\chi_M T$ product for **1**: (O) experimental; (—) best-fit curve through eq 2 (see text). The inset shows an enlarged view of the $\chi_M T$ against T plot to highlight the minimum of $\chi_M T$.

K for $S = 3/2$ with $g = 2.0$), indicating a significant orbital contribution to the magnetic moment. Upon cooling, $\chi_M T$ smoothly decreases to reach a minimum value of $2.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 25 K, and it further increases to attain a maximum value of $18.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 1.9 K. These features are characteristic of an overall ferromagnetic interaction, the small decrease in the high temperature range being due to the spin-orbit coupling effects. The sharp increase of the magnetization at 1.9 K for **1** at low dc fields provides additional evidence of the occurrence of a ferromagnetic coupling (see Figure 4). Neither in-phase nor out-phase ac signals were observed for **1** down to 1.9 K.

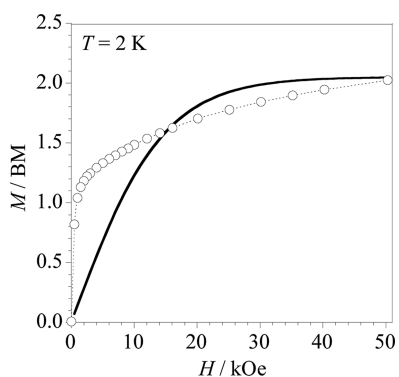


Figure 4. Magnetization versus H plot for **1** at 2.0 K: (O) experimental; (—) Brillouin function for a spin $S = 1/2$ with $g = 4.12$.

Having in mind the uniform chain structure of **1**, its magnetic data were analyzed through the Hamiltonian given by eq 1

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} - \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i \hat{L}_i \hat{S}_i + \sum_{i=1}^n \Delta_i \left(\hat{L}_{iz}^2 - \frac{2}{3} \right) + \beta H \sum_{i=1}^n (-\alpha_i \hat{L}_i + 2\hat{S}_i) \quad (1)$$

where the summations run over all metal ions within the chain. The meaning of the different terms is as follows: the first one accounts for the magnetic interaction between the local spin carriers; the second one concerns the spin-orbit coupling of the ${}^4T_{1g}$ ground term in octahedral symmetry where λ is the spin-orbit coupling parameter and α is an orbital reduction

factor defined as $\alpha = A\kappa$ (the value of A covers the range $1-3/2$ for strong and weak crystal ligand field limits respectively, and κ takes into account the covalency effects). In the framework of the T_1 and P terms isomorphism,⁸²⁻⁸⁴ $L(T_{1g}) = -AL(P)$, one can use $L = 1$ and to treat the second term as an isotropic Hamiltonian describing the interaction between two angular moments $L = 1$ and $S = 3/2$, $-\alpha\lambda$ being the coupling parameter. The third term deals with the axial distortion, the triplet orbital ground state ${}^4T_{1g}$ splitting into a singlet 4A_2 and one doublet 4E orbital levels with an energy gap Δ ; finally, the last term is the Zeeman interaction.

To determine the intrachain magnetic interaction in **1**, we have used the approach developed by some of us some years ago⁸⁵ which allows the analysis of the magnetic data of the high-spin cobalt(II) complexes in the whole temperature range in the limit of the weak magnetic coupling as compared to the spin-orbit coupling ($|J/\lambda| < 0.1$). The cobalt(II) ions in axial symmetry are treated therein as effective spin doublets ($S_{\text{eff}} = 1/2$) which are related with the real spins ($S = 3/2$) by $S_{\text{eff}} = (3/5)S$. For that, the value of the g_0 Landé factor of the ground of the ground Kramers doublets is replaced by the $G(T, J)$ function which takes into account the magnetic behavior of the magnetically isolated cobalt(II) ions as well as the influence on the g_0 value of the magnetic interactions between the ground Kramers doublets of different cobalt(II) centers. So, this $G(T, J)$ function is an effective g factor depending on T, J, λ, α , and Δ parameters.

Therefore, following the above approach, the magnetic data of **1** in the whole temperature range can be treated through the numerical expression of Baker-Rushbrooke [eq 2]⁸⁶ for a uniform chain of interacting spin doubles where the g factor has been replaced by the $G(T, J)$ function:

$$\chi_M = \{N\beta^2 [G(T, J)]^2 / kT\} (N/D)^{2/3} \quad (2)$$

with

$$N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5$$

$$D = 1.0 + 2.79799y + 7.0086780y^2 + 8.653844y^3 + 4.5743114y^5$$

and

$$y = (25/18)J/kT$$

A very good fit is obtained for the magnetic data of **1** in the temperature range 5.0–300 K through eq 2 (solid line in Figure 3) with the following set of best-fit parameters: $J = +4.60(2) \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -150(3) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 1.20(1)$, and $\Delta = 648(5) \text{ cm}^{-1}$. The low value of the $|J/\lambda|$ quotient (0.03) in **1** justifies the use of the above detailed approach. Also the values of λ, α , and Δ lie within the ranges of those observed in other six-coordinate high-spin Co(II) complexes.^{82-85,87-89} Finally, given that the values of Dq (899 cm^{-1}) and B (704 cm^{-1}) could be evaluated through the analysis of the UV-vis-NIR electronic spectrum of **1** (see above), a value of $A = 1.39$ can be calculated through eqs 3 and 4

$$c = 0.75 + 1.875(B/Dq) - 1.25 [1 + 1.8(B/Dq) + 2.25(B/Dq)^2]^{1/2} \quad (3)$$

$$A = (3/2 - c^2)/(1 + c^2) \quad (4)$$

and then, κ is found to be equal to 0.86.

It deserves to be noted that the maximum value of the saturation magnetization in the M versus H plots ($M_{\text{sat}} = g_0\beta M_S$) as a function of the temperature for $T < 30$ K [the case where the ground doublet for a six-coordinate high-spin cobalt(II) ion is the only populated state] would be $2.06 \mu_B$ with $g_0 = (10 + 2\alpha)/3 = 4.12$. Although no saturation value of the magnetization at 2.0 K was reached for **1** up to 5 T (see inset of Figure 4), the maximum value of M (ca. $2.05 \mu_B$) is close to the saturation magnetization expected for a $S_{\text{eff}} = 1/2$ with $g_{\text{av}} = 4.12$ ($2.06 \mu_B$). The rapid increase of the magnetization data at 2.0 K (open circles in the inset of Figure 4) with respect to the theoretical curve corresponding to a magnetically isolated cobalt(II) ion is indicative of the occurrence of a relatively strong ferromagnetic interaction between the cobalt(II) centers.

The magnetic properties of **2** are shown in Figure 5 in the form of $\chi_M T$ versus T plot [χ_M is the magnetic susceptibility per

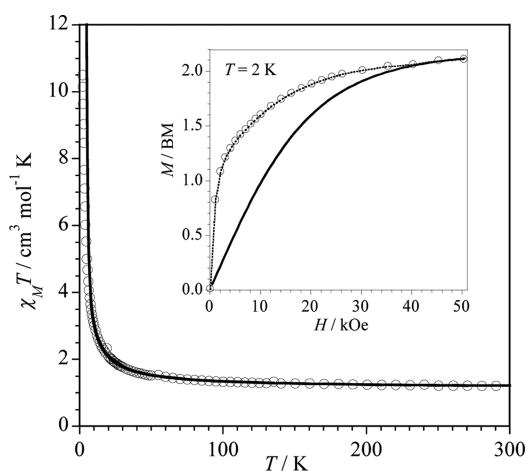


Figure 5. Temperature dependence of the $\chi_M T$ product for **2**: (○) experimental; (—) best-fit curve through eqs A1–A5) (see Appendix). The inset shows the field dependence of the magnetization for **2** at 2.0 K (the solid line is the Brillouin function for a spin $S = 1$ with $g = 2.16$).

mol of Ni(II) ions]. At 295 K, $\chi_M T$ is equal to $1.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value that is as expected for a magnetically isolated spin triplet ($1.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ for $S = 1$ with $g = 2.20$). The values of

$\chi_M T$ follow a quasi Curie law from room temperature to 100 K, and they increase sharply at lower temperatures to reach a maximum value of $10.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 1.9 K. This behavior is characteristic of an overall ferromagnetic coupling, as confirmed by the field dependence of the magnetization at 2.0 K, the magnetization data of **2** being well above the Brillouin function for a magnetically isolated spin triplet (see inset of Figure 5) with a quasi saturation value of $2.12 \mu_B$ at 5 T (the maximum available magnetic field in our susceptometer). Neither in-phase nor out-phase ac signals were observed for **2** down to 1.9 K.

The magnetic susceptibility data of **2** were fitted to the empirical De Neef expression [see eqs A1–A5 in the Appendix]⁹⁰ based upon the Hamiltonian of eq 5

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D \sum_{i=1}^n \left(\hat{S}_i^2 - \frac{2}{3} \right) + g\beta H \sum_{i=1}^n \hat{S}_i \quad (5)$$

where the summations run over all metal ions within the chain. The nickel(II) ion is assumed to be magnetically isotropic and J is the intrachain magnetic coupling. The best-fit parameters obtained by last-squares fit are as follows: $J = +7.82(3) \text{ cm}^{-1}$, $D = 0.87(1) \text{ cm}^{-1}$, and $g = 2.16(1)$. The experimental data are well reproduced by the calculated curve from room temperature to 9.0 K. The disagreement between them at very low temperatures is most likely because the uncertainty of the extrapolation given by the De Neef equation increases by decreasing temperature, as has been pointed out by Dupas and Renard.⁹¹

Let us finish the present contribution with a comment about the values and nature of the magnetic interaction through the end-to-end thiocyanate bridge in **1** ($J = +4.60 \text{ cm}^{-1}$) and **2** ($J = +7.82 \text{ cm}^{-1}$). Selected magnetostructural data concerning this type chains are listed in Table 3. One can see in this table that the magnetic coupling between the nickel(II) ions through the single thiocyanate bridge is ferromagnetic except for one case. Simple symmetry considerations in the light of their structures account for the different nature of the magnetic coupling. Six-coordinate nickel(II) (electron configuration $t_{2g}^6 e_g^2$ in O_h symmetry) has two unpaired electrons which are defined by $d(x^2 - y^2)$ and dz^2 type orbitals [the x and y axes being defined by the equatorial metal-to-ligand bonds and the z axis by the axial ones]. The nickel(II) chains with intrachain ferromagnetic coupling have in common the fact that the single thiocyanate bridge connects one equatorial position of one nickel(II) ion with an axial one at the adjacent metal center, whereas the thiocyanate bridge links axial positions of adjacent nickel(II)

Table 3. Selected Magnetostructural Data for Single End-to-End Thiocyanate-Bridged Co(II) and Ni(II) Chains

compound ^a	M–N _{NCS} ^b	M–S _{NCS} ^b	M–S–C ^c	M–N–C ^c	M...M ^{b,d}	J^e	ref
Co(tppz)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n (1)	2.03	2.64	111.5	172.9	6.42	+4.60	this work
{[Ni(en) ₂ (μ -1,3-NCS)]PF ₆ } _n	2.10	2.62	100.8	171.5	5.90	+0.4	58
[Ni(L ¹)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n	2.07	2.45	115.3	160.3	6.51	+1.66	63
[Ni(medien)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n	2.04	2.66	100.2	167.5	6.64	+1.92	59
[Ni(medpt)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n	2.11	2.55	100.5	161.5	6.15	+2.32	57
[Ni([12]aneN ₃)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n	2.08	2.59	101.2	172.7	5.87	+5.07	64
[Ni(L ²)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n	2.08	2.64	107.9	175.0	6.29	+5.60	61
[Ni(tppz)(NCS)(μ -1,3-NCS) _n (2)	2.02	2.52	111.0	172.5	6.33	+7.82	this work
{(MV) ₂ [Ni(NCS) ₄ (μ -1,3-NCS)]Cl·H ₂ O} _n	2.15	2.50	124.0	111.4	6.41	−34.5	65

^aAbbreviations for the ligands: en = 1,2-diaminoethane; L¹ = N¹,N³-bis(4-methoxybenzyl)diethylenetriamine; medien = bis(2-aminoethyl)-methylamine; medpt = bis(3-aminopropyl)methylamine; [12]aneN₄ = 1,5,9-triazacyclododecane; L² = N¹-(1-pyridin-2-yl-ethylidene)propane-1,3-diamine; MV²⁺ = methylviologen dication. ^bValues in Å. ^cValues in deg. ^dMetal–metal separation through the single end-to-end thiocyanate. ^eIntrachain magnetic coupling through the Hamiltonian as $\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}$ where \sum runs over all pairs of nearest-neighbor spins within the chain.

ions in the example with intrachain antiferromagnetic coupling. In fact, the relative large intrachain antiferromagnetic coupling in $\{(MV)_2[Ni(NCS)_4(\mu-1,3-NCS)]Cl \cdot 2H_2O\}_n$ ($J = -34.5 \text{ cm}^{-1}$)⁶⁵ is due to the net overlap between the dz^2 magnetic orbitals of collinear metal ions through the *trans*-positioned thiocyanate bridges, the $d(x^2 - y^2)$ magnetic orbitals within the chain being parallel. As far the ferromagnetic coupling is concerned, a nonlinear arrangement of the equatorial planes of the nickel(II) ions occurs, the single thiocyanate bridged being *cis*-positioned. For this situation, the idealized Ni–N–C and Ni–S–C angles of 180° and 90° , respectively, would lead to a zero overlap between the $d(x^2 - y^2)$ and dz^2 magnetic orbitals of the adjacent nickel(II) ions through the single end-to-end thiocyanate, resulting in the strict orthogonality of the magnetic orbitals and the occurrence of ferromagnetic coupling.⁷⁰ However, one can see in Table 3 that accidental orthogonality can be achieved by deviations from these idealized structural parameters, the stronger ferromagnetic interactions being associated with the shorter Ni–N bonds and values of the Ni–N–C closer to linearity. However, a clear magnetostructural correlation for this single end-to-end thiocyanate-bridged nickel(II) chains is excluded in the light of the reduced number of available data.

Finally, **1** is the first example of cobalt(II) chain with a single thiocyanate bridge, and then any comparison with parent chains is precluded. Anyway, having in mind the similarity of the structural parameters of **1** and **2** in Table 3, the difference between the values of their ferromagnetic interactions deserves a comment. The high-spin cobalt(II) ion in **1** has three unpaired electrons ($t_{2g}^5 e_g^2$ electronic configuration) versus two for the nickel(II) ion in **2**. In fact, when the number of unpaired electrons on the interacting metal centers is different, everything being equal, the net magnetic coupling is not properly described by J but by n^2J , n being the number of unpaired electrons on each metal center [$n = 3$ (**1**) and 2 (**2**)].^{92–94} Then, values of n^2J equal to $+41.4$ (**1**) and $+31.3 \text{ cm}^{-1}$ (**2**) obtained would indicate the occurrence of additional ferromagnetic contributions associated with the presence of the t_{2g} unpaired electron in **1**. Further studies will be carried out in the future looking for a magnetostructural correlation for these one-dimensional systems.

CONCLUSIONS

In this work we have reported two novel isostructural zigzag chains of cobalt(II) (**1**) and nickel(II) (**2**) ions bridged by single end-to-end thiocyanate groups. The synthetic strategy used herein can be viewed as a general preparative method for other uniform chains of first-row transition metal ions with single thiocyanate bridges. Both compounds **1** and **2** exhibit intrachain ferromagnetic interactions because of the accidental orthogonality between the interacting magnetic orbitals through the *cis*-positioned thiocyanate bridges whereas it was shown previously that their *trans* arrangement in the linear nickel(II) chain $\{(MV)_2[Ni(NCS)_4(\mu-1,3-NCS)]Cl \cdot 2H_2O\}_n$ causes a net overlap between the dz^2 magnetic orbitals leading to an overall antiferromagnetic behavior.

APPENDIX

Empirical equation for the magnetic susceptibility adapted from De Neef for $S = 1$ magnetic chains ($J > 0$ or $J < 0$ for ferro- and antiferromagnetic couplings, respectively) and with local zero-field splitting (D) based on the Hamiltonian:

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D \sum_{i=1}^n \left(\hat{S}_{iz}^2 - \frac{2}{3} \right) + g\beta H \sum_{i=1}^n \hat{S}_{iz}$$

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} (F_D + F_j + F_{DJ} - 2) \quad (A1)$$

$$F_D = \frac{6}{2 + \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} \quad (A2)$$

$$F_j = \sum_i a_i X^{(i-1)} \quad (A3)$$

$$F_{DJ} = \sum_{i,j} b_{i,j} X^i Y^j \quad (A4)$$

$$\chi = \frac{D}{kT} \text{ and } Y = \frac{J}{2kT} \quad (A5)$$

Table 4. Coefficients for the Magnetic Susceptibility in eqs A1–A5

i	a_i	b_{i1}	b_{i2}	b_{i3}	b_{i4}	b_{i5}
1	2	3.5556	0	−0.3951	0.0329	0.0461
2	5.3334	6.2222	1.9259	−0.8724	−0.3136	
3	4.4445	1.9753	5.9918	0.5575		
4	−4.7409	−6.2222	3.5084			
5	−6.4197	0.4302				
6	16.1184					

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

IR [Figure S1 (**1**) and S2 (**2**)] and UV–vis spectra [Figures S3 (**1** and **2**)], PXRD [Figures S4 (**1**) and S5 (**2**)], crystal packing [Figure S6 (**2**)], intermolecular interactions (Tables S1 and S2 for **1** and **2**), crystallographic data of thiocyanate-bridged Co(II) and Ni(II) complexes (Tables S3 and S4) and X-ray crystallographic files [CIFs for **1** and **2**]. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*(B.M.) E-mail: basia@ich.us.edu.pl

*(M.J.) E-mail: miguel.julve@uv.es

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Polish National Science Centre (Grant No. DEC-2012/07/N/ST5/02213), the Ministerio Español de Economía y Competitividad (Project CTQ2013-44844P) and the Generalitat Valenciana (PROM-ETEOII/2014-070). Joanna Palion-Gazda is grateful for a scholarship from the DoktorIS project cofinanced by the European Social Fund.

REFERENCES

- (1) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127–2157.
- (2) Kitagawa, S.; Matsuda, R. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490–2509.

- (3) LaDuca, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1759–1792.
- (4) Lee Leong, W.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688–764.
- (5) Harris, T. D.; Bennett, M. V.; Clérac, R.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3980–3988.
- (6) Miyasaka, H.; Madanbashi, T.; Saitoh, A.; Motokawa, N.; Ishikawa, R.; Yamashita, M.; Bahr, S.; Wernsdorfer, W.; Clérac, R. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 3942–3954.
- (7) Dong, D. P.; Liu, T.; Kanegawa, S.; Kang, S.; Sato, O.; He, C.; Duan, C.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5119–5123.
- (8) Ababei, R.; Pichon, C.; Roubeau, O.; Li, Y.-G.; Bréfuel, N.; Buisson, L.; Guionneau, P.; Mathonière, C.; Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14840–14853.
- (9) Liu, T.; Zheng, H.; Kang, S.; Shiota, Y.; Hayami, S.; Mito, M.; Sato, O.; Yoshizawa, K.; Kanegawa, S.; Duan, C. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2826/1–6.
- (10) Glauber, R. J. *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294–307.
- (11) Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1081–1100.
- (12) Toma, L. M.; Ruiz-Pérez, C.; Pasán, J.; Wernsdorfer, W.; Lloret, F.; Julve, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15265–15268.
- (13) Zhang, W.-X.; Ishikawa, R.; Breedlove, B.; Yamashita, M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3772–3798.
- (14) Escuer, A.; Esteban, J.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 87–129.
- (15) Mautner, F. A.; Scherzer, M.; Berger, C.; Fischer, R. C.; Vicente, R.; Massoud, S. S. *Polyhedron* **2015**, *85*, 329–336.
- (16) Batten, S. R.; Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103–130.
- (17) Massoud, S. S.; Lemieux, M. M.; Quan, L. L.; Vicente, R.; Albering, J. H.; Mautner, F. A. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *388*, 71–77.
- (18) Guo, W.; Escuer, A.; Tang, M.; Jiang, C.-H.; Du, M. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *403*, 142–146.
- (19) Yuste, C.; Bentama, A.; Stiriba, S. E.; Armentano, D.; De Munno, G.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2007**, 5190–5200.
- (20) Luo, J.; Gao, Y.; Qiu, L.-J.; Liu, B.-S.; Zhang, X.-R.; Cui, L.-L.; Yang, F. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *416*, 215–221.
- (21) Váhovská, L.; Potočník, I.; Vitushkina, S.; Dušek, M.; Titis, J.; Boca, R. *Polyhedron* **2014**, *81*, 396–408.
- (22) Palion-Gazda, J.; Świtlicka-Olszewska, A.; Machura, B.; Grancha, T.; Pardo, E.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10009–10011.
- (23) Wriedt, M.; Näther, C. *Dalton Trans.* **2009**, 10192–10198.
- (24) Mautner, F. A.; Louka, F. R.; LeGuet, T.; Massoud, S. S. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 196–203.
- (25) Carranza, J.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2249–2257.
- (26) Kahn, O. *Comments Inorg. Chem.* **1984**, *3*, 105–132.
- (27) Charlot, M. F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larriue, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574–2581.
- (28) Blanchet-Boiteux, C.; Mouseska, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861–869.
- (29) Cabrero, J.; de Graaf, C.; Bordas, E.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 2307–2315.
- (30) Zbiri, M.; Saha, S.; Adhikary, C.; Chaudhuri, S.; Daul, C.; Koner, S. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1193–1199.
- (31) Micu-Semeniuc, R.; Hila, E.; Dobos-Roman, G.; Ghergari, L. *Rev. Roum. Chim.* **1983**, *28*, 471.
- (32) Furutachi, H.; Ōkawa, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3911–3918.
- (33) Shi, J.-M.; Sun, Y.-M.; Zhang, X.; Yi, L.; Cheng, P.; Liu, L.-D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7677–7681.
- (34) Wriedt, M.; Sellmer, S.; Näther, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6896–6903.
- (35) Wriedt, M.; Jeß, I.; Näther, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1406–1413.
- (36) Boeckmann, J.; Näther, C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11019–11026.
- (37) Thakurta, S.; Butcher, R. J.; Gómez-García, C. J.; Garribba, E.; Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3981–3986.
- (38) Wriedt, M.; Näther, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3201–3211.
- (39) Liu, X.-M.; Wang, B.-Y.; Xue, W.; Xie, L.-H.; Zhang, W.-X.; Cheng, X.-N.; Chen, X.-M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13741–13746.
- (40) Mangia, A.; Nardelli, M.; Pelizzi, G. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 487–491.
- (41) Ruman, T.; Ciunik, Z.; Wołowicz, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2475–2485.
- (42) Wei, R.; Luo, F. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 610–616.
- (43) Shurdha, E.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10546–10548.
- (44) Wöhlert, S.; Boeckmann, J.; Wriedt, M.; Näther, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6920–6923.
- (45) Wöhlert, S.; Näther, C. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *406*, 196–204.
- (46) Wöhlert, S.; Näther, C. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1073–1080.
- (47) Wöhlert, S.; Fic, T.; Tomkowicz, Z.; Ebbinghaus, S. G.; Rams, M.; Haase, W.; Näther, C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12947–12957.
- (48) Maji, T. K.; Laskar, I. R.; Mostafa, G.; Welch, A. J.; Mukherjee, P. S.; Chaudhuri, N. R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 651–655.
- (49) Żurowska, B.; Mroziński, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Maslejova, A.; Sawka-Dobrowolska, W. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1771–1777.
- (50) Vujovic, D.; Raubenheimer, H. G.; Nassimbeni, L. R. *Dalton Trans.* **2003**, 631–637.
- (51) Sekiya, R.; Nishikiori, S.-I.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16587–16600.
- (52) Wang, C.-F.; Zhu, Z.-Y.; Zhou, X.-G.; Weng, L.-H.; Shen, Q.-S.; Yan, Y.-G. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1326–1330.
- (53) Sekiya, R.; Nishikiori, S.-I.; Ogura, K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9233–9244.
- (54) Wriedt, M.; Näther, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 228–234.
- (55) Sekiya, R.; Nishikiori, S.-I. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6405–6414.
- (56) Sekiya, R.; Nishikiori, S.-I. *Cryst. Growth. Des.* **2011**, *11*, 5574–5591.
- (57) Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Solans, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 259–262.
- (58) Monfort, M.; Bastos, C.; Díaz, C.; Ribas, J. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 185–188.
- (59) Escuer, A.; Kumar, S. B.; Mautner, F.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 313–316.
- (60) Maji, T. K.; Mostafa, G.; Clemente-Juan, J. M.; Ribas, J.; Lloret, F.; Okamoto, K.; Chaudhuri, N. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1005–1011.
- (61) Chen, G. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2006**, *62*, m3509–m3510.
- (62) Chattopadhyay, S.; Drew, M. G. B.; Díaz, C.; Ghosh, A. *Dalton Trans.* **2007**, 2492–2494.
- (63) Liu, X.-T.; Xie, Y.-S.; Liu, Q.-L. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 301–305.
- (64) Chen, G.-J.; Ouyang, Y.; Yan, S.-P.; Liu, X.; Liao, D.-Z.; Gu, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 138–141.
- (65) Ju, Z.-F.; Yao, Q.-X.; Wu, W.; Zhang, J. *Dalton Trans.* **2008**, 355–362.
- (66) Wöhlert, S.; Jeß, I.; Näther, C. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2011**, *67*, m309.
- (67) Maity, D.; Chattopadhyay, S.; Ghosh, A.; Drew, M. G. B.; Mukhopadhyay, G. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 25–31.
- (68) Wöhlert, S.; Fink, L.; Schmidt, M.; Näther, C. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 945–957.
- (69) Wöhlert, S.; Näther, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2528–2537.
- (70) Ginsberg, A. P.; Martin, R. L.; Brookes, R. W.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2884–2889.
- (71) Rojo, T.; Cortés, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Urriaga, K.; Villeneuve, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1779–1783.
- (72) Monfort, M.; Ribas, J.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4271–4276.
- (73) Escuer, A.; Vicente, R.; El Fallah, M. S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1013–1019.
- (74) Earnshaw, A. *Introduction to Magnetochemistry*; Academic Press: London, 1968.
- (75) *CrysAlis RED*, Version 1.171.35.11; Oxford Diffraction Ltd.: Oxfordshire, U.K., 2011.

- (76) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (77) Bhowmik, P.; Chattopadhyay, S.; Drew, M. G. B.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2637–2642.
- (78) Satapathi, S.; Das, S.; Bhar, K.; Kumar, R. K.; Maji, T. K.; Ghosh, B. K. *Polyhedron* **2011**, *30*, 387–396.
- (79) Jia, H.-L.; Jia, M.-J.; Li, G.-H.; Wang, Y.-N.; Yu, J.-H.; Xu, J.-Q. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6429–6439.
- (80) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 1984; p 486.
- (81) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edifintson, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodríguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–469.
- (82) Herrera, J. M.; Bleuzen, A.; Dromzée, Y.; Julve, M.; Lloret, F.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7052–7059.
- (83) Rodríguez, A.; Sakiyama, H.; Masciochi, N.; Galli, S.; Gálvez, N.; Lloret, F.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8399–8406.
- (84) Arora, H.; Lloret, F.; Mukherjee, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1158–1167.
- (85) Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432–3445.
- (86) Baker, G. A.; Rushbrooke, G. S., Jr.; Gilbert, H. E. *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A1272–A1277.
- (87) Ion, A. E.; Nica, S.; Madalan, A. M.; Shova, S.; Vallejo, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 16–18.
- (88) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704–15707.
- (89) Fabelo, O.; Cañadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Delgado, F. S.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11342–11351 and references therein.
- (90) De Neef, T. Ph.D. Thesis, Eindhoven, 1975.
- (91) Dupas, C.; Renard, J. P. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1977**, *10*, 5057–5069.
- (92) Kahn, O. *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 89–167.
- (93) Kahn, O.; Tola, P.; Coudanne, H. *Chem. Phys.* **1979**, *42*, 355–361.
- (94) Tola, P.; Kahn, O.; Chauvel, C.; Coudanne, H. *Nouv. J. Chim.* **1979**, *1*, 467.

P4



Cite this: *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 17118

Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})]_n$ †

I. Gryca,^a J. Palion-Gazda,^a B. Machura,^{*a} M. Penkala,^b R. Kruszyński,^c J. Cano,^{d,e} F. Lloret^d and M. Julve^{*d}

Two new Re(IV) compounds of formulae $\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})]_n$ (**2**) [tppz = 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine and bpzm = bis(pyrazolyl-1-yl)methane] have been prepared and their crystal structures determined by X-ray diffraction on single crystals. Compound **1** is a mononuclear species whose structure consists of octahedral hexachlororhenate(IV) anions and diprotonated $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ cations which are arranged in the unit cell as alternating anionic and cationic layers, held together by electrostatic forces. The structure of **2** is made up of alternating $[\text{Cu}(\text{I})(\text{bpzm})_2]^{2+}$ and $[(\text{ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})\text{Cu}(\text{II})(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\text{ox})]^{2-}$ entities interlinked by oxalate bridges to afford a neutral heterobimetallic chain. The oxalate group adopts the didentate (at Re)/monodentate (at Cu) bridging mode. The magnetic behavior of **1** and **2** has been investigated over the temperature range 1.9–295 K. **1** is a magnetically diluted Re(IV) complex, the relatively large value of the zero-field splitting of the ground level [$D = -15.8(2) \text{ cm}^{-1}$] accounting for the variation of $\chi_M T$ in the low temperature range. Weak intrachain ferromagnetic interactions between Re(IV) and Cu(II) through oxalate ($J_1 = +0.15 \text{ cm}^{-1}$) and single chloro ($J_2 = +4.9 \text{ cm}^{-1}$) bridges occur in **2** which are obscured by the large zero-field splitting of the Re(IV) ion ($D_{\text{Re}} = 42 \text{ cm}^{-1}$). In addition, interchain antiferromagnetic interactions are also involved in **2** which are responsible for the metamagnetic behavior observed, the value of the critical dc magnetic field (H_c) being 20 kOe.

Received 2nd July 2015,
Accepted 27th August 2015

DOI: 10.1039/c5dt02522b

www.rsc.org/dalton

Introduction

In recent years, a significant amount of work has been devoted to study the magnetic properties of hexahalorhenate(IV) com-

plexes of the general formula $(\text{Cat})_m[\text{ReX}_6]$ {Cat = *p*-toluidinium ion, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , NBu_4^+ , AsPh_4^+ , $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)_2]^+$, $(\text{MePPH}_3)^+$, $(\text{BEDT-TTF})^{2+}$, $(\text{DM-BEDT-TTF})^{2+}$, $\text{H}_4\text{cyclam}^{4+}$, $(\text{H}_3\text{O-18-crown-6})^+$, Hpy^+ , Hqy^+ , $(\text{H-4,4'-dmbpy})^+$, $\text{H}_4\text{biim}^{2+}$, $(m\text{-rad})^+$, $(p\text{-rad})^+$, $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ and $[\text{RuCl}_2(\text{en})_2]^+$ with $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- or I^- }^{1–18} and heterometallic complexes containing Re(IV) and 3d transition metal ions M(II) bridged by oxygen-donor oxalate (ox) and malonate (mal) ligands as well as cyanido groups from the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ / $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$,^{19–34} $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$,^{35–37} and *trans*- $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ^{38–45} precursor complexes, respectively. Six-coordinate rhenium(IV) ($5d^3$ ion, t_{2g}^3 electronic configuration, $^4A_{2g}$ ground term) has a large magnetic anisotropy arising from spin-orbit coupling associated with the third-row transition metal ion and also a larger diffuseness of its magnetic orbitals when compared to the more contracted 3d orbitals. These features affect the nature and magnitude of the interaction between magnetic centers. So, magneto-structural studies on compounds $(\text{Cat})_m[\text{ReX}_6]$ have revealed the occurrence of intermolecular antiferromagnetic interactions between the paramagnetic Re(IV) ions, the exchange pathway being unambiguously provided through space $\text{Re-X}\cdots\text{X-Re}$ contacts and the magnetic coupling depending on the spin densities

^aDepartment of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland. E-mail: basia@ich.us.edu.pl

^bDepartment of Inorganic, Organometallic Chemistry and Catalysis, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland

^cDepartment of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland

^dDepartament de Química Inorgànica (Institut de Ciència Molecular (ICMol), Universitat de València, C/ Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, València, Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

^eFundació General de la Universitat de València (FGUV), València, 46010 València, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: XRPD [Fig. S1 (**1**) and S2 (**2**)], conformations of the $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ dication (Fig. S3 and S4), intermolecular interactions for **1** and **2** (Table S1), bond lengths and angles for **1** (Table S2), structural data for compounds with general formulae $(\text{Cat})_2[\text{ReX}_6]$ and $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}^{\text{II}}]$ (Tables S3 and S5), geometric parameters of $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ (Table S4) and X-ray crystallographic files [CIF for **1** and **2**]. CCDC 1062548 and 1062549. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5dt02522b

lying on the X ligands as well as on the halogen... halogen separation between the adjacent $[\text{ReX}_6]^{2-}$ units in the crystal lattice.^{7–9,19,46–50} The last parameter is strongly dependent on the size of the counteranion and in this respect, the use of bulky organic cations such as AsPh_4^+ and NBU_4^+ can preclude the magnetic coupling between the adjacent hexahalorhenate(IV) anions due to the great X...X separation generated.^{8,19} Remarkable magnetic features concern the compounds $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ ⁸ and $(\text{H}_4\text{biim})[\text{ReCl}_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.¹⁴ The former one behaves as a weak ferromagnet below 24 K, exhibiting an hysteresis loop at 15 K with a coercive field of 5000 G, whereas a significant ferromagnetic interaction mediated by the long $\text{Re-X}\cdots(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{X-Re}$ pathway occurs in the latter one.

Focusing on the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ anion which was isolated as $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ and $(\text{NBU}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ in 1999 by Chiozone *et al.*,¹⁹ it has been proved to be a very suitable precursor for generating anisotropic heterometallic magnetic systems incorporating the Re(IV) ion. The large degree of spin delocalization on the X ligands, which is characteristic of the Re(IV) complexes as shown by polarized neutron diffraction experiments and DFT type calculations,^{19,35,51,52} is responsible for the strengthening of the magnetic interactions in comparison with analogous systems containing 3d metal ions.^{21,24,25,28,30,53}

To date, a good number of heterometallic $[\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-ox})\text{M}^{\text{II}}]$ systems have been characterized, including $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{L})_2]$ (L = bipy, phen, pyim),^{19,20,27} $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{terpy})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$,²⁰ $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{CN})]$,²⁰ $[\text{CuL}_\beta][\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]\cdot\text{DMF}$,²² $(\text{NBU}_4)_2\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})_2]\text{M}(\text{Him})_2\}$ (M = Mn, Ni, Cu, Co),²⁵ $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{CuL}_\beta]$,²⁶ $(\text{NBU}_4)_4\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})_3]\text{M}\}$ (M = Fe, Ni, Co, Cu, Mn),²⁸ $\{[\text{CuL}_\alpha][\text{ReCl}_4(\text{ox})]\}_n$,³⁴ $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{M}(\text{dmpen})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (M = Fe, Ni, Mn, Co),²¹ and $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$.⁵⁴ These studies have shown that the magnetic coupling through the oxalato bridge is ferromagnetic for $\{\text{M}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{IV}}\}$ pairs (M = Fe^{II}, Co^{II}, and Ni^{II}) and antiferromagnetic for $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{IV}}\}$, whereas both types of magnetic interactions are found for $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{IV}}$. Remarkably, the nickel(II) derivative $(\text{NBU}_4)_4\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})_3]\text{Ni}\}$ constitutes the first example of an oxalato-bridged heterometallic species that shows single-molecule magnet (SMM) behavior.^{24,28}

In this work we present the synthesis and magneto-structural characterization of two new Re(IV) compounds of formulae $\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$ (**1**) (a mononuclear species) and $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})]_n$ (alternating chain compound) with tppz = 2,3,5,6-tetrakis-(2-pyridyl)pyrazine and bpzm = bis(pyrazol-1-yl)methane.

Results and discussion

Synthesis and characterization

Compound **1** was prepared by reacting of $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ with tppz in acidified water–acetonitrile solution, whereas **2** was isolated as a highly insoluble polycrystalline powder in the reaction of $(\text{NBU}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ with the preformed $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2]^{2+}$ species [generated *in situ* by mixing stoichiometric amounts of copper(II) trifluoromethanesulphonate and bpzm in acetonitrile].

Single crystals of **1** were grown by recrystallization in acetonitrile of the solid obtained by evaporation of the mother liquor. In the case of **2**, X-ray quality crystals were obtained by a slow diffusion technique in an H-shaped tube.

As shown in Fig. S1 and S2 (ESI[†]), the XRPD patterns measured for the powdered samples of **1** and **2** were in good agreement with the XRPD patterns simulated from the respective single-crystal X-ray data using the Mercury 2.4 program,⁵⁵ demonstrating that the crystal structure is truly representative of the bulk material.

Absorption peaks in the regions $1710\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ and $1360\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ of the infrared spectrum of **2** assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibration of the oxalate ligand suggest its coordination as a bridging ligand. The characteristic bands of the $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching modes of bis(pyrazol-1-yl)methane of **2** appear in the range $1630\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$. The peaks supporting the presence of $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ in **1** are in the ranges $3570\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{N-H})$] and $3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ [aromatic C–H stretching vibrations], $1620\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{C}=\text{N})$ and $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretches], $1480\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{C-C})$ + $\nu(\text{C-N})$ vibrations]. All these spectroscopic features have been confirmed by the crystal structures of **1** and **2** (see below).

Structure description

$\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$ (**1**). The crystal structure of **1** consists of octahedral hexachlororhenate(IV) anions and quasi-planar $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ cations held together by electrostatic forces (Fig. 1). Additional N–H...N hydrogen bonds and weaker C–H...N, C–H...Cl, $\pi\cdots\pi$ and $\pi\cdots\text{Cl}$ type interactions involving the pyridyl rings of the $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ cations (Fig. 2 and Table S1, ESI[†]) contribute to the stabilization of the structure.

Each Re(IV) ion is located on a crystallographic inversion center (the special positions a of the $P2_1/c$ space group with the multiplicity 2) and it exhibits a slightly distorted octa-

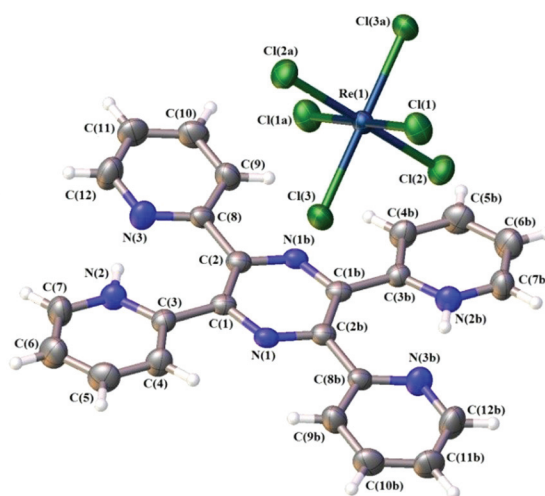


Fig. 1 Perspective view of the molecular structure of $\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$ (**1**) showing the atom numbering. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level [symmetry code: (a) = $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (b) = $1 - x, 1 - y, 1 - z$].

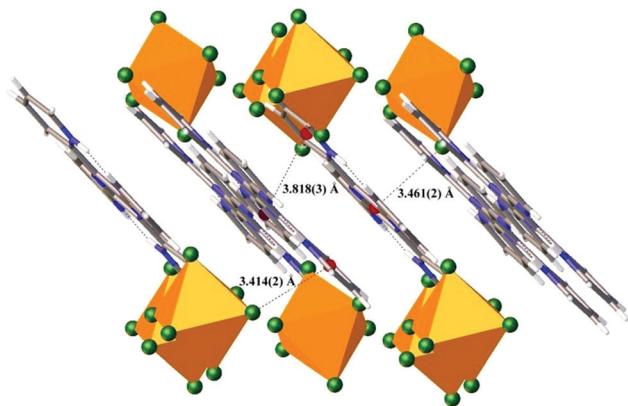


Fig. 2 View of the supramolecular packing of **1** arising from hydrogen bonds and weak $\pi\cdots\pi$ and $\pi\cdots\text{Cl}$ type interactions.

hedral environment with the Re–Cl bond lengths varying in the narrow range 2.3487(9)–2.3634(9) Å and the *cis* Cl–Re–Cl bond angles being very close to the ideal one of 90° [values in the range 88.96(3)–91.04(3)°] (see Table S2, ESI†). These values correlate well with those reported in the literature for the related species incorporating the $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ unit (Table S3, ESI†).^{1–7,9–16,56} The ReCl_6 octahedra form layers parallel to the *bc* plane, in which the neighboring $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ ions along the [010] direction show a different orientation as they are related by the twofold screw axis (2_1) operation. In the layer, the Re(IV) ions are thoroughly isolated from each other, with the shortest Re(1)⋯Re(1c) intralayer separation equal to 8.896 Å [symmetry code: (c) = 2 – x, –1/2 + y, 1/2 – z]. Similarly, the shortest Cl(2)⋯Cl(1c) distance of 4.649 Å is considerably longer than the van der Waals contacts (3.62 Å). The anionic layers are well separated from each other by the bulky organic cations, the shortest interlayer distance being equal to the length of the crystallographic *a* axis [that is 9.9017(5) Å].

The diprotonated $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ cations, situated about an inversion center lying at the midpoint of the central pyrazine ring, are arranged in layers perpendicular to [101] and they are involved in $\pi\cdots\pi$ stacking contacts [Cg2(N3–C8–C9–C10–C11–C12)⋯Cg3^d(N2–C3–C4–C5–C6–C7); (d) = x, 1/2 – y, 1/2 + z with the distance 3.818(3) Å] and Re–Cl⋯ π interactions [Re1–Cl2⋯Cg2^e(N2–C3–C4–C5–C6–C7); (e) = 1 – x, 1 – y, 1 – z and Re1–Cl3⋯Cg1(N1–C1–C2–N1b–C1b–C2b) with distances 3.414(2) Å and 3.461(2) Å, respectively] (Fig. 2).

Due to the formation of a short intramolecular hydrogen bond N(2)–H(2)⋯N(3) [D⋯A distance = 2.549(4) Å and D–H⋯A angle = 164.5(2)°] between the two neighbouring pyridine rings (Fig. S3, ESI†), the $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ ion in **1** exhibits proton sponge behaviour, likewise in the $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{I}_2\cdot\text{I}_3)_2$,⁵⁷ $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{Hca})_2$,⁵⁸ $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{Hba})_2$,⁵⁸ $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{ICl}_2)_2$,⁵⁹ $(\text{H}_2\text{tppz})\text{-}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ ⁶⁰ and $(\text{H}_2\text{tppz})[\text{AuCl}_4]_2$ ⁶¹ salts. The structural parameters of the $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ ion in these salts are compared in Table S4 (ESI†). The conformation of the cation $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ in **1** is related to the “twisted” orientation of the $(\text{H}_2\text{tppz})^{2+}$ ion found in the salt $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{I}_2\cdot\text{I}_3)_2$,⁷⁴ but differs from the

“bowed” shape of the dication reported for $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{Hca})_2$,⁷⁵ $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{Hba})_2$,⁷⁵ $(\text{H}_2\text{tppz})(\text{ICl}_2)_2$,⁷⁶ $(\text{H}_2\text{tppz})[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ ⁷⁷ and $(\text{H}_2\text{tppz})[\text{AuCl}_4]_2$ ⁷⁸ (Fig. S4, ESI†). The major differences involve dihedral angles between the various mean planes of the aromatic rings. The bond distances and angles are essentially the same for these forms. Interestingly, the $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ ion from **1** is much closer to planarity in comparison with the “twisted” oriented dication in $\text{H}_2\text{tppz}(\text{I}_2\cdot\text{I}_3)_2$ (see Table S4 and Fig. S4, ESI†).

$[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})]_n$ (**2**)

Compound **2** crystallizes in the triclinic $P(\bar{1})$ space group with the asymmetric unit composed of two halves of $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2]^{2+}$ cations and one counterion $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ (Fig. 3). The two crystallographically independent copper(II) ions [Cu(1) and Cu(2)] lie on the inversion centers (special positions *a* and *g* of the $P(\bar{1})$ space group).

The crystal structure can be described as being made up of alternating $[\text{Cu}(1)(\text{bpzm})_2]^{2+}$ and $[(\text{ox})\text{Cl}_3\text{Re}(\mu\text{-Cl})\text{Cu}(2)(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\text{ox})]^{2-}$ units, which are interlinked by oxalate ligands to afford neutral heterobimetallic polymeric chains propagated along the [011] direction (Fig. 4). The oxalate group adopts the didentate (at Re)/monodentate (at Cu) mode. The Re(IV) and Cu(II) centers in the trinuclear $[(\text{ox})\text{Cl}_3\text{Re}(\mu\text{-Cl})\text{Cu}(2)(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\text{ox})]^{2-}$ entities are bridged by single chloro bridges.

The neutral heterobimetallic chains are stabilized additionally by Re–Cl⋯ π interactions [Re(1)–Cl(2)⋯Cg1(N5–N6–C10–C9–C8) with a value of 3.489(7) Å for the chloro atom to the centroid distance] (Fig. 5). The value of the shortest interchain

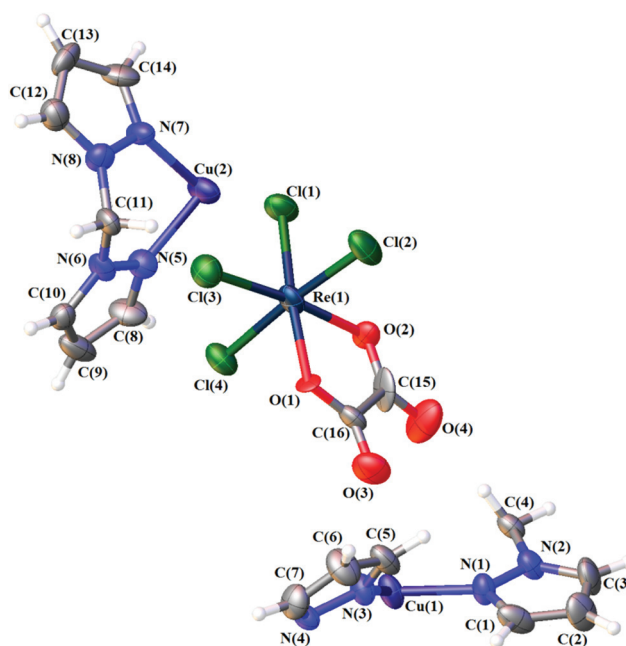


Fig. 3 Perspective view of the asymmetric unit of **2** together with atom numbering. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

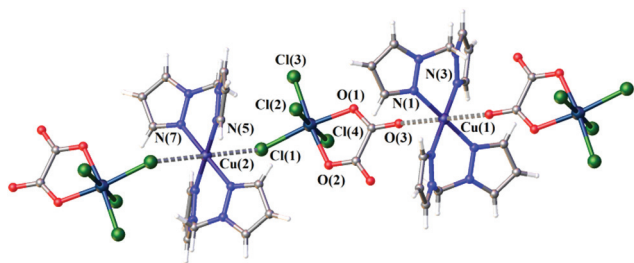


Fig. 4 Perspective view of a fragment of the heterobimetallic chain of **2** running parallel to the [011] direction. Weak axial Cu–O and Cu–Cl interactions are shown by broken lines.

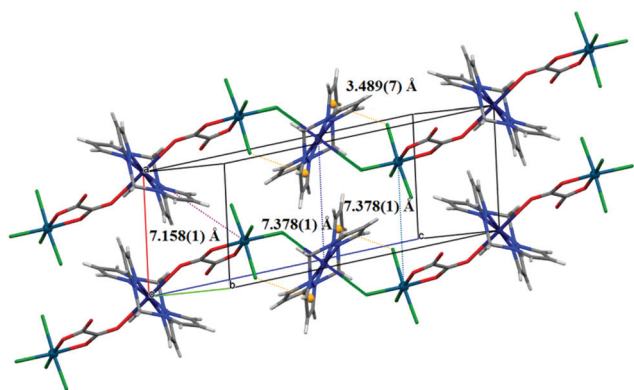


Fig. 5 View of the molecular packing of **2** with marked interchain metal–metal distances and intrachain Re–Cl... π interactions.

chloride–chloride distance is 4.084(4) Å [Cl(2)...Cl(4f); symmetry code: (f) = 1 + x, y, z].

The [Re(1)...Cu(1)] and [Re(1)...Cu(2)] separations across the didentate–monodentate oxalate and single chloro bridges are 6.478(10) and 4.898(4) Å, respectively. The values of the angles at the oxalate O(3) and chloro Cl(1) atoms of the C(16)–O(3)–Cu(2) and Re(1)–Cl(1)–Cu(2) pathways are 152.4(10) and 129.0(1)°. The values of the shortest interchain metal–metal distances are 7.378(1) Å [Re(1)...Re(1f)], 7.378(1) Å [Cu(2)...Cu(2f)] and 7.158(1) Å [Re(1)...Cu(1g)] [symmetry code: (f) = x – 1, y, z; (g) = 1 – x, 2 – y, 2 – z] (Fig. 5). A comparison of [Cu(bpzm)₂(μ -Cl)ReCl₃(μ -ox)Cu(bpzm)₂(μ -ox)–ReCl₃(μ -Cl)]_n with the related heterometallic [Re^{IV}(μ -ox)Cu^{II}] structures (Table S5, ESI[†]) shows that the presence of bpzm in the coordination sphere of Cu(II) causes a significantly greater Re...Cu separation across the oxalate bridge, whereas the separation through the single chloro bridge is comparable with those reported previously.^{19,20,22,23,26,27,34}

The environment of the Cu(1) atom is well described as a tetragonally elongated octahedron with four short bonds formed by the nitrogen atoms from two crystallographically related bpzm molecules [2.014(9) and 1.993(10) Å for Cu(1)–N(1) and Cu(1)–N(3), respectively] in the equatorial plane and two oxygen atoms from oxalate ions of the adjacent [ReCl₄(ox)]

Table 1 The experimental bond lengths [Å] and angles [°] for **2**^a

Bond lengths		Bond angles	
Re(1)–O(1)	2.037(8)	O(1)–Re(1)–O(2)	80.5(3)
Re(1)–O(2)	2.065(9)	O(1)–Re(1)–Cl(3)	93.1(2)
Re(1)–Cl(1)	2.348(3)	O(2)–Re(1)–Cl(3)	173.4(2)
Re(1)–Cl(2)	2.356(3)	O(1)–Re(1)–Cl(4)	89.8(2)
Re(1)–Cl(3)	2.323(4)	O(2)–Re(1)–Cl(4)	89.9(3)
Re(1)–Cl(4)	2.326(4)	Cl(3)–Re(1)–Cl(4)	91.47(15)
Cu(1)–N(1)	2.014(9)	O(1)–Re(1)–Cl(1)	172.7(2)
Cu(1)–N(3)	1.993(10)	O(2)–Re(1)–Cl(1)	92.3(2)
Cu(2)–N(5)	2.001(11)	Cl(3)–Re(1)–Cl(1)	94.13(13)
Cu(2)–N(7)	2.024(11)	Cl(4)–Re(1)–Cl(1)	91.17(13)
Cu(1)–O(3)	2.599(11)	O(1)–Re(1)–Cl(2)	86.8(2)
Cu(2)–Cl(2)	3.068(4)	O(2)–Re(1)–Cl(2)	87.3(3)
		Cl(3)–Re(1)–Cl(2)	91.00(13)
		Cl(4)–Re(1)–Cl(2)	175.84(15)
		Cl(1)–Re(1)–Cl(2)	91.99(13)
		N(3)–Cu(1)–N(1)	90.6(4)
		N(3h)–Cu(1)–N(1)	89.4(4)
		N(3h)–Cu(1)–N(1h)	90.6(4)
		N(5)–Cu(2)–N(7)	89.2(4)
		N(5i)–Cu(2)–N(7)	90.8(4)
		N(5i)–Cu(2)–N(7i)	89.2(4)
		Re(1)–Cl(1)–Cu(2)	129.0(1)
		C(16)–O(3)–Cu(1)	152.37(8)

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (h) = 2 – x, 2 – y, 2 – z; (i) = 2 – x, 1 – y, 1 – z.

units at the axial positions [2.599(11) Å for Cu(1)–O(3) and the symmetry-related Cu(1)–O(3h)]. As expected for Cu(II) complexes distorted by the Jahn–Teller effect, a significant elongation of the axial Cu–O bond length is observed (see Table 1).

Each Re(IV) ion is six-coordinate in a distorted octahedral geometry which is built by four chloride anions and two oxalate-oxygen atoms. The major angular distortion from the idealized octahedral geometry is due to the constraints imposed by the didentate oxalate, the angle subtended by this ligand at the rhenium atom being only 80.5(3)° [O(1)–Re(1)–O(2)]. The oxalate group is approximately planar with deviations up to 0.0540(71) Å from the least-squares plane and it makes a dihedral angle of 3.86(52)° with the equatorial plane of the Re(1) center formed by the Cl(1)Cl(3)O(1)O(2) set of atoms. The Re–Cl (average value 2.338 Å) and Re–O (average value 2.049 Å) bond lengths are consistent with those reported for related heterobimetallic Cu(II)/Re(IV) complexes.^{19,20,22,23,26,27,34}

The Cl(1) ligand of [ReCl₄(ox)]^{2–} is weakly bonded to the copper atom of the centrosymmetric [Cu(2)(bpzm)₂]²⁺ fragment, the Cu(2)–Cl(1) distance being 3.068(4) Å. Taking this very weak interaction into account, the environment of the Cu(2) atom may be described as distorted elongated octahedral (4 + 2) with two chloro atoms at the axial positions and four nitrogen atoms from two crystallographically related bpzm molecules in the equatorial plane [2.001(11) and 2.024(11) Å for Cu(2)–N(5) and Cu(2)–N(7), respectively].

Each bis(pyrazol-1-yl)methane molecule adopts the didentate coordination mode subtending six-membered chelate rings at the Cu(1) and Cu(2) atoms. These rings exhibit a *boat*

conformation with the metal and carbon atoms out of the mean plane defined by the four nitrogen atoms. Deviations of Cu(1), Cu(2), C(4) and C(11) atoms from these mean planes are 0.574(3), 0.604(2), 0.665(5) and 0.634(2) Å, respectively.

Magnetic properties of 1 and 2

The magnetic properties of **1** in the form of $\chi_M T$ versus T plot [χ_M is the magnetic susceptibility per Re(IV) ion] are shown in Fig. 6. $\chi_M T$ at room temperature is 1.61 cm³ mol⁻¹ K, a value which is as expected for a magnetically isolated Re(IV) ion [the expected $\chi_M T$ value is ca. 1.60 cm³ mol⁻¹ K for $S_{\text{Re}} = 3/2$ and $g_{\text{Re}} = 1.8$ –1.9]. Upon cooling, $\chi_M T$ remains constant until 100 K and it further decreases to reach 1.02 cm³ mol⁻¹ K at 1.9 K. No maximum of χ_M is observed for **1** in the whole temperature range. The decrease of $\chi_M T$ at low temperatures is due to zero-field splitting effects and/or intermolecular antiferromagnetic interactions. As the crystal packing of **1** shows that the shortest intermolecular chloro...chloro distances [4.649 Å] are considerably longer than the van der Waals contacts, the possibility of this magnetic pathway is discarded. The fact that the value of the magnetization for **1** at 2.0 K under the maximum available field in our magnetometer is ca. 1.68 μ_B at 70 kOe (see the inset of Fig. 6) supports the occurrence of an important zero-field splitting which in the case of Re(IV) (a third row transition metal ion) has its origin in the large value of the spin-orbit coupling parameter (λ ca. 1000 cm⁻¹ for the Re(IV) single ion).

Having these considerations in mind, we have analyzed the magnetic data of **1** through the spin Hamiltonian of eqn (1)

$$\hat{H} = D_{\text{Re}}(\hat{S}_{z\text{Re}}^2 - 5/4) + g_{\text{Re}}^{\parallel} \beta H_z \hat{S}_{z\text{Re}}^2 + g_{\text{Re}}^{\perp} \beta (H_x \hat{S}_{\text{Re}}^x + H_y \hat{S}_{\text{Re}}^y) \quad (1)$$

where $2D_{\text{Re}}$ is the energy gap between the $M_S = \pm 3/2$ and $M_S = \pm 1/2$ (Kramers doublets) and the last two terms account for the Zeeman effect of the anisotropic rhenium(IV) ion. Least-squares best-fit parameters resulting from the simultaneous analysis of the magnetic susceptibility and magnetization data

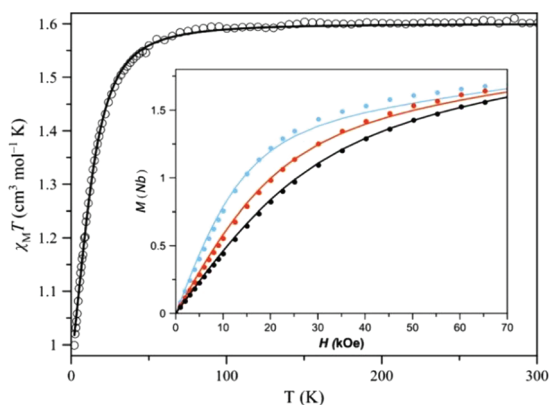


Fig. 6 Thermal dependence of $\chi_M T$ (o) for **1**. The inset shows the field dependence of the magnetization at 2.0, 3.0 and 4.0 K for the blue, red and black filled circles. The solid lines are the best-fit curves through the spin Hamiltonian of eqn (1) (see the text).

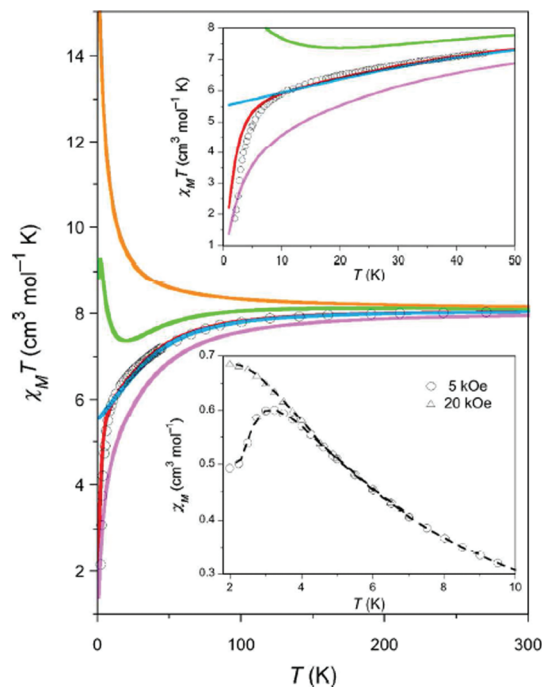


Fig. 7 Thermal dependence of $\chi_M T$ (o) for **2**: (o) experimental; (red, blue, magenta and green lines) are the simulated curves through the Hamiltonian of eqn [(2a)–(2d)] (see the text). A detail of the low temperature region is shown in the top inset. The temperature dependence of M/H under applied dc fields of 5 (o) and 20 kOe (Δ) is depicted in the bottom inset.

by means of the XVPMAG programme⁶² are: $D_{\text{Re}} = -15.8(2)$ cm⁻¹ and $g_{\text{avRe}} = 1.85(1)$. The calculated curves reproduce quite well the experimental data. Both the g_{avRe} and D_{Re} values are similar to those obtained for other hexahalorhenate(IV) complexes.^{9,11,16,19}

The magnetic properties of **2** in the form of $\chi_M T$ against the T plot [$\chi_M T$ is the magnetic susceptibility per Re^{IV}Cu^{II} unit] are shown in Fig. 7. $\chi_M T$ at 295 K is equal to 4.05 cm³ mol⁻¹ K, a value which is as expected for a set of two Re(IV) and two Cu(II) ions magnetically noninteracting ($\chi_M T \approx 4.03$ cm³ mol⁻¹ K for $S_{\text{Re}} = 3/2$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $g_{\text{Re}} = 1.8$ –1.9 and $g_{\text{Cu}} = 2.1$). Upon cooling, the value of $\chi_M T$ remains constant until 110 K and it further decreases to attain 1.0 cm³ mol⁻¹ K at 1.9 K. A field-dependent maximum of χ_M is observed which disappears at applied dc magnetic fields $H \geq 20$ kOe (see the bottom inset of Fig. 7).

In the light of these features several points deserve to be outlined. Firstly, the Curie law from room temperature to 110 K together with the decrease of $\chi_M T$ below this temperature is not as expected for the occurrence of absolute values of zero-field splitting of the [ReCl₄(ox)]²⁻ unit in the range 50–60 cm⁻¹ [a value of D_{Re} equal to -53 cm⁻¹ for the Re(IV) in this entity was estimated by HFEPFR].^{19,22,33,63}

Secondly, the value of $\chi_M T$ at 1.9 K (1.0 cm³ mol⁻¹ K) is well below that calculated for a set of two Cu(II) and two Re(IV) ions magnetically isolated, that is with $\chi_M T = 2 \times 0.41 + 2 \times 1.0 = 2.82$ cm³ mol⁻¹ K.

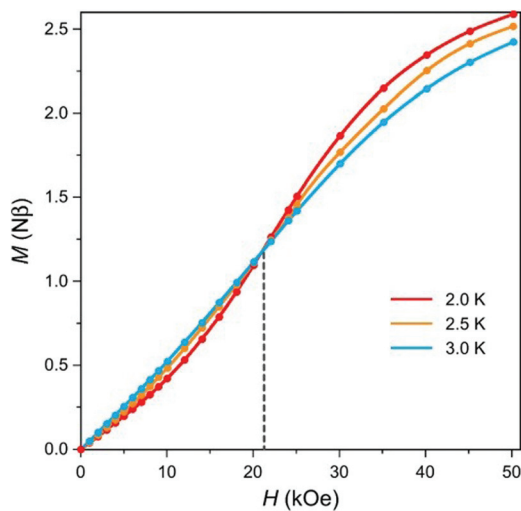


Fig. 8 Magnetization isotherms for **2** at the temperatures indicated. The crossing point corresponds to the value of the critical dc magnetic field (H_c).

In this respect, one has to take into account that the six-coordinate Re(IV) ion at very low temperatures can be regarded as an Ising-type system with a magnetic moment of $2.8\mu_B$ ($\chi_{av}T = 1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$).¹⁹ The small value of $\chi_M T$ for **2** at 1.9 K is indicative of the occurrence of antiferromagnetic interactions, a feature which is supported by the presence of a maximum of χ_M at 3.0 K. This maximum is observed only at low applied dc fields and it disappears for magnetic fields $H \geq 20 \text{ kOe}$ (metamagnetic-like behaviour). The value of the critical field ($H_c = 20 \text{ kOe}$) can also be observed in the magnetization isotherms as the crossing point (Fig. 8) and it is indicative of the occurrence of antiferromagnetic interactions.

These anti-ferromagnetic couplings cannot be of intrachain nature because in such a case, they would not lead to a non-magnetic ground spin state. Then, interchain antiferromagnetic interactions are unambiguously present in **2**. Finally, a deep analysis of the magnetic behavior of **2** involves the consideration of the zero-field splitting of the Re(IV) and both the intra- (exchange pathways provided by the didentate/monodentate oxalate and single chloro bridges) and interchain magnetic interactions.

Having in mind the above features and aiming at establishing the best model to analyze the magnetic data of **2**, we have undertaken theoretical studies (CAS and DFT type calculations) to evaluate the relative weight of D_{Re} and those of the intra- and interchain exchange pathways. The two possible intra-chain exchange pathways are depicted in Fig. 9a [between Re(1) and Cu(1) across the didentate/monodentate oxalate (J_1) and between Re(1) and Cu(2) through the single chloro bridge (J_2)] and Fig. 9b [between Re(1) and Cu(1g) across O...O and C-H...O (J_3) type interactions and between Re(1) and Re(1f) through Cl...Cl contacts (J_4)]. In spite of the large delocalization of the spin density of the Re(IV) on its ligands by covalency effects, the fact that the two bridges connect an axial position

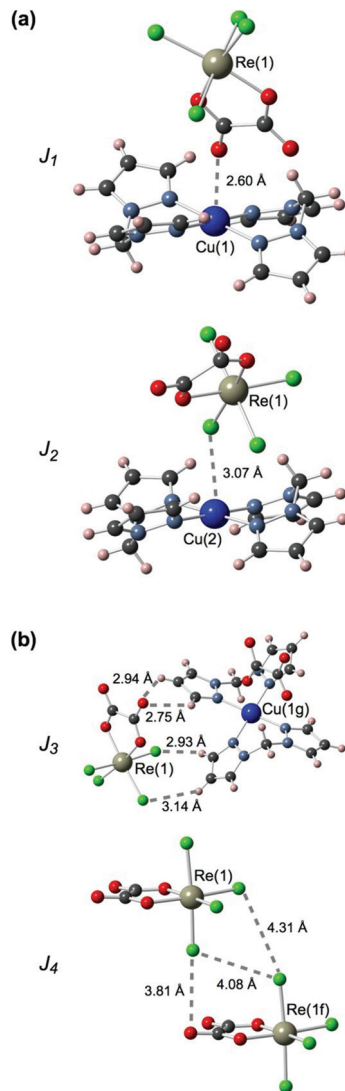


Fig. 9 Fragments of the chain structure of **2** showing the possible (a) intra- (J_1 and J_2) and (b) interchain (J_3 and J_4) exchange pathways. The values of the quoted intra- and interchain distances are given in Å.

at the copper(II) ion (the unpaired electron of this ion being mainly delocalized in the equatorial plane) with an equatorial site at the rhenium(IV) center, allows the prediction of weak intrachain magnetic couplings. This prediction is confirmed by the obtained values for J_1 ($+0.21 \text{ cm}^{-1}$) and J_2 ($+1.96 \text{ cm}^{-1}$) through DFT type calculations on the respective structural fragments. As far as the two possible interchain magnetic interactions are concerned (Fig. 9b), the calculated values are $J_3 = -0.007 \text{ cm}^{-1}$ and $J_4 = -0.06 \text{ cm}^{-1}$.

These results indicate that the two intrachain Re(IV)–Cu(II) magnetic interactions are weak and ferromagnetic, the one through the single chloro bridge being nearly one order of the magnitude greater than that across the oxalate. The greater delocalization of spin density from the Re(IV) on the chloro ligands compared to that on the O(3) and O(4) oxalate-oxygen atoms in the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ fragment (see Fig. 10a), is at the origin of the

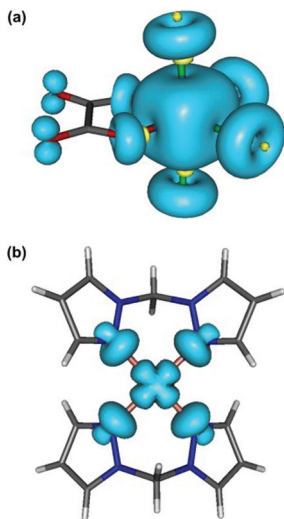
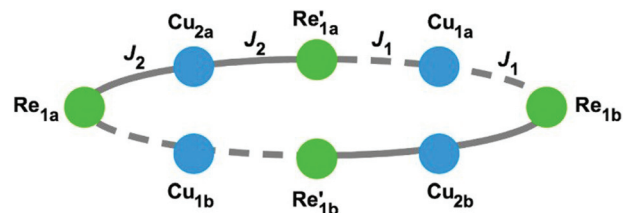


Fig. 10 View of the calculated spin density for the $S = 3/2$ ground spin configuration of the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ anion (a) and the $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2]^{2+}$ cation (b) in **2**. The isodensity surface corresponds to a cut-off value of $0.002 \text{ e bohr}^{-3}$. Blue and yellow isosurfaces correspond to the positive and negative regions of spin density, respectively.

stronger magnetic coupling through the single chloro bridge. Dealing with the interchain antiferromagnetic interactions, the weak interchain chloro...chloro contacts involved and the fact that the spin density on the copper(II) unit is located in the equatorial plane (Fig. 10b) allows one to understand the very weak magnetic couplings for the fragments shown in Fig. 9b (J_3 and J_4). Most likely, J_4 would be responsible for the maximum of χ_M observed at very low temperature for **2** and which is overcome by a critical field $H_c \geq 20 \text{ kOe}$. Finally, the value of the $|D_{\text{Re}}|$ obtained by a CAS calculation is 47.0 cm^{-1} , its main contribution coming from the doublet excited state (36.9 cm^{-1}). The magnitude of $|D_{\text{Re}}|$ in **2** agrees with those previously reported for the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ fragment.^{19,22,33,63}

In summary, the theoretical calculations on **2** support the occurrence of anisotropic chains with two intrachain ferromagnetic interactions, J_2 [magnetic coupling across the single chloro bridge within the trinuclear $\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-Cl})\text{-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})\text{-Re}^{\text{IV}}$ fragment] and J_1 [magnetic coupling between the Re^{IV} and Cu^{II} ions from the adjacent trinuclear units through the bidentate monodentate oxalate bridge], plus interchain antiferromagnetic interactions through weak $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ contacts (J_4).

In the light of the results found above through theoretical calculations, it is clear that the model to be used to simulate the magnetic properties of **2** is quite complicated because of the need for a considerable number of variable parameters. In fact, the magnetic behavior of **2** would correspond to that of an alternating chain where ferromagnetically coupled $(\text{ox})\text{Cl}_3\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-Cl})\text{-Cu}^{\text{II}}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_3(\text{ox})$ trinuclear units (J_2) are linked to $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpzm})_2$ mononuclear fragments through the didentate/monodentate oxalate bridge, the magnetic coupling (J_1) being smaller but also of ferromagnetic nature. Moreover, the weak antiferromagnetic interchain magnetic interaction (θ), supported by the field dependent maximum



Scheme 1 Ring model for the intrachain exchange couplings in **2**.

of χ_M at low temperature and which was glimpsed from DFT calculations, has to be taken into account.

Finally, the high anisotropic character of the Re^{IV} in the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ fragment is another relevant parameter together with the different average Landé factors of the interacting metal ions (g_{Cu} and g_{Re}). Since the J_1 value is small enough compared to J_2 , the magnetic susceptibility data of **2** could be approached through a spin model of the eight-site ring shown in Scheme 1.

The spin Hamiltonian for this model with the inclusion of the zfs and Zeeman terms is given by eqn ((2a)–(2d)):

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ex}} + \hat{H}_{\text{zfs}} + \hat{H}_{\text{Zeeman}} \quad (2a)$$

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -J_2 [(\hat{S}_{\text{Re}1a} + \hat{S}_{\text{Re}'1a})\hat{S}_{\text{Cu}2a} + (\hat{S}_{\text{Re}1b} + \hat{S}_{\text{Re}'1b})\hat{S}_{\text{Cu}2b}] - J_1 [(\hat{S}_{\text{Re}'1a} + \hat{S}_{\text{Re}1b})\hat{S}_{\text{Cu}1a} + (\hat{S}_{\text{Re}'1b} + \hat{S}_{\text{Re}1a})\hat{S}_{\text{Cu}1b}] \quad (2b)$$

$$\hat{H}_{\text{zfs}} = \sum_i D_{\text{Re}_i} (\hat{S}_{z\text{Re}_i}^2 - 5/4) \quad (2c)$$

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = \beta H \sum_i (g_{\text{Re}_i} \hat{S}_{\text{Re}_i} + g_{\text{Cu}_i} \hat{S}_{\text{Cu}_i}) \quad (2d)$$

In these equations, the i subscript runs over all the rhenium(IV) and copper(II) centers of the ring model. The choice of a smaller size ring would be too risky and a bigger one would involve an excessive cpu-time cost without any significant progress in the simulation of the magnetic data in the temperature range investigated.

The interchain interactions were introduced into the model as a θ term. Among the different values for the J_1 , J_2 , D_{Re} , g_{Cu} , g_{Re} and θ parameters, we have selected a set of them that have coherent values with the theoretical ones, and best reproduce the experimental magnetic data. A good simulation of the magnetic data (red curve in Fig. 7) was obtained with the following set of parameters: $J_1 = +0.15 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +4.9 \text{ cm}^{-1}$, $|D_{\text{Re}}| = 42 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Re}} = 1.85$, $g_{\text{Cu}} = 2.10$ and $\theta = -3.0 \text{ K}$. Concerning these values, it deserves to be noted that J_2 and J_1 play an opposite role to those of D_{Re} and θ . In our simulations, by decreasing the value of J_2 to approach that obtained through DFT, the magnitudes of D_{Re} and θ also decrease but the experimental data are poorly reproduced. Because of the great number of variable parameters (J_1 , J_2 , J_3 , J_4 , D_{Re} , θ , g_{Cu} and g_{Re}), we have fixed the values of the Landé factors to the usual values from the literature. This has reduced the complexity of the system without any significant loss of physical meaning in the simulation. However, we still faced a complex situation. Also, it has to be recalled that the evaluation of the inter-

molecular magnetic interactions by DFT calculations is uncommon and it requires functionals that include long-range corrections and/or dispersion models.⁶⁴ Anyway, the intermolecular distances can change with the temperature and consequently, the size of the intermolecular magnetic interactions would be modified.

In order to gain a better understanding of the influence and need for each of the involved parameters for **2**, we have performed different simulations in which the above values of the parameters were used, some of them being systematically removed. So, when considering J_1 , J_2 , g_{Re} and g_{Cu} as the only parameters (orange line in Fig. 7) the experimental data cannot be simulated. Alternatively, when the parameters are D_{Re} , g_{Cu} and g_{Re} (blue line in Fig. 7), the experimental data can be properly simulated only at high temperatures whereas the experimental data abruptly fall and they remain well below the limit value for the theoretical one at very low temperatures. Therefore, an antiferromagnetic coupling is needed. Its inclusion as θ in addition to D_{Re} , g_{Re} and g_{Cu} generates a curve (magenta line in Fig. 7) that is close to the experimental data at high and low temperatures but far from those in the intermediate region. On the other hand, when J_2 , D_{Re} , g_{Re} and g_{Cu} are considered to calculate the theoretical curve (green line in Fig. 7), one can see how the values of $\chi_{\text{M}}T$ decrease upon cooling from room temperature because of the dominant zfs, but they increase at low temperatures due to the effect of the intrachain ferromagnetic coupling. Then, an antiferromagnetic interchain interaction would be needed to cause the observed $\chi_{\text{M}}T$ decrease at low temperatures. In fact, a quite good match of the experimental magnetic data of **2** is only achieved by considering all the intra- and interchain magnetic interactions plus the zfs and Landé factors (red line in Fig. 7), the good model being inspired by the results obtained through theoretical DFT and CAS calculations.

Conclusions

The magneto-structural study of a mononuclear Re(IV) complex (**1**) and a heterobimetallic Re(IV)–Cu(II) chain (**2**), the former compound being an ionic salt and the second one a neutral one-dimensional species with alternating single chloro and didentate/monodentate oxalato bridges, has shown the importance of the accurate structural knowledge and theoretical calculations aiming at interpreting and simulating the magnetic properties of systems where the magnetic anisotropy is a leading term together with the occurrence of magnetic interactions. **1** behaves as a magnetically isolated Re(IV) compound whose magnetic behavior is dictated by the relatively high anisotropy of the hexachlororhenate(IV). The magnetic isolation of the Re(IV) centers in **1** is ensured by the bulky diprotonated $\text{H}_2\text{tppz}^{2+}$ organic cation. The occurrence of a large zfs of the Re(IV), intrachain ferro- and antiferromagnetic couplings together with interchain magnetic interactions, these last ones being responsible for the observed metamagnetism, make very difficult the interpretation of the magnetic data of **2**. In such a

case the choice of the best model to simulate the magnetic data in the whole temperature range investigated was obtained by evaluating the relative magnitude and nature of the involved parameters by DFT and CAS calculations on the corresponding fragments of the real structure.

Experimental section

Materials and methods

Bis(pyrazol-1-yl)methane and $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ were prepared as previously reported.^{19,65,66} The other reagents used in the synthesis were commercially available (POCH and Aldrich) and they were used without further purification. IR spectra were recorded on a Nicolet iS5 spectrophotometer in the spectral range 4000–400 cm^{-1} with the samples as KBr pellets. X-ray powder diffraction (XRPD) measurements [Fig. S1 (1) and S2 (2), ESI†] were performed on a PANalytical Empyrean X-ray diffractometer using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), in which the X-ray tube was operated at 40 kV and 30 mA ranging from 5 to 50°. Variable-temperature (1.9–300 K) direct current (dc) magnetic susceptibility measurements under applied magnetic fields of 10 kOe ($50 \leq T \leq 300 \text{ K}$) and 250 Oe ($T < 50 \text{ K}$) and field-dependence (0–70 kOe) magnetization measurements at low temperatures were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer. The magnetic data were corrected for the diamagnetic contribution of the constituent atoms and the sample holder.

Preparation of $\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$ (1**).** $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ (0.50 g, 1.0 mmol) dissolved in 10 mL of 1 M HCl was added to the acetonitrile solution (50 mL) of tppz (0.38 g, 1 mmol) and the resulting solution was refluxed for 4 h under continuous stirring. It was then allowed to evaporate until reaching a small volume (10 mL) and cooled at room temperature. The red crystalline solid of **1** which separated was filtered off and dried in the open air. X-ray quality brown polyhedra of **1** were obtained by slow recrystallization from acetonitrile and collected by filtration. Yield: 631 mg (80%). Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{Re}$ (**1**): C, 36.52; H, 2.30; N, 10.65. Found: C, 36.68; H, 2.42; N, 10.84%. IR (KBr/ cm^{-1}): 3561(w) and 3417(w) [$\nu(\text{N}-\text{H})$]; 1611(s) and 1543(m) [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{tppz}})$] and [$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{tppz}})$].

Preparation of $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})_n]$ (2**).** $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ (0.1 g, 0.11 mmol) dissolved in water (5 mL) was slowly added to an acetonitrile solution (5 mL) containing copper(II) trifluoromethanesulfonate (0.40 g, 0.11 mmol) and bpzm (0.32 g, 0.22 mmol). A blue crystalline solid appeared in some minutes, and the crystallization was complete after 24 h. Yield: 430 mg (70%). X-ray quality crystals of **2** as blue plates were grown by slow diffusion in an H-shaped tube. Copper(II) trifluoromethanesulfonate (0.055 mmol) and bis(pyrazol-1-yl)methane (0.11 mmol) dissolved in acetonitrile were placed at the bottom of one arm, and a concentrated acetonitrile solution of $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ (0.11 mmol) was introduced into the other arm. Then, acetonitrile was carefully added to both arms to fill the H-tube, covered with parafilm and the whole system was allowed to

diffuse at room temperature. Blue crystals of **2** were grown after one week. Yield: 307 mg (50%). Anal. Calc. for $C_{32}H_{32}Cl_8Cu_2N_{16}O_8Re_2$ (**2**): C, 24.77; H, 2.08; N, 14.44. Found: C, 24.66; H, 2.14; N, 14.65%. IR (KBr/ cm^{-1}): 1706(vs) and 1676(m) [$\nu_{as}(\text{COO})$]; 1602(w) and 1513(w) [$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bpzm}})$] and [$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bpzm}})$]; 1357(s) and 1286(s) [$\nu_s(\text{COO})$].

Crystal structure determination and refinement

The X-ray diffraction data on single crystals of **1** and **2** were collected on an Oxford Diffraction four-circle diffractometer Gemini A Ultra with an Atlas CCD detector by using graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. A summary of the crystal data and refinement details of the structures of **1** and **2** is given in Table 2. Lorentz, polarization and empirical absorption corrections using spherical harmonics implemented in the SCALE3 ABSPACK scaling algorithm⁶⁷ were applied. The structures were solved by the direct methods and refined by full-matrix least-squares on F^2 using SHELXL97.⁶⁸

Table 2 Crystal data and structure refinement for complexes **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	$C_{24}H_{18}Cl_6N_6Re$	$C_{32}H_{32}Cl_8Cu_2N_{16}O_8$
Formula weight [$g \text{ mol}^{-1}$]	789.34	1551.82
Temperature [K]	293(2)	293(2)
Wavelength [\AA]	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions [\AA , $^\circ$]	$a = 9.9017(5)$ $b = 14.8558(5)$ $c = 9.7532(4)$ $\beta = 111.682(6)$	$a = 7.3780(6)$ $b = 8.9895(5)$ $c = 18.1306(8)$ $\alpha = 86.077(4)$ $\beta = 85.878(5)$ $\gamma = 80.447(6)$ $1180.81(13)$
Volume [\AA^3]	1333.17(10)	1180.81(13)
Z	2	1
Density (calculated) [Mg m^{-3}]	1.966	2.182
Absorption coefficient [mm^{-1}]	5.187	6.516
$F(000)$	762	744
Crystal size [mm]	0.027 \times 0.048 \times 0.110	0.123 \times 0.052 \times 0.045
θ range for data collection [$^\circ$]	3.53 to 25.05	3.31 to 25.05
Index ranges	$-9 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-11 \leq l \leq 11$	$-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	6356	10 532
Independent reflections	2357 [$R_{\text{int}} = 0.0338$]	4149 [$R_{\text{int}} = 0.1112$]
Completeness to $2\theta = 25^\circ$	99.8%	99.7%
Min. and max. transm.	0.489 and 1.000	0.663 and 1.000
Data/restraints/parameters	2357/0/169	4169/0/310
Goodness-of-fit on F^2	0.971	0.962
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0232$ $wR_2 = 0.0420$	$R_1 = 0.0688$ $wR_2 = 0.1433$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0363$ $wR_2 = 0.0446$	$R_1 = 0.1137$ $wR_2 = 0.1576$
Largest diff. peak/hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.691/−0.528	2.517/−1.717

All the non-hydrogen atoms were refined anisotropically using the full-matrix least-squares technique. Hydrogen atoms bound to carbon atoms were placed at the calculated positions and treated as riding on their parent atoms with $d(\text{C-H}) = 0.93 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (aromatic). Selected bond lengths and angles are listed in Tables 1 (**1**) and 2 (**2**) whereas the hydrogen bonds and C-H \cdots O, C-H \cdots Cl and C-H \cdots N type interactions are grouped in Table S1 (**1** and **2**).

Crystallographic data for the structures of **1** and **2** have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with the CCDC reference numbers 1062548 (**1**) and 1062549 (**2**). See the ESI† for crystallographic data in CIF format.

Computational details

All calculations of the zfs parameters were performed with the version 3.0 of the ORCA program system.⁶⁹ A TZVP basis set proposed by Ahlrichs and tight SCF criteria were used in all cases.^{70,71} Relativistic effects on the electronic effects for the rhenium atom were introduced from zero-order regular approximation (ZORA).⁷² For complete active space (CAS) calculations, this auxiliary basis set was replaced by TZV/C.^{73–75} Experimental geometries of **1** and **2** were used in the theoretical calculations. The zfs parameters were evaluated from CAS calculations by including contributions from ten quartet and twenty doublet states generated from electron promotion between d orbitals, which corresponds to the full active space built from only the five d orbitals of the Re(IV) ion. From a broken symmetry approach to the DFT methodology using the CAM-B3LYP functional as was implemented in Gaussian 09,^{76,77} intra- and intermolecular magnetic interactions were calculated. In this case, double- ζ and Los Alamos effective core potentials proposed by Hay and Wadt were used for the Re atom.^{78–80} Ahlrichs double- ζ basis set was used for the rest of atoms.⁷¹ The two-electron integrals and their derivatives were commuted in such cases from a Douglas–Kroll–Hess (DKH) 2nd order scalar relativistic calculation.⁸¹ Electronic effects by surrounding molecules in the network were simulated by a polarizable continuum model with the parameters corresponding to the acetonitrile solvent.⁸²

Conflict of interest

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Science Centre (Grant No. DEC-2012/05/N/ST5/00743 and DEC-2012/07/N/ST5/02213) and the Spanish MICINN (Project CTQ-2013-44844P). Joanna Palion-Gazda is grateful for a scholarship from the DoktorIS project cofinanced by the European Social Fund.

References

- 1 E. Adman and T. N. Margulis, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 210.
- 2 E. J. Lisher, N. Cowlam and L. Gillott, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1979, **35**, 1033.
- 3 M. Bettinelli, C. D. Flint and G. Ingletto, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 437.
- 4 R. Loris, D. Maes, J. Lisgarten, M. Bettinelli and C. Flint, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1993, **49**, 231.
- 5 L. J. Barbour, L. R. MacGillivray and J. L. Atwood, *J. Chem. Crystallogr.*, 1996, **26**, 59.
- 6 C. J. Kepert, M. Kurmoo and P. Day, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 221.
- 7 J. Mroziński, A. Kochel and T. Lis, *J. Mol. Struct.*, 2002, **641**, 109.
- 8 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicolo, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2512.
- 9 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3013.
- 10 A. Kochel, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2004, **60**, m859–m860.
- 11 R. González, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3995.
- 12 M. Holyńska, M. Korabik and T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2006, **62**, m3178.
- 13 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 2204.
- 14 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1284.
- 15 D. Armentano and J. Martínez-Lillo, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **380**, 118.
- 16 F. Pop, M. Allain, P. Auban-Senzier, J. Martínez-Lillo, F. Lloret, M. Julve, E. Canadell and N. Avarvari, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 3855.
- 17 K. S. Pedersen, M. Sigrist, M. A. Sorensen, A.-L. Barra, T. Weyhermuller, S. Piligkos, C. A. Thuesen, M. G. Vinum, H. Mutka, H. Weihe, R. Clerac and J. Bendix, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 1351.
- 18 J. Martínez-Lillo, J. Faus, F. Lloret and M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 215.
- 19 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4745.
- 20 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4242.
- 21 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1064.
- 22 A. Tomkiewicz, J. Mroziński, I. Brüdgam and H. Hartl, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1787.
- 23 A. Tomkiewicz, J. Mroziński, B. Korybut-Daszkiecwicz, I. Brüdgam and H. Hartl, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 2135.
- 24 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret and J. Faus, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14218.
- 25 J. Martínez-Lillo, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3523.
- 26 A. Bieńko, J. Kłak, J. Mroziński, R. Kruszyński, D. C. Bieńko and R. Boća, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2464.
- 27 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, 40.
- 28 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3027.
- 29 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **370**, 394.
- 30 J. Martínez-Lillo, T. F. Mastropietro, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5731.
- 31 J. Martínez-Lillo, L. Cañadillas-Delgado, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9242.
- 32 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1687.
- 33 J. Martínez-Lillo, T. F. Mastropietro, E. Lhotel, C. Paulsen, J. Cano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, S. Nellutla and J. Krzystek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13737.
- 34 A. Bieńko, R. Kruszyński and D. Bieńko, *Polyhedron*, 2014, **75**, 1.
- 35 A. Cuevas, R. Chiozzzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombrú, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7823.
- 36 A. Cuevas, C. Kremer, L. Suescun, S. Russi, A. W. Mombrú, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 5305.
- 37 A. Cuevas, C. Kremer, L. Suescun, S. Russi, A. W. Mombrú, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 11403.
- 38 T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clérac and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3980.
- 39 T. D. Harris, C. Coulon, R. Clérac and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 123.
- 40 T. D. Harris, H. S. Soo, C. J. Chang and J. R. Long, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **369**, 82.
- 41 X. Feng, T. D. Harris and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1688.
- 42 I. Bhowmick, E. A. Hildard, P. Decahmbenoit, C. Coulon, T. D. Harris and R. Clérac, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9717.
- 43 I. Bhowmick, T. D. Harris, P. Dechambenoit, E. A. Hildard, C. Pichon, J. Ie-Rang and R. Clérac, *Sci. China: Chem.*, 2012, **55**, 1004.
- 44 X. Feng, J. Liu, T. D. Harris, S. Hill and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7521.
- 45 Y.-Q. Zhang, C.-L. Luo, X.-B. Wu, B.-W. Wang and S. Gao, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3503.
- 46 R. H. Busey and E. Sonder, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 93.

- 47 H. G. Smith and G. E. Bacon, *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, 979.
- 48 V. Minkiewicz, G. Shirane, B. Frazer, R. Wheeler and P. Dorain, *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **29**, 881.
- 49 A. Tomkiewicz, F. Villain and J. Mroziński, *J. Mol. Struct.*, 2000, **555**, 383.
- 50 J. Martínez-Lillo, J. Kong, M. Julve and E. K. Brechin, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5985.
- 51 P. A. Reynolds, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. V. Cable, L. M. Engelhardt and B. N. Figgis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 263.
- 52 P. A. Reynolds, B. N. Figgis and D. Martin y Marero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 945.
- 53 Y. Pei, Y. Journaux and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 100.
- 54 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4818.
- 55 C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edfington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 466.
- 56 J. Martínez-Lillo, J. Komg, W. P. Barros, J. Faus, M. Julve and E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5840.
- 57 C. W. Padgett, R. D. Walsh, G. W. Drake, T. W. Hanks and W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 745.
- 58 S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13382.
- 59 M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. R. Ogilvie and G. Verani, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1923.
- 60 H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert and Z. Havlas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 299.
- 61 A. Abedi, A. Dabbaghi and V. Amani, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2011, **67**, m1375.
- 62 J. Cano, *XVPMAG package*, University of Valencia, Spain, 2013.
- 63 A. Tomkiewicz, T. J. Bartczak, R. Kruszyński and J. Mroziński, *J. Mol. Struct.*, 2001, **595**, 225.
- 64 J. Martínez-Lillo, J. Cano, W. Wernsdorfer and E. K. Brechin, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 8790.
- 65 S. Julia, P. Sala, J. Del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J. P. Fayet and M. C. Vertut, *J. Heterocycl. Chem.*, 1982, **19**, 1141–1145.
- 66 E. Diez-Barra, A. de la Hoz, A. Sanchez-Migallón and J. Tejada, *Heterocycles*, 1992, **34**, 1365.
- 67 *CrysAlis RED, Version 1.171.35.11*, Oxford Diffraction Ltd., 2011.
- 68 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 69 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73.
- 70 A. Schafer, C. Huber and R. J. Ahlrichs, *Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829.
- 71 A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- 72 C. Cheng, M. Pelissier and P. Durand, *Phys. Scr.*, 1986, **34**, 394.
- 73 K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 283.
- 74 K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **242**, 652.
- 75 K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119.
- 76 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51.
- 77 M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09, (Rev. D01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- 78 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270.
- 79 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299.
- 80 W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284.
- 81 B. A. Hess, *Phys. Rev. A*, 1985, **32**, 756.
- 82 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999.

P5



CrossMark
click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 101616

Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the complex $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{MeCN} \dagger$

J. Palion-Gazda,^a I. Gryca,^a B. Machura,^{*a} Francesc Lloret^b and Miguel Julve^{*b}

The reaction of the starting materials $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ or $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ with 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (tppz) in acetonitrile yielded the $\text{Re}(\text{III})$ complex $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{MeCN}$ (**1**). This complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ and its crystal structure consists of neutral mononuclear entities with meridional geometry of the chloride ligands, and the six-coordination of the $\text{Re}(\text{III})$ ion being completed by the tridentate tppz ligand. Each metal centre exhibits a highly distorted octahedral coordination with $\text{Re}-\text{Cl}$ and $\text{Re}-\text{N}_{\text{tppz}}$ bond lengths covering the ranges 2.3590(9)–2.3606(8) and 1.971(2)–2.096(2) Å, respectively. The magnetic properties of **1** have been investigated in the temperature range 1.9–290 K. They are characteristic of a six-coordinate $\text{Re}(\text{III})$ mononuclear complex with d^4 low-spin (3T_1 ground state). The magnetic data of **1** are discussed through a deep analysis of the influence of the ligand-field, spin–orbit coupling, tetragonal distortion and covalency effects. The second-order Zeeman effect between the non-magnetic ground state ($M_J = 0$) and higher energy levels ($M_J \neq 0$) determines the magnetic susceptibility of **1**, the value of the temperature-independent paramagnetic susceptibility being $3378 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. This value compares well with those reported for other structurally characterized $\text{Re}(\text{III})$ complexes.

Received 16th October 2015
Accepted 17th November 2015

DOI: 10.1039/c5ra21466a

www.rsc.org/advances

Introduction

2,3,5,6-Tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (tppz), synthesized by Goodwin and Lions in 1959,¹ is a remarkably versatile high-electron donor ligand offering a wide variety of binding modes for the construction of novel systems. It has evidenced that tppz can act as a bidentate (α , β and γ), tridentate, bis-bidentate, tris-bidentate and bis-tridentate ligand² as well as a counterion in its diprotonated form.³ Up to now, 206 compounds incorporating tppz have been reported. Among them, 59 complexes are mononuclear and 147 are multinuclear (including bi-, tri-, tetranuclear compounds).⁴

A scientific interest in tppz complexes can be attributed to rich photophysical and redox properties associated with these compounds making them useful for analytical purposes and probes for biologically relevant molecules such as DNA.⁵ More recently, tppz has been examined as fluorescence sensor for

series of metal ions and off–off–on switching of fluorescence depending on stepwise complex formation with tppz has been reported.⁶ A particular emphasis has been paid to studies of the homo- and hetero-polynuclear ruthenium complexes which have shown that tppz is an effective mediator for intermetallic coupling nearly of the order of the Creutz–Taube ion.⁷

Another relevant aspect of the coordination chemistry of tppz concerns the ability of this polydentate organic ligand as a bridge to mediate magnetic interactions between paramagnetic centers separated by more than 6.4 Å. The compounds incorporating the $[\text{M}_2(\text{tppz})_2]^{4+}$ unit [$\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$] were found to exhibit significant antiferromagnetic interactions between the paramagnetic metal ions involved.^{2b,8} Interestingly, the relatively good efficiency of the tppz bridge in transmitting magnetic interactions between paramagnetic centers contrasts with the much poorer ability of the related bridging pyrazine molecule in its metal complexes, where negligible or weak antiferromagnetic interactions were observed (J values ranging from -7.4 to 0 cm^{-1}).⁹ Finally, mononuclear complexes of $\text{Co}(\text{II})$ of formula $[\text{Co}(\text{tppz})_2]^{2+}$ with the tppz ligands coordinated in a tridentate coordination mode deserve to be mentioned. These compounds attract scientific interest due to the thermally induced spin crossover behavior from a high-spin $S_{\text{Co}} = 3/2$ at high temperatures to a low-spin $S_{\text{Co}} = 1/2$ at lower temperatures.^{2b,8b,10}

The present contribution covers the synthesis and magneto-structural characterization of the new mononuclear rhenium(III) complex $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{MeCN}$ (**1**). The coordination chemistry of $\text{Re}(\text{III})$ is dominated by the diamagnetic Re_2^{6+} core.¹¹ Examples

^aDepartment of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St, 40006 Katowice, Poland. E-mail: basia@ich.us.edu.pl

^bDepartament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular (ICMol), Facultat de Química de la Universitat de València, C/Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, València, Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

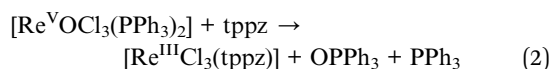
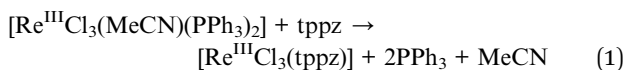
† Electronic supplementary information (ESI) available: Magneto-structural data for $\text{Re}(\text{III})$ complexes (Table S1), IR (Fig. S1), ^1H and ^{13}C NMR spectra (Fig. S3), and XPRD (Fig. S2) for **1**, Appendix [energy levels for six-coordinate $\text{Re}(\text{III})$] and X-ray crystallographic tables (CIF for **1**). CCDC 1431249. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5ra21466a

of mononuclear Re(III) complexes incorporating phosphorus,¹² sulphur¹³ and less frequently nitrogen¹⁴ or oxygen¹⁵ donor ligands have also been described but their magnetic behavior, with compounds exhibiting different degrees of paramagnetism and even diamagnetism,^{14h,m,15d} can still be considered as largely unexplored.

Results and discussion

Synthesis

The complex $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{MeCN}$ (**1**) was prepared by treating $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ or $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ with 2,3,5,6-tetra-(2-pyridyl)pyrazine (tppz) in refluxing acetonitrile:



A relatively high yield of $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]$ (*ca.* 70%) in the reaction (2) indicates that the tridentate nitrogen donor tppz facilitates the substitution of the phosphine ligands and then the abstraction of the oxo group and reduction to the $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ unit. A similar trend was confirmed by Zubietta *et al.* for bifunctional chelators based on pyridyl, imidazole- and carboxylate-derivatized amino acids.^{14f} In general, the use of additional PPh_3 is necessary to abstract the oxo group and reduce the $[\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}]^{3+}$ core of the $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ complex to the $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_3]$ unit.^{14m,16}

Crystal structure

Compound **1** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ (Table 1) and its crystal structure consists of neutral $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]$ units and solvated acetonitrile molecules. A perspective view of the asymmetric unit of **1** together with the atom numbering is shown in Fig. 1. No intermolecular interactions with enough strength to govern the crystal packing or molecule conformation were found in the structure of **1** except for weak intra- and intermolecular C–H \cdots N and C–H \cdots Cl type interactions [C(6)–H(6) \cdots N(4) with D \cdots A distance = 2.570 Å and D–H \cdots A angle = 114.0°, C(6)–H(6) \cdots Cl(1)^a with D \cdots A distance = 2.760 Å and D–H \cdots A angle = 139.0° and C(22)–H(22) \cdots N(99)^b with D \cdots A distance = 2.560 Å and D–H \cdots A angle = 134.0°; symmetry code: (a) = $-x, 1 - y, -z$ and (b) = $1 - x, 2 - y, -z$] and Re–Cl \cdots π contacts $[\text{Re1}-\text{Cl1}\cdots\text{Cg1}^a$ (N4–C10–C11–C12–C13–C14) with a distance of 3.761(2) Å and an angle (between X(*l*) \rightarrow Cg(*l*) vector and normal to plane *l*) of 10.99°] (Fig. 2).

The Re(III) ion is six-coordinate in a highly distorted octahedral geometry defined by three nitrogen atoms of the tridentate coordinated tppz ligand and three chloride donors, meridionally arranged. The major angular distortions from the idealized octahedral geometry, reflected in the *cisoid* [77.45(9)–103.44(7)°] and *transoid* [154.98(10)–179.08(7)°] angles, are attributed to geometrical constraints issued from the occurrence of two fused five-member chelate rings of the tridentate

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex **1**

Empirical formula	1 C ₂₆ H ₁₉ Cl ₃ N ₇ Re
Formula weight (g mol ⁻¹)	722.03
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions (Å, °)	$a = 14.9278(4)$ $b = 10.2675(2)$ $c = 17.3725(5)$ $\beta = 99.442(3)$
Volume (Å ³)	2626.63(12)
Z	4
ρ_{calcd} (Mg m ⁻³)	1.826
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.962
$F(000)$	1400
Crystal size [mm]	0.051 \times 0.088 \times 0.104
θ range for data collection [°]	3.34 to 25.05
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-12 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	14 243
Independent reflections	4633 [$R_{\text{int}} = 0.0296$]
Completeness to $2\theta = 25^\circ$	99.8%
Min. and max. transm.	0.617 and 1.000
Data/restraints/parameters	4633/0/335
R indices (all data)	$R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0453$
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.560 and -0.375

tppz ligand, resulting in N(2)–Re(1)–N(1) and N(2)–Re(1)–N(3) angles of 77.45(9) and 77.58(9)°, respectively (Table 2). The tppz molecule as a whole is far from planarity. The dihedral angles between the mean planes of the two coordinated pyridyl rings and the pyrazine ring are 12.41(14) and 22.41(11)°, while the uncoordinated pyridyl rings are inclined to the pyrazine ring by 67.46(8) and 38.25(12)°. Low energy conformations of the free tppz are predicted to have each pyridyl ring twisted from coplanarity with the pyrazine by roughly 50°.^{2f}

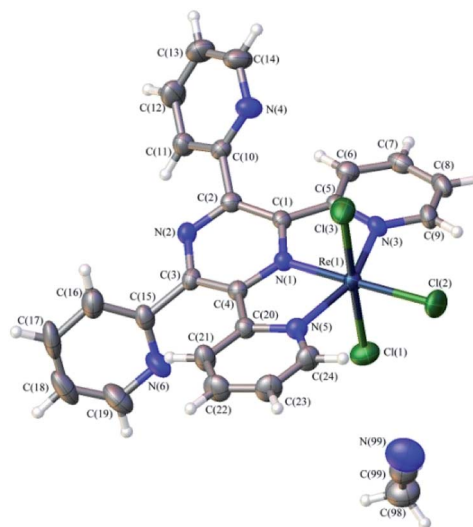


Fig. 1 Perspective view of the molecular structure of $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})]\cdot\text{MeCN}$ (**1**) showing the atom numbering. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

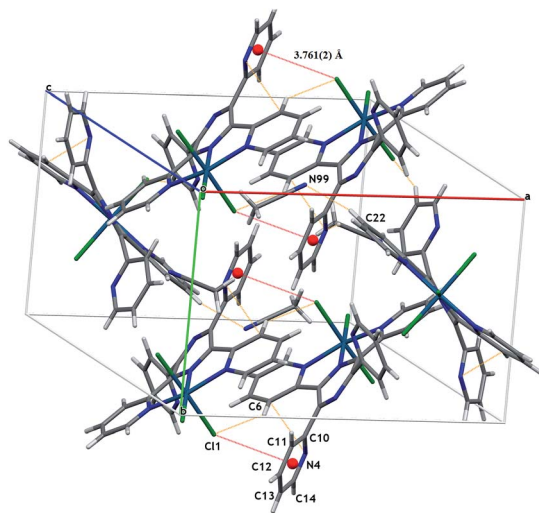


Fig. 2 View of the molecular packing of **1** with marked Re–Cl⋯π as well as C–H⋯N and C–H⋯Cl type interactions.

Table 2 The selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1**

Bond lengths		Bond angles	
Re(1)–N(1)	1.971(2)	N(1)–Re(1)–N(3)	77.58(9)
Re(1)–N(3)	2.096(2)	N(1)–Re(1)–N(5)	77.45(9)
Re(1)–N(5)	2.084(2)	N(1)–Re(1)–Cl(1)	91.44(7)
Re(1)–Cl(1)	2.3606(8)	N(1)–Re(1)–Cl(2)	179.08(7)
Re(1)–Cl(2)	2.3590(9)	N(1)–Re(1)–Cl(3)	90.93(7)
Re(1)–Cl(3)	2.3597(8)	N(3)–Re(1)–Cl(1)	90.69(7)
		N(3)–Re(1)–Cl(2)	101.53(7)
		N(3)–Re(1)–Cl(3)	90.97(7)
		N(5)–Re(1)–N(3)	154.98(10)
		N(5)–Re(1)–Cl(1)	88.19(7)
		N(5)–Re(1)–Cl(2)	103.44(7)
		N(5)–Re(1)–Cl(3)	91.17(7)
		Cl(2)–Re(1)–Cl(1)	88.82(3)
		Cl(2)–Re(1)–Cl(3)	88.83(3)
		Cl(3)–Re(1)–Cl(1)	177.36(3)

The Re–Cl distances [2.3606(8), 2.3590(9) and 2.3597(8) Å] compare well with the values reported for the related Re(III) complexes with the six-coordinate metal centre in a distorted ReN₃Cl₃ octahedral geometry (Table S1†). The bond length of Re(III) to the middle tppz-nitrogen atom N(2) [1.971(2) Å] is shorter than the Re(1)–N(1) and Re(1)–N(3) distances [2.084(2) and 2.096(2) Å], a pattern which is usually observed in complexes incorporating tppz-like ligands.^{14a,17} The shortness of Re–N_{pyrazine} distance within the tppz unit is attributed to a more efficient overlap of the t_{2g} metal orbitals with the π* orbitals of the central pyrazine ring compared to the distal pyridyl groups.

Magnetic properties

It is well known that the octahedral ligand field for 5d metal ions is always strong and so the d⁴ electronic configuration of the six-coordinate Re(III) ion is defined by a low-spin state ³T₁ term (t_{2g}⁴), which, in the case of **1** is split by the spin-orbit

coupling (SOC) and an axial ligand field as shown in Fig. 3 (hereafter the symbol of the parity will be omitted). SOC splits the ³T₁ term into three spin-orbit energy levels ($J = 0, 1$ and 2 , as shown in the central part of Fig. 3), being the non-magnetic singlet, $J = 0$, the ground state for $\lambda < 0$ (λ is the spin-orbit coupling parameter). In the absence of SOC, a tetragonal distortion splits the ³T₁ term into an orbital singlet (³A₂) and an orbital doublet (²E) separated by an energy gap (Δ) which is defined as positive if the orbital singlet is the lowest (left of Fig. 3) or negative in the reverse situation (right of Fig. 3). Due to the strong spin-orbit coupling and ligand-field acting in the 5d metal ions, both perturbations have to be taken into account simultaneously.

Having these considerations in mind and in order to interpret the magnetic properties of **1**, we used the Hamiltonian of eqn (3) (see Appendix)

$$\hat{H} = -\kappa\lambda\hat{L}\hat{S} + \Delta(\hat{L}_z^2 - 2/3) + \beta H(-\kappa\hat{L} + 2\hat{S}) \quad (3)$$

where the first term is the spin-orbit coupling, the second one accounts for the orbital distortion of the triplet T₁ (T₁ breaks its degeneracy giving an orbital doublet E and an orbital singlet A₂ under a C₄ symmetry group, which are separated by an energy gap Δ). κ is the orbital reduction due to covalency.

In the case of a strict octahedral symmetry ($\Delta = 0$), an exact analytical equation for the magnetic susceptibility can be deduced [eqn (4)].

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{2\lambda} \left[\frac{-(8/3\kappa)(2 + \kappa)^2 + (x + 9)\exp(x) + (5x + 15)\exp(3x)}{1 + 3\exp(x) + 5\exp(3x)} \right] \quad (4)$$

where $x = \lambda/kT$.¹⁸ When a lower symmetry is present, the dependence of the susceptibility on temperature is complicated and no analytical expression can be obtained. As shown in Fig. 3, nine non-degenerate energy levels appear ($|J, M_J \geq$ functions) under a tetragonal ligand-field distortion. The relevant determinants and the energy values for each level are given in

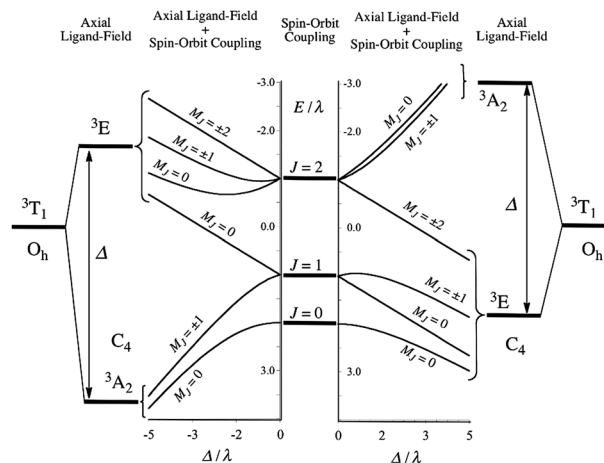


Fig. 3 Splitting of the ³T₁ term of the t_{2g}⁴ electronic configuration by spin-orbit coupling and a tetragonal ligand-field component.

the Appendix.¹⁹ These levels are plotted in Fig. 3 as a function of the Δ/λ ratio.

From Fig. 3 and for $\lambda < 0$, one can see that the singlet $M_J = 0$ is always the ground state for any value of Δ (positive or negative) and also that the energy gap between this non-magnetic ground state and the first magnetic excited state ($M_J = \pm 1$) is of the same order as $|\lambda|$. Due to the strong SOC ($\lambda \approx -1250 \text{ cm}^{-1}$),¹⁸ one can assume that the ground state is the only populated one at room temperature and below ($kT < \lambda$). Therefore, the magnetic susceptibility for **1** arises only from the second-order Zeeman effect between the non-magnetic ground state ($M_J = 0$) and higher magnetic levels ($M_J \neq 0$), that is, a temperature-independent paramagnetic susceptibility (χ_{TIP}). In this respect, from eqn (4) and for $|\lambda|/kT \gg 1$, one obtains eqn (5):

$$\chi_M \approx \chi_{\text{TIP}} = \frac{4N\beta^2(2 + \kappa)^2}{3\kappa|\lambda|} \quad (5)$$

Then, the experimental thermal dependence of the $\chi_M T$ product of **1** below room temperature is expected to follow a straight line which tends to zero when the temperature vanishes ($\chi_M T = \text{constant value} \times T$).

Fig. 4 shows a family of $\chi_M T$ curves as a function of temperature for different values of the λ , Δ and κ parameters. These curves are obtained through the Hamiltonian of eqn (3) and using the VPMAG program.²⁰ In all these curves, one can see that the $\chi_M T$ values tend linearly to zero at low temperatures. It is interesting to note that ligand fields of low symmetry whose values are of the same order of magnitude as (or less than) the spin-orbit coupling constant ($|\Delta| \leq |\lambda|$) do not much affect the average paramagnetism of the t_2^4 configuration, so that one may largely neglect them in dealing with regular octahedral complexes and use eqn (5) to evaluate the temperature independent paramagnetism. So, if we assume the free-ion parameter $\lambda_0 \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ and an orbital reduction parameter $\kappa \approx 0.75$ (value commonly observed for 5d metal ions),^{18,21} a value of the χ_{TIP} about $3000 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for six-coordinate Re(III) complexes can be expected.

The $\chi_M T$ versus T plot for **1** (χ_M is the magnetic susceptibility per mol of Re(III) ions) is shown in Fig. 5. A linear plot is observed, as expected. At room temperature, $\chi_M T$ is equal to $0.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ and it decreases linearly with temperature, as predicted.

However, it does not tend to zero when temperature vanishes, but to *ca.* $0.010 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. This feature may be attributed to the presence of some paramagnetic impurity, most likely due to an oxidation of a very small amount of Re(III) to Re(IV). A satisfactory match of the experimental $\chi_M T$ values is achieved through eqn (3) with the introduction of a paramagnetic impurity (ρ) in the form of eqn (6).

$$\chi T_{\text{exp}} = (1 - \rho)\chi T_{\text{Re(III)}} + \rho\chi T_{\text{Re(IV)}} \quad (6)$$

where $\chi T_{\text{Re(IV)}} = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \approx 1.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (for $S = 3/2$ and $g = 1.85$).

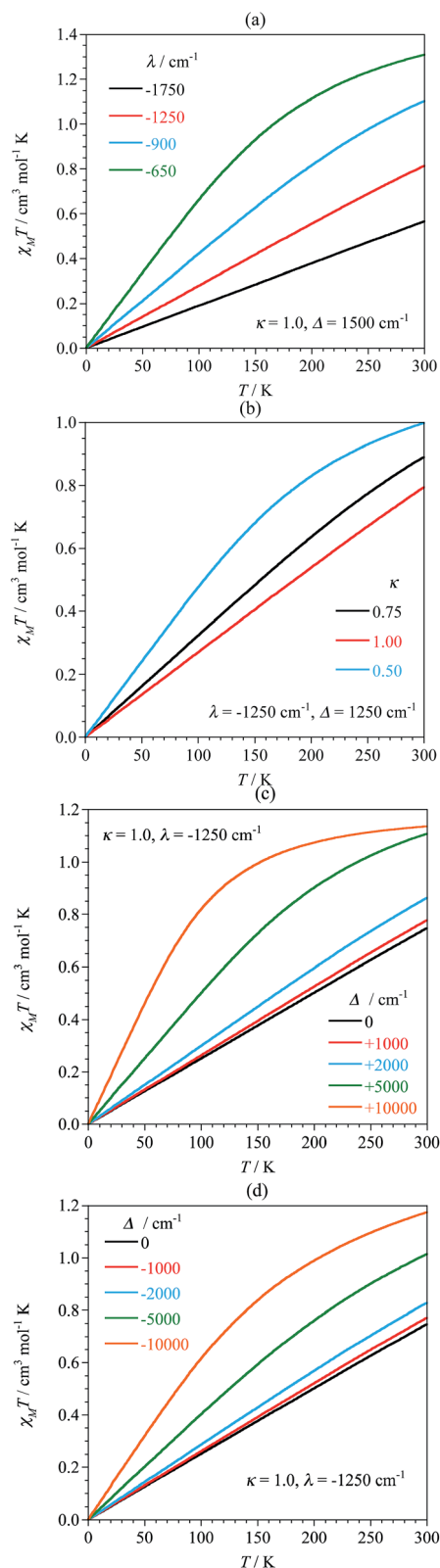


Fig. 4 Theoretical $\chi_M T$ vs. T plots as a function of (a) the spin-orbit parameter (λ), (b) reduction parameter (κ), (c), positive tetragonal field ($\Delta > 0$) and (d) negative tetragonal field ($\Delta < 0$).

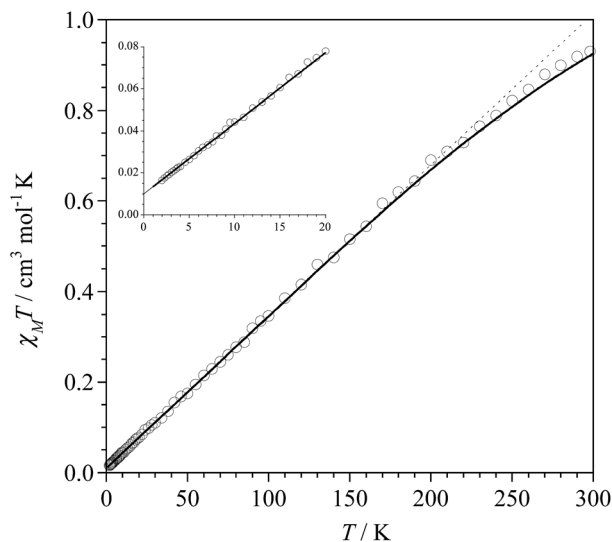


Fig. 5 Temperature dependence of the $\chi_M T$ product for **1**: (o) experimental; (solid line) theoretical curve through Hamiltonian of eqn (3) and the best-fit parameters (see text); (dotted line) linear fit from equation $\chi_M T = A + BT$ (see text). The inset shows a detail of the low temperature domain.

Least-squares best-fit parameters through the VPMAG program²⁰ were: $\lambda = -1190(20) \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 1010(25) \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0.720(5)$ and $\rho = 0.00625(2)$ [that is *ca.* 0.63% of Re(IV) is present in **1**]. The corresponding value of the χ_{TIP} is $3080 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. This value is very close to that calculated by eqn (5) and it is also similar to those observed in other Re(III) complexes.^{18,22} However, in the temperature range explored (1.9–290 K), all these parameters (λ , Δ and κ) are very correlated and it is not possible to obtain unambiguous values for them. Even, the sign for Δ cannot be unambiguously determined. The values of the parameters given above are one of the more reliable set of the best fits. Moreover, because of the large correlation existing between diamagnetism of the ligands (χ_{dia}) and the χ_{TIP} , the experimental magnetic susceptibilities obtained for **1** were carefully corrected for the diamagnetism of the constituent atoms [$\chi_{\text{dia}} = -397 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$] and also for the sample holder.

Finally, it is interesting to note that, for this type of Re(III) complexes, which have large values of λ ($\lambda \gg kT$), the experimental thermal dependence of the $\chi_M T$ product is expected to follow a straight line, $\chi_M T = A + BT$, where A is the value of $\chi_M T$ corresponding to the occurrence of a small paramagnetic impurity and B is the temperature-independent paramagnetism (χ_{TIP}) of Re(III) defined by eqn (5) (the octahedral distortion Δ being neglected). In the case of **1**, a fit to a linear plot yields $A = 0.00998 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ [which corresponds to 0.63% of Re(IV) in **1**] and $B = 0.003110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($\chi_{\text{TIP}} = 3110 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). These values are practically the same than those obtained through eqn (3).

Conclusions

The preparative routes of complex **1** whose crystal structure and magnetic properties are described herein demonstrate that

tridentate nitrogen donors such as tppz make easy the substitution of the phosphine ligands and the release of the oxo group with reduction of the $[\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}]^{3+}$ core from the $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ complex to the $[\text{ReCl}_3]$ entity. A deep analysis of the variable-temperature magnetic data of **1** reveals that it is a d^4 low-spin species (3T_1 ground state) whose magnetic behaviour is dictated by a large spin–orbit coupling [$\lambda = -1190(20) \text{ cm}^{-1}$]. Therefore, the magnetic susceptibility of **1** arises only from the second-order Zeeman effect between the non-magnetic ground state and the higher magnetic levels, the value of the TIP being $3110 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Experimental section

Materials

The reagents used to the synthesis were commercially available and they were used without further purification. The $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]^{23}$ and $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]^{24}$ complexes were prepared according to the literature method.

Instrumentation

IR spectrum was recorded on a Nicolet iS5 spectrophotometer in the spectral range $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ with the sample in the form of KBr pellets [Fig. S1 in the ESI†]. X-ray powder diffraction (XRPD) measurements [Fig. S2 in the ESI†] were performed on a PANalytical Empyrean X-ray diffractometer using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), in which the X-ray tube was operated at 40 kV and 30 mA ranging from 5 to 50°. The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were recorded at 295 K on a Bruker Advance 500 NMR spectrometer with resonance frequencies of 500 MHz for ^1H NMR spectra and 125 MHz for ^{13}C NMR spectra by using DMSO- d_6 as solvent and TMS as an internal solvent [Fig. S3 in the ESI†]. The X-ray diffraction data of **1** were collected on Oxford Diffraction four-circle diffractometer Gemini A Ultra with Atlas CCD detector using graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. Details concerning crystal data and refinement are given in Table 1. Lorentz, polarization and empirical absorption correction using spherical harmonics implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm²⁵ were applied. The structure was solved by the Patterson method using SHELXS97 and refined by full-matrix least-squares on F^2 using SHELXL97.²⁶ All the non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and hydrogen atoms were placed in calculated positions refined using idealized geometries (riding model) and assigned fixed isotropic displacement parameters, $d(\text{C-H}) = 0.93 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (for aromatic); and $d(\text{C-H}) = 0.96 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (for methyl). The methyl groups were allowed to rotate about their local threefold axis.

CCDC-1431249 (complex **1**) contain the supplementary crystallographic data for this paper.†

Synthesis of the rhenium(III) complex

Preparation of $[\text{ReCl}_3(\text{tppz})] \cdot \text{MeCN}$ (**1**)

Method A. $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ (0.50 g, 0.60 mmol) was added to tppz (0.23 g, 0.60 mmol) in acetonitrile (100 mL) and

the reaction mixture was refluxed for 4 h. The resulting solution was reduced in volume to 10 mL and allowed to cool at room temperature. A brown crystalline precipitate of **1** was filtered off and dried in the air. X-ray quality crystals of **1** as brown prisms were obtained by slow recrystallization from acetonitrile, and collected by filtration. Yield: ca. 85%.

Method B. [ReOCl₃(PPh₃)₂] (0.50 g, 0.60 mmol) was added to tppz (0.23 g, 0.60 mmol) in acetonitrile (100 mL) and the reaction mixture was refluxed for 4 h. The resulting solution was reduced in volume to 10 mL and allowed to cool at room temperature. A brown crystalline precipitate of **1** was filtered off and dried in the air. X-ray quality crystals of **1** were obtained by slow recrystallization from acetonitrile, and collected. Yield: ca. 70%.

Anal. calcd for C₂₁H₁₆ClN₂O₆Re (**1**): C, 41.08; H, 5.77; N, 4.56. Found: C, 40.94; H, 5.71; N 4.64%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.69–7.56 (m, 4H), 7.52 (d, *J* = 19.0 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 21.3 Hz, 2H), 7.35 (s, 4H), 7.27 (s, 4H), 2.08 (s, 3H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 133.7, 133.6, 132.9, 132.7, 132.5, 132.0, 131.9, 130.7, 129.3, 129.2, 118.6, 1.6 ppm. IR (KBr, cm⁻¹): 1598w, 1586w and 1562w [ν (C=N_{tppz})] and ν (C=C_{tppz})].

Conflict of interest

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish National Science Centre (Grant No. DEC-2012/05/N/ST5/00743 and DEC-2012/07/N/ST5/02213) and the Spanish MICINN (Project CTQ-2013-44844P). Joanna Palion-Gazda is grateful for a scholarship from the DoktorIS project co-financed by the European Social Fund.

References

- 1 H. A. Goodwin and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6415.
- 2 (a) B. Machura, J. Palion, J. Mroziński, B. Kalinska, M. Amini, M. M. Najafpour and R. Kruszyński, *Polyhedron*, 2013, **53**, 132; (b) C. Yuste, L. Cañadillas-Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 167; (c) L. M. Callejo, G. Madariaga, L. Lezama, L. Fidalgo, N. De la Pinta and R. Cortés, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5353; (d) M. Trivedi, D. S. Pandey and N. P. Rath, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 284; (e) L. M. Toma, D. Armentano, G. De Munno, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, 2007, **26**, 5263; (f) C. W. Padgett, W. T. Pennington and T. W. Hanks, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 737; (g) M. Maekawa, T. Minematsu, H. Konaka, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3456.
- 3 I. Gryca, J. Palion-Gazda, B. Machura, M. Penkala, R. Kruszyński, J. Cano, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 17118.
- 4 F. H. Allen, *Acta Crystallogr.*, 2002, **B58**, 380.
- 5 (a) S. Rubino, P. Portanova, A. Girasolo, G. Galvaruso, S. Orecchio and G. C. Stoco, *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, **44**, 1041; (b) F. H. Haghghi, H. Hadadzadeh, F. Darabi, Z. Jannesari, M. Ebrahimi, T. Khayamian, M. Salimi and H. A. Rudbari, *Polyhedron*, 2013, **65**, 16.
- 6 (a) M. Maskus and H. D. Abruña, *Langmuir*, 1996, **12**, 4455; (b) J. Yuasa and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15976; (c) J. Yuasa and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 566; (d) H. Hadadzadeh, S. R. Hosseini and S. J. A. Fatemi, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2776; (e) I. Nawrot, B. Machura and R. Kruszyński, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 830.
- 7 (a) R. Ruminski, J. Kiplinger, T. Cockroft and C. Chase, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 370; (b) J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Sauvage and A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 434; (c) L. M. Vogler, B. Scott and K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 898; (d) L. M. Vogler and K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 818; (e) J. D. Lee, L. M. Vrana, E. R. Bullock and K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3575; (f) C. M. Hartshorn, N. Daire, V. Tondreau, B. Loeb, T. J. Meyer and P. S. White, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3200; (g) C. Metcalfe, S. Spey, H. Adams and J. A. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4732; (h) N. Chanda, R. H. Laye, S. Chakraborty, R. L. Paul, J. C. Jeffery, M. Ward and G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3496.
- 8 (a) M. Graf, H. Stoekli-Evans, A. Escuer and R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **257**, 89; (b) C. S. Campos-Fernández, B. W. Smucker, R. Clérac and K. R. Dunbar, *Isr. J. Chem.*, 2001, **41**, 207; (c) J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8716; (d) J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2004, 3997; (e) G.-H. Hsu, C.-W. Cheng, S.-C. Cheng, S.-H. Lin, H.-H. Wei and C.-J. Lee, *Polyhedron*, 2005, **24**, 487; (f) C. Yuste, D. Armentano, N. Marino, L. Cañadillas-Delgado, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, D. P. Rillema and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2008, 1583.
- 9 (a) H. W. Richardson and W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 835; (b) H. W. Richardson, J. R. Wasson and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 484; (c) J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2679; (d) M. Julve, M. Verdager, J. Faus, F. Tinti, J. Moratal, A. Monge and E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 3520; (e) J. A. Real, G. De Munno, M. C. Muñoz and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2701; (f) T. Otieno and R. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 275.
- 10 J. Palion-Gazda, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, T. Grancha, E. Pardo, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 10009.
- 11 (a) F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5710; (b) J. Chantler, D. A. Kort, P. E. Fanwick and R. A. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **596**, 27; (c) D. P. Lydon, T. R. Spalding and J. F. Gallagher, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1281; (d) M. Q. Dequeant, R. McGuire Jr, D. R. McMillin and T. Ren, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6521; (e) A. V. Shtemenko, P. Collery, N. I. Shtemenko, K. V. Domasevitch, E. D. Zabitskaya and A. A. Golichenko, *Dalton Trans.*, 2009, 5132; (f) M. Q. Dequeant and T. Ren, *J. Cluster Sci.*, 2010,

- 21, 291; (g) J. Beck and G. Zink, *J. Chem. Crystallogr.*, 2011, **41**, 1185.
- 12 (a) X. L. R. Fontaine, E. H. Fowles, T. P. Layzell, B. L. Shaw and M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1519; (b) C. Pearson and A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **237**, 13; (c) F. Tisato, F. Refosco, C. Bolzati, A. Cagnolini, S. Gatto and G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1421; (d) V. Bertolasi, A. Marchi, L. Marvelli, R. Rossi, C. Bianchini, I. de los Rios and M. Peruzzini, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **327**, 140; (e) B. Machura, J. O. Dziegielewski and J. Kusz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 786; (f) B. Machura, R. Kruszyński and M. Jaworska, *J. Mol. Struct.*, 2005, **740**, 107; (g) I. Klopsch, M. Finger, C. Würtele, B. Milde, D. B. Werz and S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6881.
- 13 (a) P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, K. P. Maresca and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1511; (b) D. Gambino, J. Benitez, L. Otero, E. Kremera, E. J. Baranb and O. E. Piro, *Polyhedron*, 1999, **18**, 2099; (c) F. Mevellec, A. Roucoux, N. Noiret, H. Patin, F. Tisato and G. Bandoli, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, **2**, 230; (d) A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly and J. Woollard-Shore, *Dalton Trans.*, 2003, 748; (e) N. Lepareur, F. Mevellec, N. Noiret, F. Refosco, F. Tisato, M. Porchia and G. Bandoli, *Dalton Trans.*, 2005, 2866; (f) A. Shellenbarger-Jones, T. Nicholson, W. M. Davis, A. Davison and A. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3559; (g) N. Salvatore, N. Morellato, A. Venzo, F. Refosco, A. Dolmella and C. Bolzati, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6365; (h) N. Salvatore, A. Dolmella, F. Refosco and C. Bolzati, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**(4), 1634.
- 14 (a) J. Rall, F. Weingart, D. M. Ho, M. J. Heeg, F. Tisato and E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3442; (b) O. Arp and W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, **622**, 219; (c) C. Pearson and A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 220; (d) F. Tisato, F. Refosco, A. Dolmella and G. Bandoli, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3947; (e) S. Fortin, P.-L. Fabre, M. Dartiguenave and A. L. Beauchamp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3520; (f) S. H. Meiere, B. C. Brooks, T. B. Gunnoe, E. H. Carrig, M. Sabat and W. D. Harman, *Organometallics*, 2001, **20**, 3661; (g) S. Bhattacharya, I. Chakraborty, B. K. Dirghangi and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 286; (h) S. R. Banerjee, L. Wei, M. K. Levadala, N. Lazarova, V. O. Golub, C. J. O'Connor, K. A. Stephenson, J. F. Valliant, J. W. Babich and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5795; (i) S. Das, I. Chakraborty and A. Chakravorty, *Polyhedron*, 2003, **22**, 901; (j) B. Machura, M. Jaworska and R. Kruszyński, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2005; (k) B. Machura, R. Kruszyński, M. Jaworska and P. Lodowski, *Polyhedron*, 2005, **24**, 701; (l) M. N. Sokolov, N. E. Federova, E. V. Peresyphkina, R. Pätow, V. E. Fedorov and D. Fenske, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3914; (m) B. Machura, R. Kruszyński, J. Kusz, J. Klak and J. Mroziński, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4427; (n) B. Machura, M. Wolff and I. Gryca, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 904.
- 15 (a) F. Loiseau, F. Connac, Y. Lucchese, M. Dartiguenave, S. Fortin, A. L. Beauchamp and Y. Coulais, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **306**, 94; (b) M. N. Sokolov, N. E. Fyodorova, R. Paetow, D. Fenske, A. G. Ravelo, D. Y. Naumov and V. E. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 2192; (c) S. Basak, A. Mondal, D. Chopra and K. K. Rajak, *Polyhedron*, 2007, **26**, 3465; (d) B. Machura, R. Kruszyński, J. Mroziński and J. Kusz, *Polyhedron*, 2008, **27**, 1739; (e) P. Mayer, K. C. Potgieter and T. I. A. Gerber, *Polyhedron*, 2010, **29**, 1423.
- 16 H. Spies, M. Glaser, F. E. Hahn, T. Lfigger and D. Scheller, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **232**, 235.
- 17 G. Bohm, K. Wiegardt, B. Nuber and J. Weiss, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3464.
- 18 A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis and R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3132.
- 19 B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs and G. A. Webb, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1411.
- 20 J. Cano, *VPMAG package*, University of Valencia, Valencia, Spain, 2003.
- 21 (a) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1968; (b) I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Ions*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- 22 (a) H. P. Gunz and G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 2229; (b) C. E. Uzelmeier, S. L. Bartley, M. Formigué, R. Rogers, G. Grandinetti and K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6706; (c) S. R. Banerjee, L. Wei, M. K. Levadala, N. Lazarova, V. O. Golub, C. J. O'Connor, K. A. Stephenson, J. F. Valliant, J. W. Babich and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5795; (d) B. Machura, J. Mroziński, R. Kruszenski and J. Kusz, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2821.
- 23 G. Rouschias and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 993.
- 24 G. Rouschias and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 465.
- 25 *CrysAlis RED*, Oxford Diffraction Ltd., 1.171.33.55.
- 26 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112.