



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

Title: Dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II) w aspekcie badań strukturalno-magnetycznych

Author: Anna Świtlicka-Olszewska

Citation style: Świtlicka-Olszewska Anna. (2014). Dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II) w aspekcie badań strukturalno-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

Rozprawa doktorska

Dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)
w aspekcie badań strukturalno–magnetycznych

mgr Anna Świtlicka–Olszewska

Promotor:
dr hab. Barbara Machura prof.UŚ

Katowice 2014

*Pragnę złożyć gorące podziękowania Pani dr hab. Barbarze Machurze za pomoc naukową, cenne uwagi i rady, bez których ta praca nie przyjęłaby takiego kształtu.
Dziękuję za cierpliwość, wyrozumiałość oraz poświęcony czas.*

Spis treści

Wykaz skrótów

1. Wstęp	11
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. Współczesne zainteresowanie polimerami koordynacyjnymi	13
2.2. Metody syntezy polimerów koordynacyjnych	25
2.3. Atrakcyjność jonu miedzi(II) jako węzła w syntezie polimerów koordynacyjnych	31
2.4. Zalety strukturalne jonów NCS^- , $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, N_3^- jako łączników	34
2.5. Tiocyjanianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)	37
2.6. Heterobimetaliczne polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łącznikach tiocyjanianometalanowych $[\text{M}(\text{SCN})_x]^{n-}$	53
2.7. Szczawianowe dimery i polimery koordynacyjne koordynacyjne miedzi(II)	58
2.8. Azydkowe związki koordynacyjne miedzi(II)	82
3. CEL I ZAKRES PRACY	110
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	111
4.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych	111
4.2. Metody syntezy dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II)	112
4.2.1. Tiocyjanianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)	112
4.2.2. Heterobimetaliczne połączenia Cu/Hg oparte na mostku tiocyjanianowym	117
4.2.3. Szczawianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)	121
4.2.4. Azydkowe związki koordynacyjne miedzi(II)	124
4.3. Metody analizy dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II)	127
4.3.1. Badania spektroskopowe IR, UV–VIS, EPR	128
4.3.2. Analiza termograwimetryczna TG	128
4.3.3. Badania magnetyczne	128
5. PREZENTACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH	129
5.1. Metody otrzymywania dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II)	129
5.2. Tiocyjanianowe związki koordynacyjne miedzi(II)	135
5.2.1. Charakterystyka strukturalna	135
5.2.2. Badania magnetyczne	151
5.2.3. Spektroskopia IR	156
5.2.4. Spektroskopia EPR	160
5.2.5. Spektroskopia UV–Vis	162
5.2.6. Analiza termiczna	165

5.3. Heterobimetaliczne połączenia Cu/Hg oparte na mostku tiocyjanianowym	167
5.3.1. Charakterystyka strukturalna.....	167
5.3.2. Badania magnetyczne.....	178
5.3.3. Spektroskopia IR	181
5.3.4. Spektroskopia EPR.....	184
5.3.5. Spektroskopia UV–Vis.....	186
5.3.6. Analiza termiczna.....	188
5.4. Szczawianowe połączenia koordynacyjne miedzi(II)	190
5.4.1. Charakterystyka strukturalna.....	190
5.4.2. Badania magnetyczne.....	206
5.4.3. Spektroskopia IR	213
5.4.4. Spektroskopia EPR.....	216
5.4.5. Spektroskopia UV–VIS	218
5.4.6. Analiza termiczna.....	220
5.5. Azydkowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)	222
5.5.1. Charakterystyka strukturalna.....	222
5.5.2. Badania magnetyczne.....	230
5.5.3. Spektroskopia IR	232
5.5.4. Spektroskopia UV–VIS	235
6. PODSUMOWANIE.....	237
7. LITERATURA	241
8. ŻYCIORYS I DOROBK NAUKOWY AUTORA.....	256

Wykaz skrótów

<i>2-ampy</i>	2-aminopirydyna
<i>3-ampy</i>	3-aminopirydyna
<i>3-Clpy</i>	3-chloropirydyna
<i>3-ety</i>	3-etylopirydyna
<i>3-mepy</i>	3-hydroksymetylopirydyna
<i>4-abpt</i>	4-amino-3,5-bis(4-pirydylo)-1,2,4-triazol
<i>4-ampy</i>	4-aminopirydyna
<i>4-atr</i>	4-amino-1,2,4-triazol
<i>4-bpo</i>	2,5-bis(4-pirydylo)-1,3,4-oksadiazol
<i>4-bzpy</i>	4-benzoilopirydyna
<i>4,4'-dmbpy</i>	4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna
<i>4-ety</i>	4-etylopirydyna
<i>4-pya</i>	kwasy 4-pirydynoakrylowe
<i>[24]aneN₂O₆</i>	ligand makrocykliczny
<i>aazon</i>	7-amino-4-metylo-5-azahept-3-en-2-on
<i>aazocon</i>	8-amino-4-metylo-5-azaocet-3-en-2-on
<i>aepi</i>	1-(2-aminoetylo)piperidyna
<i>aepr</i>	1-(2-aminoetylo)pirolidyna
<i>amahon</i>	7-amino-4-metylo-5-aza-3-hepten-2-on
<i>ammor</i>	4-(2-aminoetylo)morfolina
<i>ampy</i>	2-amino-3-metylopirydyna
<i>asaldim</i>	<i>N</i> -(3-aminopropyl)salicylodimina
<i>aze</i>	1-(2-aminoetylo)-3-metylo-3-(2-pirydylo)azetydyna
<i>azp</i>	bromazepam
<i>beam</i>	benzyloamina
<i>bdpm</i>	bis(3,5-dimetylopirazolil-1-ol)metan
<i>bibm</i>	bis(2-imidazylo)bis(metoksykarbonylo)metylometan
<i>bim</i>	2,2'-bisimidazol
<i>bhopy</i>	2,6-bis[(<i>R,S</i>)-4-benzylo-4,5-dihydrooksazoil]pirydyna
<i>bpa</i>	1,2-bis(4-pirydylo)etan
<i>bpe</i>	1,2-bis(4-pirydylo)etylen
<i>bpt</i>	2,5-bis(4-pirydylo)-1,3,4-tiodiazol
<i>bpy/bipy</i>	2,2'-bipirydyna
<i>bpcam</i>	bis(2-pirydimidyllo)amina

<i>bpca</i>	bis(2-pirydylokarbonyl)amid
<i>bpm</i>	N,N''-bis(pirydylo-2-ylmetyleno)propano-1,2-diamina
<i>bpp</i>	1,3-bis(4'-pirydylo)propan
<i>btze</i>	1,2-bis(tetrazol-1-il)etan
<i>bzmbz</i>	1,3-bis-(5,6-dimetylobenzimidazol-1-il-metyleno)benzen
<i>cyclam</i>	1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan
<i>chea</i>	1-cycloheksyloethyloamina
<i>daco</i>	1,5-diazacykloktan
<i>dach</i>	1,4-diazacykloheptan
<i>daiphe</i>	2-[(2-dimetyloaminoetyloimino)metylo]fenol
<i>dcnqi</i>	diimina N,N'-dicyjano-1,4-benzochinonu
<i>ded</i>	(N,N'-dietylo)-etyleno-1,2-diamina
<i>depone</i>	4-(2-(dimetylamino)etyloimino)-1,1,1-trifluoropentan-2-on]
<i>dien</i>	dietylenotriamina
<i>dipyatriz</i>	2,4,6-tris(di-2-pirydyloamino)-1,3,5-triazyna
<i>dipn</i>	(4-[(3-aminopentyloimino)-metylo]-benzen-1,3-diol)
<i>dhct</i>	3,10-dipropylo-1,3,5,8,10,12-heksaazacyklotetradekan
<i>dmp</i>	2-(3,5-dimetylopirazol-1-ilometylo)pirydyna
<i>dmptd</i>	2,5-bis-((pirydylometylo)tio)diazol
<i>dmtp</i>	5,7-dimetylo[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirymidyna
<i>dmterpy</i>	5,5''-dimetylo-2,2':6',2''-tertpirydyna
<i>dpk</i>	di(2-pirydylo)keton
<i>dpta</i>	di(3-aminopropylo)amina
<i>dpyam</i>	di-2-pirydyloamina
<i>dpyg</i>	1,2-dipirydyloglikol
<i>dpd</i>	N,N-dimetylopropano-1,3-diamina
<i>dps</i>	disulfid bis(2-pirydylo)
<i>dpp</i>	2,3-bis(2-pirydylo)pirazyna
<i>dpzpy</i>	2,6-(3,5-dimetylopirazol-1-ilometylo)pirydyna
<i>dpa</i>	di(2-pirydylometylo)amina
<i>dtct</i>	1,3-diaza-4,10,16,22-tetratiocyklodokosan
<i>dttd</i>	3,14-dietylo-2,6,13,17-tetraazatricyklo(16.4.0.07,12)dokosan
<i>dtd</i>	3,14-dimetylo-2,6,13,17-tetraazatricyklo[14,4,01.18,07.12]dokosan
<i>en</i>	etylenodiamina
<i>eseth</i>	1-(etyloamina)-2-(salicylyloamino)etan

<i>et₅dien</i>	1,1,4,7,7-pentaetylodietylenotriamina
<i>et₃dien</i>	1,4,7-trietylodietylenotriamina
<i>ept</i>	N-(2-aminoetylo)-1,3-propanodiamina
<i>etim</i>	1-etylo-1H-imidazol
<i>etim</i>	1-etyloimidazol
<i>etphe</i>	2,4-dichloro-6-[2-(dietyloamino)etylinometylo]fenol
<i>etsaldim</i>	N-[2-(etyloamino)etylo]salicylodiimina
<i>glyo</i>	anion kwasu glikolowego
<i>hambi</i>	2-aminometylo-1H-benzimidazol
<i>hat</i>	1,4,5,8,9,12-heksaazatrifenyl
<i>hbimam</i>	bis(N-metylo-2-imidazol-ilo)metan
<i>im</i>	imidazol
<i>him₂py</i>	2-(2'-pirydylo-4,4,5,5-tetrametylo-4,5-dihydro-1H-imidazolilo-1-oksyl
<i>hcpy</i>	N-(2-hydroksybutylo)pirydyna
<i>hmtad</i>	N-d(1)-5,7,7,12,14,14-heksametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeca-4,11-dien
<i>hmpto</i>	4H,7H-5-metylo-7-okso[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirymidyna)
<i>hpip</i>	homopiperazyna
<i>hhct</i>	3,10-bis(2-hydroksypropylo)-1,3,5,8,10,12-heksaazacyklotetradekan
<i>hhtd</i>	6,13-bis(3-hydroksypropylo)-1,4,6,8,11,13- heksaazacyklotetradekan
<i>hpip</i>	kwas 3,3-bis(2-imidazolilo)propionowy
<i>hpzbr</i>	hydrydotris(3,5-dimetylopirazolilo)boran
<i>hsq</i>	1,2-dihydroksycyklobutano-3,4-dion
<i>hyam</i>	1-(N-orto-hydroksacetoimino)-2-aminoetan
<i>hfsaaep</i>	kwas 3-[N-2-(pirydyloetylo)formimido]salicylowy
<i>im-2-py</i>	2-(2'-pirydylo)-4,4,5,5-tetrametyloimidazolilo-1-oksyl)
<i>isq</i>	izochinolina
<i>impyet</i>	1-(imidazol-4-il)-2-[(2-pirydylometyleno)amino]etan
<i>meam</i>	metyloamina
<i>mebmpza</i>	metylobis(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)octan
<i>mbnt</i>	2-metylobenzoesan sodu
<i>meetphe</i>	2-bromo-4-chloro-6-[(2-metyloaminoetyloimino)metylo]-fenol
<i>me₂dien</i>	N-rac-5,12-Me ₂ -[14]-4,11-dien
<i>me₅dien</i>	1,1,4,7,7-pentametylodietylenotriamina
<i>medien</i>	metylenodietylenotriamina

<i>meso-me₂et₂dien</i>	N-mezo-(5,12-metylo-7,14-etylo-[14]-4,11-dien)
<i>me₂eten</i>	N,N-dimetylo-N-etyloetylenodiamina
<i>meim</i>	2-metyloimidazol
<i>meimi</i>	1-metylo-1H-imidazol
<i>meimphe</i>	2-[2-(metyloamino)etyloiminometylo]-fenol
<i>medpt</i>	3,3'-diamino-N-metylodipropyloamina
<i>mnbo</i>	3,3'-trimetylenodinitrylilobis(2-butanonoksym)
<i>mppyam</i>	5-metylopirymidyno-2-amina
<i>mppyph</i>	2-[(3-metyloaminopropyloimino)metylo]fenol
<i>meprphe</i>	5-metoksy-2-[3-(metyloamino)propyloiminometylo]-fenol
<i>mezpca</i>	(3,5-dimetylo-1H-pirazolilo-1-karboksyamid
<i>merac</i>	2,5-dihydroksy-1,4-ditian
<i>pamp</i>	ligand z grupy zasady Schiffa
<i>pamap</i>	ligand z grupy zasady Schiffa
<i>pap</i>	1-fenyl-2-(2-pirydylo)-1-azapropylen
<i>paphy</i>	ligand z grupy zasady Schiffa
<i>papip</i>	ligand z grupy zasady Schiffa
<i>petam</i>	N-(1H-pirol-2-ilmetyleno)-2-pirydynoetyloamina
<i>pha</i>	N,N-bis(2-metylopirydyno)(3,5-dimetylo-2-hydroksybenzyl)amina
<i>phprpy</i>	4-(3-fenylpropylo)pirydyna
<i>pyim</i>	kwasy 2-N-(2'-pirydyloimino)benzoesowy
<i>pyetham</i>	N-(1H-pyrol-2-ilometyleno)-2-pirydynoetanoamina
<i>phen</i>	1,10-fenantrolina
<i>pyphe</i>	2,4-dichloro-6-(2-pirydyloimino)metylofenol
<i>pip</i>	piperazyna
<i>pmeea</i>	N-(2-pirydyloimino)-N',N'-dietylenodiamina
<i>pmedien</i>	N,N,N',N'',N'''-pentametylodietylenotriamina
<i>pn</i>	1,3-propanodiamina
<i>pyol</i>	di(2-pirydylo)metanodiol
<i>pyrph</i>	2-[(pirydyn-2-ilmetylimino)metyl]fenol
<i>py</i>	pirydyna
<i>pyOH</i>	3-hydroksypirydyna
<i>pytr</i>	3-(2-pirydylo)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pirydyna
<i>pyimd</i>	2-(2'-pirydylo)imidazol
<i>pyimap</i>	1-(N-pirydyloetylo)-3-aminopropan

<i>py</i>	pirydyna
<i>pyram</i>	(2-pirydyno)(4-pirydylometylo)amina
<i>pzdc</i>	kwasy 2,3-piryazynowy
<i>pyan-Cl</i>	chloraanilina
<i>pyz</i>	piryazyna
<i>pz₂Cph₂</i>	[(difynylo)dipropazolilo]metan
<i>R-thqu</i>	(1R)-6,6-dimetylo-5,7-metano-2-(2-pirydynylo)-4,5,6,7-tetrahydrochinolina
<i>R-pci</i>	R-pirydyno-2-karbaldehydoimina
<i>rac-me₂et₂dien</i>	N- <i>rac</i> -(5,12-Me ₂ -7,14-Et ₂ -[14]-4,11-dien
<i>rot</i>	ligand pseudorotaksanowy
<i>sal</i>	salicyloaldehyd;
<i>saldien</i>	N-etylo-N'-salicylo-1,2-diaminoetan
<i>se</i>	ligand z grupy zasady Schiffa
<i>saldam</i>	1-(N-salicylenoimino)-2-aminoetan
<i>saldaet</i>	1-(N-salicylenoimino)-2-(N,N-dietylo)-aminoetan
<i>S-pci</i>	S-pirydyno-2-karbaldehydoimina
<i>tabt</i>	3,7,11,17-tetraazabicyklo[11,3,1]heptadeka(17),13,15-trien
<i>tacn</i>	1,4,7-triazacyklonon
<i>tactd</i>	N-dl-5,12-dimetylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeca-4,11-dien
<i>tbz</i>	bis(2-benzimidazolyl)propan
<i>tbupy</i>	tertbutylopirydyna
<i>tcnq</i>	7,7,8,8-tetracyjanochinolinometan
<i>tctfm</i>	4,4',4'',4'''-tetracyjanotetrafenylometan
<i>tddon</i>	4,6,6-trimetylo-1,9-diamino-3,7-diazanon-3-en
<i>tdhon</i>	1,1,1-trifluoro-7-(dimetyloamino)-4-metylo-5-aza-3-hepten-2-on
<i>tetren</i>	tetraetylenopentaamina
<i>tren</i>	tris(2-aminoetyloamina)
<i>thph</i>	tiofen-2-yl
<i>tmed</i>	N,N,N',N'-tetrametyloetylodiamina
<i>tmen</i>	N,N,N',N'-tetrametylenoetylenodiamina
<i>tmeda</i>	N,N,N',N'-tetrametylenoetylenodiamina
<i>tn</i>	1,3-diaminopropan
<i>trbz</i>	1,4,7-triazacyklonon-1-ilmetylo)benzen
<i>trimeda</i>	N,N,N'-trimetylo-1,3-propanodiamina

<i>ttr</i>	4-[3-(1,2,4-triazolilo)-1,2,4-triazol]
<i>ttazone</i>	N,N',N''-trimethyl- 1,4,7-triazacyklonon
<i>tttd</i>	5,12-dimetylo-2,3:9,10-bis(tetrametyleno)-1,4,8,11-tetraazatetradekan
<i>DMF</i>	N,N-dimetyloformamid
<i>DMSO</i>	dimetylosulfotlenek
<i>THF</i>	tetrahydrofuran
<i>CH₂Cl₂</i>	chlorek metylenu

1. Wstęp

Polimery koordynacyjne są jednym z wiodących wątków badań w światowych ośrodkach naukowych. Początek badań nad tego typu związkami datuje się na rok 1967, kiedy J.C. Bailar wprowadził do chemii pojęcie „polimeru koordynacyjnego”. Dynamiczny rozwój i wciąż rosnące zainteresowanie tego typu związkami wynika zasadniczo z dwóch aspektów. Pierwszy z nich wiąże się z możliwością otrzymywania nowych materiałów o funkcjonalnych właściwościach fizykochemicznych. Polimery koordynacyjne mają tą zaletę, że ich właściwości fizykochemiczne wynikają z nałożenia nowych warunków strukturalnych na właściwości prostych i dobrze poznanych „bloków budulcowych”. Stwarza to możliwość „modelowania” elektrycznych, optycznych i magnetycznych właściwości materiałów poprzez wybór odpowiednich jednostek składowych, a tym samym daje szansę na otrzymanie atrakcyjnych materiałów luminescencyjnych, katalizatorów, magnesów molekularnych czy materiałów porowatych. Każde z tych potencjalnych zastosowań wielordzeniowych związków koordynacyjnych stanowi szeroki i odrębny nurt badań. Drugi aspekt popularności koordynacyjnych połączeń polimerycznych wiąże się z dążeniem do zrozumienia roli oddziaływań kowalencyjnych i niekowalencyjnych (wiązania wodorowe, π - π stackingowe, van der Waalsa) w tworzeniu polimerów koordynacyjnych. Poznanie roli poszczególnych oddziaływań w tworzeniu struktur wielowymiarowych, umożliwi racjonalne projektowanie syntez oraz kontrolę nad strukturą i właściwościami materiałów.

Przedmiotem moich badań naukowych były dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II) konstruowane w oparciu o tiocyjanianowe, szczawianowe i azydkowe jony mostkowe i przy wykorzystaniu szerokiej gamy N-donorowych ligandów heterocyklicznych. Atrakcyjność jonów miedzi(II) jako węzłów w strukturach polimerów koordynacyjnych wynika zasadniczo z dwóch faktów. Pierwszy dotyczy obecności jednego niesparowanego elektronu, co stwarza możliwość występowania oddziaływań magnetycznych jonów metali w wielowymiarowych strukturach. Drugi natomiast wiąże się z dużą plastycznością sfery koordynacyjnej, co pozwala na otrzymywanie punktów węzłowych o różnej geometrii i umożliwia syntezę różnorodnych topologicznie polimerów koordynacyjnych.

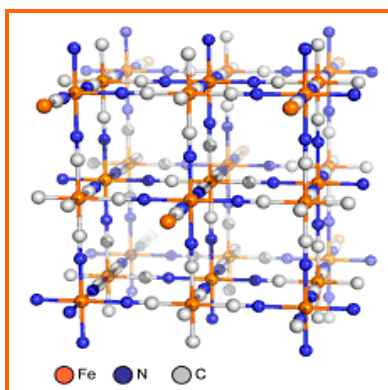
W pierwszej części rozprawy doktorskiej przedstawiłam zwięzłą charakterystykę dotyczącą różnorodności strukturalnej i głównych kierunków badań nad polimerami koordynacyjnymi oraz omówiłam dotychczasowe wyniki badań nad dimerami i polimerami koordynacyjnymi miedzi(II) konstruowanymi w oparciu o jony tiocyjanianowe, szczawianowe i azydkowe. W drugiej części pracy doktorskiej przedstawiłam i przedyskutowałam rezultaty swoich badań nad tiocyjanianowymi, szczawianowymi i azydkowymi dimerami i polimerami

koordynacyjnymi miedzi(II). Pragnę również nadmienić, że przedstawione w niniejszej rozprawie badania są przedmiotem projektu badawczego drugiej edycji konkursu PRELUDIUM finansowanego przez NCN pt.: „Polimery koordynacyjne miedzi(II) w aspekcie badań strukturalno–magnetycznych”.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Współczesne zainteresowanie polimerami koordynacyjnymi

Początek badań nad polimerami koordynacyjnymi datuje się na rok 1967, kiedy to J.C. Bailar w swojej pracy w [1] podał termin „polimer koordynacyjny”. Zgodnie z definicją „polimerem koordynacyjnym jest wielkocząsteczkowy związek koordynacyjny, który rozszerza się w jednym, dwóch lub trzech kierunkach poprzez wiązanie koordynacyjne”. Tematyka dotycząca polimerów koordynacyjnych należy do jednego z ważniejszych nurtów badawczych chemii XX w., jednakże związki będące polimerami koordynacyjnymi znane już są od XVIII w. Za pierwszy polimer koordynacyjny uznaje się błękit pruski $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ przypadkowo otrzymany w roku 1705 przez niemieckiego malarza i kreatora kolorów Heinricha Diesbacha [2]. Struktura tego polimeru została jednak wyznaczona dopiero ponad dwa stulecia po jego odkryciu, w 1977 roku przez H. Busera, D. Schwarzenbacha i współpracowników (Rys.1).

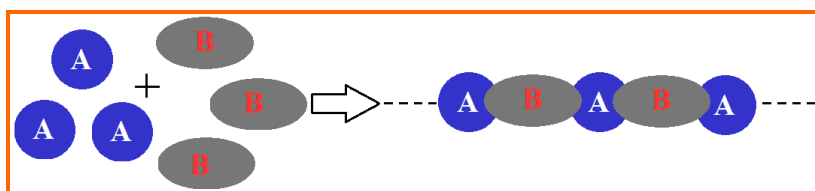


Rys.1. Struktura błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Badania strukturalne pokazały, że występujące naprzemiennie w komórce ściennie centrowanej ($Fm\bar{3}m$) jony żelaza(II) i żelaza(III) są połączone mostkowymi jonami CN^- . Każdy z jonów żelaza łączy się z sześcioma grupami cyjankowymi, przy czym jony Fe(II) koordynują poprzez atom węgla, a kationy Fe(III) – przez atom azotu. Długości wiązań Fe(II)–C oraz Fe(III)–N wynoszą odpowiednio 1,92(4)Å i 2,03(4)Å [3].

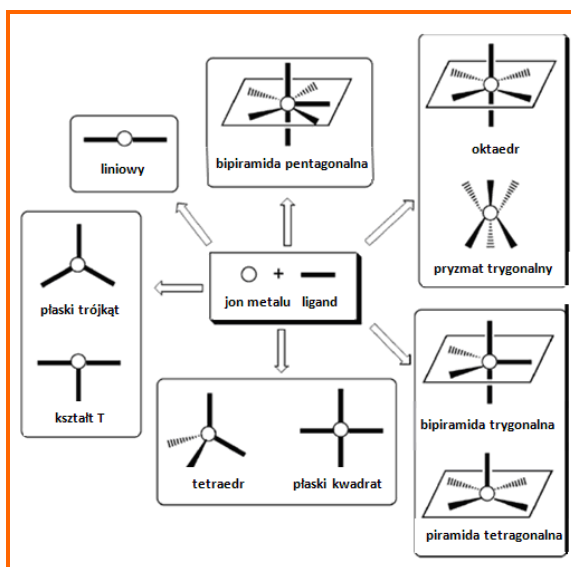
Do budowy wielkocząsteczkowej struktury polimeru koordynacyjnego konieczne są dwa elementy budulcowe – węzły i łączniki, które łączą się ze sobą poprzez wiązania koordynacyjne i często przez inne słabsze oddziaływania chemiczne np. wiązania wodorowe, wiązania van der Waalsa, oddziaływania π – π –stackingowe [4–7].

Proces powstawania polimeru koordynacyjnego z komponentów A i B, oznaczających odpowiednio węzeł i łącznik przedstawia schematycznie Rys.2.



Rys.2. Schematyczny proces powstawania polimeru koordynacyjnego

Węzłami zazwyczaj są jony metali bloku d lub jony lantanowców wraz z ligandami towarzyszącymi, częściowo blokującymi sferę koordynacyjną. Istotną cechą jonów metali jako punktów węzłowych jest ich liczba koordynacji i geometria strukturalna z nią związana. Każdej liczbie koordynacyjnej odpowiada jeden bądź kilka wielościanów, które obrazują geometrię jonu centralnego, a tym samym determinują geometrię węzła w strukturze polimeru. W zależności od rodzaju metalu, jego stopnia utlenienia, twardości, energii stabilizacji pola ligandów, liczby koordynacji są różne i w przypadku jonów metali bloku d zmieniają się od 2 do 7, natomiast dla jonów lantanowców oscylują od 7 do 10 [8]. Najczęściej spotykane geometrie jonów metali przejściowych prezentuje Rys.3.

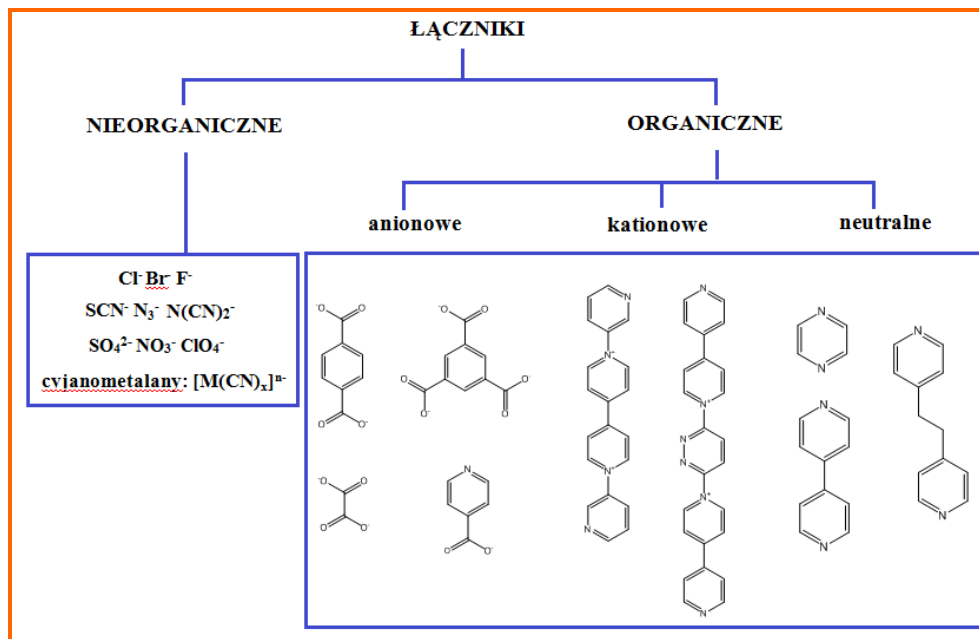


Rys.3. Geometrie jonów metali przejściowych

Punkty węzłowe są „spajane” w struktury wielowymiarowe poprzez łączniki. Funkcje łączników mogą pełnić ligandy organiczne i nieorganiczne.

Do łączników organicznych zalicza się głównie związki aromatyczne posiadające co najmniej dwa, odpowiednio rozmieszczone atomy donorowe (np. N, O, S), umożliwiające propagację sieci polimerycznej poprzez utworzenie wiązania donorowo-akceptorowego z centrami metalicznymi punktów węzłowych. Biorąc pod uwagę ładunek liganda wyróżnia się w tej grupie łączniki obojętne, anionowe i kationowe (Rys.4). Szeroko stosowanymi łącznikami obojętymi są N-heterocykliczne związki zawierające pierścień pirymidyny, pirazyny, 4,4'-bipirydył, 1,4-bis(4-pirydylo)benzen, 4,4'-bis(4-pirydylo)bifenyl.

Najpopularniejszymi łącznikami anionowymi są pochodne aromatycznych kwasów karboksylowych, podczas gdy łączniki kationowe (pochodne pirydyny oraz bipyridyny) są stosunkowo rzadko spotykane [5,9].

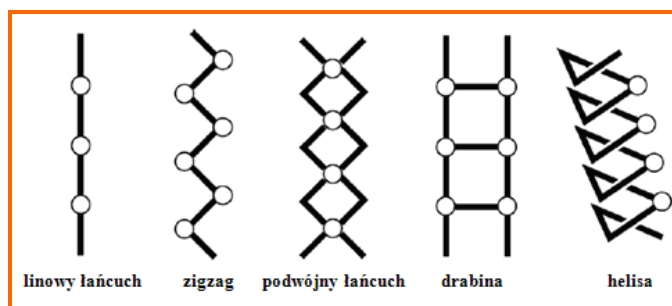


Rys.4 Podział łączników wraz z przykładowymi ligandami

Do łączników nieorganicznych stosowanych do konstruowania polimerów koordynacyjnych zalicza się halogenki - będące najprostszymi i najmniejszymi łącznikami, jon siarczanowy(VI), chloranowy(VII), azotanowy(V) oraz azydki, cyjanki, cyjanometalany, tiocyjaniany, tiocyjanianometalany, łączniki polinitrylowe np. jony dicyjanoamidowy oraz tricyjanoamidowy.

Elementy budulcowe łączą się ze sobą w różnych kombinacjach i mogą tworzyć polimeryczne łańcuchy jednowymiarowe 1D albo bardziej złożone struktury dwuwymiarowe 2D i trójwymiarowe 3D [9]. Wymiarowość polimerów koordynacyjnych zależy od rodzaju węzłów tj. od centrów metalicznych wraz z ligandami towarzyszącymi, jak i również od zastosowanych łączników.

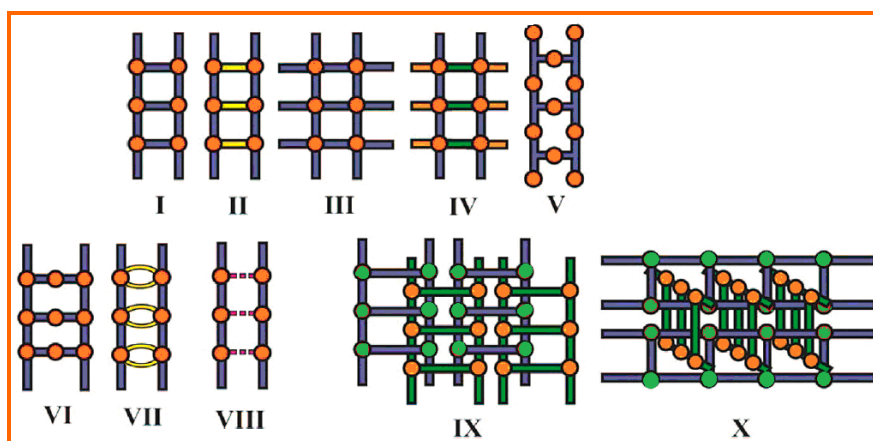
W strukturach jednowymiarowych węzły i łączniki są ułożone na przemian w nieskończony polimeryczny łańcuch, który może wykazywać różne topologie: łańcucha prostego, typu *zig-zag*, podwójnego łańcucha, helisy, drabiny (Rys.5). Względem siebie łańcuchy mogą przybierać w przestrzeni różne orientacje w zależności od występujących w strukturze słabszych niekwalencyjnych oddziaływań takich jak oddziaływania π - π stackingowe i wiązania wodorowe.



Rys. 5. Topologie jednowymiarowe polimery koordynacyjne

Najczęściej spotykanymi jednowymiarowymi architekturami są polimery koordynacyjne typu łańcuch prosty oraz *zig-zag* [10]. Łańcuchy podwójne, zwane także wstążkami lub taśmami oraz struktury drabinowe, charakteryzują się obecnością wolnych przestrzeni, które mogą być zajmowane są przez cząsteczki rozpuszczalnika. Kształt i rozmiar luk uwarunkowany jest w głównej mierze długością i kształtem łącznika.

W grupie struktur drabinowych dodatkowo wyróżnia się 10 odmian, które prezentuje Rys 6.

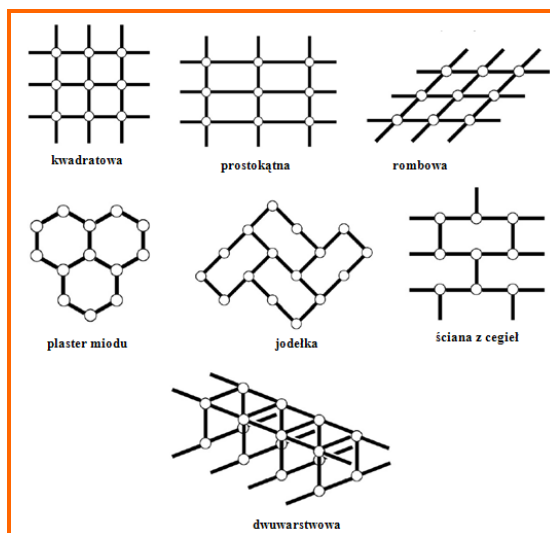


Rys.6. Typy motywu drabinki w jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych

Struktury I i II różnią się tym, że w pierwszej z nich łączniki pionowe zwane szynami oraz łączniki poprzeczne, czyli tzw. szczeble są jednakowe, podczas gdy w drabinie II szyny różnią się od szczebli. W strukturach III i IV, obok szyn i szczebli występują jeszcze tzw. „ramiona boczne”. Funkcję szyn, szczebli i ramion bocznych mogą pełnić łączniki tego samego rodzaju, jak to ma miejsce w strukturze III, lub mogą być to związki różnego typu (struktura IV). Struktura drabinowa V jest konstruowana w oparciu o łączniki w kształcie litery T, które wiążą trzy punkty węzłowe. W przypadku drabiny VI dodatkowy punkt węzłowy znajduje się na szczeblach, podczas gdy w strukturze VII rolę szczebla pełnią dwie oddzielne cząsteczki. Drabina VIII charakteryzuje się tym, że funkcję szczebla pełnią niekowalencyjne oddziaływania metal-metal. Z kolei, w dwóch ostatnich typach struktur drabinowych obserwuje się wzajemne przenikanie drabin.

Niezwykle interesujące, ze względu na podobieństwo do układów biologicznych, są polimery koordynacyjne w kształcie helisy. Helikalne struktury polimeryczne uzyskuje się zwykle na bazie elastycznych bidentnych ligandów organicznych w kształcie litery V [10].

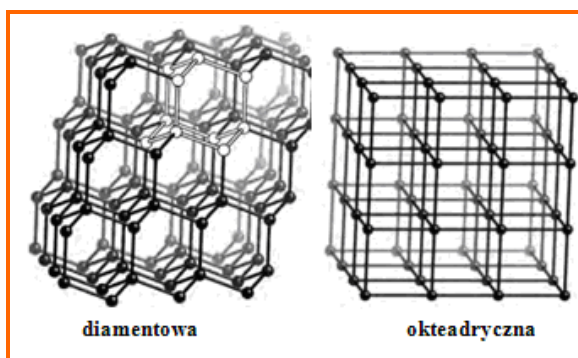
Motywy strukturalne występujące w dwuwymiarowych polimerach koordynacyjnych prezentuje Rys.7. Wyróżnia się w tutaj motyw kratki kwadratowej, rombowej lub prostokątnej, motyw plastra miodu, ściany z cegieł, parkietu oraz strukturę dwuwarstwową.



Rys.7. Dwuwymiarowe polimery koordynacyjne

W strukturach o motywie kratki (kwadratowej, prostokątnej czy rombowej), do każdego jonu centralnego koordynują cztery cząsteczki liganda, podczas gdy motywy strukturalne w kształcie plastra miodu, jodełki (znanej także jako parkiet), ściany z cegieł oraz struktury dwuwarstwowej charakteryzują się tym, że punkty węzłowe łączą się z trzema łącznikami [11].

Najtrudniejsze do zaprojektowania są polimery koordynacyjne 3D, w których motyw musi się rozszerzać przez mostkujące ligandy w trzech kierunkach. Synteza tego typu połączeń to prawdziwe wyzwanie. Najbardziej popularnymi w tej grupie są struktura diamentowa oraz oktaedryczna (Rys. 8).



Rys.8. Struktura diamentowa i oktaedryczna

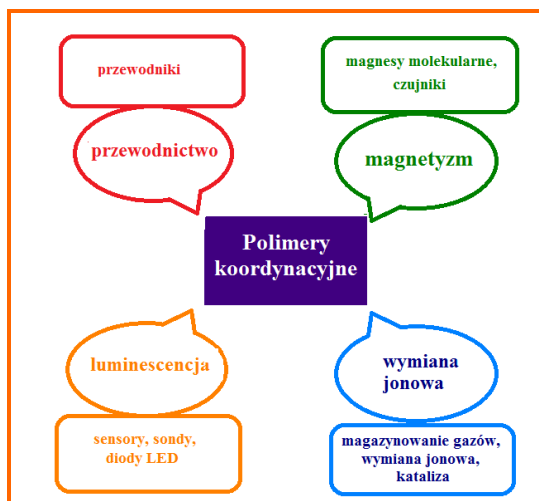
Strukturę oktaedryczną posiadają stosowane od wieków pigmenty błękit Turnbulla $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, zieleń berlińska $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ i wspomniany na początku błękit pruski $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [9,11]. Struktura diamentowa [12] została stwierdzona dla cyjanków $\text{Cd}(\text{CN})_2$ i $\text{Zn}(\text{CN})_2$.

Chemia polimerów koordynacyjnych fascynuje jednak nie tylko różnorodnością strukturalną, ale również zapewnia szerokie możliwości odnośnie projektowania nowych funkcjonalnych materiałów. Właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych są bowiem konsekwencją nałożenia nowych warunków strukturalnych na właściwości prostych i dobrze poznanych prekursorów [11,12]. Stwarza to możliwość modelowania elektrycznych, magnetycznych, optycznych właściwości polimerów. Rysunek 9 prezentuje liczbę publikacji w poszczególnych latach i potwierdza rosnące zainteresowania tą klasą związków.



Rys. 9. Wykres przedstawiający liczbę publikacji dla hasła "polimer koordynacyjny" w bazie Science Direct (23.02.2014)

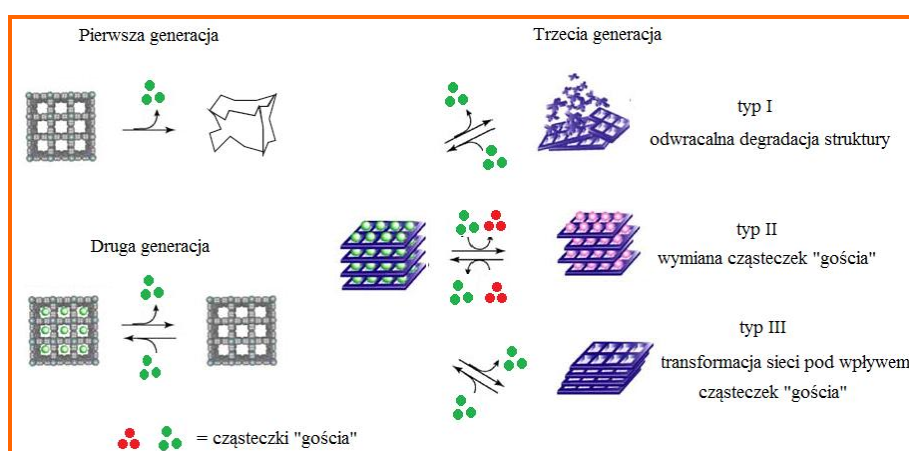
Polimery koordynacyjne znajdują zastosowanie jako materiały luminescencyjne, katalizatory, przewodniki, sondy, sensory, wymiennicze jonowe oraz jako materiały magnetyczne. Każde z tych potencjalnych zastosowań wielordzeniowych związków koordynacyjnych stanowi szeroki i odrębny nurt badań, co schematycznie prezentuje Rys.10.



Rys.10. Zastosowania polimerów koordynacyjnych

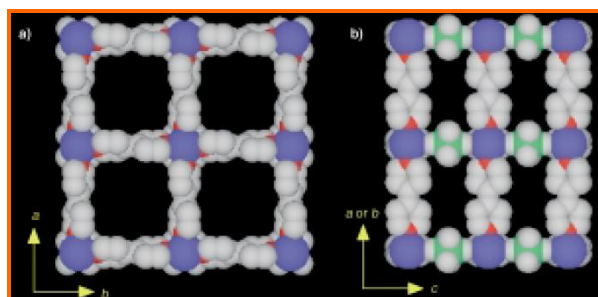
Stabilne mikro– lub nanoporowate sieci polimerów koordynacyjnych pozwalają na odwracalne przejście cząsteczek „gościa” przez wnęki (pory) znajdujące się w materiale „gospodarza” i tym samym stwarzają możliwość wykorzystania tego tych związków w wymianie jonowej, przechowywaniu gazów, katalizie heterogenicznej.

Porowate polimery koordynacyjne dzieli się zasadniczo na trzy grupy [13]. Do pierwszej generacji zaliczane są związki, które są trwałe w obecności cząsteczek „gościa”, lecz ich usunięcie prowadzi do rozpadu struktury krystalicznej. Drugą generację materiałów porowatych tworzą związki o stabilnej strukturze, która pozostaje nienaruszona po usunięciu cząsteczek „gościa”. Natomiast do trzeciej kategorii należą materiały o dynamicznej i elastycznej strukturze, która może reagować na bodźce zewnętrzne takie jak światło, pole elektryczne i magnetyczne lub obecność molekuł „gościa” (Rys.11).



Rys.11. Generacje porowatych polimerów koordynacyjnych

W literaturze można znaleźć przykłady polimerów koordynacyjnych miedzi(II), które znalazły zastosowanie do absorpcji gazów czy wymiany jonowej. Są to związki $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ [14], $[\{\text{Cu}(\text{GeF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ [15], $[\{\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 4,4'\text{-bpy}]_n$ [16], $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]$ [17], $[\{\text{Cu}(\text{tctfm})\} \cdot \text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]$ [18], $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\} \cdot \text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]_n$ [19] oraz $[\{\text{Cu}(\text{rot})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}]_n$ [20]. W przypadku pierwszych dwu stwierdzono dużą zdolność do absorpcji cząsteczek metanu. Strukturę $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ wraz z porami w kształcie kwadratu o wymiarach $8 \times 8 \text{Å}^2$ prezentuje Rys12.

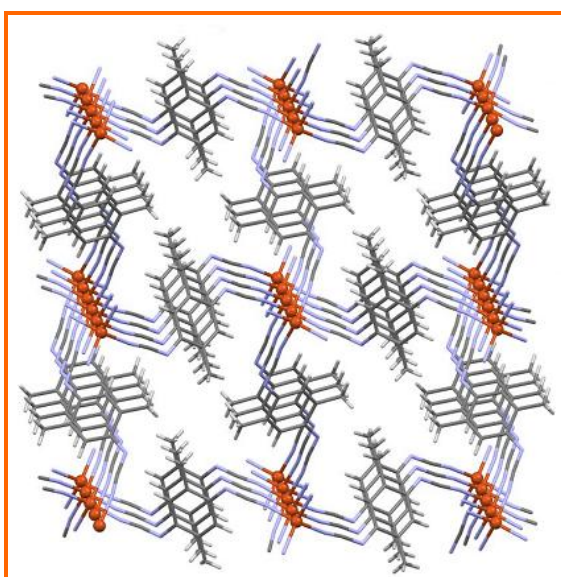


Rys.12. Pory występujące w polimerze koordynacyjnym $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2]_n$.

Związek $[\{\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 4,4'\text{-bpy}]_n$ z dużym sukcesem był stosowany do absorpcji takich gazów jak azot, argon czy dwutlenek węgla. Trójwymiarowa struktura $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]$, zbudowana z warstw $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2]$ połączonych ze sobą przez cząsteczki *dpyg*, ma pory wypełnione cząsteczkami wody, które w temperaturze 60°C mogą zostać usunięte, a na nich miejsce selektywnie są absorbowane cząsteczki metanolu. Wchłaniając ponownie cząsteczki wody polimer może wrócić do stanu pierwotnego [13]. Trzy ostatnie związki $[\{\text{Cu}(\text{tctfm}) \cdot \text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\}]_n$, $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}] \cdot \text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ oraz $\{[\text{Cu}(\text{rot})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}$ znalazły zastosowanie w wymianie jonowej.

Polimery koordynacyjne stosowane są także w katalizie heterogenicznej. Związki $\{[\text{Cu}_3(4,4'\text{-bpy})_3(\mu\text{-OOCH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6\}_n$, $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\mu\text{-OOCH})(\text{NO}_3)]\}_n$, $\{[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_3](\text{PF}_6)(\text{H}_2\text{O})\}_n$, będące dwuwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi, są efektywnymi katalizatorami reakcji cyjanosililacji aldehydów – wygodnej metody syntezy cyjanohydrin [21]. Z kolei, związek $\{[\text{Cu}(\text{bzmbz})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ katalizuje reakcje degradacji barwników azowych w obecności rodników hydroksylowych $\text{OH}\cdot$, otrzymywanych z nadtlenu wodoru w obecności jonów żelaza(II) w środowisku kwaśnym [22].

W centrum zainteresowania naukowego pozostaje także przewodnictwo elektryczne polimerów koordynacyjnych. Punktem odniesienia w tego typu badaniach jest przewodnictwo metali, wahające się w granicach $10^4\text{--}10^5 \text{Scm}^{-1}$ i rosnące wraz ze spadkiem temperatury. Ciekawym i ważnym przykładem w tym wątku badawczym jest polimer koordynacyjny miedzi(I) o wzorze $[\text{Cu}(\text{dcnqi})_2]_n$, w którego strukturze możemy wyróżnić siedem wzajemnie przenikających się sieci diamentowych [23] (Rys.13).



Rys.13. Struktura polimeru koordynacyjnego o wzorze $[\text{Cu}(\text{dcnqi})_2]_n$

W temperaturze 295K monokryształy tego połączenia koordynacyjnego wykazują przewodnictwo od 800 do 1000Scm⁻¹.

Kolejnym ważnym wątkiem badawczym jest luminescencja polimerów koordynacyjnych. W porównaniu ze związkami organicznymi, wykorzystywanymi między innymi do produkcji diod typu OLED, nieorganiczne związki koordynacyjne mają tę przewagę, iż charakteryzują się często zdecydowanie wyższą stabilnością termiczną, co stwarza możliwość ich szerszego zastosowania. W zależności od typu jonu centralnego, a ściślej jego konfiguracji elektronów walencyjnych, za właściwości luminescencyjne polimerów koordynacyjnych mogą odpowiadać stany wzbudzone o charakterze MLCT (*metal-ligand charge transfer*), LMCT (ang. *ligand-metal charge transfer*), LLCT (ang. *ligand-ligand charge transfer*) lub IL (ang. *inter-ligand charge transfer*). Największą popularnością, biorąc pod uwagę właściwości luminescencyjne, cieszą się polimery koordynacyjne zawierające jony lantanowców jako punkty węzłowe. Ważne w tej grupie są także związki jonów metali przejściowych o konfiguracji elektronów walencyjnych d⁶, d⁸ oraz d¹⁰ i zawierające heterocykliczne ligandy wykazujące zdolność do emisji promieniowania. W przypadku tych połączeń często następuje wyraźne wzmocnienie emisji w wyniku kompleksacji jonu metalu. Po drugie, wzmocnieniu może towarzyszyć przesunięcie maksimum emisji. Oba te zjawiska można wyjaśnić powołując się na mechanizm fotoindukcyjnego przeniesienia elektronu (PET) oraz mechanizm fotoindukcyjnego przeniesienia ładunku (PCT). PET jest procesem dezaktywacyjnym związanym z przenoszeniem wolnej pary elektronów atomu donorowego (N, O, S) na fluorofor. Obecność skoordynowanego atomu metalu obniża energię wolnej pary elektronowej biorącej udział w koordynacji, zapobiegając tym samym dezaktywującemu zjawisku PET. Mechanizm wzmocnienia luminescencji przez blokowanie zjawiska PET nie prowadzi do przesunięcia maksimum emisji, inaczej niż w procesie fotoindukcyjnego przeniesienia ładunku, gdzie wskutek kompleksacji następuje zmiana gęstości elektronowej w receptorze co może powodować zmiany w intensywności emisji oraz przesunięcie maksimum emisji w kierunku większych długości fali.

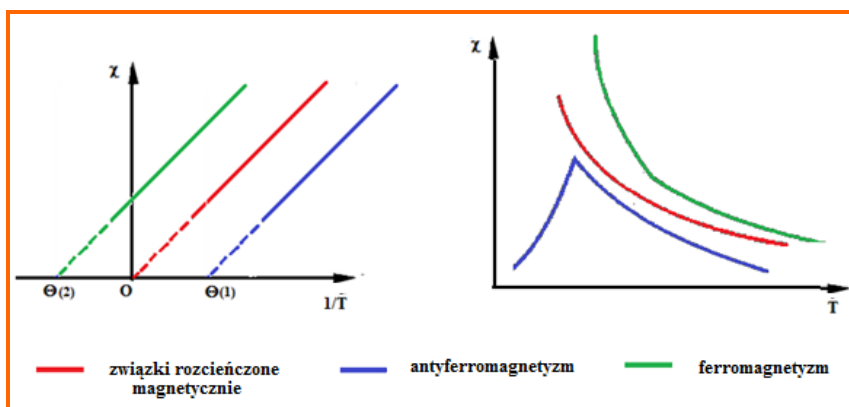
Charakterystyka spektralna wybranych polimerów koordynacyjnych Cu(I) została zawarta w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka spektralna polimerów koordynacyjnych Cu(I)

Polimer koordynacyjny	λ_{em} (λ_{ex})	Uwagi	Lit.
$\{[Cu(PPh_3)(pyram)_{1,5}] \cdot 0,5CHCl_3 \cdot ClO_4\}_n$	490nm (358nm)	W porównaniu z wolnym ligandem ($\lambda_{em} = 460$ nm) następuje przesunięcie pasma w kierunku mniejszych energii i obserwuje się dziesięciokrotny wzrost intensywności	24
$[(CuCl)_2(bipy)]_n$	634nm (370nm)	W obydwu grupach związków	25
$[(CuBr)_2(bipy)]_n$	583nm (370nm)	$[(CuX)_2(bipy)]_n$ i $[(CuX)_2(pyr)]_n$	25
$[(CuI)_2(bipy)]_n$	541nm (370nm)	obserwuje się przesunięcie	28
$[(CuCl)_2pyr]_n$	627nm (370nm)	pasma emisji w kierunku	26
$[(CuBr)_2pyr]_n$	588nm (370nm)	niższych długości fal w szeregu	27
$[(CuI)_2pyr]_n$	560nm (370nm)	Cl^- , Br^- , I^-	29

Ostatni, lecz niemniej ważny kierunek badań nad polimerami koordynacyjnymi związany jest z ich właściwościami magnetycznymi.

Pomiędzy niesparowanymi spinami elektronowymi zlokalizowanymi na centrach metalicznych polimeru koordynacyjnego mogą wystąpić oddziaływania magnetyczne, a typ i wielkość sprzężenia są ściśle związane z konfiguracją elektronową jonu metalu i geometrią związku, a ściślej geometrią ugrupowania Jon metalu–ligand mostkowy–jon metalu. Wyróżnia się dwa rodzaje oddziaływań wymiennych. Pierwszy dotyczy oddziaływań pośrednich typu kation–anion–kation lub kation–anion–anion–kation, a drugi opisuje bezpośrednio oddziaływania kation–kation, gdzie kation jest zdefiniowany jako atom paramagnetyczny o dodatnim ładunku formalnym, a anion to atom diamagnetyczny o ujemnym ładunku formalnym. W pierwszym przypadku transmisja oddziaływań magnetycznych odbywa się poprzez mostek molekularny, a w drugim „poprzez przestrzeń”. Mechanizm sprzężenia pomiędzy elektronami metalu, w którym pośredniczą orbitale ligandów, nosi nazwę nadwymiany (ang. *superexchange*). Wśród tych bliskozasięgowych oddziaływań magnetycznych zasadniczo wyróżnia się dwa typy oddziaływań: ferromagnetyczne i antyferromagnetyczne. Całkowity spin układu w stanie podstawowym jest sumą oddziaływujących spinów w przypadku oddziaływań ferromagnetycznych, lub różnicą – dla sprzężenia antyferromagnetycznego. W przypadku układów ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych prawo Curie ($\chi = C/T$) lub Curie–Weissa ($\chi = C/(T-\Theta)$) jest spełnione tylko do pewnej temperatury, poniżej której obserwuje się wyraźne odstępstwa od prawa Curie. Dla układów ferromagnetycznych, zaznaczonych na Rys.14 kolorem zielonym, poniżej temperatury Curie T_C wraz z dalszym jej spadkiem, wartość podatności magnetycznej rośnie. Natomiast w układach antyferromagnetycznych poniżej temperatury Neela T_N obserwuje się obniżanie wartości χ wraz ze spadkiem temperatury [30]. Dla rozcieńczonych magnetycznie układów spełnione jest prawo Curie (Rys.14).



Rys.14. Schemat zależności odwrotności podatności magnetycznej od temperatury oraz podatności magnetycznej od odwrotności temperatury

Wielordzeniowe układy, w których obserwuje się zjawisko sprzężenia magnetycznego będą ogromnie zainteresowanie ze względu na ich potencjalne zastosowanie w elektronice molekularnej (kable i przełączniki molekularne), a także w zapisie i przetwarzaniu informacji na poziomie molekularnym (SMM – *single magnet molecules*, magnesy molekularne, spintronika molekularna). Magnesy molekularne (ang. *molecular-based magnets*), które mogą być otrzymane na bazie polimerów koordynacyjnych stanowią konkurencję dla tradycyjnych magnesów nieorganicznych (ang. *atom-based magnets*). Magnesy nieorganiczne to nierozpuszczalne materiały (metale, tlenki metali i stopy) są uzyskiwane podczas wysokotemperaturowych (energochłonnych) procesów metalurgicznych. Natomiast magnesy molekularne są otrzymywane na bazie związków organicznych, metaloorganicznych lub koordynacyjnych, co zapewnia dużo prostszą niż w przypadku tradycyjnych magnesów preparatykę. Ponadto ich zaletą są niska gęstość, rozpuszczalność w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych, ciekawe właściwości optyczne, elektryczne i strukturalne.

Badania w tym zakresie od wielu lat prowadzi zespół kierowany przez prof. Barbarę Sieklucką z Uniwersytetu Jagiellońskiego, zajmujący się wielordzeniowymi związkami koordynacyjnymi opartymi na łącznikach cyjankowych CN^- . W przypadku związków $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ [63, 64] oraz $\{[\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{H}_2\text{O})_9][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{4-} \cdot 13\text{H}_2\text{O}\}_n$ [65], wykazujących trójwymiarowe, gęsto upakowane struktury, potwierdzono oddziaływania antyferromagnetyczne Mn–W, prowadzące do dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego. Połączenia o ogólnym wzorze $\text{Cu}^{\text{II}}\text{--L--}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$, gdzie L to tetraetylenopentaamina (*tetren*) lub dietylotriamina (*dien*), posiadają budowę warstwową a wyniki badań magnetycznych wskazują na metamagnetyczny charakter dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego. Polega on na tym, że przy niższych wartościach pola magnetycznego obserwuje się uporządkowanie ferromagnetyczne momentów magnetycznych $S_{\text{Cu}} = 1/2$ i $S_{\text{W}} = 1/2$ w obrębie warstwy, a także antyrównoległe to znaczy antyferromagnetyczne uporządkowanie całkowitych momentów magnetycznych sąsiednich

warstw. Dlatego też obserwowane namagnesowanie i tempo jego wzrostu są niewielkie i jest to zgodne z antyferromagnetycznym charakterem tych związków w słabym polu magnetycznym. W momencie, gdy następuje przejście do wyższych wartości pola magnetycznego, uporządkowanie momentów magnetycznych związanych z warstwami magnetycznymi nabiera charakteru ferromagnetycznego (*spin-flop*). Powoduje to następujący przy tej wartości H nagły wzrost namagnesowania, świadczący o pełnym trójwymiarowym porządkowaniu momentów magnetycznych o charakterze ferromagnetycznym lub ferrimagnetycznym. Równoległe do badań nad koordynacyjnymi sieciami magnetycznymi typu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{V}}$ prowadzono prace syntetyczne nad sieciami typu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}$, której reprezentantami są następujące kompleksy $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren})]_6[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\}^{8+}$, $\{\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\{\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Z uwagi na potencjalną labilność elektrochemiczną par redoksowych $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, a także $[\text{Mo}^{\text{V/IV}}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$, połączenia te są niezwykle ciekawe zważywszy na odwracalne efekty fotomagnetyczne. Takich efektów można oczekiwać w przypadku stwierdzenia obecności pasm optycznego przeniesienia ładunku (MMCT) pomiędzy stanami $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{IV}}$ ($S_{\text{Cu}(\text{II})} = 1/2$, $S_{\text{Mo}(\text{IV})} = 0$) i $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Mo}^{\text{V}}$ ($S_{\text{Cu}(\text{I})} = 0$, $S_{\text{Mo}(\text{V})} = 1/2$), świadczącego o dobrym kontakcie elektronowym pomiędzy centrami metalicznymi [31].

2.2. Metody syntezy polimerów koordynacyjnych

Synteza polimerów koordynacyjnych jest zadaniem stosunkowo trudnym jako że wymaga szczegółowej wiedzy na temat preferowanych geometrii jonu centralnego, sposobach koordynacji ligandów organicznych i nieorganicznych jak również oddziaływaniach kowalencyjnych i niekowalencyjnych. Finalna architektura połączeń polimerycznych zależy od jonów metalu, jonów łącznikowych, ligandów towarzyszących częściowo blokujących sferę koordynacyjną atomu centralnego, przeciwjonów, ale także warunków reakcji tj. od stosunku stechiometrycznego, rozpuszczalnika i temperatury. Poprzez modyfikację wymienionych powyżej czynników można wpływać na strukturę, a tym samym na właściwości fizykochemiczne nowo uzyskanego materiału. Istnieją dwie efektywne metody syntezy polimerów koordynacyjnych – pierwsza jest nazywana metodą „cegły i zaprawy” a druga z nich jest oparta na zjawisku samoorganizacji.

Otrzymywanie pożądanego struktury polimerycznej przy zastosowaniu metody „cegły i zaprawy” można obrazowo przyrównać do zabawy klockami. W zależności od zastosowanych „klocków” tj. bloków budulcowych (*ang. building blocks*) możemy uzyskać polimery koordynacyjne o różnych topologiach i określonych właściwościach fizykochemicznych. W metodzie tej „cegłę” stanowi kationowy związek kompleksowy, natomiast rolę „zaprawy” pełni anionowy kompleks, którego celem jest zespalanie wszystkich kationowych jednostek „cegły” w sieć polimeryczną [32].

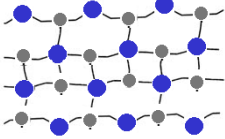

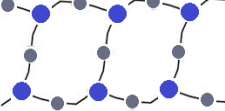
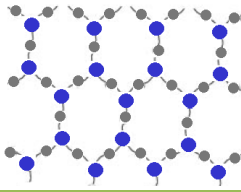
Metoda „cegły i zaprawy” jest najczęściej stosowana do syntezy polimerów koordynacyjnych opartych na cyjanometalanach. W przypadku tych połączeń rolę „zaprawy” pełnią jony o ogólnym wzorze $[M(CN)_x]^{n-}$, a najczęściej wykorzystywanymi są $[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[W(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$, $[Nb(CN)_8]^{3-}$, $[Nb(CN)_8]^{4-}$. W reakcjach tych jonów z kationowymi związkami kompleksowymi można uzyskać połączenia koordynacyjne o różnej wymiarowości: 1D, 2D, 3D (Rys.15).

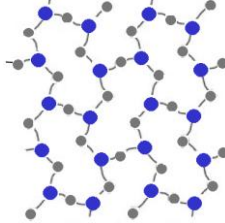
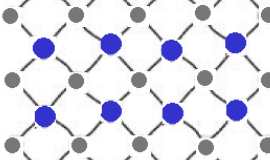
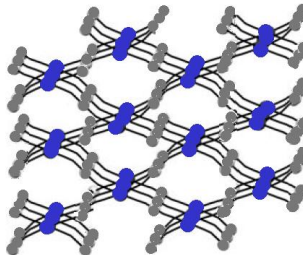
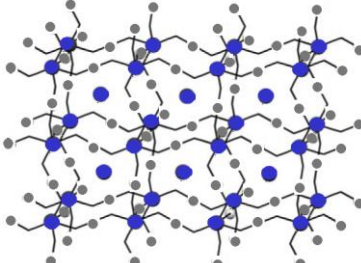





Rys.15. Metoda „cegły i zaprawy”

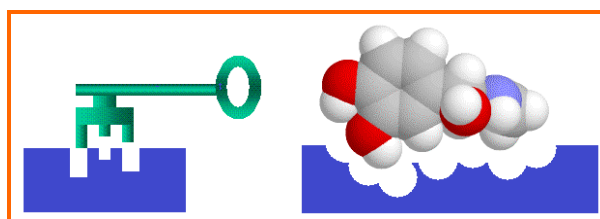
Wybrane przykłady polimerów koordynacyjnych zawierających kation miedzi(II) wraz z ich topologiami zostały zawarte w Tabeli 2.

Tabela 2. Wybrane polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łączniku o ogólnym wzorze $[M(CN)_x]^{n-}$ gdzie M= Mo, W

Kompleks kationowy „cegła”	Kompleks anionowy „Zaprawa”	Wzór sumaryczny	Topologia	Lit.
$[Cu(tetren)_2]Cl_2$	$K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$	$[Cu(tetrenH_2)][Cu(tetrenH)][W(CN)_8] [W(CN)_8] \cdot 2,5H_2O$	1D potrójna drabina 	33
$[Cu(tetren)](ClO_4)_2$	$K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$	$[Cu(tetrenH_2)]_2[W(CN)_8]_2 \cdot 5H_2O$	1D naszyjnik 	33
$[Cu(cyclam)](NO_3)_2$	$(Bu_4N)_3[W(CN)_8]$	$[Cu(cyclam)]_3[W(CN)_8]_2 \cdot 5H_2O$	1D drabina sznurowa 	34
$[Cu(hhtd)](ClO_4)_2$	$(Bu_4N)_3[W(CN)_8]$	$[Cu(hhtd)]_3[W(CN)_8]_2 \cdot 10H_2O \cdot 2CH_3CN$	2D plaster miodu 	34
$[Cu(ttttd)](ClO_4)_2$	$(Bu_4N)_3[W(CN)_8]$	$[Cu(ttttd)]_3[W(CN)_8]_2 \cdot 2H_2O$	35	
$[Cu(dtttd)](ClO_4)_2$	$(Bu_4N)_3[W(CN)_8]$	$[Cu(dtttd)]_3[W(CN)_8]_2 \cdot 6H_2O \cdot 2CH_3OH$	36	
$[Cu(hhct)](ClO_4)_2$	$(Bu_4N)_3[W(CN)_8]$	$[Cu(hhct)]_3[W(CN)_8]_2 \cdot 6H_2O$	36	
$[Cu(dhct)](ClO_4)_2$	$Cs_3[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$	$[Cu(dhct)]_3[W(CN)_8]_2 \cdot [Cu(dhct) \cdot 2H_2O] \cdot (ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$	2D mur z cegieł 	

				
$[\text{Cu}_2(\text{dien})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$	$[\text{Cu}(\text{dien})]_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2D	33
$[\text{Cu}(\text{tn})_2](\text{ClO}_4)_2$	$\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{tn})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8](\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	kratka kwadratowa	37
				
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{W}(\text{CN})_8]\}_n$	3D	38
			Struktura diamentowa	
				
$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$	$\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	39
			struktura oktaedryczna	
				
	 jony Mo, W, Nb	 jony miedzi(II)	 jony CN^-	

Druga metoda otrzymywania polimerów koordynacyjnych ma swoje korzenie w chemii supramolekularnej. Twórcami chemii supramolekularnej są Pedersen, Cram i Lehn, którzy w 1987 za swoje badania zostali uhonorowani Nagrodą Nobla. Chemię supramolekularną określa się jako chemię układów ponadcząsteczkowych (supercząsteczek) tj. asocjacji złożonych z co najmniej dwóch indywidualnych cząsteczek powiązanych ze sobą poprzez wiązania międzycząsteczkowe [40]. U podstaw chemii supramolekularnej leży rozpoznanie molekularne i zjawisko samoorganizacji. Pojęcie rozpoznania cząsteczkowego jest związane z niemieckim chemikiem Emilem Fischerem. Naukowiec ten pracując nad syntezą i fermentacją cukrów stwierdził, że „enzym i glikozyd muszą pasować do siebie jak klucz do zamka, aby jeden na drugi wywierał efekt chemiczny” (Rys.16).



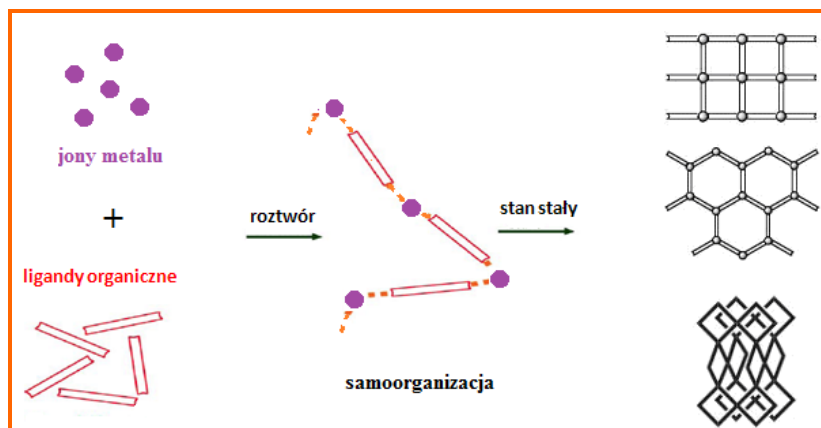
Rys.16. Model „klucza i zamka” Emila Fischera

W 1973 roku Jean Marie Lehn rozwinął zagadnienie rozpoznania molekularnego, definiując je jako: „selektywną kompleksację oraz specyficzną funkcję, którym podlega kompleks podczas specyficznej reakcji” [40–42]. Uznał, że jest to dynamiczny proces, w którym molekula niesie zakodowaną w swojej strukturze informację, która może zostać odczytana przez inną molekułę, posiadającą odpowiednie receptory. Odczytywanie informacji tzn. rozpoznawanie może być poprzez wiele etapów pośrednich, jednakże w efekcie zawsze powstaje nowa molekula z nową zakodowaną wiadomością, która ponownie może zostać odczytana. Z tego punktu widzenia rozpoznanie molekularne jawi się jako skomplikowany proces przepływu i generowania informacji. Jednakże wykorzystując ten złożony proces można „sprowokować” molekuly do samoorganizacji tj. samorzutnego tworzenia dużych agregatów cząsteczkowych o określonej strukturze za pomocą specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Lindsey zaproponował podział zjawisk samoorganizacji zasadniczo na dwie grupy, tzw. samoorganizację kowalencyjną i samoorganizację niekowalencyjną.

Za przykład samoorganizacji kowalencyjnej można uznać efekt matrycowy (ang. „*template effect*”), który wiąże się z udziałem jonów metali w tworzeniu supramolekularnych układów. W obecności jonu metalu następuje m.in. powstanie makrocyclicznych zasad Schiffa.

Z punktu widzenia chemii polimerów koordynacyjnych niezmiernie ważna jest samoorganizacja oparta na wiązaniu koordynacyjnym lub jonowym. Synteza polimerów

koordynacyjnych metodą samoorganizacji (*ang.* „*self-assembly*”) wymaga jedynie prostych, komercyjnie dostępnych substratów, a kierunek reakcji wyznaczany jest z jednej strony przez budowę samego liganda organicznego, a z drugiej – przez informacje o geometrii koordynacyjnej zawartej w jonie metalu przejściowego. W pewnym stopniu proces ten może być „sterowany” poprzez modyfikację warunków prowadzenia syntezy. Ponadto na tworzenie się struktur polimerycznych wpływ mają takie czynniki jak rozpuszczalnik, temperatura czy stosunek stechiometryczny jonu metalu do liganda (Rys.17).





Rys.17. Synteza polimerów koordynacyjnych metodą samoorganizacji

W procesie tym ważne jest też odpowiednie dopasowanie pod względem geometrycznym i elektronowym łącznika do jonu metalu wykazującego określone preferencje do danej geometrii strukturalnej, tak aby otrzymany produkt odznaczał się dużą trwałością termodynamiczną i kinetyczną [43].

Kilka przykładów polimerów koordynacyjnych otrzymanych metodą samoorganizacji wraz topologią przedstawia Tabela 3.

Tabela 3. Wybrane przykłady polimerów koordynacyjnych miedzi(II) otrzymanych metodą samoorganizacji

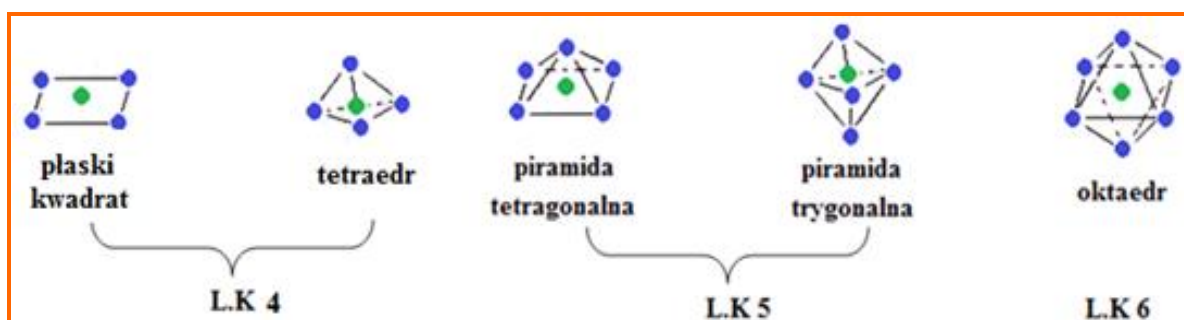
Substraty	Produkt	Topologia	Lit.
NaN_3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 3-chloropirydyna (3-Clpy)	$[\text{Cu}(3\text{-Clpy})_2(\text{N}_3)_2]_n$	1D Łańcuch	44
NaN_3 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 4,4'-dimetylobipirydyna (4,4'-dmbpy)	$[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$		45
NaN_3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 3-etylopirydyna (3-ety)	$[\text{Cu}(3\text{-ety})_2(\text{N}_3)_2]_n$	2D kratka kwadratowa	46
NaN_3 CuCl_2 2,2'-bipirydyna (2,2'-bipy)	$[\text{Cu}_2(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$	2D Plaster miodu	47
NaN_3 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 4-amino-3,5-bis(4-pirydylo)-1,2,4-triazol (4-abpt)	$[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	3D Struktura diamentowa	48


● jon miedzi(II) — jon azydkowy

2.3. Atrakcyjność jonu miedzi(II) jako węzła w syntezie polimerów koordynacyjnych

Atrakcyjność jonu miedzi(II) jako węzła w projektowaniu polimerów koordynacyjnych wynika zasadniczo z dwóch faktów. Pierwszy dotyczy obecności jednego niesparowanego elektronu, co stwarza możliwość występowania oddziaływań magnetycznych jonów metali w wielowymiarowych strukturach. Drugi natomiast wiąże się z dużą plastycznością sfery koordynacyjnej, co pozwala na otrzymywanie punktów węzłowych o różnej geometrii i umożliwia syntezę różnorodnych topologicznie polimerów koordynacyjnych.

W związkach kompleksowych miedzi(II) dominują liczby koordynacji 4, 5, 6, którym mogą odpowiadać różne otoczenia koordynacyjne, schematycznie przedstawione na Rys.18.

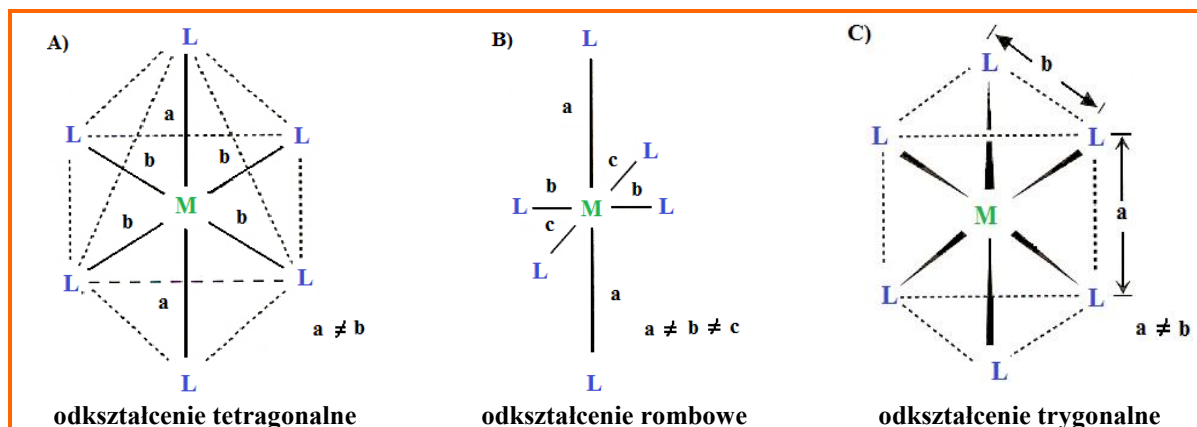


Rys.18. Wielościany foremne odpowiadające różnym liczbom koordynacji charakterystycznym dla jonu Cu(II)

W przypadku czterokoordynacyjnych związków miedzi(II), jony centralne posiadają geometrię płaskiego kwadratu lub zaburzonego tetraedru. Nie są znane struktury związków miedzi(II), w których jony Cu(II) posiadałyby geometrię idealnego tetraedru.

Wyraźne odkształcenia od idealnej geometrii obserwuje się także w grupie sześciokoordynacyjnych związków miedzi(II), w których jon centralny jest oktaedryczny. Geometria słupa trygonalnego jako druga struktura graniczna sześciokoordynacyjnych związków kompleksowych nie została potwierdzona w przypadku związków miedzi(II).

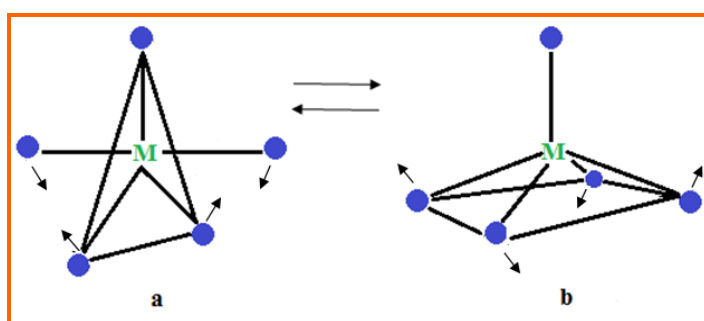
Wyróżnia się trzy rodzaje odkształceń struktury oktaedrycznej, które schematycznie pokazane zostały na Rys.19.



Rys.19. Typy odkształceń struktur oktaedrycznych

Odształcenie tetragonalne polega na skróceniu lub wydłużeniu jednej z osi L–M–L w stosunku do dwóch pozostałych (Rys.19A), podczas gdy w przypadku odkształcenia romboidalnego obserwuje się całkowite zniszczenie równości osi (Rys.19B). Ostatni typ deformacji struktury tj. odkształcenie trygonalne występuje, gdy ośmiościan jest wydłużony bądź skrócony wzdłuż osi łączącej środki dwóch przeciwległych ścian (Rys.19C) [49]. Geometrię regularnego oktaedru potwierdzono natomiast w przypadku kompleksu $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$, w którym jon $Cu(II)$ wiąże się z sześcioma atomami azotu, a długości tych wiązań są jednakowe i wynoszą 2,11(4) Å [50,51].

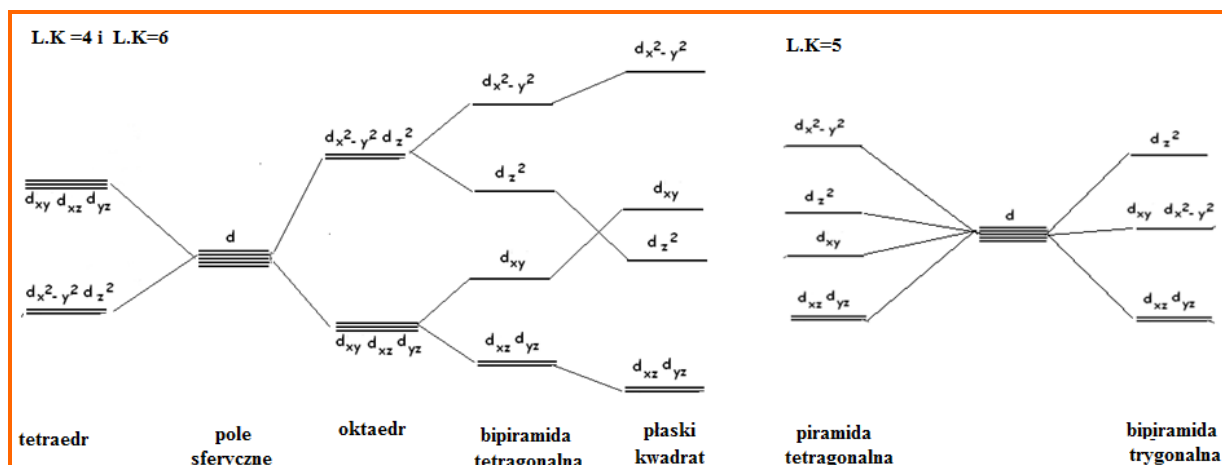
Kompleksom pięciokoordynacyjnym odpowiadają dwie regularne struktury: bipyramida trygonalna i piramida tetragonalna. Te wyidealizowane struktury są zbliżone energetycznie i do ich wzajemnego przekształcenia wystarczy niewielkie przemieszczenie kątowe. Przemiana ta nosi nazwę pseudorotacji Berry’ego i schematycznie została zilustrowana na Rys.20.



Rys.20. Pseudorotacja Berry’ego

W praktyce, w rezultacie pseudorotacji Berry’ego, większość związków kompleksowych miedzi(II) o liczbie koordynacji pięć wykazuje geometrię pośrednią pomiędzy strukturą bipyramidy trygonalnej a piramidy tetragonalnej [49]. Stopień deformacji struktury rzeczywistej od wyidealizowanych geometrii charakteryzuje się poprzez podanie wartości parametru strukturalnego τ wprowadzonego przez Adisona. Parametr ten definiuje się jako różnicę pomiędzy dwoma największymi kątami występującymi w cząsteczce podzieloną przez 60. Dla idealnej bipyramidy tetragonalnej (TBY) parametr strukturalny wynosi 1 ($\tau=180-120/60$), a dla piramidy o podstawie kwadratu (SP) ($\tau=180-180/60$) jest równy 0 [52].

W zależności od geometrii jonu $Cu(II)$ najwyżej zajęty orbital (z jednym niesparowanym elektronem) jest orbital d_z^2 lub $d_{x^2-y^2}$. Rozszczepienie orbitali d jonu centralnego w polach krystalicznych o różnych symetriach ilustruje Rys.21.



Rys.21. Rozszczenie orbitali d jonu centralnego w polu krystalicznym o różnej symetrii

Duża plastyczność sfery koordynacyjnej jonu Cu(II) pozwala na otrzymywanie punktów węzłowych o różnej geometrii, a tym samym o różnej geometrii mostka jon metalu–łącznik–jon metalu i różnym usytuowaniu przestrzennym orbitali magnetycznych, co w głównej mierze decyduje o topologii i właściwościach magnetycznych produktu [53].

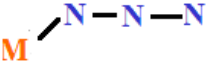
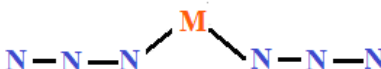
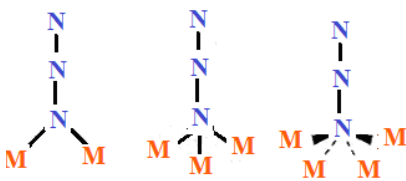
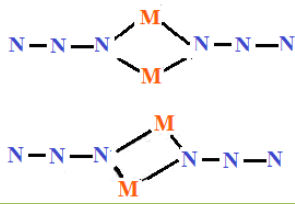
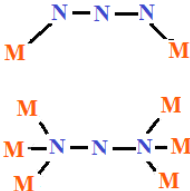
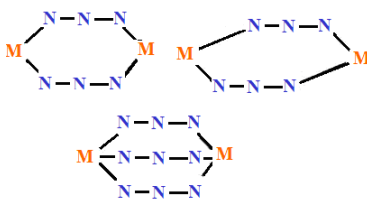
Uwzględniając natomiast, że miedź jest jednym z najważniejszych mikroelementów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu, badania nad koordynacyjnymi połączeniami Cu(II), szczególnie z ligandami imidazolowymi, są także ważne z punktu widzenia chemii bionieorganicznej.

2.4. Zalety strukturalne jonów NCS^- , $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, N_3^- jako łączników

Za atrakcyjność jonów N_3^- , NCS^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jako łączników w syntezie polimerów koordynacyjnych odpowiadają dwa czynniki: zdolność wiązania jonów metali przejściowych na wiele sposobów oraz zdolność do transmisji oddziaływań magnetycznych.

Najpopularniejszymi sposobami koordynacji mostkowego jonu azydowego są połączenia typu $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ (*end-on*, *EO*) lub $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ (*end-to-end*, *EE*), a każdy z nich może wiązać dwa węzły tworząc następujące mostki: $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ (*pojedynczy EO*), $\text{di-}\mu_{1,1}\text{-N}_3$ (*podwójny EO*), $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ (*pojedynczy EE*) oraz $\text{di-}\mu_{1,3}\text{-N}_3$ (*podwójny EE*) lub trzy jony metali poprzez mostki $\mu_{-1,1,1}\text{-N}_3$, $\mu_{-1,3,3}\text{-N}_3$, a także cztery centra metaliczne tworząc rzadsze tetradentne połączenia: $\mu_{-1,1,1,1}\text{-N}_3$, $\mu_{-1,1,3,3}\text{-N}_3$ [54]. Wśród mostków podwójnych z koordynacją typu *end-to-on* lub *end-to-end* wyróżnia się dodatkowo mostki symetryczne oraz niesymetryczne. Znane są też takie struktury polimeryczne w obrębie których jednocześnie występują różne sposoby koordynacji liganda mostkującego. Sposoby koordynacji łącznika azydowego przedstawia Tabela 4.

Tabela 4. Sposoby koordynacji liganda azydowego

Koordynacje z udziałem jednego liganda azydowego	Koordynacje z udziałem więcej niż jednego liganda azydowego
Terminalnie	
	
Mostkowo	
$\mu_{-1,1}\text{-N}_3$	
	
$\mu_{-1,3}\text{-N}_3$	
	

W polimerach koordynacyjnych opartych na łączniku azydowym, centra paramagnetyczne mogą oddziaływać antyferromagnetycznie lub ferromagnetycznie. W polimerach koordynacyjnych zawierających mostki typu $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, centra miedzi(II) z reguły oddziaływają antyferromagnetycznie, podczas gdy sprzężenie ferromagnetyczne jonów $\text{Cu}(\text{II})$ obserwuje się w połączeniach z mostkiem typu $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$, w których wartość kąta Cu-N-Cu jest

mniejsza niż 108° . W przypadku natomiast polimerów, których centra paramagnetyczne są związane mostkiem $\mu_{-1,1}-N_3$, ale wartość kąta Cu–N–Cu jest większa od wartości podanej powyżej obserwuje się sprzężenie antyferromagnetyczne. Z punktu widzenia magnetyzmu molekularnego polimeryczne związki koordynacyjne zawierające jednocześnie mostki $\mu_{-1,3}-N_3$ i $\mu_{-1,1}-N_3$ należą do bardzo interesujących związków, ze względu na różne ścieżki transmisji oddziaływań magnetycznych. Ten temat bardziej szczegółowo został omówiony w rozdziale 2.8.

Pod względem strukturalnym jon tiocyjanianowy przypomina jon azydkowy, gdyż łączy centra metaliczne koordynując w sposób *EE* lub *EO* tworząc podobne typy mostków: $\mu_{-1,1}-NCS$ (pojedynczy *EO*), $di-\mu_{1,1}-NCS$ (podwójny *EO*), $\mu_{-1,3}-NCS$ (pojedynczy *EE*), $di-\mu_{1,3}-NCS$ (podwójny *EE*), $\mu_{-1,1,3}-NCS$, $\mu_{-1,1,3,3}-NCS$. Posiadając jednak dwa nierównocenne atomy donorowe, ambidentny jon tiocyjanianowy wykazuje izomerię wiązaniową (może wiązać jony metali zarówno poprzez azot lub przez siarkę). Sposób koordynacji jonów tiocyjanianowych w głównej mierze zależy od zdolności polaryzacyjnej atomu centralnego, co łatwo wyjaśnić w oparciu o teorię Pearsona (teoria twardych i miękkich kwasów i zasad). Atom azotu jest twardą zasadą, która chętniej wiąże się z jonami centralnymi, będącymi twardymi kwasami, podczas gdy atom siarki, jako miękka zasada, preferuje wiązanie z jonami metali, będącymi miękkimi kwasami. [55–58]

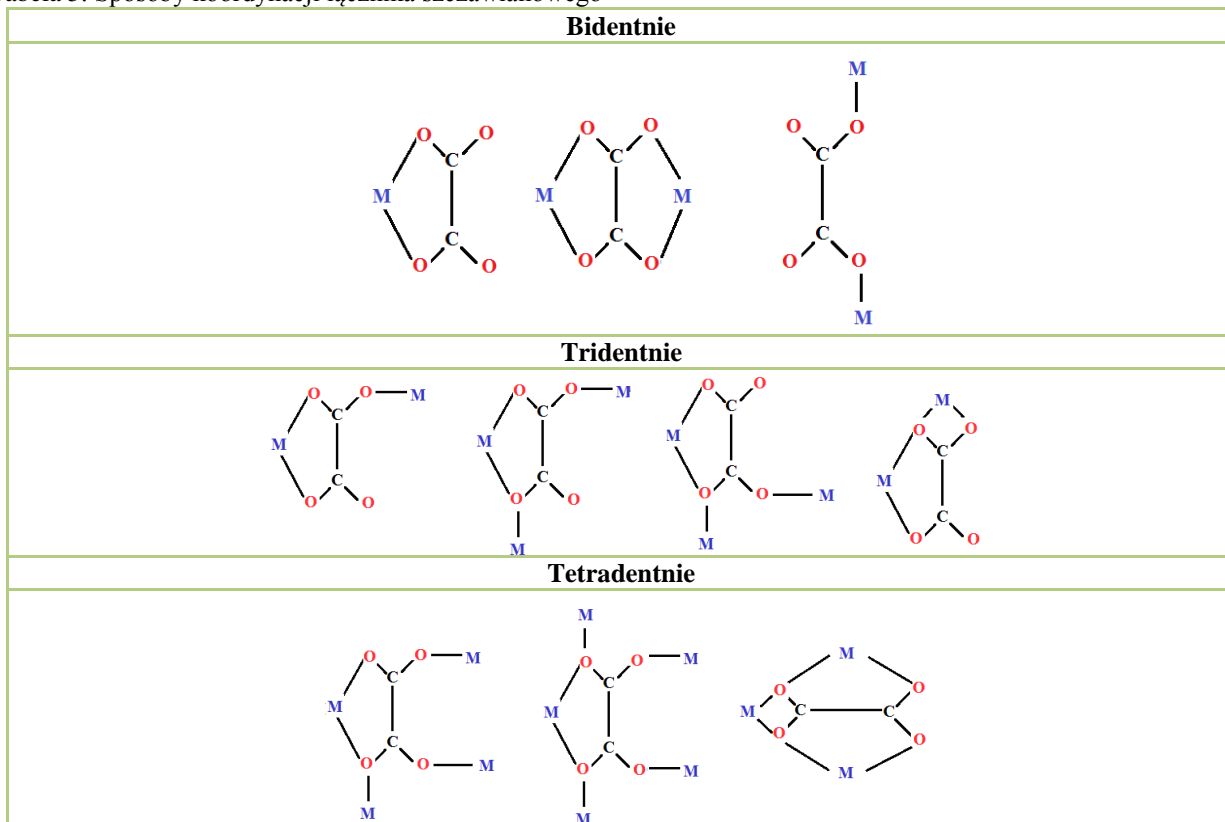
Występowanie oddziaływań magnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi centrami metali przejściowych połączonymi ze sobą za pomocą mostków tiocyjanianowych zostało po raz pierwszy stwierdzone w roku 1972 przez Gingsberg'a dla dimeru $[Ni_2(en)_4(NCS)_2]I_2$. [59] W porównaniu do jonu N_3^- jony tiocyjanianowe wydają się być słabszymi transmiterami oddziaływań magnetycznych i z reguły przenoszą oddziaływania antyferromagnetyczne. W porównaniu jednak z połączeniami azydkowymi, wielowymiarowe struktury oparte na łączniku tiocyjanianowym są znacznie słabiej zbadane pod kątem właściwości magneto-strukturalnych. Zauważa się jednak silną zależność wielkości oddziaływań magnetycznych od wzajemnego ułożenia jonów NCS^- łączących oddziałujące centra paramagnetyczne. Mocne oddziaływania antyferromagnetyczne są przenoszone przez jony tiocyjanianowe tworzące mostki ekwatorialno-ekwatorialne, to znaczy takie, w których jony SCN^- koordynując do atomu metalu, zajmują pozycje ekwatorialne w sferze koordynacyjnej centrum metalicznego. Wyraźnie słabsze oddziaływania przenoszone są przez mostki aksjalno-ekwatorialne. [60]

Dużą popularnością w ostatnich latach cieszą się również tiocyjanianometale metali, w tym jon $Hg(SCN)_4^{2-}$. Atrakcyjność tego łącznika wynika przede wszystkim z jego tetraedrycznej budowy. Zgodnie z teorią Pearsona cztery jony tiocyjanianowe łączą się z miękkim atomem rtęci(II) poprzez miękkie atomy siarki, pozostawiając wolnymi atomy azotu, które są

zdolne do wiązania się z innymi metalami. Umożliwia to uzyskanie struktur o wyższych wymiarowościach, w tym 2D i 3D. Badania magnetyczne prowadzone nad analogicznymi układami $\text{Hg}(\text{CN})_2^-$, zawierającymi diamagnetyczny atom rtęci(II), wykazały zdolność tej grupy łączników do transmisji oddziaływań magnetycznych. [55]

Sposoby koordynacji jonu szczawianowego prezentuje Tabela 5. Może on koordynować bidentnie, tridentnie lub tetradentnie, dając możliwość uzyskania struktur jednowymiarowych, dimerów oraz polimerów 1D i 2D o różnych topologiach. [61]

Tabela 5. Sposoby koordynacji łącznika szczawianowego



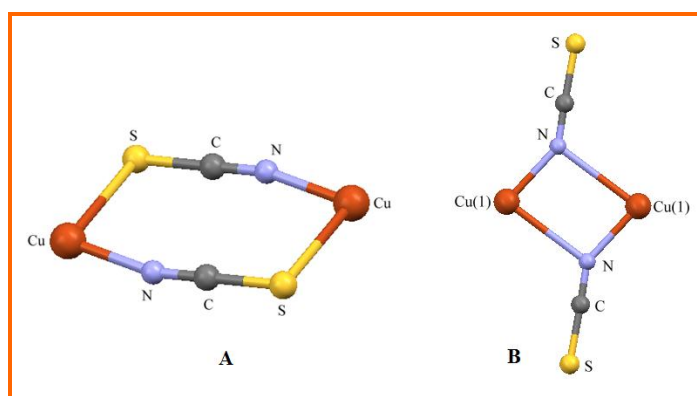
Ligand szczawianowy najczęściej transmituje oddziaływania antyferromagnetyczne, a wielkość oddziaływań silnie zależy od geometrii mostka. W związkach koordynacyjnych miedzi(II) opartych na łączniku szczawianowym centrum metaliczne najczęściej wykazuje geometrię piramidy tetragonalnej lub wydłużonego oktaedru, a jon szczawianowy w większości związków koordynuje bis(bidentnie). Najsilniejszych oddziaływań antyferromagnetycznych oczekuje się dla związków, w których atomy tlenu mostka $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ łączą się z jonami miedzi(II) tworząc cztery krótkie wiązania Cu-O , a płaszczyzna wyznaczona przez atomy jonu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ praktycznie pokrywa się z płaszczyznami ekwatorialnymi jonów centralnych. Szczegółowa dyskusja dotycząca charakterystyki magneto-strukturalnej związków kompleksowych miedzi(II) opartych na mostku szczawianowym została zawarta w rozdziale 2.7.

2.5. Tiocyjanianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)

W bazie Cambridge Structural Database (Version 5.33 – sierpień 2013) znajdują się 493 struktury związków kompleksowych Cu(II), zawierających dwa jony tiocyjanianowe przyłączone do atomu miedzi(II). Wśród nich można wyróżnić 283 związków jednordzeniowych, 121 dimerów, jedno połączenie trójrdzeniowe oraz jeden związek czterordzeniowy, a także polimery koordynacyjne, w tym 83 polimerów 1D, trzy dwuwymiarowe oraz jeden trójwymiarowy.

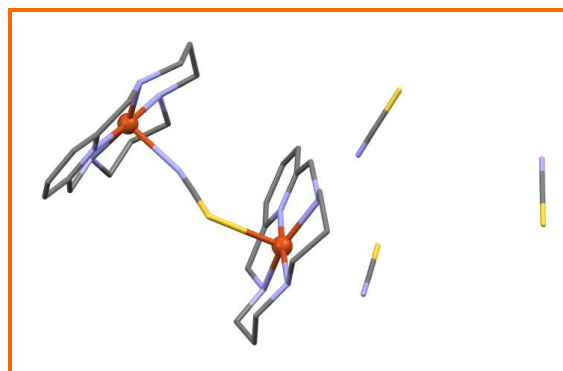
W jednordzeniowych związkach kompleksowych miedzi(II) jony tiocyjanianowe koordynują do atomu centralnego na dwa sposoby: poprzez atom azotu (koordynacja typu –N) lub poprzez atom siarki (koordynacja typu –S). Ten drugi sposób koordynacji jest zdecydowanie mniej popularny. Podczas gdy, koordynacja jonu tiocyjanianowego typu –N została potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej w przypadku 270 związków jednordzeniowych, to koordynacja typu –S występuje jedynie w trzynastu jednordzeniowych tiocyjanianowych kompleksach Cu(II).

Biorąc pod uwagę geometrię mostka Cu(II)–SCN–Cu(II) dwurdzeniowe kompleksy Cu(II) możemy podzielić zasadniczo na dwie grupy. Pierwsza obejmuje dimery miedzi(II), w których jony metalu połączone są za pomocą podwójnych mostków typu *end-to-end* (Schemat 1A), tworząc płaski ośmioczłonowy asymetryczny pierścień $\text{Cu}_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2$. W drugiej grupie dimerów centra metaliczne łączą się poprzez podwójne mostki typu *end-to-on*, co prowadzi do utworzenia czteroczłonowego asymetrycznego pierścienia (Schemat 1B). Ta geometria jest bardzo rzadko spotykana i została potwierdzona jedynie w czterech dimerach miedzi(II): $[\text{Cu}_2(\text{meimphe})_2(\text{NCS})_2]$ [75], $[\text{Cu}_2(\text{mepmphe})_2(\text{NCS})_2]$ [76], $[\text{Cu}_2(\text{pyrphe})_2(\text{NCS})_2]$ [77], $[\text{Cu}(\text{paphy})(\text{NCS})_2]$ [78].



Schemat 1

Znany jest także jeden dwurdzeniowy tiocyjanianowy kompleks $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$ [63], w którym kationy miedzi(II) są połączone w sposób *end-to-end* poprzez pojedynczy anion tiocyjanianowy (Rys.22).



Rys.22. Struktura molekularna $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$

Interesującym jest, że w związku tym zarówno atom siarki jak i atom azotu mostka tiocyjanianowego zajmują pozycje apikalne w sferach koordynacji dwóch pięciokoordynacyjnych centrów metalicznych o geometrii piramidy tetragonalnej.

W dimerach miedzi(II) opartych na podwójnym mostku $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ (*EE*) lub $\mu_{-1,1}\text{-NCS}$ (*EO*) aniony tiocyjanianowe łączą jony metalu w sposób ekwatorialno–aksjalny, to znaczy jeden z donorowych atomów jonu SCN^- zajmuje pozycję ekwatorialną przy pierwszym atomie miedzi(II), a drugi atom anionu tiocyjanianowego zajmuje pozycję aksjalną drugiego atomu Cu(II). W położeniu ekwatorialnym zazwyczaj znajduje się atom azotu, podczas gdy donorowy atom siarki zajmuje pozycję aksjalną. Wyjątkiem od tej reguły jest dimer o wzorze $[\text{Cu}(\text{dntp})_2(\text{NCS})_2]_2$ [69], w którym atom azotu jonu NCS^- leży w pozycji aksjalnej, a atom siarki tego jonu zajmuje pozycję ekwatorialną sfery koordynacyjnej.

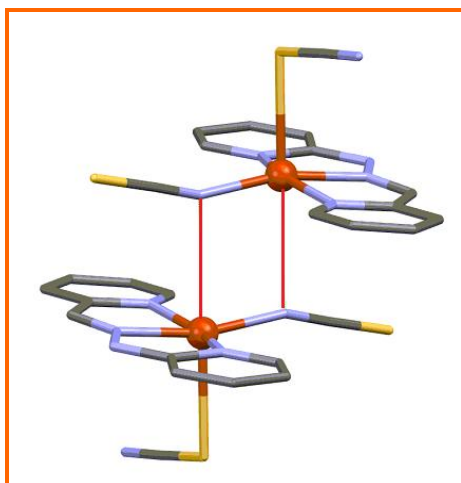
Biorąc pod uwagę liczbę koordynacji jonu metalu dwurdzeniowe związki kompleksowe zawierające ugrupowania $\text{Cu}_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2$ i $\text{Cu}_2(\mu_{-1,1}\text{-NCS})_2$ możemy dodatkowo podzielić na dimery z sześciokoordynacyjnymi jonami miedzi(II) i dimery zawierające pięciokoordynacyjne kationy Cu(II). Pięciokoordynacyjne atomy centralne dimerów Cu(II) zazwyczaj posiadają geometrię piramidy tetragonalnej (SP). Za wyjątkiem związku $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$, wartość parametru τ dla dimerów z pięciokoordynacyjnymi jonami miedzi(II) waha się w granicach 0,0–0,15. W kompleksie $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$, jony Cu(II) wykazują geometrię pośrednią pomiędzy piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną, a parametry Addisona dla jonów Cu(1) i Cu(2) wynoszą odpowiednio 0,36 i 0,37.

Najistotniejsze parametry strukturalne charakteryzujące tiocyjanianowe dwurdzeniowe związki kompleksowe miedzi(II) zawierające podwójne mostki *end-to-end* oraz *end-to-on* zostały przedstawione w Tabelach 6 i 7. W Tabeli 6 zostały również uwzględnione długości wiązań i wartości kątów dla dimeru $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$, zawierającego pojedynczy mostek tiocyjanianowy.

Dla większości dwurdzeniowych kompleksów Cu(II) zawierających ugrupowanie $\mu_{-1,3}$ -NCS, długości wiązań Cu–N przyjmują wartości z przedziału 1,929(3)–2,019(6)Å. Wyraźne wydłużenie wiązania Cu–N, obserwowane w związkach $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$ (Cu–N=2,306(4)Å) i $[\text{Cu}(\text{dntp})_2(\text{NCS})_2]_2$ (Cu–N=2,205(2)Å), jest spowodowane faktem, iż donorowe atomy azotu mostkującego jonu NCS^- znajdują się w pozycjach apikalnych. W kompleksie $[\text{Cu}(\text{dntp})_2(\text{NCS})_2]_2$ wydłużeniu wiązania Cu–N towarzyszy skrócenie odległości Cu–S (2,412(7)Å). Jest to jedyny dwurdzeniowy kompleks Cu(II) w którym atomy siarki mostkowych anionów tiocyjanianowych zajmują pozycje ekwatorialne pięciokoordynacyjnego centrum Cu(II), co prowadzi do skrócenia wiązania Cu–S. W pozostałych dimerach zawierających ugrupowanie $\mu_{-1,3}$ -NCS wiązanie Cu–S jest wyraźnie dłuższe i dla większości związków przyjmuje wartości z przedziału 2,678(3)–2,994(2)Å. W dwóch dimerach $[\text{Cu}(\text{dpp})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [68] i $[\text{Cu}(\text{pyol})(\text{NCS})_2] \cdot \text{DMSO}$ [74] wiązanie Cu–S jest dłuższe od 3,0Å i wynosi odpowiednio 3,065(7)Å oraz 3,139(2)Å (wiązanie semikoordynacyjne).

Kąty Cu–N–C i Cu–S–C w płaskim ośmioczłonowym pierścieniu $\text{Cu}_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2$ przyjmują wartości odpowiednio z przedziałów 159,3(3)–175,37(6)° i 84,4(3)–99,8(4)°. Wyraźne odchylenia kąta Cu–N–C od podanego zakresu, obserwowane dla związku $[\text{Cu}(\text{dntp})_2(\text{NCS})_2]_2$, łatwo wyjaśnić biorąc pod uwagę, że jest to jedyny dimer, w którym donorowy atom azotu mostkowego jonu NCS^- znajduje się w pozycji apikalnej a donorowy atom siarki anionu tiocyjanianowego zajmuje położenie ekwatorialne. W dimerze $[\text{Cu}_2(\text{NCS})(\text{tabt})_2](\text{NCS})_3$ opartym na pojedynczym mostku *end-to-end* kąty Cu–N–C i Cu–S–C wynoszą odpowiednio 138,80(3)° i 103,09(8)°.

Kąty Cu(1)–N–Cu(2) czteroczłonowego pierścienia w dimerach opartych na podwójnym mostku *end-to-on* przyjmują wartości z przedziału 85,58(2)–91,67(3)°. W ugrupowaniu $\text{Cu}_2(\mu_{-1,1}\text{-NCS})_2$ występują dwa krótkie i dwa długie wiązania Cu–N, których długości mieszczą się odpowiednio w przedziałach 1,919(13)–1,998(3)Å oraz 2,598(4)–2,801(3)Å. W dimerze $[\text{Cu}(\text{paphy})(\text{NCS})_2]$ wiązanie Cu(2)–N wynosi 3,054(13)Å. Autorzy publikacji [78] tłumaczą ten fakt odpychaniem się chmur elektronów π liganda *paphy* i jonu tiocyjanianowego. Oddziaływanie to prowadzi także do zwiększenia kąta Cu(1)–N_{NCS}–Cu(2), który wynosi 94,4(5)° (Rys.23).



Rys.23. Dimer o wzorze $[\text{Cu}(\text{paphy})(\text{NCS})_2]$

Zarówno w dimerach opartych na podwójnych jak i pojedynczych mostkach *end-to-end* i *end-to-on* łączniki tiocyjanianowe są liniowe, co potwierdzają wartości kątów pomiędzy atomami N–C–S, które mieszają się w granicach $177,6(6)$ – $179,1(5)^\circ$. Nie obserwuje się też większych różnic w długościach wiązań N–C i C–S pomiędzy dimerami z mostkiem *EE* a dimerami opartymi na mostku *EO*. Długości wiązań N–C i C–S mieszczą się następujących przedziałach $1,129(6)$ – $1,168(3)\text{\AA}$ oraz $1,596(17)$ – $1,652(3)\text{\AA}$.

Tabela 6. Dimery miedzi(II) oparte na łączniku tiocyjanianowym typu *end-to-end*

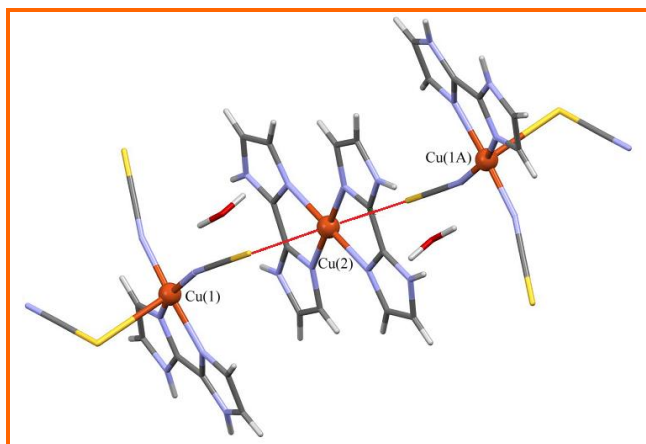
Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		Odległość [Å]	J [cm ⁻¹]	Lit
		Cu-N	Cu-S	N-C	C-S	NCS	Cu-NCS	Cu-SCN			
[Cu(4-bzpy) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,929(3)	2,938(1)	1,153(4)	1,619(4)	178,5(3)	166,9(3)	88,42(2)	5,54(2)	-	62
[Cu ₂ (tabt)(NCS)](NCS) ₃	SP/TBY	2,306(4)	2,769(3)	1,129(6)	1,632(1)	178,2(2)	138,80(3)	103,09(8)	6,633(4)	-	63
[Cu ₂ (medpt) ₂ (NCS) ₂](ClO ₄) ₂	SP	2,019(6)	2,735(2)	1,139(9)	1,631(7)	178,7(6)	166,7(5)	93,5(2)	5,515(7)	-1,8	64
[Cu ₂ (pyphe) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,936(3)	2,957(1)	1,157(2)	1,627(2)	179,1(4)	159,3(3)	84,4(3)	5,0985(9)	-	65
[Cu ₂ (etpfe) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,947(3)	2,972(3)	1,141(4)	1,632(3)	177,6(3)	159,8(3)	86,2(1)	5,480(1)	-	66
[Cu ₂ (meetpfe) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,935(4)	2,994(2)	1,154(6)	1,628(5)	179,1(5)	166,0(4)	93,21(2)	5,480(9)	-	67
[Cu(dpp)(NCS) ₂] ₂	SP	1,932(6)	2,778(1)	1,167(6)	1,631(5)	178,2(5)	161,5(4)	95,28(16)	5,432(1)	-	68
[Cu(dmp) ₂ (NCS) ₂] ₂	SP	2,205(2)	2,412(7)	1,161(3)	1,652(3)	177,8(2)	142,8(2)	99,2(2)	5,369(2)	-	69
[Cu ₂ (dien) ₂ (NCS) ₂](ClO ₄) ₂	SP	1,937(4)	2,736(3)	1,155(6)	1,633(5)	179,1(4)	163,2(4)	97,6(2)	5,571(1)	-	70
[Cu ₂ (mepzca) ₂ (NCS) ₄]	SP	1,939(3)	2,993 (2)	1,145(2)	1,627(2)	179,5(2)	159,6(2)	97,82(6)	5,744(2)	-	71
[Cu ₂ (me ₃ dien) ₂ (NCS) ₂](ClO ₄) ₂	SP	1,943(7)	2,678(3)	1,137(11)	1,634(10)	178,0(10)	164,4(9)	99,8(4)	5,575(3)	1,6	72
[Cu(dpp)(NCS) ₂ (H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O	OC	1,956(2)	3,065(7)	1,168(3)	1,640(2)	178,9(2)	161,3(2)	86,30(8)	5,371(1)	-1,0	68
[Cu ₂ (et ₃ dien) ₂ (NCS) ₂](ClO ₄) ₂]	OC	1,978(2)	2,757(9)	1,153(3)	1,639(2)	179,8(2)	169,0(2)	99,82(7)	5,72(1)	7,7	72
[Cu ₂ (ept) ₂ (NCS) ₂](ClO ₄) ₂]	OC	1,946(4)	2,978(2)	1,153(6)	1,628(5)	178,6(5)	171,4(4)	90,6(2)	5,462(4)	1,3	72
[Cu(dpta)(NCS)(ClO ₄) ₂]	OC	2,000(6)	2,795(2)	1,150(5)	1,631(6)	177,6(6)	167,0(6)	94,68(1)	5,533(1)	-	73
[Cu(pyol) ₂]·DMSO	OC	1,942(4)	3,139(2)	1,152(4)	1,618(1)	178,97(7)	175,37(6)	84,98(2)	5,360(2)	-	74

Tabela 7. Dimery miedzi(II) oparte na łączniku tiocyjanianowym typu *end-to-on*

Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		Odległość [Å]	J[cm ⁻¹]	Lit
		Cu(1)-N	Cu(2)-N	N-C	C-S	NCS	Cu(1)-N _{NCS} -Cu(2)	Cu...Cu			
[Cu ₂ (meimphe) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,922(5)	2,768(2)	1,144(8)	1,617(7)	178,6(7)	85,58(2)	3,255(2)	-	75	
[Cu ₂ (meprphe) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,998(3)	2,598(4)	1,157(4)	1,616(3)	178,1(3)	89,44(1)	3,261(2)	-	76	
[Cu ₂ (pyrphe) ₂ (NCS) ₂]	SP	1,961(3)	2,801(3)	1,159(2)	1,615(2)	177,77(4)	91,67(3)	3,4659(7)	-	77	
[Cu(paphy)(NCS) ₂]	OC	1,919(13)	3,054(13)	1,155(17)	1,596(17)	178,0(1)	94,4(5)	3,730(3)	-0,11	78	

OC–geometria oktaedryczna, SP– geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY– geometria pośrednia pomiędzy piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną

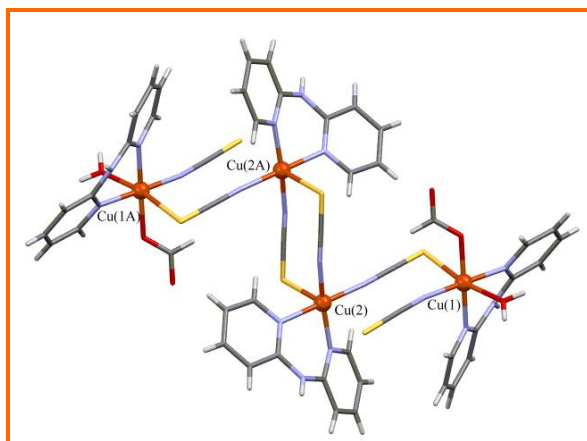
Strukturalnie do chwili obecnej został opisany tylko jeden trójrdzeniowy tiocyjanianowy związek miedzi(II) – $[\text{Cu}(\text{bim})_2][\text{Cu}(\text{bim})(\text{NCS})_2(\text{SCN})_{0.66}(\text{NO}_3)_{0.33}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, składający się z kationu kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bim})_2]^{2+}$ połączonego semikoordynacyjnym wiązaniem Cu–S ($3,0357(11)\text{\AA}$) z dwoma anionami kompleksowymi $[\text{Cu}(\text{bim})(\text{NCS})_2(\text{SCN})_{0.66}(\text{NO}_3)_{0.33}]^-$ [79] (Rys.24).



Rys.24. Trójrdzeniowy związek $\{[\text{Cu}(\text{bim})_2][\text{Cu}(\text{bim})(\text{NCS})_2(\text{SCN})_{0.66}(\text{NO}_3)_{0.33}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (nieuporządkowany jon NO_3^- został ukryty dla przejrzystości rysunku)

Jony Cu(II) skrajnych jednostek anionowych $[\text{Cu}(\text{bim})(\text{NCS})_2(\text{SCN})]^-$ są pięciokoordynacyjne, a parametr strukturalny τ równy 0,1, wskazuje na geometrię piramidy tetragonalnej. Płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery atomy azotu, w tym azoty dwóch jonów tiocyjanianowych oraz dwa atomy donorowe liganda chelatowego *bim*. Pozycja aksjalna jest zajęta przez atom siarki drugiego terminalnego jonu NCS^- . Koordynacja ta, jak zostało to już wspomniane powyżej, jest bardzo rzadko spotykana. Centralny jon trójrdzeniowego związku, przy uwzględnieniu semikoordynacyjnych wiązań Cu–S, wykazuje geometrię wydłużonego oktaedru, z płaszczyzną ekwatorialną wyznaczoną przez cztery donorowe atomy azotu pochodzące od dwóch ligandów bidentycznych. Długości Cu–N, Cu–S oraz kąty Cu–N–C i Cu–S–C pozostają w dobrej zgodności z wyżej dyskutowanymi danymi strukturalnymi dla dwurdzeniowych związków miedzi(II).

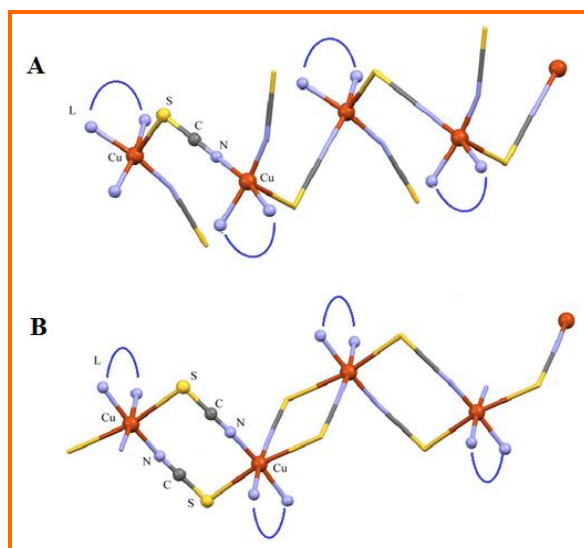
Rysunek 25 prezentuje czterordzeniowy związek koordynacyjny o wzorze $[\text{Cu}_4(\text{NCS})_6(\text{dpyam})_4(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [80].



Rys.25. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Cu}_4(\text{NCS})_6(\text{dpyam})_4(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Jony centralne, połączone podwójnym mostkiem $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$, wykazują geometrię oktaedryczną. Płaszczyzny ekwatorialne jonów Cu(1), Cu(1a), Cu(2), Cu(2a) wyznaczają cztery atomy azotu, pochodzące od liganda organicznego i dwóch jonów tiocyjanianowych, a pozycje aksjalne są zajęte przez atomy siarki anionów SCN^- w przypadku centrów Cu(2), Cu(2A), a w jonach Cu(1), Cu(1A) – przez jeden atom tlenu mrówczanu i jeden atom siarki jonu NCS^- . Parametry strukturalne kompleksu $[\text{Cu}_4(\text{NCS})_6(\text{dpyam})_4(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dobrze korelują z wcześniej dyskutowanymi długościami wiązań i kątów dwurdzeniowych związków kompleksowych Cu(II) opartych na podwójnym mostku typu $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ (długości wiązań: Cu(1)–N= 1,961(3)Å, Cu(2)–N=1,976(3)Å, Cu(1)–S= 3,048(1)Å, Cu(2)–S=3,126(1) Å, kąty: Cu(1)–N–C=160,5(3)°, Cu(2)–N–C=164,3(3)°, Cu(1)–S–C=90,18(1)°, Cu(2)–S–C=90,17(1)° Cu(1)⋯Cu(2)=5,556(1)Å; Cu(2)⋯Cu(2A)=5,375(1)Å).

Najważniejsze długości wiązań i kątów jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) opartych na łączniku tiocyjanianowym prezentuje Tabela 8. Wśród polimerów koordynacyjnych 1D dominują połączenia o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{NCS})_2]_n$, gdzie L^2 to N-donorowy ligand chelatowy. Pod względem strukturalnym tzn. biorąc pod uwagę geometrię centrum metalicznego oraz liczbę mostkujących jonów tiocyjanianowych, związki te można podzielić zasadniczo na dwie podgrupy (Rys.26).



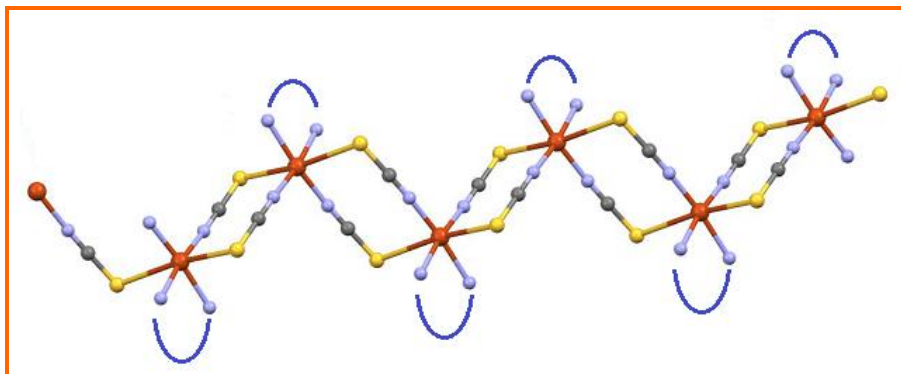
Rys.26. Typy struktur jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) z bidentnymi N-donorowymi ligandami $[Cu(L^2)(NCS)_2]_n$

Podgrupa A obejmuje jednowymiarowe polimery koordynacyjne, w których jony miedzi(II) są połączone poprzez pojedynczy mostek *end-to-end*. Drugi z jonów SCN^- koordynuje w sposób terminalny. Strukturę jednowymiarowych polimerów należących do podgrupy B tworzą sześciokoordynacyjne jony $Cu(II)$ połączone ze sobą za pomocą podwójnego mostka tiocyjanianowego (Rys.26B). W obydwu przypadkach sferę koordynacyjną metalu centralnego dopełniają donorowe atomy azotu liganda chelatowego, przyjmując pozycje *cis* względem siebie.

W prawie wszystkich polimerach należących do podgrupy A jony miedzi(II) wykazują geometrię piramidy tetragonalnej, na co wskazuje parametr strukturalny τ , mieszczący się w przedziale 0,00–0,13. Płaszczyzny ekwatorialne wyznaczają cztery atomy donorowe azotu, pochodzące od dwóch jonów tiocyjanianowych oraz bidentnego liganda N-heterocyklicznego, podczas gdy pozycje apikalne są zajęte przez atomy siarki jonów SCN^- . Do wyjątków należy związek $[Cu(ded)(NCS)_2]_n$ [86], dla którego potwierdzono geometrię pośrednią pomiędzy piramidą tetragonalną (SP) a bipiramidą trygonalną (TBY) jonów miedzi(II) ($\tau = 0,42$).

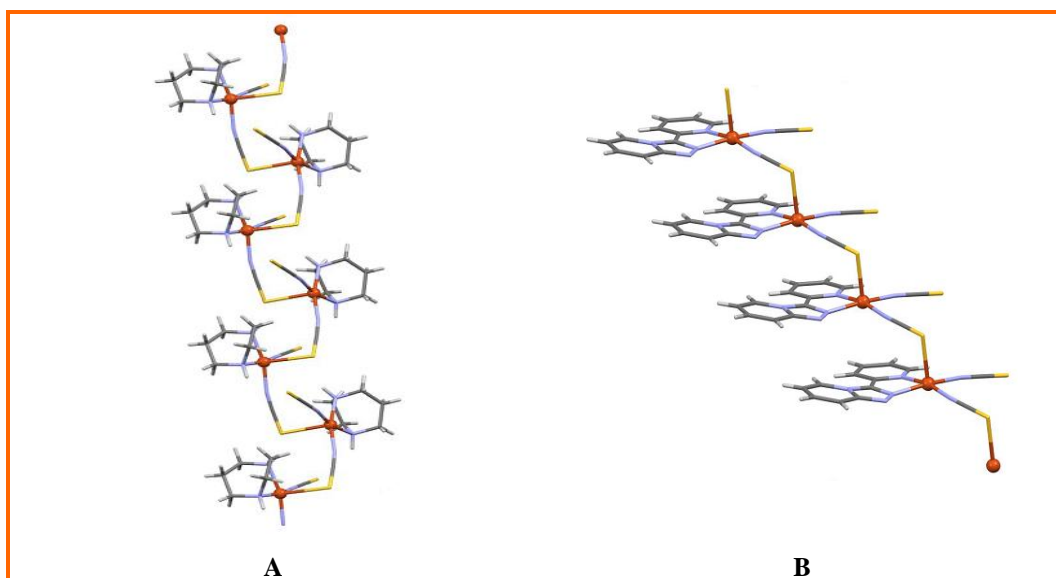
Podgrupę B reprezentują cztery kompleksy miedzi(II): $[Cu(bpm)(NCS)_2]_n$ [88], $[Cu(apo)(NCS)_2]_n$ [89], $[Cu(bipy)(NCS)_2]$ [49] oraz $[Cu(pyim)(NCS)_2]_n$ [79]. Centra metaliczne tych związków są sześciokoordynacyjne o geometrii zaburzonego oktaedru. Cztery donorowe atomy azotu, pochodzące od bidentnego liganda oraz dwóch jonów tiocyjanianowych wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną, natomiast pozycje aksjalne są zajęte przez dwa atomy siarki jonów mostkujących.

W przypadku prawie wszystkich związków o wzorze $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{NCS})_2]_n$ potwierdzona została topologia łańcucha typu *zig-zag* (Rys.27).



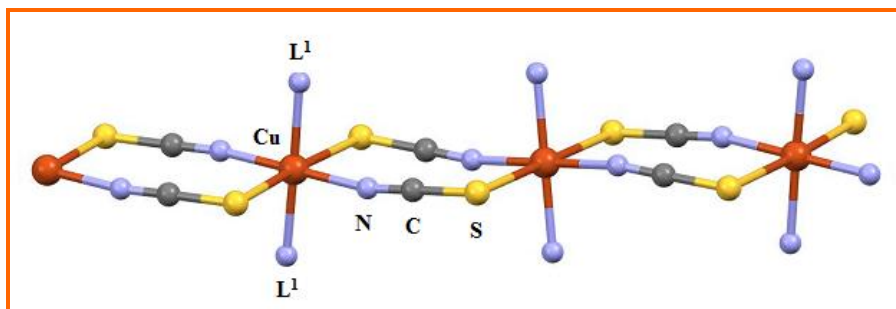
Rys.27. Łańcuch typu *zig-zag* polimerze koordynacyjnym $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{NCS})_2]_n$

Wyjątkami są kompleksy $[\text{Cu}(\text{dach})(\text{NCS})_2]_n$ [85] oraz $[\text{Cu}(\text{pytr})(\text{NCS})_2]_n$ [81]. Dla pierwszego z nich, w oparciu o wyniki badań strukturalnych, stwierdzono strukturę helisy, podczas gdy topologia drugiego związku została określona jako „schodkowa” (Rys.28).



Rys.28. Struktury 1D $[\text{Cu}(\text{dach})(\text{NCS})_2]_n$ (A) i $[\text{Cu}(\text{pytr})(\text{NCS})_2]_n$ (B)

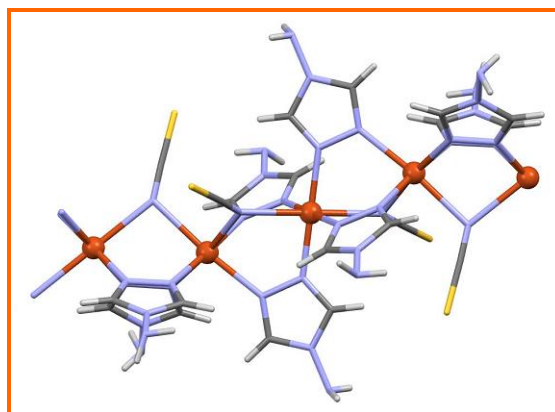
Drugą pod względem liczebności grupę tiocyjanianowych polimerów koordynacyjnych 1D stanowią związki o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{NCS})_2]_n$, gdzie L^1 to monodentny N-donorowy ligand. Prawie wszystkie kompleksy $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{NCS})_2]_n$ wykazują strukturę przedstawioną schematycznie na Rys.29.



Rys.29. Schemat struktury 1D o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{NCS})_2]_n$

Połączone ze sobą podwójnymi mostkami tiocyjanianowymi atomy centralne posiadają oktaedryczne otoczenie koordynacyjne z ekwatorialną płaszczyzną wyznaczaną przez cztery atomy azotu, które pochodzą od dwóch ligandów organicznych oraz dwóch jonów tiocyjanianowych. Natomiast pozycje aksjalne są obsadzone przez atomy siarki jonów SCN^- .

Interesującą strukturę stwierdzono w przypadku związku $[\text{Cu}_2(\text{amtrz})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_n$ [98]. Funkcję łącznika pełnią tutaj zarówno jony tiocyjanianowe ($\mu_{-1,1}\text{-NCS}$) jak również ligand N-donorowy 4-amino-1,2,4-triazol (Rys.30).



Rys.30. Struktura związku $[\text{Cu}_2(\text{amtrz})_4(\text{NCS})_2]_n$

Długości wiązań Cu–N, Cu–S, N–C, C–S oraz kątów Cu–SCN i Cu–NCS oraz Cu(1)–N_{NCS}–Cu(2) w jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowych nie odbiegają od wartości szczegółowo dyskutowanych dla dwurdzeniowych kompleksów miedzi(II) (Tabela 9.).

Tabela 8. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łączniku tiocyjanianowym typu *end-to-end*

Wzór	Geometria	Typ mostka	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		Odległość [Å]	J [cm ⁻¹]	Lit
			Cu-N	Cu-S	N-C	C-S	NCS	Cu-NCS	Cu-SCN			
Związki kompleksowe miedzi(II) o ogólnym wzorze [Cu(L)(NCS)₂]_n, gdzie L to bidentny ligand koordynujący do atomu centralnego w sposób chelatowy												
[Cu(pytr)(NCS) ₂] _n	SP	S	1,968(5)	2,671(2)	1,150(7)	1,641(5)	179,4(5)	170,1(4)	93,2(2)	5,546(1)	-	81
[Cu(im-2-py)(NCS) ₂] _n	SP	S	1,946(3)	2,6728(11)	1,146(5)	1,626(4)	179,5(4)	162,5(3)	99,6(1)	5,929(2)	-0,83	82
[Cu(bim)(NCS) ₂] _n	SP	S	1,9490(16)	2,6744(6)	1,145(2)	1,6312(18)	178,62(18)	170,47(16)	97,57(7)	5,6744(3)	-0,24	79
[Cu(hambi)(NCS) ₂]	SP	S	1,935(4)	2,942(1)	1,154(6)	1,625(6)	178,9 (5)	169,2(4)	87,2(2)	5,523(2)	-	83
[Cu(dpd)(NCS) ₂] _n	SP	S	1,961(4)	2,8386(17)	1,139(9)	1,649(7)	178,6(6)	160,8(5)	91,0(2)	5,222(1)	-	84
[Cu(dach)(NCS) ₂] _n	SP	S	1,959(14)	2,769(4)	1,11(2)	1,65(2)	176,7(14)	169,1(13)	90,3(5)	5,270(2)	0,00	85
[Cu(ded)(NCS) ₂] _n	SP/TBY	S	1,991(2)	2,8240(7)	1,157(3)	1,628(2)	178,8(2)	172,7(2)	100,38(8)	5,8539(5)	-	86
[Cu(bpm)(NCS) ₂] _n	OC	D	1,941(6)	3,174(2)	1,412(9)	1,638(6)	179,6(7)	165,0(6)	83,1(2)	5,921(2)	-0,6	88
[Cu(apo)(NCS) ₂] _n	OC	D	1,934(2)	2,952(1)	1,150(1)	1,643(2)	178,2(3)	173,4(1)	98,0(7)	5,573(1)	0,0 wył	89
[Cu(bipy) ₂ (NCS) ₂]	OC	D	2,012(7)	3,239(4)	1,056(7)	1,674(7)	167,9(10)	165,1(3)	104,7(3)	6,113(2)	-0,13	90
[Cu(pyim)(NCS) ₂] _n	OC	D	1,987(10)	3,171(3)	1,159(13)	1,639(15)	178,3(11)	168,3(9)	104,2(5)	6,079(11)	-0,03	79
Związki kompleksowe miedzi(II) o ogólnym wzorze [Cu(L)₂(NCS)₂]_n, gdzie L to monodentny ligand koordynujący do atomu centralnego												
[Cu(py) ₂ (NCS) ₂] _n	OC	D	1,936 (2)	3,045 (2)	1,18(3)	1,628(2)	179,1(2)	167,8(1)	93,2(7)	5,6477(4)	-	91
[Cu(NCS) ₂ (hmpo)(H ₂ O)] ₂	OC	D	1,938(3)	2,959(1)	1,150(4)	1,643(3)	179,4(3)	163,1(3)	102,6(1)	5,4991(1)	-148,2	92
[Cu(eim) ₂ (NCS) ₂]	OC	S	2,453(5)	3,055(15)	1,140(6)	1,645(5)	178,1(5)	150,1(4)	103,8(8)	7,049(2)	-	93
[Cu(meimi) ₂ (NCS) ₂] _n	OC	D	1,963 (2)	3,221 (1)	1,154 (4)	1,624 (3)	178,8 (3)	167,8 (2)	91,5(2)	5,720(1)	-	94
[Cu(im) ₂ (NCS) ₂]	OC	D	1,975(2)	3,135(52)	1,164(3)	1,646(3)	176,8(2)	160,96(19)	93,1(3)	5,722(4)	-	95
[Cu(im) ₂ (NCS) ₂] _n	OC	D	1,966(2)	3,1141(6)	1,155(3)	1,633(8)	177,0(8)	161,2(1)	93,1(5)	5,897(2)	1,58	96

OC–geometria oktaedryczna, SP– geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY– geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną; S– pojedynczy mostek tiocyjanianowy, D–podwójny mostek tiocyjanianowy

Tabela 9. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łączniku tiocyjanianowym typu *end-to-on*

Wzór	Geometria	Typ mostka	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		J [cm ⁻¹]	Lit
			Cu(1)-N	Cu(2)-N	N-C	C-S	NCS	Cu(1)-N _{NCS} -Cu(2)			
{[Cu ₂ (amtrz) ₄ (NCS) ₂](ClO ₄) ₂ H ₂ O] _n }	OC	S	2,291(6)	2,315(5)	1,132(7)	1,618(6)	177,4(9)	97,77(19)	-51	98	

Tabela 10. Dwuwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łączniku tiocyjanianowym typu *end-to-end*

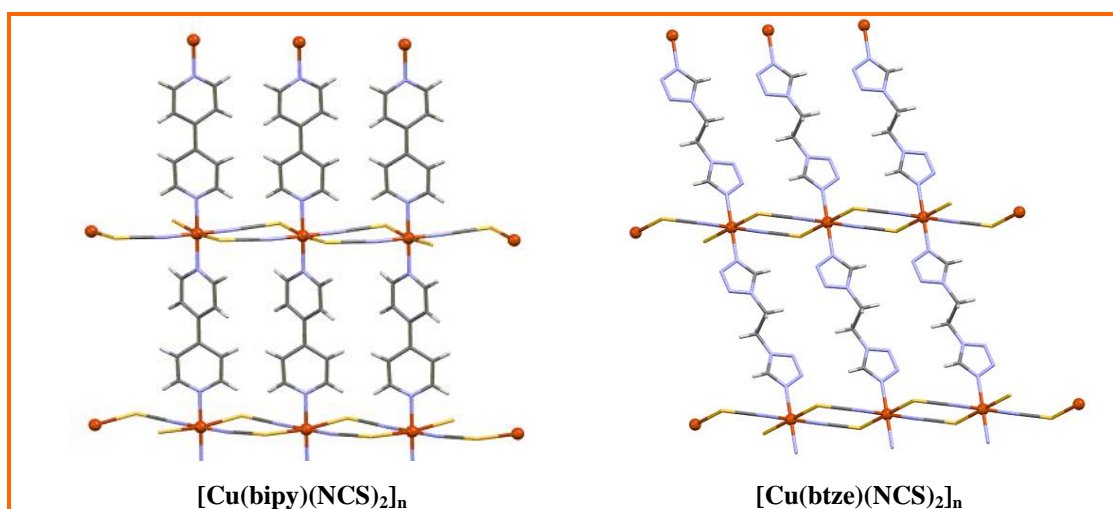
Wzór	Geometria	Typ mostka	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		J [cm ⁻¹]	Lit
			Cu-N	Cu-S	N-C	C-S	NCS	Cu-NCS	Cu-SCN		
[Cu(pn)(NCS) ₂]	OC	S	1,997(6)	2,9827(4)	1,139(8)	1,639(6)	178,8(5)	160,7(5)	89,4(2)	-	99
[Cu(C ₁₀ H ₈ N ₂)(NCS) ₂] _n	OC	D	1,937 (3)	3,0471 (12)	1,143(4)	1,629(4)	179,2 (3)	172,4 (3)	94,8 (2)	-	100
[Cu(btze)(NCS) ₂] _n	OC	D	1,932(3)	2,9360(10)	1,153(3)	1,616(8)	179,5(4)	173,1(3)	92,2(3)	-0,29	101

Tabela 11. Trójwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łączniku tiocyjanianowym typu *end-to-end*

Wzór	Geometria	Typ mostka	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		J [cm ⁻¹]	Lit
			Cu-N	Cu-S	N-C	C-S	NCS	Cu-NCS	Cu-SCN		
[Cu ₂ (bpm) ₂ (NCS) ₄] _n	OC	D	1,921(5)	2,933(1)	1,167(9)	1,629(7)	178,2(6)	167,1(5)	90,1(7)	-230	88

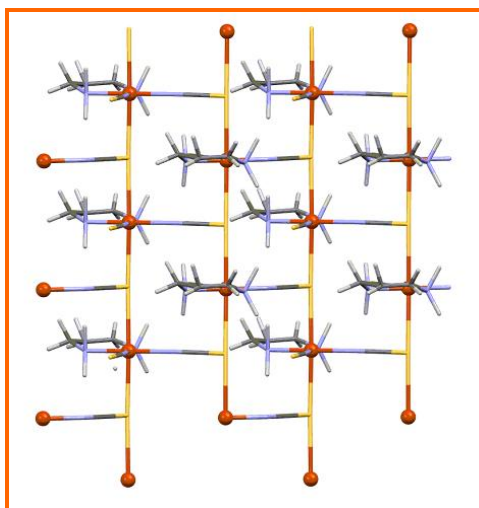
OC–geometria oktaedryczna, SP– geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY– geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną; S– pojedynczy mostek tiocyjanianowy, D–podwójny mostek tiocyjanianowy

Otrzymanie tiocyjanianowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) o wyższych wymiarowościach jest możliwe tylko w przypadku zastosowania do syntezy dodatkowych ligandów mostkujących. Literatura donosi jedynie o czterech takich kompleksach miedzi(II): $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCS})_2]_n$ [100], $[\text{Cu}(\text{btze})(\text{SCN})_2]_n$ [101], $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{NCS})_2]$ [99] i $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{NCS})_4]_n$ [88] (Tabele 10 i 11). Pierwsze trzy są polimerami dwuwymiarowymi, a związek $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{NCS})_4]_n$ wykazuje strukturę 3D. W kompleksach $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCS})_2]_n$ i $[\text{Cu}(\text{btze})(\text{SCN})_2]_n$ jednowymiarowe łańcuchy zbudowane z ośmioczłonowych pierścieni $\text{Cu}_2(\mu_{-1,3}\text{-NCS})_2$ łączą się ze sobą poprzez ligand organiczny 4,4'-bipirydynę (*bipy*) oraz 1,2-bis(tetrazol-1-yl)etan (*btze*), tworząc struktury dwuwymiarowe o topologii kratki prostokątnej. Oktaedryczną sferę koordynacyjną jonów miedzi(II) w związkach $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCS})_2]_n$ i $[\text{Cu}(\text{btze})(\text{NCS})_2]_n$ tworzą dwa atomy siarki jonów tiocyjanianowych znajdujące się w pozycjach aksjalnych oraz donorowe atomy azotu ligandów organicznych oraz anionów NCS^- , które wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną (Rys.31).



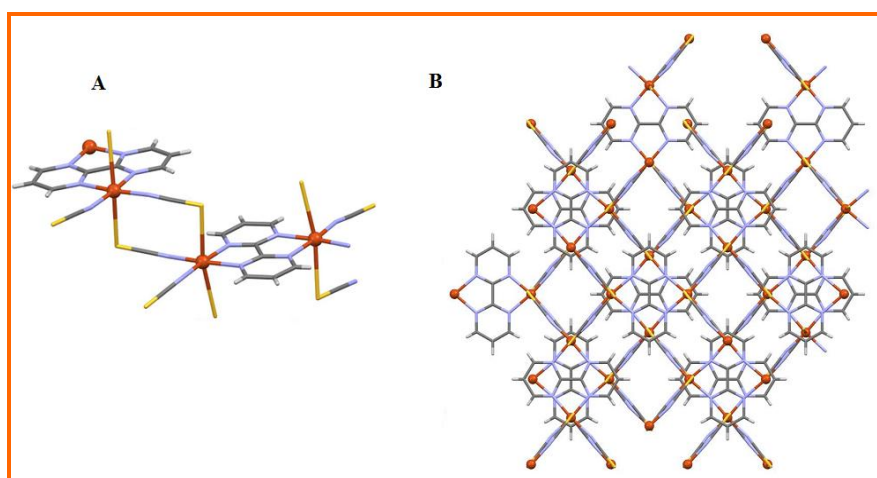
Rys.31. Dwuwymiarowe polimery koordynacyjne

Badania strukturalne dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{NCS})_2]$ potwierdziły występowanie dwóch sposobów koordynacji jonów tiocyjanianowych: terminalnego typu $-\text{N}$ oraz mostkowego typu $\mu_{-1,3,3}\text{-NCS}$. Mostek $\mu_{-1,3,3}\text{-NCS}$ łączy trzy atomy miedzi(II), tworząc płaskie jednostki $\text{Cu}_3(\text{NCS})_2$. Do dwóch atomów miedzi(II) anion tiocyjanianowy koordynuje poprzez dwa atomy azotu, podczas gdy wolne donorowe atomy siarki są skoordynowane z jednym jonem $\text{Cu}(\text{II})$. Architektura tego polimeru została określona jako „ściana z cegieł”, a pojedynczą cegłę tworzą jednostki $\text{Cu}_3(\text{NCS})_2$ (Rys.32).



Rys.32. Kompleks $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{NCS})_2]$, z bardzo rzadkim sposobem koordynacji $\mu\text{-}_{1,3,3}\text{-NCS}$

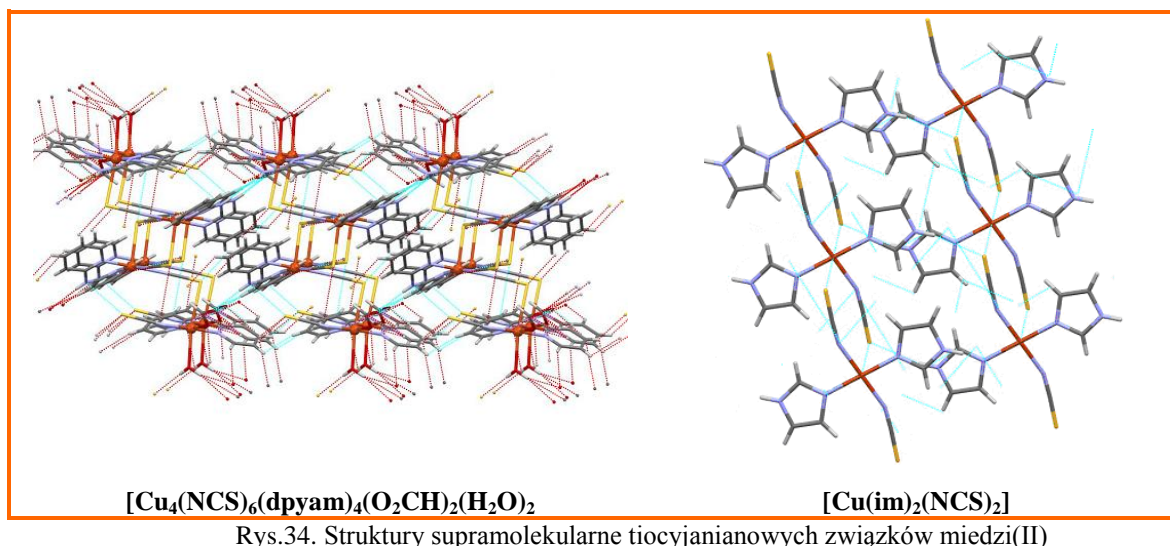
Polimer koordynacyjny $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{NCS})_4]_n$ jest zbudowany z dwurdzeniowych jednostek $(\text{NCS})_2\text{Cu}(\text{bpm})\text{Cu}(\text{NCS})_2$, które poprzez podwójny mostek SCN^- typu *end-to-end* oraz bis(bidentną) koordynację liganda organicznego łączą się ze sobą tworząc trójwymiarową sieć 3D przedstawioną na Rys.33.



Rys.33. Polimer koordynacyjny $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{NCS})_4]_n$ A– Dimery $(\text{NCS})_2\text{Cu}(\text{bpm})\text{Cu}(\text{NCS})_2$, B– trójwymiarowa sieć polimeryczna związku

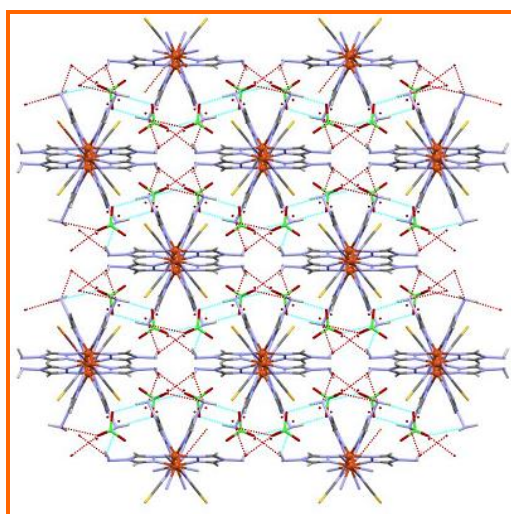
Jony tiocyjanianowe dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi (II) chętnie uczestniczą w tworzeniu silnych wiązań wodorowych z udziałem grup N–H lub O–H od liganda organicznego lub cząsteczki wody oraz słabych oddziaływań typu C–H, co prowadzi do tworzenia struktur supramolekularnych.

Interesujące struktury supramolekularne stwierdzono dla związków $[\text{Cu}_4(\text{NCS})_6(\text{dpyam})_4(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{Cu}(\text{im})_2(\text{NCS})_2]_n$, w których wiązania wodorowe tworzą sieć polimeryczną 3D i 2D. W przypadku ostatniego związku autorzy określili motyw tego polimeru 2D jako kratki (Rys.34).



W organizacji supramolekularnych struktur tiocyjanianowych związków kompleksowych ważną funkcję pełnią również oddziaływania pomiędzy nieskoordynowanymi atomami siarki jonów SCN^- . Oddziaływania typu $\text{S}\cdots\text{S}$, zaliczane do oddziaływań van der Waalsa, zostały stwierdzone między innymi w związkach $\{[\text{Cu}_2(\text{amtrz})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}\}_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{btze})(\text{SCN})_2]_n$.

W kompleksie $\{[\text{Cu}_2(\text{amtrz})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}\}_n$, w którym centra miedzi(II) są połączone pojedynczym mostkiem *EO*, każdy łańcuch polimeru 1D sąsiaduje z czterema innymi łańcuchami polimerycznymi. Poprzez oddziaływania $\text{S}\cdots\text{S}$ występujące pomiędzy nieskoordynowanymi donorowymi atomami siarki jonów tiocyjanianowych sąsiednich łańcuchów i wiązania wodorowe z udziałem cząsteczek wody, grup aminowych liganda organicznego i atomów tlenu jonów ClO_4^- łańcuchy łączą się ze sobą w trójwymiarową sieć przedstawioną na Rys.35. [98]



Rys.35. Supramolekularna architektura związku $\{[\text{Cu}_2(\text{amtrz})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}\}$

W związku $[\text{Cu}(\text{btze})(\text{SCN})_2]_n$ łańcuchy $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_2]_n$ łączą się poprzez oddziaływania S...S pomiędzy nieskoordynowanymi donorowymi atomami siarki jonów NCS^- w supramolekularne warstwy, które kształtem przypominają schody.

Wartości parametrów J , określających typ i wielkość oddziaływań magnetycznych dla tiocyjanianowych połączeń koordynacyjnych $\text{Cu}(\text{II})$ zostały przedstawione w Tabelach 6–11. W większości związków koordynacyjnych miedzi(II) występują mostki tiocyjanianowe typu EE łączące jony miedzi(II) w sposób ekwatorialno–aksjalny, które odpowiadają za słabe oddziaływania antyferro– bądź ferromagnetyczne, a parametr oddziaływań $|J| < 8\text{cm}^{-1}$. Najsilniejsze oddziaływania pomiędzy jonami $\text{Cu}(\text{II})$ zostały stwierdzone w przypadku związków $[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{NCS})(\text{hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$ oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{NCS})_4]_n$, dla których stałe J wynoszą odpowiednio $-148,2\text{cm}^{-1}$ oraz -230cm^{-1} . W obydwu tych związkach jony miedzi(II) łączą się ze sobą mostkiem typu EE w sposób ekwatorialno–ekwatorialny. Dla polimeru 1D o wzorze $\{[\text{Cu}_2(\text{amtrz})_4(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}\}_n$ parametr wymiany wynosi -51cm^{-1} , a wynika to z występowania tiocyjanianowego mostka typu EO .

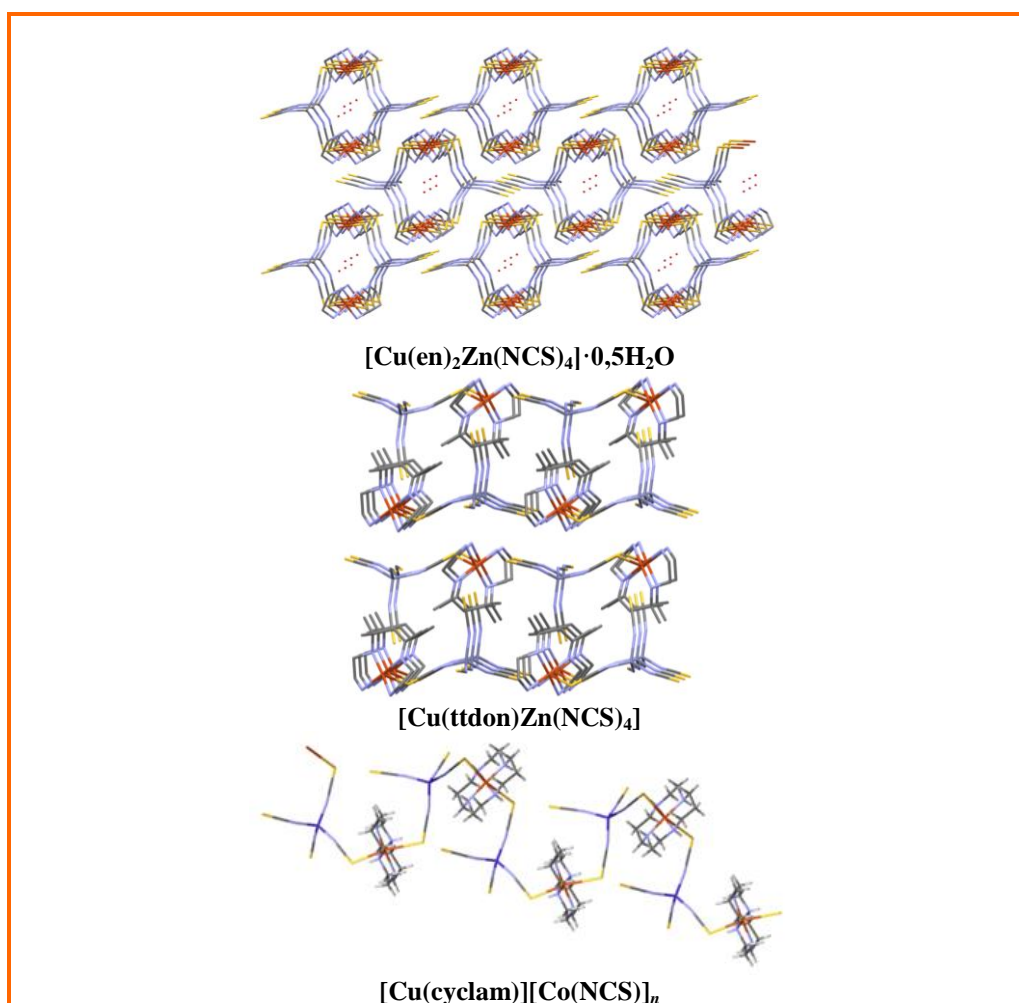
2.6. Heterobimetaliczne polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na łącznikach tiocyjanianometalanowych $[M(SCN)_x]^{n-}$

Jony tiocyjanianometalanowe $[M(SCN)_x]^{n-}$ są z reguły wykorzystywane do syntezy heterobimetalicznych polimerów koordynacyjnych. Związki tego typu otrzymuje się zwykle metodą „cegły i zaprawy”, przy zastosowaniu jako „cegły” kationowego kompleksu o wzorze $[CuL_n]^{x+}$ i jonu $[M(SCN)_x]^{n-}$.

Jony tiocyjanianometalanowe, $[Co(SCN)_4]^{2-}$, $[Mn(SCN)_4]^{2-}$, $[Cr(SCN)_4]^{2-}$, $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, $[Ni(SCN)_4]^{2-}$ lub $[Cd(SCN)_6]^{4-}$, $[Mn(SCN)_6]^{4-}$, charakteryzują się dużą różnorodnością strukturalną, dzięki czemu stwarzają możliwość otrzymania polimerów koordynacyjnych o różnych wymiarowościach. W kompleksach $[M(SCN)_x]^{n-}$ liczby koordynacji atomu centralnego wynoszą cztery lub sześć, a liczbom tym odpowiadają różne geometrie: tetraedryczna, płaskokwadratowa oraz oktaedryczna. Jony tiocyjanianometalanowe różnią się między sobą nie tylko geometrią wokół centrum metalicznego, ale również sposobem koordynacji jonów tiocyjanianowych. W tiocyjanianometalanach zawierających jony Co(II), Cr(II), Zn(II), Mn(II), będące twardymi kwasami Lewisa jony SCN^- koordynują poprzez atom azotu. Nieskoordynowane (wolne) donorowe atomy siarki mogą łączyć się z innymi atomami metali, w tym jonami Cu(II). W tiocyjanianortęcianach aniony tiocyjanianowe koordynują do jonu rtęci(II), będącego miękkim kwasem Lewisa poprzez atom siarki, pozostawiając wolnymi atomy azotu. W jonie $[Cd(SCN)_6]^{4-}$ jony SCN^- zajmujące pozycje ekwatorialne wiążą się z jonem Cd(II) za pomocą donorowego atomu azotu, natomiast pozostałe dwa jony tiocyjanianowe, zajmujące pozycje aksjalne są skoordynowane poprzez atom azotu.

Tiocyjanianometalany, koordynujące jon NCS^- poprzez azot tworzą z kationowymi kompleksami miedzi(II) związki dwurdzeniowe, trimery lub jednowymiarowe polimery koordynacyjne. W związkach dwurdzeniowych $[(mnbo)Cu(SCN)Cr(NCS)_3(NH_3)_2] \cdot DMF$ [102] i $[Cu(rac-me_2et_2dien)][Co(NCS)_4]$ [107] oraz w trimerach $\{[Cu(sal)(phen)(SCN)]_2Co(NCS)_2\}_2$ [104], $[Cu(hmtad)]_2[Mn(NCS)_4](ClO_4)_2$ [105] jony miedzi(II) są pięciokoordynacyjne i wykazują geometrię piramidy o podstawie kwadratu. Pozycje apikalne zajmuje jon tiocyjanianowy, koordynujący do atomu Cu(II) poprzez siarkę. Natomiast płaszczyzny ekwatorialne są wyznaczone przez cztery atomy azotu, pochodzące od ligandów. W przypadku związku $\{[Cu(sal)(phen)(SCN)]_2Co(NCS)_2\}_2$ bardzo ważną rolę odgrywają oddziaływania $\pi-\pi$, które łączą poszczególne trimery w łańcuchy typu *zig-zag*. Geometrię piramidy o podstawie kwadratu wykazuje także jon miedzi(II) w

jednowymiarowym polimerze koordynacyjnym o wzorze $[\text{Cu}(\text{ttdon})\text{Zn}(\text{NCS})_4]_n$ ($\tau=0,05$) [106]. Polimerami koordynacyjnymi 1D są również związki $(\text{Cu}(\text{me}_2\text{et}_2\text{dien}))[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ [107], $[\text{Cu}(\text{me}_2\text{dien})][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ [108], $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Co}(\text{NCS})_4]_n$ [108], $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [109] $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [1], $[\text{Cu}(\text{tactd})[\text{Mn}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [110] oraz $[\text{Cu}(\text{tactd})[\text{Ni}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [110]. W przypadku tych połączeń jednak jony miedzi(II) posiadają oktaedryczne otoczenie koordynacyjne. Płaszczyzny ekwatorialne są wyznaczone przez cztery atomy azotu, pochodzące od odpowiednich ligandów. Natomiast pozycje aksjalne połączeń sześciokoordynacyjnych są zajęte przez dwa atomy siarki pochodzące od dwóch jonów tiocyjanianowych. Związki $[\text{Cu}(\text{tactd})[\text{Mn}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{tactd})[\text{Ni}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{Cu}(\text{me}_2\text{et}_2\text{dien})][\text{Co}(\text{NCS})_4]$, $[\text{Cu}(\text{me}_2\text{dien})][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ wykazują topologię łańcucha typu zig-zag, a pozostałe trzy – $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{ttdon})\text{Zn}(\text{NCS})_4]$, $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Co}(\text{NCS})_4]_n$ – są łańcuchami w kształcie helisy. Co ciekawe, cechą kompleksu $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ są spiralne kanały, które są wypełnione cząsteczkami wody (Rys.36).

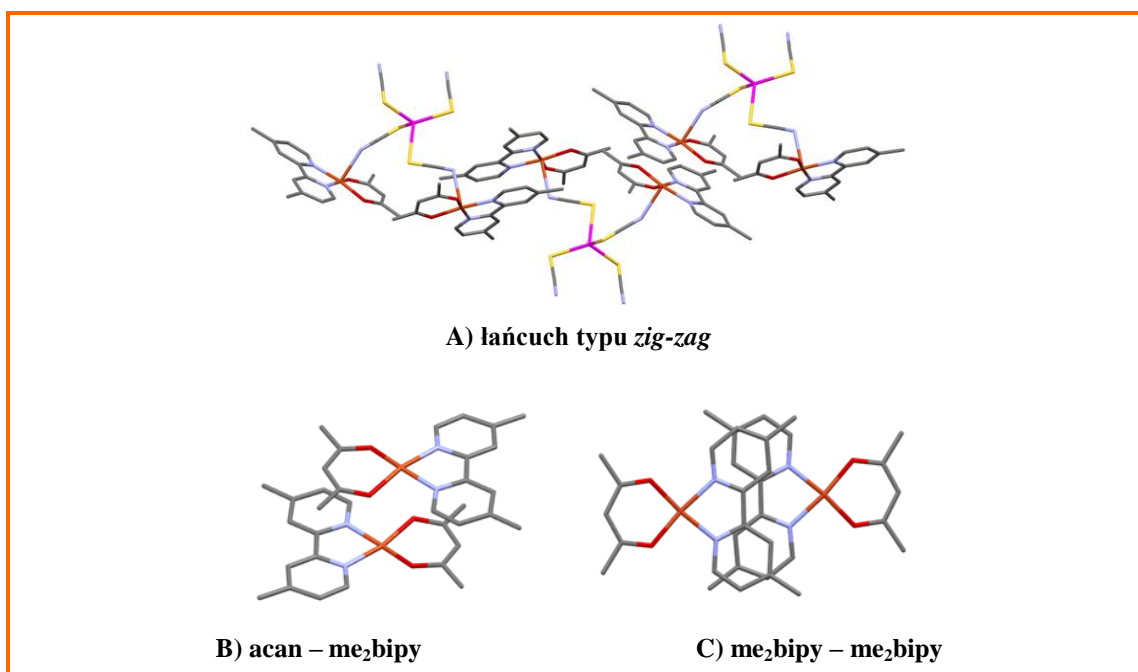


Rys.36. Polimery koordynacyjne 1D w kształcie helisy

Trimer $[\text{Cu}_2\text{Cd}(\text{tren})_2(\text{NCS})_6]$ jest jedynym przykładem związku koordynacyjnego miedzi(II) zawierającego anion $[\text{Cd}(\text{SCN})_6]^{4-}$ [111]. Jon miedzi(II) wykazuje geometrię bipiramidy trygonalnej, co potwierdza wartość parametru $\tau = 0,81$. Płaszczyzna ekwatorialna jest wyznaczona przez trzy atomy azotu tetradentnego liganda, natomiast czwarty atom azotu liganda oraz atom siarki pochodzący od jonu tiocyjanianowego zajmują pozycje apikalne. Interesującą cechą tego związku jest występowanie wiązań wodorowych za pomocą których trójrdzeniowe jednostki łączą się ze sobą w strukturę trójwymiarową.

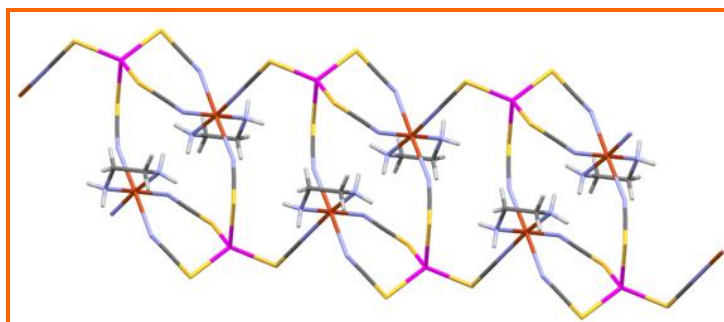
Znacznie większą różnorodność strukturalną dostrzega się w przypadku heterobimetalicznych związków koordynacyjnych opartych na anionie $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Anion ten tworzy z kationowymi kompleksami miedzi(II) związki trójrdzeniowe lub polimery koordynacyjne 1D, 2D i 3D.

W trimerze $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{me}_2\text{bipy})(\text{NCS})\}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ jon miedzi(II) jest pięciokoordynacyjny i posiada otoczenie piramidy o podstawie kwadratu ($\tau=0,21$) [104]. Płaszczyznę ekwatorialną tworzą cztery atomy donorowe – dwa atomy tlenu pochodzące od liganda acac i dwa atomy azotu liganda me_2bipy , natomiast pozycję apikalną zajmuje azot jonu tiocyjanianowego. W przypadku tego związku dostrzegalna jest również rola słabszych oddziaływań międzycząsteczkowych w kształtowaniu końcowej struktury. Za pomocą oddziaływań $\pi-\pi$ jednostki trójrdzeniowe łączą się ze sobą tworząc łańcuchy typu *zig-zag* (Rys.37).



Rys.37. Struktura $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bipy})(\mu-\text{NCS})\}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ A) łańcuchy typu *zig-zag*, B) oddziaływania $\pi-\pi$ pomiędzy ligandami *acac-me₂bipy* C) oddziaływania $\pi-\pi$ pomiędzy ligandami *me₂bipy-me₂bipy*

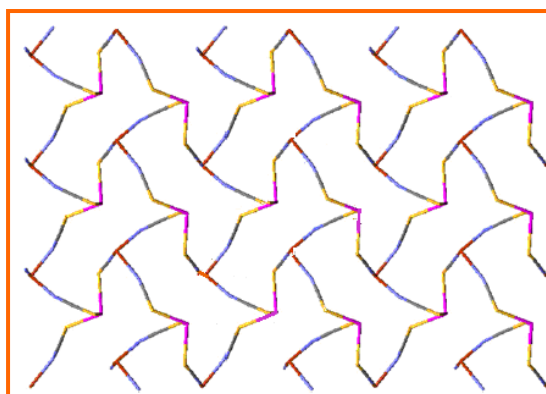
Jednowymiarowy polimer koordynacyjny $\{\text{CuHg(en)(NCS)}_4\}_n$ cechuje się bardzo rzadko spotykaną architekturą. W strukturze tego związku występują dwa typy motywów: drabiny oraz wstążki [112] (Rys.38).



Rys.38. Struktura 1D $\{\text{CuHg(en)(NCS)}_4\}_n$

Poprzez słabe oddziaływania S...S oraz wiązania wodorowe łańcuchy polimeru 1D łączą się ze sobą, tworząc strukturę dwuwymiarową. Każdy kation miedzi(II) posiada geometrię wydłużonego oktaedru. W płaszczyźnie ekwatorialnej leżą dwa atomy azotu bidentnego liganda oraz dwa atomy azotu pochodzące od dwóch jonów tiocyjanianowych. Natomiast pozycje aksjalne zajmują atomy azotu dwóch jonów NCS^- .

Dwuwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi są $[\text{CuHg(en)(NCS)}_4]_n$ oraz $[\text{Hg(SCN)}_4\text{Cu(meim)}_2\text{Hg(SCN)}_4\text{Cu(meim)}_4]_n$ [113] Jon miedzi(II) pierwszego ze związków jest pięciokoordynacyjny o geometrii piramidy o podstawie kwadratu ($\tau=0,04$). Pozycja apikalna jest zajęta przez SCN^- skoordynowany z atomem miedzi(II) poprzez atom azotu, natomiast płaszczyzna ekwatorialna jonu centralnego obejmuje cztery donorowe atomy azotu: dwa pochodzące od jednego bidentnego liganda i dwa od dwóch jonów tiocyjanianowych. Co ciekawe, warstwy związku $[\text{CuHg(en)(NCS)}_4]_n$ posiadają pofalowany kształt (ang. *wavy polymeric layers*), a poprzez słabsze oddziaływania łączą poszczególne płaszczyzny w trójwymiarową sieć polimeryczną (Rys.39).



Rys.39. Płaszczyzna polimeru koordynacyjnego 2D o wzorze $[\text{CuHg(en)(NCS)}_4]_n$

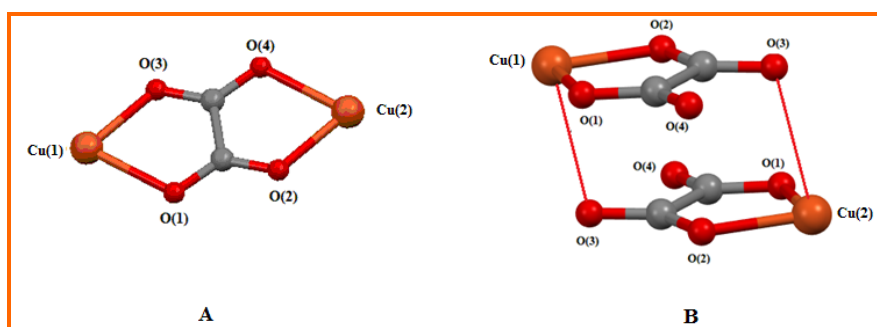
Jednostka asymetryczna drugiego polimeru koordynacyjnego 2D jest zbudowana z dwóch anionów $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ oraz dwóch typów kationów: $[\text{Cu}(\text{meim})_2]^{2+}$ i $[\text{Cu}(\text{meim})_4]^{2+}$. Każdy jon $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ wiąże się z dwoma kationami $[\text{Cu}(\text{meim})_2]^{2+}$ oraz jednym $[\text{Cu}(\text{meim})_4]^{2+}$. Jony miedzi(II) obydwu kationowych kompleksów są sześciokoordynacyjne i posiadają geometrię wydłużonego oktaedru. W kationie $[\text{Cu}(\text{meim})_2]^{2+}$ płaszczyzna ekwatorialna jonu centralnego obejmuje donorowe atomy azotu: dwa pochodzące od dwóch monodentnych ligandów i dwa od dwóch jonów tiocyjanianowych, natomiast pozycje aksjalne są zajęte przez dwa jony SCN^- . Z kolei w jonie $[\text{Cu}(\text{meim})_4]^{2+}$ w pozycjach aksjalnych znajdują się dwa jony tiocyjanianowe, a donorowe atomy czterech części cząsteczek monodentnego liganda wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną.

Struktura trójwymiarowego została potwierdzona dla polimeru koordynacyjnego $[\text{Cu}(\text{bzpy})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ [114]. Każdy jon rtęci(II), wykorzystuje wszystkie cztery jony tiocyjanianowe i koordynuje z czterema kationami miedzi(II). Atom Cu(II) posiada otoczenie koordynacyjne zaburzonego oktaedru, w którym w pozycjach aksjalnych znajdują się dwa azoty dwóch jonów SCN^- , a płaszczyzna ekwatorialna jest wyznaczona przez dwa atomy: jeden tlenu i jeden azotu N,O-donorowego liganda oraz dwa atomy azotu dwóch jonów tiocyjanianowych.

2.7. Szczawianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)

W porównaniu z tiocyjanianowymi związkami miedzi(II) liczba szczawianowych związków kompleksowych Cu(II) jest znacznie wyższa. W bazie Cambridge Structural Database, Version 5.33. do chwili obecnej opublikowano 514 struktur kompleksów Cu(II) w tym 116 monomerów, 253 dimery, po jednym związku cztero- i sześciordzeniowym, a także polimery koordynacyjne, w tym 136 1D, 5 2D, 2 2D.

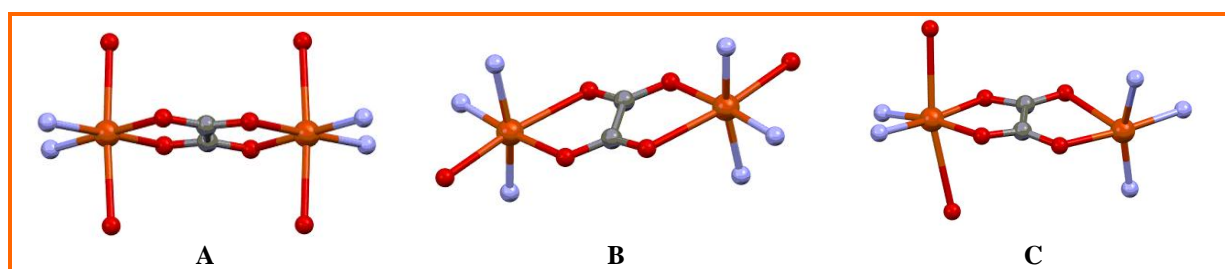
Biorąc pod uwagę sposób koordynacji jonu szczawianowego dwurdzeniowe kompleksy Cu(II) możemy podzielić zasadniczo na dwie grupy. Pierwsza obejmuje dimery miedzi(II), w których jony metalu są połączone bis(bidentnie) za pomocą mostka $\mu_{-1,2,3,4}$ -C₂O₄. Mostek ten, odkryty w 1938 roku w związku [Bu₃P](Cl)Pd($\mu_{-1,2,3,4}$ -C₂O₄)Pd(Cl)(Bu₃P)], jest najbardziej rozpowszechnionym sposobem koordynacji jonu szczawianowego (Schemat 2A). Do drugiej grupy zaliczane są związki miedzi(II), w których anion szczawianowy łączy atomy centralne, wykorzystując trzy z czterech donorowych atomów tlenu, tworząc tym samym mostek typu $\mu_{-1,2,3}$ -C₂O₄ (Schemat 2B). Do atomu centralnego Cu(1) w sposób chelatowy koordynują dwa z trzech atomów tlenu O(1) i O(2), podczas gdy atom O(3) łączy się z jonem Cu(2). Jest to bardzo rzadko spotykany typ koordynacji mostka szczawianowego i jego obecność strukturalnie potwierdzono jedynie w dwóch dwurdzeniowych związkach miedzi(II) tj. [Cu₂(hat)₂(H₂O)₂(C₂O₄)₂·H₂O [161] i [Cu₂(bibm)₂(C₂O₄)₂] [162].



Schemat 2

Najistotniejsze parametry strukturalne charakteryzujące szczawianowe dwurdzeniowe związki kompleksowe miedzi(II) zawierające podwójne mostki $\mu_{-1,2,3,4}$ -C₂O₄ oraz $\mu_{-1,2,3}$ -C₂O₄ zostały przedstawione w Tabeli 12.

Szczegółowa analiza geometrii ugrupowania miedź(II)-jon szczawianowy-miedź(II) pozwala wyróżnić w grupie dimerów opartych na mostku $\mu_{-1,2,3,4}$ -C₂O₄ trzy dodatkowe podgrupy, oznaczone na rysunku literami A, B i C (Rys.40).

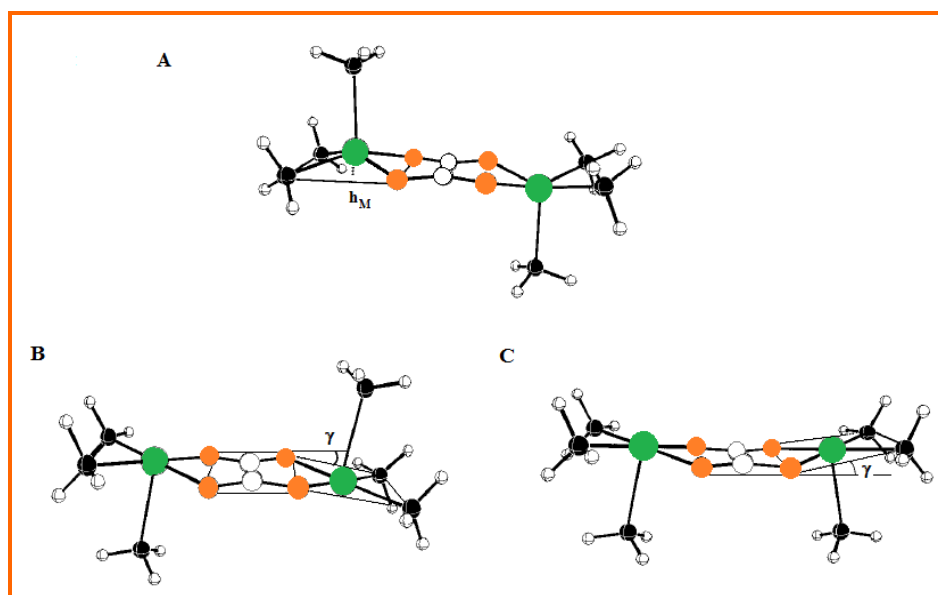


Rys.40. Możliwe geometrie ugrupowania miedź(II)-jon szczawianowy-miedź(II) dimerach miedzi(II)

Podgrupa A obejmuje dwurdzeniowe związki kompleksowe Cu(II), w których atomy tlenu mostka $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ łączą się z jonami miedzi(II) tworząc cztery krótkie wiązania Cu–O o długościach z zakresu 1,957(8)–2,041(3)Å, a płaszczyzna wyznaczona przez atomy tlenu i węgla jonu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ praktycznie pokrywa się z płaszczyznami ekwatorialnymi jonów centralnych. Biorąc pod uwagę, że cztery atomy tlenu jonu szczawianowego współtworzą płaszczyzny ekwatorialne jonów metalu(II) ten typ koordynacji określa się często mianem bis(bidentnej) ekwatorialno–ekwatorialnej. Długości wiązań C–C mostkowego jonu szczawianowego w związkach tej podgrupy przyjmują wartości z przedziału 1,504(10)–1,583(9)Å, wskazując na wiązanie pośrednie pomiędzy wiązaniem pojedynczym a podwójnym. Centra metaliczne kompleksów należących do tej podgrupy są sześciokoordynacyjne o geometrii wydłużonej bipiramidy lub pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu. Wartości parametrów Addisona wyznaczone dla dwurdzeniowych związków kompleksowych Cu(II) z pięciokoordynacyjnymi centrami metalicznymi i mostkiem $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ przyjmują wartości w granicach 0,00–0,29. Płaszczyzny ekwatorialne jonów Cu(II) w związkach podgrupy A wyznaczają z reguły dwa atomy tlenu mostka szczawianowego oraz atomy azotu ligandów N–donorowych. Pozycje apikalne pięciokoordynacyjnych kationów miedzi(II) lub pozycje aksjalne sześciokoordynacyjnych jonów miedzi(II) związków podgrupy A zazwyczaj obsadzają atomy tlenu skoordynowanych cząsteczek wody lub anionów NO_3^- , ClO_4^- . Jedynie w kompleksach $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{mebdmpza})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [122], $[\text{Cu}_2(\text{Pz}_2\text{CPh}_2)_2(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [127], $[\{\text{Cu}(\text{hbp})\text{Cl}\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [132], $[\text{Cu}_2(\text{daco})_2(\text{Br})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [121] pozycje apikalne są zajęte przez anion chlorkowy lub bromkowy, a w związku $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2$ [120] przez atom fluoru anionu PF_6^- .

W związkach podgrupy A paramagnetyczne jony miedzi(II), rozsunięte na odległości 5,115(5)–5,318(3)Å, są z reguły silnie sprzężone antyferromagnetycznie. Dla większości związków stałe sprzężenia J mieszczą się w granicach od –200 do –394 cm^{-1} . Jedynie w

przypadku dwóch związków $[\text{Cu}_2(\text{tacn})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [143] i $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpym})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [144] wartości J są zdecydowanie niższe i wynoszą odpowiednio $-20,5 \text{ cm}^{-1}$ i -142 cm^{-1} . Szczegółowa analiza wyników badań magnetostrukturalnych tych związków wykazała, że wielkość oddziaływań magnetycznych jonów miedzi(II) połączonych mostkiem $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ zależy zasadniczo od dwóch czynników: odchylenia geometrii centrum metalicznego od idealnej geometrii oktaedrycznej lub piramidy tetragonalnej oraz wychylenia jonu centralnego od płaszczyzny ekwatorialnej (h_M). W przypadku pięciokoordynacyjnych centrów metalicznych wielkość odchylenia od idealnej geometrii jest wyrażana za pomocą parametru strukturalnego τ . Im wartość τ jest bliższa zeru tym jony Cu(II) oddziałują ze sobą silniej poprzez mostek szczawianowy $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Z kolei, im większe jest wychylenie atomu miedzi(II) z płaszczyzny ekwatorialnej tym mniejszy jest stopień nałożenia orbitali magnetycznych jonów Cu(II) i jonu szczawianowego, co przekłada się na zmniejszenie wartości stałej sprzężenia J (Rys.41). Często zamiast wychylenia atomu miedzi(II) z płaszczyzny ekwatorialnej podaje się wartość kąta γ , który definiowany jest jako kąt pomiędzy płaszczyzną ekwatorialną jonu Cu(II) a płaszczyzną wyznaczoną przez atomy tlenu i węgla jonu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Ze względu na wartość tego kąta wśród dwurdzeniowych związków opartych na mostku $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ wyróżnia się dwie konformacje krzesłkową (Rys.41B) lub łódkową (Rys.41C).



Rys.41. Graficzna definicja h_M i γ

Zawarte w Tabeli 13 przykłady dimerów miedzi(II) opartych na mostku $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ ilustrują wpływ wyżej wymienionych czynników na wartość stałej J .

Tabela 13. Przykłady dimerów miedzi(II) opartych na mostku $\mu_{-1,2,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$ wraz z wartościami parametrów strukturalnych τ i h_M oraz wartościami stałej J

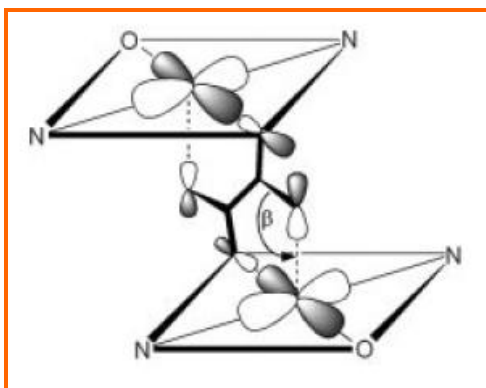
Związek	τ	h_M	J[cm^{-1}]	Lit
$[\text{Cu}_2(\text{Pz}_2\text{CPh}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,09	0,34	-378	127
$[\text{Cu}_2(\text{Pz}_2\text{CPh}_2)_2(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	0,16	0,39	-364	127
$[\text{Cu}_2(\text{Pz}_2\text{C}_3\text{Pz}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	0,29	0,35	-344	127
$[\text{Cu}_2(\text{tacn})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	–	0,049	-20,5	143
$[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpym})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	0,13 i -0,07	-142	144

Dane dla pierwszych trzech kompleksów zawierających pięciokoordynacyjne centra miedzi(II) potwierdzają, że wraz ze wzrostem parametru τ , reprezentującego odchylenie od idealnej struktury piramidy o podstawie kwadratu, wielkość oddziaływań magnetycznych jonów Cu(II) wyraźnie maleje. Stosunkowo słabe oddziaływanie magnetyczne jonów Cu(II) w dimerze $[\text{Cu}_2(\text{tacn})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ wyjaśnić można dużym odchyleniem geometrii centrum metalicznego od geometrii idealnego oktaedru na skutek koordynacji tridentnego liganda organicznego *tacn*. W przypadku $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpym})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [144] atomy miedzi są wychylone z płaszczyzny ekwatorialnej w przeciwnych kierunkach (Cu(1) $h_M=0,13$ i Cu(2) $h_M=-0,07$). Kompleks przyjmuje konformację spłaszczonego krzesła, co prowadzi do osłabienia oddziaływań magnetycznych pomiędzy atomami miedzi(II).

Do podgrupy B zaliczane są dimery miedzi(II), w których atomy tlenu mostka szczawianowego łączą się z atomami centralnymi poprzez dwa długie i dwa krótkie wiązania Cu–O odpowiednio z zakresu 2,193(6)–2,448(8)Å i 1,968(4)–2,029(9)Å. Długości wiązań C–C mostkowego jonu szczawianowego w związkach podgrupy B wskazują na wiązanie pośrednie pomiędzy wiązaniem pojedynczym a podwójnym, przyjmując wartości w zakresie 1,529(2)–1,573(7)Å. Atomy centralne w tej grupie związków są sześciokoordynacyjne o geometrii oktaedrycznej lub pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu, dla których parametr Addisona mieści się w przedziale 0,13–0,33. W związkach $[\text{Cu}_2(\text{et}_5\text{dien})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{BPh}_4)_2$ [154] i $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [155] wartości parametru τ wynoszące odpowiednio 0,77 i 0,98 wskazują na geometrię bipiramidy trygonalnej, podczas gdy w kompleksach $[\text{Cu}_2(\text{meim})\text{tmen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2$ [129], $[\{\text{Cu}(\text{pyim})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [152], $[\text{Cu}_2(\text{pyetham})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ [153] parametr strukturalny τ , którego wartość waha się w granicach 0,37–0,44, wskazuje, że jony miedzi(II) mają geometrię pośrednią pomiędzy bipiramidą trygonalną a piramidą tetragonalną.

Mostki szczawianowe $\mu_{-1,2,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$ w podgrupie B łączą centra metaliczne w sposób ekwatorialno–aksjalny, to znaczy, że dwa z czterech atomów tlenów jonu szczawianowego

zajmują pozycje w płaszczyznach ekwatorialnych jonów miedzi(II), a pozostałe dwa atomy tlenu obsadzają pozycje apikalne/aksjalne. Ten typ koordynacji jonu szczawianowego prowadzi do słabych oddziaływań antyferro– lub ferromagnetycznych, co łatwo wyjaśnić biorąc pod uwagę usytuowanie magnetycznych orbitali $d_{x^2-y^2}$ względem siebie i orbitali atomów mostka (Rys.42).



Rys.42. Ułożenie orbitali $d_{x^2-y^2}$ jonów Cu(II) względem siebie oraz względem orbitali p mostkującego jonu szczawianowego

Ze względu na ekwatorialno–aksjalną koordynację jonu szczawianowego, orbitale magnetyczne $d_{x^2-y^2}$ jonów miedzi(II) są równoległe względem siebie a prostopadłe względem płaszczyzny wyznaczonej przez orbitale jonu łącznikowego. W rezultacie słabego nakładania się orbitali magnetycznych jonów metalu i jonu szczawianowego obserwuje się w tej grupie związków wyraźne osłabienia oddziaływań magnetycznych jonów Cu(II). Wartości stałych sprzężenia J w tej grupie kompleksów przybierają wartości od -37cm^{-1} do $2,92\text{cm}^{-1}$. Typ i wielkość oddziaływań magnetycznych w związkach podgrupy B w dużym stopniu zależy od wartości kąta Cu–O–C (β), gdzie O oznacza atom tlenu jonu szczawianowego w pozycji apikalnej (Rys 42). Analiza dotychczasowych wyników badań magneto–strukturalnych pozwala stwierdzić, że oddziaływania ferromagnetyczne są obserwowane w przypadku dimerów dla których kąt β jest mniejszy lub równy $109,5^\circ$, podczas gdy w przypadku kąta $\beta > 109,5^\circ$ centra metalu są zwykle sprzężone antyferromagnetycznie. Kilka przykładów dimerów miedzi(II) grupy B wraz a wartościami kątów β podaje Tabeli 14. Analiza danych zawartych w tej tabeli potwierdza, że wraz ze wzrostem miary kąta β , wielkość oddziaływań magnetycznych jonów Cu(II) zmienia się od słabych ferromagnetycznych do antyferromagnetycznych.

Tabela 14. Przykłady dimerów miedzi(II) opartych na mostku $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ wraz z wartościami kąta β i stałej J.

Związek	Kąt β	J [cm^{-1}]	Lit.
$[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	106,59(12)	0,75	158
$[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	106,9(2)	1	187
$[\text{Cu}_2(\text{eseth})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	107,63(2)	2,92	146
$[\text{Cu}_2(\text{hfsaaep})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	109,53(9)	-9	151
$[\text{Cu}_2(\text{meim})(\text{tmen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2$	109,58(1)	-13,8	129
$[\text{Cu}_2(\text{et}_5\text{dien})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{BPh}_4)_2$	109,69(4)	-37	154

Podgrupa C obejmuje dwurdzeniowe związki kompleksowe Cu(II), w których atomy tlenu mostka $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ łączą się z jonami miedzi(II), tworząc trzy krótkie wiązania oraz jedno długie wiązanie Cu–O. W przypadku tej koordynacji orbital magnetyczny jednego jonu miedzi(II) leży w płaszczyźnie mostka szczawianowego, podobnie jak w przypadku podgrupy A, podczas gdy orbital magnetyczny drugiego jonu Cu(2) jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez atomy mostka, podobnie jak w dimerach należących do podgrupy B. W przypadku kompleksów miedzi(II) jest to bardzo rzadko spotykany typ koordynacji. Za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej został on potwierdzony tylko dla kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{dien})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{ClO}_4$ [129]. W związku tym do atomów miedzi(II), rozsuniętych na odległość 5,399(2)Å, koordynują dwa różne ligandy towarzyszące. Do centrum Cu(1) koordynuje bidentny ligand organiczny *dien*, podczas gdy tridentny N–donorowy ligand *tmen* łączy się z atomem Cu(2). Płaszczyznę ekwatorialną sześciokoordynacyjnego jonu Cu(1) wyznaczają dwa atomy azotu liganda oraz dwa atomy tlenu jonu łącznikowego, a pozycje aksjalne zajęte są przez dwa tleny pochodzące od dwóch cząsteczek wody. Drugi z atomów centralnych Cu(2) jest pięciokoordynacyjny o geometrii bipiramidy trygonalnej, co potwierdza wartość parametru Addisona równego 0,85. W pozycji apikalnej znajduje się jeden z dwóch atomów tlenu jonu szczawianowego, podczas gdy drugi z nich wraz z trzema donorowymi atomami azotu tridentnego liganda *tmen* wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną atomu miedzi(II). Wartość stałej J dla tego związku równa się $-75,5\text{cm}^{-1}$ i dobrze koreluje z wynikami obliczeń teoretycznych, zgodnie z którymi wartości stałych sprzężenia w tej grupie związków powinny wynosić $\frac{1}{4}$ wartości J obserwowanych dla dimerów podgrupy A.

Dla dwóch dwurdzeniowych związków miedzi(II), $[\text{Cu}_2(\text{hat})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [161] i $[\text{Cu}_2(\text{bibm})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ [162], został potwierdzony bardzo rzadko występujący typ koordynacji $\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$. W obu kompleksach centra miedzi(II) są sześciokoordynacyjne i posiadają geometrię oktaedryczną. Obydwa związki charakteryzują się wyraźnym

wydłużeniem wiązania pomiędzy jonem Cu(II) a monodentnie skoordynowanym atomem tlenu liganda szczawianowego, 2,855(4)Å dla [Cu(hat)(H₂O)(C₂O₄)]·H₂O i 2,876(5)Å w związku [Cu₂(bibm)₂(C₂O₄)₂]. Długości wiązań Cu–O z udziałem tlenów jonów szczawianowych koordynujących bidentnie wynoszą odpowiednio 1,928(4)Å i 1,936(3)Å [Cu(hat)(H₂O)(C₂O₄)]·H₂O oraz 1,954(2)Å i 1,929(2)Å dla [Cu₂(bibm)₂(C₂O₄)₂]. Wydłużenie wiązania Cu–O(3) jest spowodowane tym, iż w obu związkach atom O(3) zajmuje pozycję aksjalną, podczas gdy atomy O(1) i O(2) współtworzą płaszczyznę ekwatorialną jonu Cu(1) wraz z donorowymi atomami liganda towarzyszącego. Odległości Cu··Cu dla związków [Cu(hat)(H₂O)(C₂O₄)]·H₂O i [Cu₂(bibm)₂(C₂O₄)₂] wynoszą odpowiednio 5,166(1)Å i 5,078(4)Å. Wartości długości wiązań C–C jonu szczawianowego, zawarte w przedziale 1,507(16)–1,583(9)Å wskazują na wiązanie pośrednie pomiędzy wiązaniem pojedynczym a podwójnym.

Tabela 12. Dimery miedzi(II) oparte na mostku szczawianowym $\mu_{-1,2,3,4}-C_2O_4$

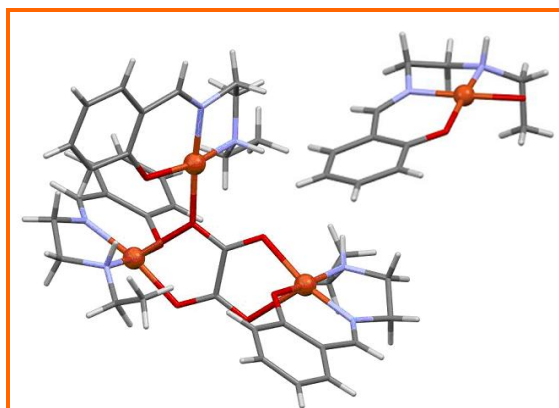
Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]				C–C	Odległość Cu ^{II} –Cu	J [cm ⁻¹]	Lit
		Cu(1)-O(1)	Cu(1)-O(2)	Cu(2)-O(3)	Cu(2)-O(4)				
Dimery miedzi(II) oparte na mostku szczawianowym $\mu_{-1,2,3,4}-C_2O_4$									
TYP A									
[Cu ₂ (tmed) ₂ (O(CF ₃) ₂) ₂ (C ₂ O ₄)]·C ₆ H ₆	SP	2,002(3)	2,002(3)	2,002(3)	2,002 (3)	1,545(12)	5,215(1)	–	115
[Cu ₂ (azp) ₂ (H ₂ O(C ₂ O ₄))·PF ₆	SP	1,968(6)	1,968(6)	1,968(6)	1,968(6)	1,507(16)	5,318(3)	–349	116
[Cu ₂ (him2py) ₂ (NO ₃) ₂ (C ₂ O ₄)]·CH ₃ OH	SP	1,969(3)	1,971(3)	1,969(3)	1,971(3)	1,525(8)	5,126(4)	–	117
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (DMF) ₂ (C ₂ O ₄)]·(I) _{1,6} (NO ₃) _{0,4}	SP	2,021(2)	1,992(2)	2,021(2)	1,992(2)	1,534(2)	5,219(1)	–	118
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (DMF) ₂ (C ₂ O ₄)]·(ClO ₄) ₂	SP	2,011(1)	1,994(2)	2,011(1)	1,994(2)	1,536(9)	5,221(6)	–	118
[{Cu(dpq)(H ₂ O)} ₂ (C ₂ O ₄)]·(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	SP	1,979(3)	1,970(3)	1,979(3)	1,970(3)	1,555(8)	5,138(1)	–384	119
[Cu ₂ (bpy) ₂ (C ₂ O ₄)](PF ₆) ₂	SP	1,960(2)	1,960(2)	1,960(2)	1,960(2)	1,550(6)	5,123(1)	–185	120
[Cu ₂ (daco) ₂ (C ₂ O ₄)Br ₂]·CH ₃ OH	SP	2,016(2)	2,016(2)	2,016(2)	2,016(2)	1,537(8)	5,244(5)	–242	121
[Cu ₂ Cl ₂ (mebdmpza) ₂ (C ₂ O ₄)]	SP	2,005(2)	2,0112(15)	2,005(15)	2,0112(15)	1,520(4)	5,205(1)	–342	122
[Cu ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄)](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	SP	1,9720 (14)	1,9739 (14)	1,9720 (14)	1,9739 (14)	1,511(2)	5,135 (3)	–	123
[Cu ₂ (phen) ₂ (merac) ₂ (C ₂ O ₄)](ClO ₄) ₂	SP	1,966 (2)	1,970 (2)	1,966 (2)	1,970 (2)	1,543(4)	5,134 (2)	–	124
[Cu ₂ (bpy) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄)](hsq) ₂	SP	1,9775 (17)	1,9644 (17)	1,9746 (17)	1,9778 (17)	1,541(1)	5,085(2)	–	125
[Cu ₂ (bdpm) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄)](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	SP	1,957(8)	2,002(9)	1,957(8)	2,002(9)	1,583(9)	5,194(2)	–102	143
[Cu ₂ (phen) ₂ (NO ₃) ₂ (C ₂ O ₄)]	SP	1,987 (2)	1,980 (2)	1,987(2)	1,980 (2)	1,563(2)	5,158 (3)	–	126
[Cu ₂ (Pz ₂ CPh ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄)]·(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	SP	1,9996(12)	1,9799(11)	1,996(2)	1,9799(11)	1,540(3)	5,178(2)	–378	127
[Cu ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄)](NO ₃) ₂	SP	1,984(2)	1,973(2)	1,984(2)	1,973(2)	1,541(4)	5,144(1)	–288	128
[Cu ₂ (H ₂ O) ₂ (tmen) ₂ (C ₂ O ₄)]·(ClO ₄) ₂ ·2,5H ₂ O	SP	1,977 (4)	1,977 (4)	1,977 (4)	1,977 (4)	1,562(1)	5,147(2)	–385	129
[Cu ₂ (mpir) ₂ (H ₂ O)H ₂ O(C ₂ O ₄)](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O	SP	1,979 (9)	1,964 (9)	1,979 (9)	1,964 (9)	1,521(2)	5,175(4)	–201	130
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (Cl) ₂ (C ₂ O ₄)]	SP	2,004(1)	2,025(1)	2,004(1)	2,025(1)	1,530(6)	5,256(1)	–274	131
[Cu ₂ (Pz ₂ CPh ₂) ₂ (Cl) ₂ (C ₂ O ₄)]	SP	1,9921(17)	2,0009(17)	1,992(2)	2,0009(17)	1,535(5)	5,212(3)	–364	127

$[\text{Cu}(\text{hbp})\text{Cl}]_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SP	2,016(4)	2,041(3)	2,016(4)	2,041(3)	1,564(4)	5,280(3)	-265	132
$[\text{Cu}_2(\text{Pz}_2\text{C}_3\text{Pz}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	SP	2,011(3)	1,957(3)	2,011(3)	1,957(3)	1,540(7)	5,161(4)	-344	127
$[\text{Cu}_2(3\text{-}(\text{thph})\text{-}1,10\text{-phen})_2(\text{DMF})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	SP	1,966(3)	1,959(4)	1,959(4)	1,966(3)	1,538(10)	5,117(4)	-	133
$[\{\text{Cu}(\text{mebpy})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,990(1)	1,990(1)	1,990(1)	1,990(1)	1,556(9)	5,169(2)	-	134
$[\{\text{Cu}(\text{mebpy})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,986(2)	1,990(2)	1,986(2)	1,990(2)	1,558(2)	5,173(4)	-	134
$[\{\text{Cu}(\text{dps})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	OC	1,989(2)	1,987(2)	1,989(2)	1,987(2)	1,549(1)	5,192(1)	-	134
$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,998(2)	1,994(2)	1,998(2)	1,994(2)	1,523(4)	5,220(2)	- 305,1	135
$[\{\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,9584(15)	1,9794(15)	1,9584(15)	1,9794(15)	1,547(2)	5,115(5)	-	136
$[\{\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,970(7)	1,986(4)	1,970(7)	1,986(4)	1,539(2)	5,153(7)	-	136
$[\{\text{Cu}(\text{hbimam})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	OC	1,973(3)	1,999(3)	1,973(3)	1,999(3)	1,253(5)	5,231(2)	-330	137
$[\{\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,964(3)	1,986(3)	1,964(3)	1,986(3)	1,528(5)	5,143(4)	-382	138
$[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{DMF})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	OC	1,974 (2)	1,973(2)	1,974 (2)	1,973(2)	1,525 (6)	5,149(2)	-	139
$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,969(10)	1,979(10)	1,969(10)	1,979(10)	1,546(4)	5,161(1)	-	140
$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	2,012(6)	2,005(6)	2,002(6)	1,978(5)	1,559(5)	5,212(2)	-	141
$[\text{Cu}_2(\text{dpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	OC	1,982(2)	1,990(16)	1,982(2)	1,990(16)	1,557(5)	5,215(4)	-312	142
$[\text{Cu}_2(\text{tacn})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,974(4)	2,021(4)	2,000(4)	1,977(4)	1,528(7)	5,176(4)	-20,5	143
$[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mpym})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	OC	2,007(5)	2,011(7)	1,979(5)	1,980(6)	1,504(10)	5,217(2)	-142	144
$[\text{Cu}_2(2,2\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,9700	1,9864	1,9700	1,9864	1,542(8)	5,156(1)	-	145
TYP B									
$[\text{Cu}_2(\text{eseth})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	SP	2,370(2)	1,982(2)	2,370(2)	1,982(2)	1,549(2)	5,615(4)	2,92	146
$[\text{Cu}_2(\text{medpt})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	SP	2,248(2)	2,027(2)	2,248(2)	2,027(2)	1,572(4)	5,528(2)	-	147
$\{\text{Cu}(\text{hpytsc})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SP	2,308(2)	1,966(2)	2,308(2)	1,966(2)	1,565(2)	5,531(1)	-	148
$[\{\text{Cu}(\text{dien})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)$	SP	1,993(5)	2,263(4)	2,269(4)	1,979(5)	1,555(9)	5,489(5)	-6,5	149
$[\{\text{Cu}(\text{hpytsc})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$	SP	2,300(5)	1,943(4)	2,300(5)	1,943(4)	1,558(8)	5,320(2)	-	148
$[\{\text{Cu}(\text{dien})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	SP	2,02(1)	2,29(1)	2,23(1)	1,97(1)	1,529(2)	5,488(3)	-	150
$[\text{Cu}_2(\text{hfsaaep})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	SP	2,244(1)	1,926(1)	2,244(1)	1,926(1)	1,565(10)	5,482(1)	-9	151

$[\text{Cu}_2(\text{pmedien})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	SP	1,982(5)	2,193(6)	1,982(5)	2,193(6)	1,541(5)	5,407(3)	–	147
$[\text{Cu}_2(\text{meim})\text{tmen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2$	SP/TBY	2,208 (2)	1,997 (2)	2,208 (2)	1,997 (2)	1,562 (4)	5,434 (2)	–13,8	129
$[\{\text{Cu}(\text{pyim})\}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	SP/TBY	1,968(4)	2,236(4)	1,968(4)	2,236(4)	1,559(8)	5,399(5)	–12,4	152
$[\text{Cu}_2(\text{pyetham})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	SP/TBY	1,982(2)	2,222(2)	1,982(2)	2,222(2)	1,559(3)	5,445(1)	–	153
$[\text{Cu}_2(\text{et}_5\text{dien})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{BPh}_4)_2$	TBY	1,972 (4)	2,174 (4)	1,972 (4)	2,174 (4)	1,531 (1)	5,410 (1)	–37	154
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	TBY	1,960(2)	2,194(2)	1,960(2)	2,194(2)	1,551(4)	5,393(4)	–	155
$[\text{Cu}_2(\text{aze})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	OC	1,9947(18)	2,3102(18)	1,9947(18)	2,310(18)	1,561(2)	5,582(1)	–	156
$[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	OC	2,407(2)	1,966(2)	2,407(2)	1,966(2)	1,547(6)	5,631(1)	1	157
$[\text{Cu}_2(\text{dpa})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	OC	1,976(3)	2,328(3)	1,976(3)	2,328(3)	1,569(9)	5,583(3)	–	147
$[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	OC	1,9519(18)	2,442(4)	1,951(8)	2,442(4)	1,559(5)	5,677(9)	0,75	158
$[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$	OC	1,979 (3)	2,405 (3)	1,979 (3)	2,405 (3)	1,549(7)	5,662(2)	–	159
$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	OC	2,346 (3)	1,995 (2)	2,346 (3)	1,995 (2)	1,573 (7)	5,603(9)	–	160
$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_4(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	OC	2,029(9)	2,424(6)	2,025(8)	2,448(8)	1,542(8)	5,737(2)	–	141
TYP C									
$[\text{Cu}_2(\text{dien})(\text{tmen})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$	OC	1,954(6)	1,969(6)	1,969(5)	2,461(5)	1,53(1)	5,399(2)	–75,5	129
Dimery miedzi(II) oparte na mostku szczawianowym $\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$									
$[\text{Cu}_2(\text{hat})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	OC	1,928(4)	1,936 (3)	2,855(4)	–	1,554(2)	5,166(1)	–1	161
$[\text{Cu}_2(\text{bibm})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	OC	1,954(2)	1,929(2)	2,876(2)	–	1,528(5)	5,078(4)	–0,35	162

SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY–geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną, TBY–geometria piramidy trygonalnej, OC–geometria oktaedryczna

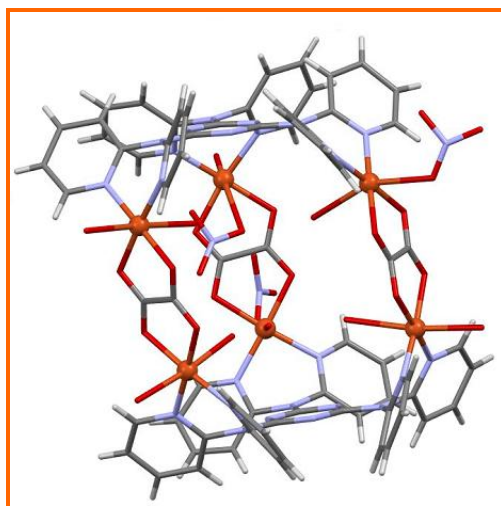
Rysunek 43 prezentuje czterordzeniowy związek koordynacyjny miedzi(II) $\{[\text{Cu}_3(\text{saldien})_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot [\text{Cu}(\text{saldien})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2\} \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5(\text{CH}_3\text{OH})$, gdzie *saldien* to tridentny ligand towarzyszący. [163]



Rys.43. Struktura molekularna kompleksu $\{[\text{Cu}_3(\text{saldien})_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot [\text{Cu}(\text{saldien})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2\}$ (cząsteczki ClO_4^- , wody oraz metanolu zostały ukryte dla przejrzystości)

Kompleks składa się z kationów kompleksowych $[\text{Cu}(\text{saldien})(\text{H}_2\text{O})]^+$ i $[\text{Cu}_3(\text{saldien})_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ połączonych ze sobą semikoordynacyjnym wiązaniem Cu(4)–O(5) za pomocą mostka szczawianowego typu $\mu_{-1,1,2,3,4,4}-\text{C}_2\text{O}_4$. Biorąc pod uwagę semikoordynacyjne wiązanie Cu(4)–O(5), jon Cu(4) wykazuje geometrię piramidy o podstawie kwadratu. W kationie $[\text{Cu}_3(\text{saldien})_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ jon Cu(1) posiada geometrię płaskiego kwadratu, a centra Cu(2) i Cu(3) wykazują geometrię piramidy tetragonalnej ($\tau_2=0,08$, $\tau_3=0,05$). Odległości pomiędzy poszczególnymi jonami miedzi(II) przyjmują następujące wartości $\text{Cu}(2) \cdots \text{Cu}(3)=5,597(2)\text{Å}$, $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(3)=5,079(1)\text{Å}$, $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2)=3,871(1)\text{Å}$. Natomiast długości wiązań Cu–O z udziałem jonu szczawianowego wynoszą odpowiednio $\text{Cu}(2)-\text{O}(7)=2,366(6)\text{Å}$, $\text{Cu}(2)-\text{O}(8)=2,002(6)\text{Å}$, $\text{Cu}(3)-\text{O}(6)=2,020(6)\text{Å}$, $\text{Cu}(3)-\text{O}(5)=2,376(6)\text{Å}$, $\text{Cu}(1)-\text{O}(7)=1,959(8)\text{Å}$, $\text{Cu}(4)-\text{O}(5)=2,544(2)\text{Å}$.

Ciekawym przykładem kompleksu miedzi(II) zawierającego trzy mostki szczawianowe typu $\mu_{-1,2,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$ jest heksamer o wzorze $[\text{Cu}_6(\text{dipyatriz})_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [164], którego strukturę prezentuje Rys.44.

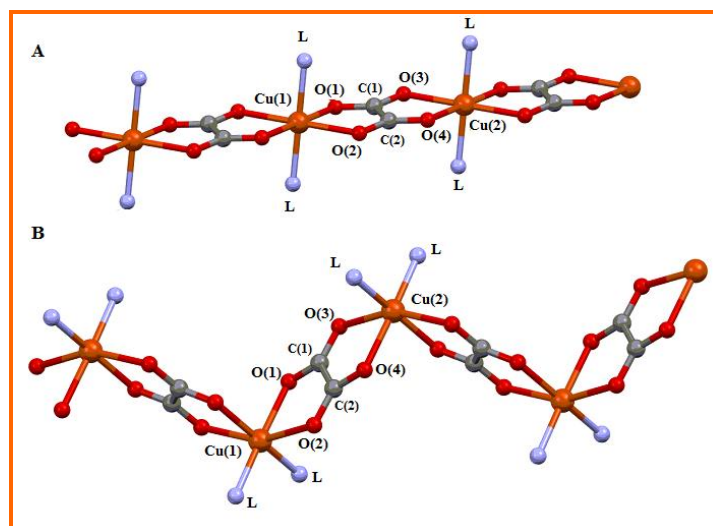


Rys.44. Struktura molekularna związku $[\text{Cu}_6(\text{dipyatriz})_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{NO}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Kompleks ten, o strukturze „klatki” (*ang. cage-like*), składa się z dwóch jednostek trójrdzeniowych $[\text{Cu}_3(\text{dipyatriz})]^{6+}$, połączonych ze sobą poprzez trzy mostki szczawianowe typu $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Wszystkie jony miedzi(II) posiadają geometrię oktaedryczną, a ich płaszczyzny ekwatorialne wyznaczają dwa atomy tlenu jonu szczawianowego oraz dwa atomy azotu liganda towarzyszącego. Pozycje aksjalne jonów Cu(1), Cu(2) i Cu(5) są zajęte przez dwie cząsteczki wody, podczas gdy położenia aksjalne centrów Cu(3), Cu(4) i Cu(6) zajmują atomy tlenu pochodzące od cząsteczki wody i anionu NO_3^- . Długości wiązań i kątów sześciordzeniowego kompleksu miedzi(II) pozostają w dobrej zgodności z wyżej dyskutowanymi danymi strukturalnymi dwurdzeniowych związków kompleksowych Cu(II) opartych na bis(bidentnym) mostku szczawianowym.

Wśród jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) dominują połączenia, w których centra metaliczne są połączone bis(bidentnie) mostkiem szczawianowym $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Są to z reguły związki o wzorach $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ i $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$, gdzie L^1 i L^2 to odpowiednio monodentne i bidentne ligandy N-donorowe. Inne typy koordynacji jonów szczawianowych w tej grupie połączeń występują sporadycznie. Najważniejsze parametry strukturalne polimerów 1D prezentuje Tabela 15.

Dla związków $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$, w których do oktaedrycznych jonów miedzi(II) koordynują dwa ligandy monodentne L^1 , obserwuje się występowanie dwóch typów łańcuchów, różniących się ułożeniem względem siebie ligandów L^1 . Monodentne ligandy N-donorowe mogą przyjmować względem siebie położenie *trans* (Rys.45A) lub *cis* (Rys.45B). Ta druga geometria zdecydowanie dominuje wśród połączeń $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$. Położenie *trans* ligandów N-donorowych stwierdzono jedynie w przypadku związków o wzorach $[\text{Cu}(4\text{-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ [164], $[\text{Cu}(\text{etim})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ [163] oraz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ [166].



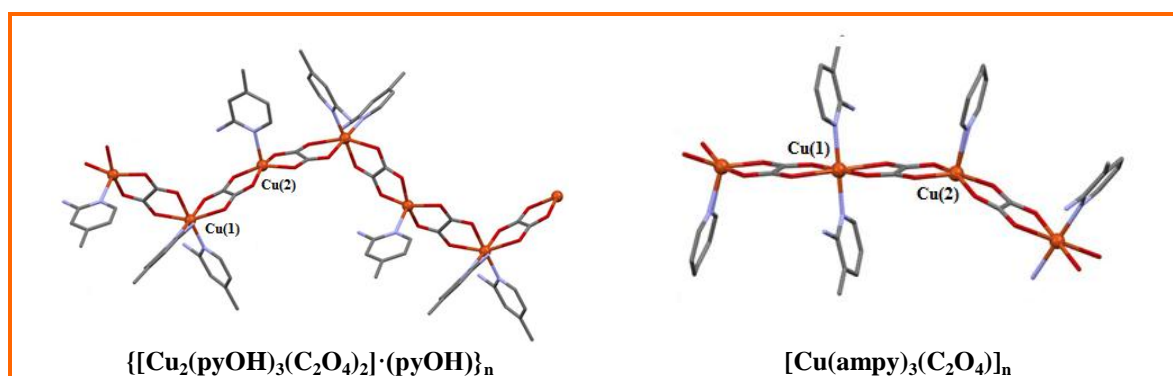
Rys.45. Typy łańcuchów polimerów 1D w związkach o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$

Ciekawe relacje zaobserwowano dla grupy związków $[\text{Cu}(2\text{-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$, $[\text{Cu}(3\text{-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ [165], zawierających aminowe pochodne pirydyny. W pierwszych dwóch kompleksach ligandy N-donorowe, 2-aminopirydyna (2-ampy), 3-aminopirydyna (3-ampy), przybierają położenie *cis* względem siebie, podczas gdy cząsteczki 4-aminopirydyny (4-ampy) w $[\text{Cu}(4\text{-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ leżą naprzeciw siebie. Konfiguracja *cis* ligandów 2-ampy i 3-ampy zapewnia najmniejszą zawadę steryczną pomiędzy podstawnikami aminowymi pirydyny a łańcuchem utworzonym przez jony miedzi(II) i mostki szczawianowe $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Na różnice w topologii powstałych jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych w omawianych związkach wpływ mają również siły międzycząsteczkowe, w tym wiązania wodorowe oraz oddziaływania π - π stackingowe.

W obydwu typach łańcuchów płaszczyzny ekwatorialne jonów Cu(II) wyznaczają dwa atomy tlenu jonu mostkującego oraz dwa atomy azotu, pochodzące od dwóch monodentycznych ligandów towarzyszących. Pozycje aksjalne są zajęte przez dwa donorowe atomy tlenu anionu szczawianowego $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Jony miedzi(II) są połączone mostkiem szczawianowym w sposób ekwatorialno-aksjalny, tworząc dwa długie i dwa krótkie wiązania Cu-O. Długości tych wiązań mieszają się odpowiednio w przedziałach 2,225(2)–2,387(8)Å oraz 1,972(6)–2,107(3)Å. Ten sposób koordynacji mostka szczawianowego nie sprzyja silnym oddziaływaniom magnetycznym jonów miedzi(II). Stałe sprzężenia J przyjmują wartości z przedziału $-1,1$ do $+2,18\text{cm}^{-1}$. Silniejsze oddziaływania magnetyczne jonów Cu(II) zostały stwierdzone jedynie dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ ($J = -125\text{cm}^{-1}$).

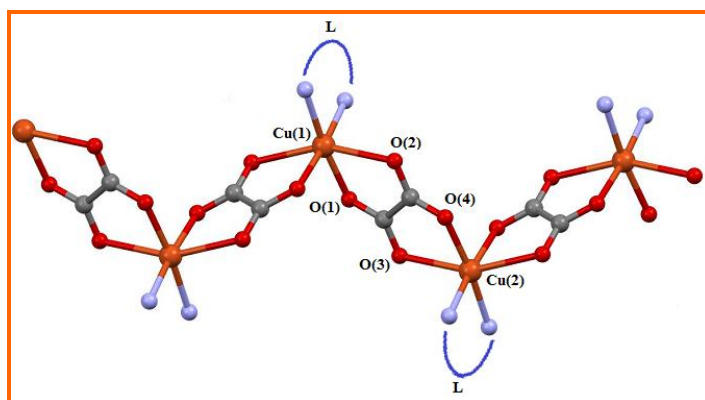
W związkach $\{[\text{Cu}_2(\text{pyOH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{pyOH})\}_n$ [172] i $[\text{Cu}(\text{ampy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ [176] występują dwa nierównocenne centra miedzi(II) o różnych liczbach koordynacji i o różnych

geometriach. Sześciokoordynacyjne jony miedzi(II) Cu(1) posiadają geometrię zaburzonego oktaedru, podczas gdy pięciokoordynacyjne kationy Cu(2) posiadają geometrię piramidy tetragonalnej co potwierdza wartość parametru Addisona, który równa się 0,14 dla $\{[\text{Cu}_2(\text{pyOH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{pyOH})\}_n$ i 0,06 dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{ampy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$. W obydwu związkach do pięciokoordynacyjnych centrów Cu(II) koordynuje jedna cząsteczka liganda organicznego, podczas gdy sześciokoordynacyjne jony miedzi(II) wiążą się z dwoma cząsteczkami liganda N–heterocyklicznego. Interesującym jest porównanie położenia ligandów L^1 względem siebie. W związku $\{[\text{Cu}_2(\text{pyOH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{pyOH})\}_n$ dwa ligandy łączące się z jonem Cu(1) przyjmują położenie *cis* względem siebie, podczas gdy w drugim kompleksie zajmują położenia naprzeciw siebie (Rys.46).



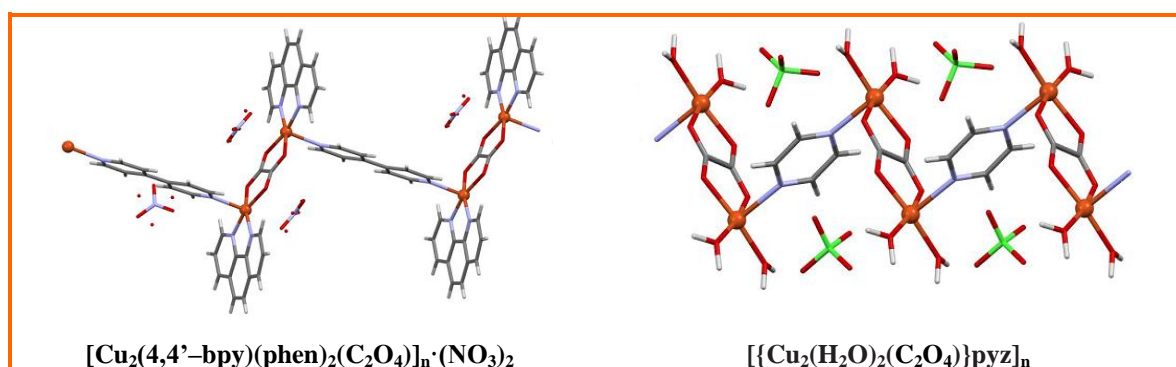
Rys.46. Struktura 1D związków $\{[\text{Cu}_2(\text{pyOH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{pyOH})\}_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{ampy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$

W związkach $[\text{Cu}(L^2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n$ opartych na mostku $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ i zawierających ligand chelatowy, atomy centralne są sześciokoordynacyjne i posiadają geometrię oktaedryczną. Płaszczyznę ekwatorialną jonu centralnego wyznaczają dwa donorowe atomy azotu liganda chelatowego oraz dwa atomy tlenu jonu szczawianowego, a pozycje aksjalne są zajęte przez pozostałe dwa atomy tlenu jonu mostkującego. Jon szczawianowy łączy centra metaliczne w sposób ekwatorialno–aksjalny, co wyraźnie wpływa na wielkość oddziaływań magnetycznych. Badania właściwości magnetycznych zostały wykonane jedynie dla dwóch związków o wzorach $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ i $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dla których stałe J wynoszą odpowiednio $1,22\text{cm}^{-1}$ i $0,33\text{cm}^{-1}$. Wszystkie polimery koordynacyjne tego typu wykazują topologię łańcucha *zig–zag* (Rys.47).



Rys.47. Struktura 1D związków o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$

W związkach $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot (\text{NO}_3)_2$ $[\{\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}\text{pyz}]_n$ rolę łączników pełnią jony szczawianowe oraz ligandy N-heterocykliczne, odpowiednio 4,4'-bipirydyna (4,4'-bpy) i pirazyna (pyz), które naprzemiennie łączą centra metaliczne w struktury jednowymiarowe o topologii odpowiednio łańcucha *zig-zag* i schodkowej (*ang. staircase arrangement*). Struktury kompleksów $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot (\text{NO}_3)_2$, $[\{\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}\text{pyz}]_n$ prezentuje Rys.48.



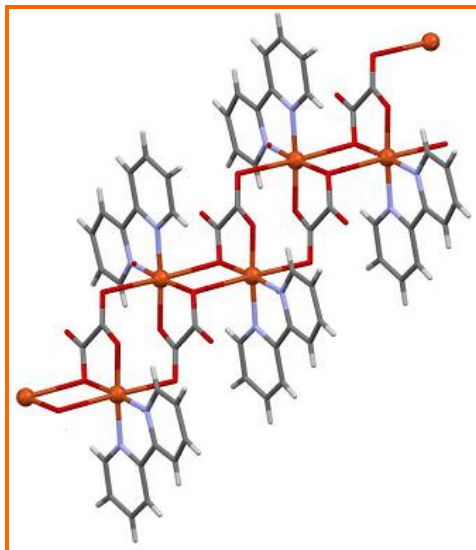
Rys.48. Struktura 1D kompleksów $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot (\text{NO}_3)_2$, $[\{\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}\text{pyz}]_n$ opartych na łączniku szczawianowym i łączniku organicznym.

Znane są także nieliczne przykłady jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) opartych na łącznikach $\mu\text{-}_{1,2}\text{-C}_2\text{O}_4$, $\mu\text{-}_{1,3}\text{-C}_2\text{O}_4$, $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ lub $\mu\text{-}_{1,1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$. Te pierwsze dwa sposoby koordynacji jonów szczawianowych zostały potwierdzone odpowiednio dla związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(4\text{-ampy})_2]_n$ i $[\{\text{Cu}(\text{dtd})(\text{C}_2\text{O}_4)\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$. Centra metaliczne tych struktur łączą się ze sobą za pomocą dwóch atomów tlenu jonów szczawianowych. W kompleksie $[\{\text{Cu}(\text{dtd})(\text{C}_2\text{O}_4)\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ płaszczyznę ekwatorialną sześciokoordynacyjnego jonu miedzi(II) wyznaczają cztery atomy azotu tetradentnego liganda organicznego, a w pozycjach aksjalnych znajdują się dwa atomy tlenu jonów szczawianowych. W drugim związku pięciokoordynacyjne centra Cu(II) posiadają geometrię zaburzonej piramidy tetragonalnej ($\tau=0,15$). Pozycję apikalną zajmuje atom tlenu cząsteczki

wody, a płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają dwa atomy tlenu jonu szczawianowego oraz dwa atomy azotu dwóch monodentnych ligandów organicznych.

Typ koordynacji $\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ stwierdzono w przypadku tylko jednego związku $[\text{Cu}(4\text{-meanpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Jest to łańcuch typu *zig-zag* z pięciokoordynacyjnymi jonami miedzi(II) ($\tau=0,1$) o geometrii piramidy tetragonalnej. Jon szczawianowy wykorzystując dwa z czterech atomów tlenu, koordynuje bidentnie do jednego jonu miedzi(II), a monodentnie do drugiego centrum. Płaszczyznę ekwatorialną Cu(II) wyznaczają dwa atomy tlenu jonu szczawianowego oraz dwa atomy azotu liganda organicznego, natomiast w pozycji apikalnej znajduje się atom tlenu sąsiedniego anionu szczawianowego.

W jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$ oraz $\{[\text{Cu}(\text{glyo})(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$, sześciokoordynacyjne centra miedzi(II) łączą się ze sobą poprzez podwójny mostek $\mu_{-1,1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ tworząc łańcuchy. Płaszczyzny ekwatorialne jonów centralnych tworzą dwa atomy azotu bidentnych ligandów towarzyszących oraz dwa atomy tlenu jonu łącznikowego, a w pozycjach aksjalnych znajdują się dwa atomy tlenu anionu szczawianowego. Co ciekawe, jeden z atomów tlenu leżący w płaszczyźnie ekwatorialnej, jednocześnie zajmuje pozycję aksjalną kolejnego atomu miedzi(II) (Rys.49).



Rys.49. Struktura 1D związku $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$

Tabela 15. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na mostku szczawianowym

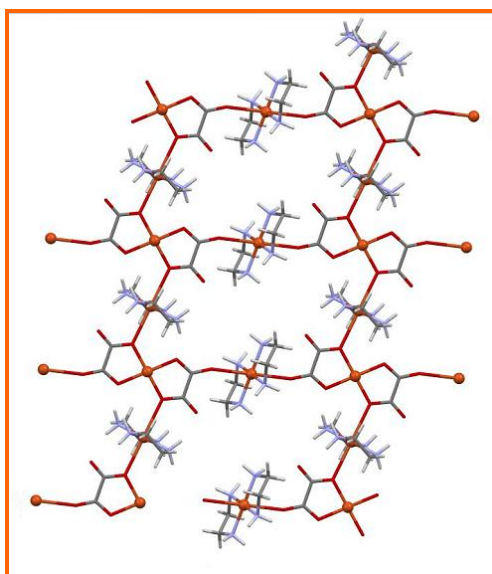
Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]				Kąty [°]		Odległość Cu...Cu	J [cm ⁻¹]	Lit	
		Cu(1)-O(1)	Cu(1)-O(2)	Cu(2)-O(3)	Cu(2)-O(4)	C-C	O-Cu(1)-O				O-Cu(2)-O
$\mu\text{-}_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$											
Związki kompleksowe miedzi(II) o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n$ gdzie L to monodentny ligand koordynujący do atomu centralnego											
$[\text{Cu}(\text{etim})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,368(2)	1,995(8)	2,368(2)	1,995(8)	1,579 (5)	76,65 (7)	76,65 (7)	5,620 (5)	–	163
$[\text{Cu}(\text{4atr})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	1,986(3)	2,307(3)	1,986(3)	2,307(3)	1,555(1)	77,5(1)	77,5(1)	5,553	2,18	164
$[\text{Cu}(\text{4-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,052(4)	2,346(4)	2,052(4)	2,346(4)	1,563(2)	75,9(1)	75,9(1)	5,663	-1,1	165
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,146(2)	2,327(3)	2,146(2)	2,327(3)	1,351(2)	75,97(2)	75,97(2)	5,781(8)	–	166
$[\text{Cu}(\text{im})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,000(3)	2,323(3)	2,000(3)	2,323(3)	1,569(2)	76,77(11)	76,77(11)	5,594(3)	-125	167
$[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,004(2)	2,3203(2)	2,004(2)	2,3203(2)	1,574(5)	77,11(5)	77,11(5)	5,591	–	168
$[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,264(2)	1,985(2)	2,264(2)	1,985(2)	1,557(5)	78,9(1)	78,9(1)	5,463	0,67	169
$[\text{Cu}(\text{3-me-py})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	1,997(2)	2,332 (2)	1,997(2)	2,332(2)	1,562(9)	76,82(9)	76,82(9)	5,583	–	170
$[\text{Cu}(\text{2-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	1,990(1)	2,379(1)	1,990(1)	2,379(1)	1,561(1)	76,18(4)	76,18(4)	5,629(1)	2	171
$[\text{Cu}(\text{pyOH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,013(1)	2,280(1)	2,013(1)	2,280(1)	1,558(2)	77,64(3)	77,64(3)	5,548(1)	1,3	172
$[\text{Cu}(\text{isq})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,003(2)	2,225(2)	2,003(2)	2,225(2)	1,565(3)	79,1(1)	79,1(1)	5,476	0,63	193
$[\text{Cu}(\text{3-ampy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	OC	2,030(3)	2,172(3)	2,119(4)	2,213(5)	1,551(4)	79,3(1)	79,3(1)	5,636(1)	-44,5	171
$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{3meade})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	OC	2,383(3)	1,984(3)	2,030(2)	2,039(3)	1,550(1)	82,49(3)	76,51(6)	5,365	-34	174
$\{[\text{Cu}_2(\text{pyOH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (\text{pyOH})\}_n$	OC+SP	2,387(8)	2,021(8)	1,958(8)	1,988(7)	1,524(5)	76,9(3)	85,1(3)	5,338	-66	175
$[\text{Cu}(\text{ampy})_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC+SP	2,284(3)	2,107(3)	1,969(3)	1,983(3)	1,533(7)	77,5(1)	83,5(1)	5,411	-22,9	176
Związki kompleksowe miedzi(II) o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n$ gdzie L to bidentny ligand koordynujący do atomu centralnego w sposób chelatowy											
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	1,972(6)	2,369(7)	1,972(6)	2,369(7)	1,552(3)	77,6 (2)	77,6 (2)	5,507(2)	–	177
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	1,984(2)	2,313(2)	1,993(1)	2,314 (2)	1,567(4)	77,89(3)	77,50 (5)	5,5567 (8)	1,22	178
$[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	OC	2,00(3)	2,347(3)	2,00(3)	2,347(3)	1,555(6)	76,66(12)	76,66(12)	5,611(3)	–	179

$[\text{Cu}(\text{trimesa})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	2,017(2)	2,379(19)	2,017(2)	2,379(19)	1,561(3)	74,67(6)	74,67(6)	5,671(8)	–	179
$[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$	OC	1,9753(18)	2,2909(19)	1,9753 (18)	2,2909 (19)	1,554 (1)	78,18 (7)	78,18 (7)	5,583(3)	–	180
$\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	OC	1,981(3)	2,317(9)	1,981(3)	2,317(9)	1,563(3)	77,75(3)	77,75(3)	5,529(1)	–	181
$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	OC	1,992(3)	2,320(4)	1,992(3)	2,320(4)	1,559(1)	77,4 (2)	77,4 (2)	5,566(5)	–	182
$\{[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	OC	2,3540(18)	2,0061(16)	2,0066(15)	2,3861(18)	1,572(2)	76,79(1)	76,79(1)	5,674(4)	–	183
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	OC	1,999(3)	1,997(3)	2,376(3)	2,348(3)	1,562(9)	75,68(5)	75,68(5)	5,604(8)	0,30	184
Inne związki kompleksowe miedzi(II) z mostkiem szczawianowym $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$											
$[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot (\text{NO}_3)_2$	SP	1,989(2)	1,989(2)	1,989(2)	1,989(2)	1,535(5)	85,08(3)	85,08(3)	5,148(1)	–	185
$\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{pyz}\}_n$	SP	2,008(3)	1,994(4)	2,008(3)	1,994(4)	1,546(3)	83,46(18)	83,46(18)	5,233(6)	-336,1	186
$\mu_{-1,3}\text{-C}_2\text{O}_4$											
$\{[\text{Cu}(\text{dtd})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	OC	2,804(4)	2,856(3)	–	–	1,532(8)	–	–	7,7261(6)	–	187
$\mu_{-1,2}\text{-C}_2\text{O}_4$											
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(4\text{-ampy})_2]_n$	SP	2,004(3)	2,004(3)	–	–	1,558(7)	–	–	6,752(1)	–	188
$\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$											
$[\text{Cu}(4\text{-meanpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	SP	1,964(3)	1,951(3)	2,325(3)	–	1,572(6)	84,8(1)	–	6,003(5)	0,36	189
$\mu_{-1,1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$											
$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	OC	1,927(2)	2,784(3)	1,935(2)	1,935(2)	1,557(3)	84,75(8)	–	5,058(1)	0,2	190
$\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{EtOH}\}_n$	OC	1,937(3)	2,742(1)	1,927(5)	2,747(8)	–	84,87(3)	–	5,108(7)	–	191
$\{[\text{Cu}(\text{glyo})_{0,44}(\text{bipy})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0,56}] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	OC	1,943(3)	2,333(3)	1,951(3)	2,508(3)	–	92,93(12)	–	5,208(4)	–	192

SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, OC–geometria oktaedryczna

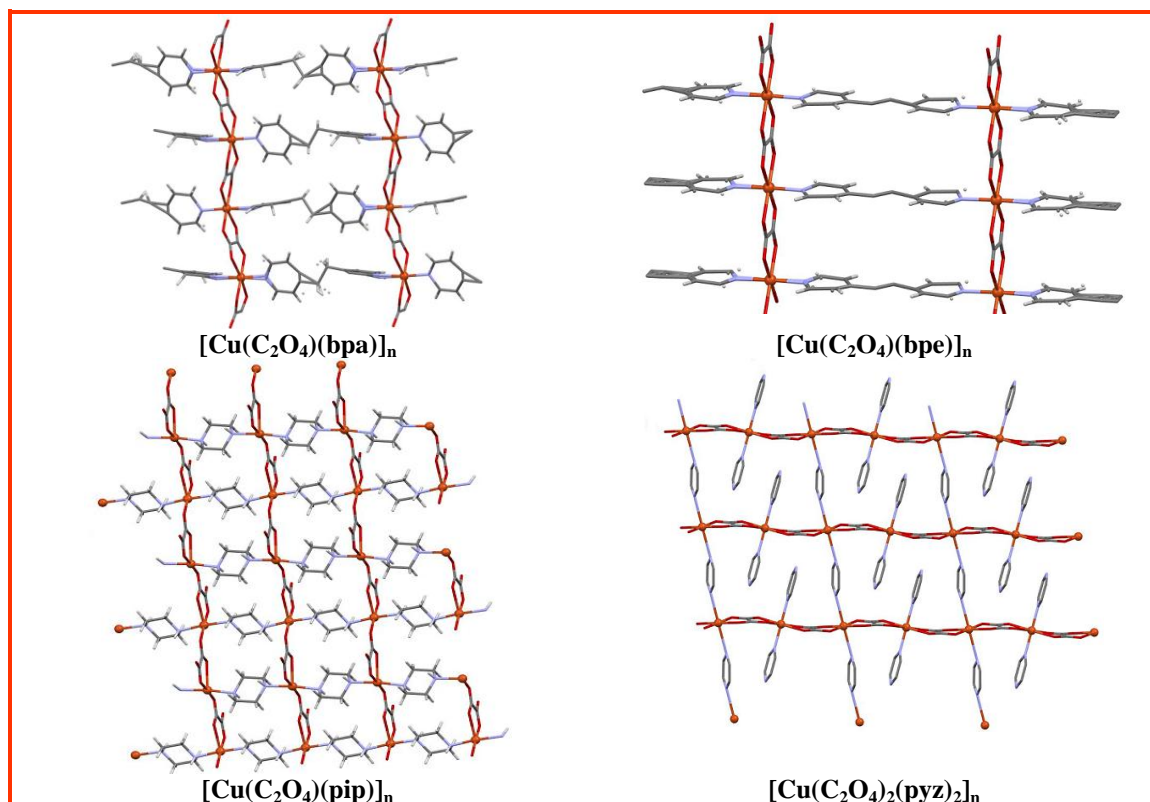
Tabele 16 i 17 prezentują najważniejsze parametry strukturalne dwu- i trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) zawierających mostki szczawianowe. Tylko jedna ze struktur zawartych w Tabeli 16 opiera się wyłącznie na mostkach $C_2O_4^{2-}$. Jest to związek $[Cu_3(en)_4(C_2O_4)_2(ClO_4)_2]_n \cdot 2H_2O$. W pozostałych polimerach koordynacyjnych rolę łączników pełnią zarówno jony szczawianowe jak również bidentne lub multidentne N–heterocykliczne związki organiczne.

W związku $[Cu_3(en)_4(C_2O_4)_2(ClO_4)_2]_n \cdot 2H_2O$ [194] płaskokwadratowe kationowe jednostki $Cu(en)_2^+$ są „spajane” za pomocą jonów $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$ w strukturę dwuwymiarową. Badania strukturalne potwierdzają występowanie koordynacji typu $\mu_{-1,1,2,3}-C_2O_4$ (Rys.50).



Rys.50. Struktura 2D polimeru koordynacyjnego $[Cu_3(en)_4(C_2O_4)_2]_n$

W strukturach związków $[Cu(C_2O_4)(bpa)]_n$ [194], $[Cu(C_2O_4)(bpe)]_n$ [195], $[Cu(C_2O_4)(pip)]_n$ [196], $[Cu(C_2O_4)_2(pyzo)_2]_n$ [197], jednowymiarowe łańcuchy $\{Cu_2(C_2O_4)_2\}_n$ połączone są ze sobą poprzez N–donorowe ligandy organiczne odpowiednio *bpa*, *bpe*, *pip* oraz *pyzo*, tworząc polimery koordynacyjne 2D (Rys.51).



Rys.51. Struktury polimerów koordynacyjnych 2D

Związki te różnią się między sobą sposobem koordynacji liganda szczawianowego, geometrią centrum metalicznego, jak również kształtem łańcucha $\{Cu_2(C_2O_4)_2\}_n$. W związkach $[Cu(C_2O_4)(bpa)]_n$, $[Cu(C_2O_4)(bpe)]_n$, $[Cu(C_2O_4)_2(py2)_2]_n$ centra miedzi(II) łączą się mostkiem szczawianowym o geometrii $\mu_{-1,2,3,4}-C_2O_4$, a utworzone łańcuchy wykazują topologię łańcucha prostego w pierwszym kompleksie oraz topologię łańcucha typu „wstążka” w pozostałych dwóch kompleksach. W związku $[Cu(C_2O_4)(pip)]_n$ mostek szczawianowy wykorzystuje tylko trzy z czterech atomów tlenu, koordynując do jonów Cu(II) w sposób $\mu_{-1,2,3}-C_2O_4$ i tworząc łańcuchy o topologii wstążki. Jony metalu kompleksów $[Cu(C_2O_4)(bpa)]_n$, $[Cu(C_2O_4)(bpe)]_n$ posiadają geometrię oktaedryczną, a ich płaszczyzny ekwatorialne wyznaczają dwa atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek liganda organicznego oraz dwa atomy tlenu jonu szczawianowego. W pozycjach aksjalnych znajdują się pozostałe dwa atomy tlenu jonu mostkującego. W kompleksie $[Cu(C_2O_4)(pip)]_n$ pięciokoordynacyjne jony miedzi(II) wykazują geometrię zaburzonej piramidy tetragonalnej z atomem tlenu jonu szczawianowego w pozycji apikalnej, a płaszczyzna ekwatorialna jest wyznaczona analogicznie jak w powyżej opisanych polimerach 2D. Z kolei, w strukturze związku $[Cu(C_2O_4)_2(py2)_2]_n$ występują dwa nierównocenne atomy centralne o różnych liczbach koordynacji i geometriach. Do pięciokoordynacyjnego jonu Cu(I), o geometrii piramidy tetragonalnej ($\tau=0,0$) koordynuje jedna cząsteczka liganda, podczas gdy do drugiego

kationu miedzi Cu(2), który jest sześciokoordynacyjny, koordynują dwa N-donorowe ligandy organiczne. Płaszczyznę ekwatorialną pięciokoordynacyjnego jonu Cu(1) wyznaczają cztery atomy donorowe atomu tlenu jonu mostkującego, a pozycję apikalną zajmuje atom azotu liganda towarzyszącego. Pozycje aksjalne sześciokoordynacyjnego jonu Cu(2) są obsadzone przez dwa atomy tlenu jonu mostkującego, podczas gdy pozostałe dwa atomy tlenu jonu szczawianowego oraz dwa atomy azotu dwóch cząsteczek liganda towarzyszącego wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną jonu Cu(2). We wszystkich dwuwymiarowych związkach jon szczawianowy łączy centra metaliczne w sposób ekwatorialno-aksjalny, dlatego też w rezultacie obserwuje się słabsze oddziaływania magnetyczne. Potwierdzają to stałe sprzężenia J związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bpa})]_n$ i $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bpe})]_n$, które wynoszą odpowiednio $2,50\text{cm}^{-1}$ i $2,00\text{cm}^{-1}$. Jedynie w przypadku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pyz})_2]_n$, gdzie jony miedzi(II) łączą się ze sobą zarówno poprzez jon szczawianowy oraz pirazynę (*pyz*) oddziaływania magnetyczne są nieco silniejsze ($J = -20,4\text{ cm}^{-1}$).

Tabela 16. Dwuwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na mostku szczawianowym

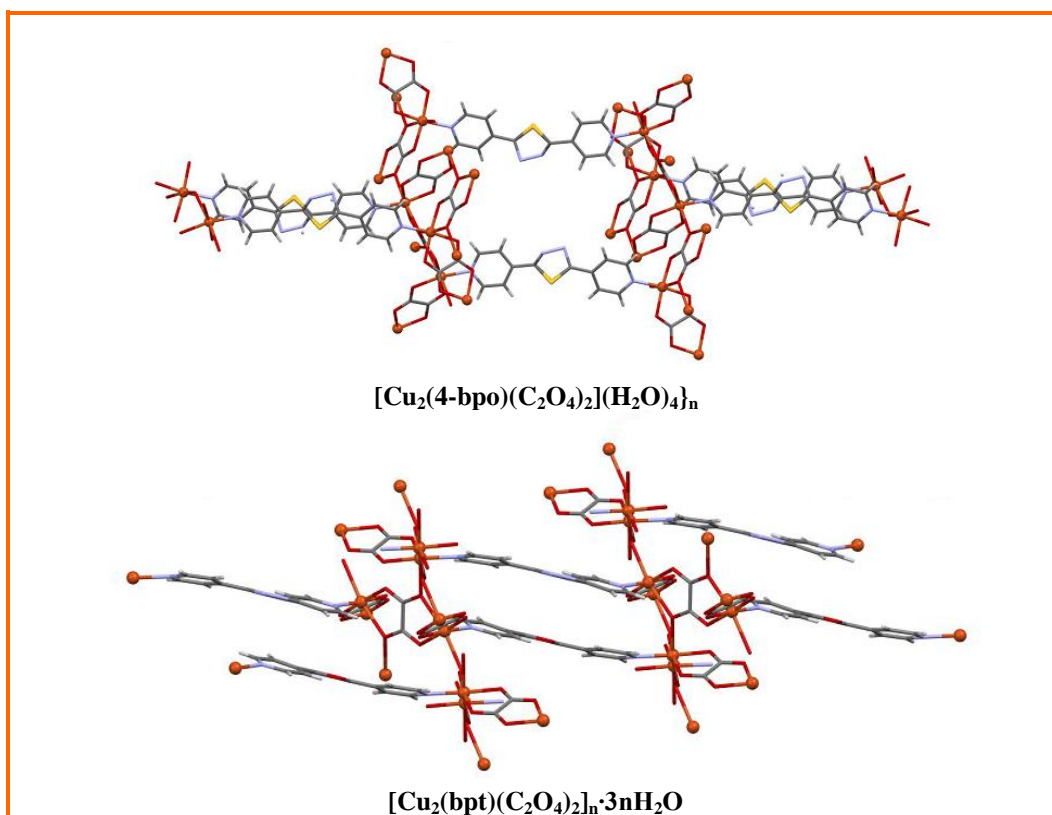
Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]				Kąty [°]			Odległość Cu ^{II} -Cu	J [cm ⁻¹]	Lit
		Cu(1)-O(1)	Cu(1)-O(2)	Cu(2)-O(3)	Cu(2)-O(4)	C-C	O-Cu(1)-O	O-Cu(2)-O			
[Cu(pip)(C ₂ O ₄) _n]	SP	1,954(3)	2,413(3)	1,959(3)	–	1,573(6)	75,78(12)	–	5,414(4)	–	196
[Cu(C ₂ O ₄)(bpa)] _n	OC	1,974(3)	2,314(3)	1,974(3)	2,314(3)	1,563(4)	78,3(1)	78,3(1)	5,496(2)	2,50	195
[Cu(C ₂ O ₄)(bpe)] _n	OC	2,140(3)	2,029(5)	2,140(3)	2,029(5)	1,557(5)	78,9(2)	78,9(2)	5,510(2)	2,00	195
[Cu(C ₂ O ₄) ₂ (pyz) ₂] _n	OC	2,110(6)	2,206(6)	1,982(6)	1,981(6)	1,582(1)	77,9(2)	85,1(2)	5,290(1)	-20,4	197
		Cu(1)-O(1)	Cu(2)-O(1)	Cu(1)-O(2)	Cu(3)-O(3)	C-C	O-Cu(1)-O	–	Cu ^{II} -Cu		
[Cu ₃ (en) ₄ (C ₂ O ₄)(ClO ₄) ₂] _n ·2H ₂ O	OC	1,932(6)	2,589(6)	1,930(7)	2,698(8)	1,552(1)	84,7(2)	–	4,036(1)	–	194

Tabela 17. Trójwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na mostku szczawianowym

Wzór	Geometria	Mostek		Odległość Cu ^{II} -Cu	J [cm ⁻¹]	Lit
		μ ^{-1,2,3,4} -C ₂ O ₄	μ ^{-1,1,2,3,3,4} -C ₂ O ₄			
{[Cu ₂ (4-bpo)(C ₂ O ₄) ₂](H ₂ O) ₄] _n	OC	Cu(1)-O(1) = 2,055(3) Å	Cu(1)-O(1) = 2,328(3) Å	5,182(3) Å	-204,9	198
		Cu(1)-O(2) = 1,979(3) Å	Cu(3)-O(1) = 2,428(3) Å			
		Cu(2)-O(3) = 2,055(3) Å	Cu(1)-O(2) = 1,972(3) Å			
		Cu(2)-O(4) = 1,979(3) Å	Cu(2)-O(3) = 2,328(3) Å			
		O(1)-Cu(1)-O(2) = 84,37(1)°	Cu(3)-O(3) = 2,428(3) Å			
		O(3)-Cu(2)-O(4) = 84,37(1)°	Cu(2)-O(4) = 1,972(3) Å			
			O-Cu(1)-O = 77,1(1)°			
			O-Cu(2)-O = 77,1(1)°			
[Cu ₂ (bpt)(C ₂ O ₄) ₂] _n ·3nH ₂ O	OC	Cu(1)-O(1) = 1,979(3) Å	Cu(1)-O(1) = 2,347(4) Å	5,580(4) Å	–	199
		Cu(1)-O(2) = 2,001(4) Å	Cu(3)-O(1) = 2,425(3) Å			
		Cu(2)-O(3) = 1,979(3) Å	Cu(1)-O(2) = 1,963(3) Å			
		Cu(2)-O(4) = 2,001(4) Å	Cu(2)-O(3) = 2,347(4) Å			
		O-Cu(1)-O = 83,96(1)°	Cu(3)-O(3) = 2,425(3) Å			
		O-Cu(2)-O = 83,96(1)°	Cu(2)-O(4) = 1,963(3) Å			
			O-Cu(1)-O = 77,02(1)°			
			O-Cu(2)-O = 77,02(1)°			

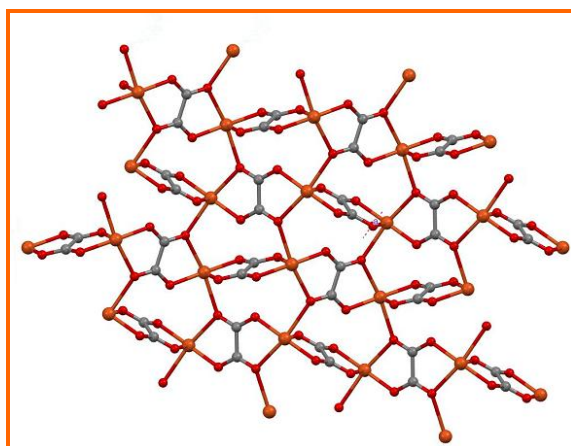
SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, OC–geometria oktaedryczna

Znane są także dwa trójwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II), $\{[\text{Cu}_2(4\text{-bpo})(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{bpt})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, zawierające mostki szczawianowe (Rys.52).



Rys.52. Przykłady polimerów koordynacyjnych 3D

W obydwu związkach badania strukturalne potwierdziły występowanie dwóch typów sposobów koordynacji jonów szczawianowych $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ i $\mu_{-1,1,2,3,4,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Mostki te łącząc się z jonami miedzi(II) tworzą płaszczyzny schematycznie przedstawione na Rys.53.

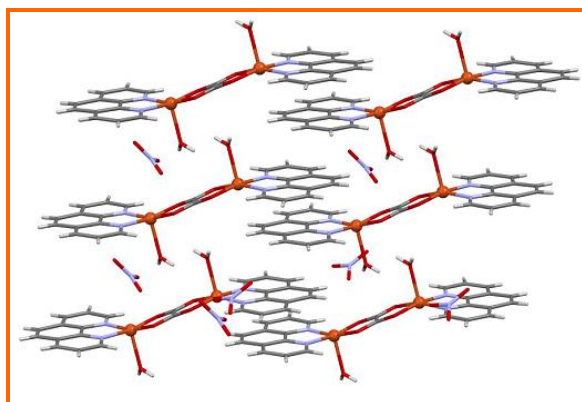


Rys.53. Struktura 2D oparta na szczawianowych mostkach $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ i $\mu_{-1,1,2,3,4,4}\text{-C}_2\text{O}_4$

Utworzone płaszczyzny są „spajane” w trójwymiarowe sieci polimeryczne za pomocą ligandów N-heterocyklicznych. Kompleksy $\{[\text{Cu}_2(4\text{-bpo})(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ i

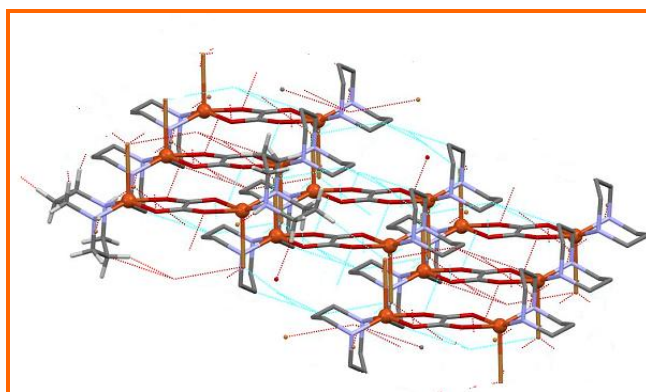
$[\text{Cu}_2(\text{bpt})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ charakteryzują się występowaniem „wolnych przestrzeni”, w których gromadzą się cząsteczki wody krystalizacyjnej. Badania magnetyczne, przeprowadzone dla kompleksu $\{[\text{Cu}_2(4\text{-bpo})(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$, potwierdziły występowanie silnych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi centrami metalicznymi. Wartość stałej sprzężenia J dla tego związku równa się $-204,9\text{cm}^{-1}$.

Jony szczawianowe dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II) często biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych z udziałem donorów O–H, N–H, C–H pochodzących od cząsteczek wody i N–donorowego liganda organicznego, co prowadzi do utworzenia struktur supramolekularnych. Ciekawe struktury supramolekularne stwierdzono w przypadku związków $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)$ i $[\text{Cu}_2(\text{daco})_2(\text{Br})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. W pierwszym związku jednostki dimeryczne poprzez silne wiązania wodorowe łączą się w łańcuchy w kształcie wstążki, które z kolei za pomocą oddziaływań π – π –stackingowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi ligandów organicznych grupują się w strukturę dwuwymiarową (Rys.54).



Rys.54. Struktura supramolekularna związku $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$

Dwurdzeniowe związki kompleksowe $[\text{Cu}_2(\text{daco})_2(\text{Br})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ oddziałując poprzez wiązania wodorowe i oddziaływania π – π –stackingowe układają się względem siebie, tworząc supramolekularną strukturę typu „schody” (ang. *step-shaped network*) (Rys.55).

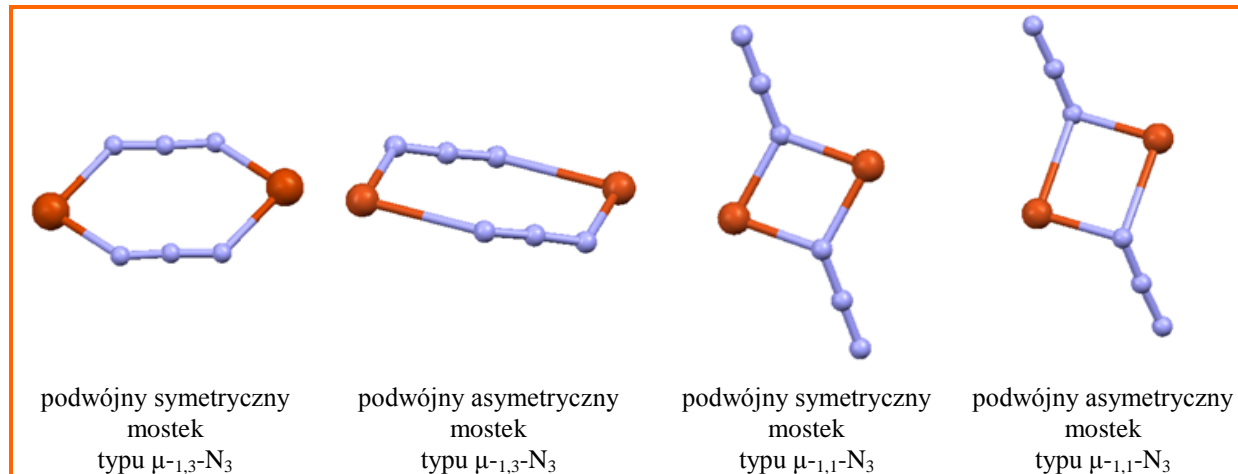


Rys.55. Supramolekularna struktura typu „schody” stwierdzona w związku $[\text{Cu}_2(\text{daco})_2(\text{Br})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

2.8. Azydkowe związki koordynacyjne miedzi(II)

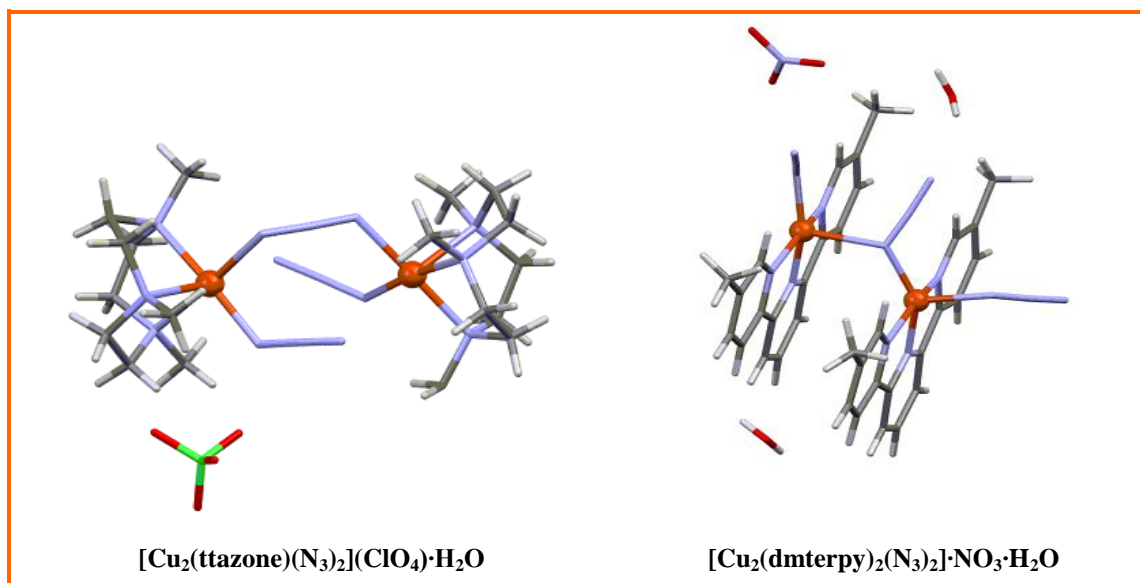
Kompleksy miedzi(II) zawierające mostkowe ligandy azydkowe to kolejna grupa związków znajdująca się w centrum zainteresowania naukowego ze względu na swoje właściwości magneto-strukturalne. W bazie The Cambridge Structural Database, Version 5.33 – sierpień 2012 (baza CSD) znajduje się 339 struktur, zawierających dwa jony azydkowe koordynujące do atomu miedzi(II), a wśród nich są 148 monomerów, 130 dimerów, sześć połączeń trójrdzeniowych, szesnaście związków czterordzeniowych, dwa sześciordzeniowe, a także polimery koordynacyjne, w tym 26–1D, osiem dwuwymiarowych oraz trzy trójwymiarowe.

Ze względu na geometrię mostka miedź(II)–jon azydkowy–miedź(II) dwurdzeniowe związki Cu(II) w zasadzie można podzielić na dwie grupy. W pierwszej grupie znajdują się dimery, w których jony miedzi(II) są połączone za pomocą podwójnych mostków typu $\mu_{-1,3}$ -N₃ (*EE*, *end-to-end*), tworząc symetryczny lub asymetryczny ośmioczłonowy pierścień Cu₂($\mu_{-1,3}$ -N₃)₂. W drugiej grupie dimerów, atomy centralne łączą się poprzez podwójne mostki typu $\mu_{-1,1}$ -N₃ (*EO*, *end-to-on*), co prowadzi do utworzenia czteroczłonowego pierścienia, który także może być symetryczny lub asymetryczny (Schemat 3).



Schemat 3. Typy podwójnych mostków azydkowych

Znany jest także dimer miedzi(II) o wzorze [Cu₂(ttazone)(N₃)₂](ClO₄)·H₂O [200], w którym pojedynczy jon azydkowy łączy atomy centralne w sposób *end-to-end*, a także kompleks [Cu₂(dmterpy)₂(N₃)₂]·NO₃·H₂O [234], w którym atomy centralne są połączone pojedynczym mostkiem azydkowym typu $\mu_{-1,1}$ -N₃ (Rys.56).



Rys.56. Dimery miedzi(II) z pojedynczym mostkiem azydkowym

W obydwu tych związkach atomy centralne są pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy tetragonalnej. W kompleksie $[\text{Cu}_2(\text{ttazone})(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ donorowe atomy azotu mostka $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ leżą w płaszczyznach ekwatorialnych jonów Cu(II), gwarantując silne nakładanie się magnetycznych orbitali $d_{x^2-y^2}$ jonów Cu(II) i orbitali atomów mostka i prowadząc do silnych antyferomagnetycznych oddziaływań centrów paramagnetycznych ($J = -331\text{cm}^{-1}$). Natomiast mostek azydkowy $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ w $[\text{Cu}_2(\text{dmterpy})_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ łączy centra metaliczne w sposób ekwatorialno–aksjalny, to znaczy atom azotu mostka N_3^- znajduje się w pozycji apikalnej pierwszego atomu miedzi(II), a przy drugim kationie Cu(II) współtworzy płaszczyznę ekwatorialną, co prowadzi do słabego nakładania się magnetycznych orbitali $d_{x^2-y^2}$ jonów Cu(II) i orbitali atomów mostka, a w rezultacie do słabych oddziaływań magnetycznych jonów Cu(II) ($J = 2,9\text{cm}^{-1}$).

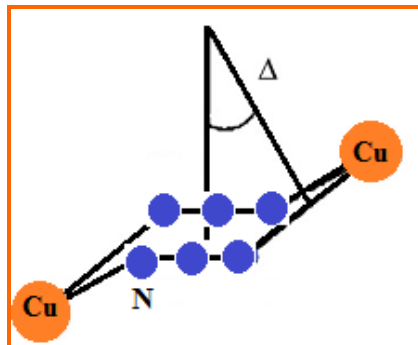
Najistotniejsze parametry strukturalne charakteryzujące azydkowe dwurdzeniowe związki kompleksowe miedzi(II) zawierające podwójne mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ oraz $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ zostały odpowiednio przedstawione w Tabelach 18 i 19.

Analiza danych zawartych w tabelach pozwala stwierdzić, że zdecydowanie bardziej rozpowszechnione są podwójne mostki typu *end-to-on*. Ich liczba jest dwukrotnie większa niż kompleksów miedzi(II) z azydkowymi mostkami typu *end-to-end*. W obydwu grupach dominują mostki asymetryczne. Symetryczne podwójne mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, z czterema krótkimi wiązaniami Cu–N (1,987(3)–2,084(4)Å) zostały potwierdzone jedynie dla czterech kompleksów: $[\text{Cu}_2(\text{ttazone})(\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [200], $[\text{Cu}_2(\text{ttazone})(\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2]$ [200], $[\text{Cu}_2(24\text{aneN}_2\text{O}_6)(\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [201], $[\text{Cu}_2(\text{dttct})(\text{N}_3)_4]$ [202], podczas gdy trzynaście

pozostałych związków tej grupy zawiera asymetryczne podwójne mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, z dwoma krótkimi (1,965(4)–2,099(5)Å) i dwoma długimi (2,252(5)–2,950(5)Å) wiązaniami Cu–N. W grupie związków opartych na podwójnych mostkach azydkowych liczby kompleksów zawierających mostek symetryczny, z czterema krótkimi wiązaniami Cu–N (1,985(1)–2,143(2)Å) i mostek asymetryczny z dwoma krótkimi (1,953(5)–2,060(8)Å) i dwoma długimi (2,2455(18)–2,617(4)Å) wiązaniami Cu–N, wynoszą odpowiednio 13 i 22.

Podwójne symetryczne mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ łączą pięcio- lub sześciokoordynacyjne centra miedzi(II) w sposób ekwatorialno-ekwatorialny, zapewniając dobre nakładanie się orbitali magnetycznych miedzi(II) $d_{x^2-y^2}$ z orbitalami mostka azydkowego i prowadzą tym samym do silnych oddziaływań antyferromagnetycznych jonów miedzi(II). Przykładowo, dla kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{ttazone})(\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2]$ stała J jest $< -400\text{cm}^{-1}$.

Jony N_3^- podwójnego asymetrycznego mostka typu *end-to-end* łączą centra miedzi(II) w sposób ekwatorialno-aksjalny. Podobnie jak i w poprzedniej grupie dominuje tutaj geometria piramidy tetragonalnej jonów Cu(II). Analiza wyników badań magnetostrukturalnych tej grupy związków Cu(II) wskazuje, że typ i wielkość oddziaływań magnetycznych w dużym stopniu zależy od wartości parametru strukturalnego τ oraz kąta torsyjnego $\Delta(\text{Cu-N-N-N-Cu})$ (Rys.57).



Rys.57. Kąt torsyjny $\Delta(\text{Cu-N-N-N-Cu})$

Gdy kąt ten przyjmuje wartości mniejsze niż $30,5^\circ$ paramagnetyczne jony miedzi(II) oddziałują antyferromagnetycznie, zaś dla kątów $\Delta > 32^\circ$ najczęściej obserwuje się występowanie oddziaływań ferromagnetycznych (Tabela 20).

Tabela 20. Parametry strukturalno–magnetyczne w dimerach Cu(II) opartych na asymetrycznym mostku azydowym

Związek	Parametr τ	Δ	J [cm ⁻¹]	Lit
Oddziaływania antyferromagnetyczne				
[Cu(medpt)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	0,23	11,3	-105	208
[Cu(me₅dien)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	0,23	15,7	-7,5	204
[Cu(et₅dien)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	0,43	15,7	-28,5	204
Oddziaływania ferromagnetyczne				
[Cu ₂ (amor) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	–	38,1	2,4	210
[Cu ₂ (et₃dien) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	0,20	35,8	9	208
[Cu(tahon)(N ₃) ₂]	0,18	47,4	7,96	205

Z kolei, im większa jest wartość parametru Addisona, a więc geometria jonu centralnego bardziej zbliżona do geometrii bipiramidy trygonalnej, tym centra paramagnetyczne słabiej oddziałują magnetycznie. Ciekawym jest porównanie wyników badań magnetycznych dla kompleksów [Cu(**medpt**)(N₃)₂](ClO₄)₂ i [Cu(**me₅dien**)(N₃)₂](ClO₄)₂. Związki te charakteryzują się jednakowymi wartościami parametru Addisona, a różnią się kątem torsyjnym $\Delta(\text{Cu-N-N-N-Cu})$. Silniejsze antyferromagnetyczne oddziaływania centrów paramagnetycznych stwierdzono dla kompleksu [Cu(**medpt**)(N₃)₂](ClO₄)₂ z mniejszym kątem torsyjnym.

Ze względu na geometrię jonu centralnego w grupie dimerów opartych na podwójnym symetrycznym mostku $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ można wyróżnić trzy podgrupy: (i) dimery zawierające czterokoordynacyjne centra metaliczne o geometrii płaskiego kwadratu, (ii) dwurdzeniowe związki z dwoma pięciokoordynacyjnymi centrami Cu(II) oraz (iii) dimery z sześciokoordynacyjnymi jonami miedzi(II). Dla wszystkich kompleksów tej grupy kąt Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) jest mniejszy lub równy niż 104° i zgodnie z oczekiwaniami jony Cu(II) oddziałują ferromagnetycznie. Najslabsze oddziaływania ferromagnetyczne stwierdzono w przypadku kompleksu [Cu₂(**tacn**)₂(N₃)₂](ClO₄)₂·CH₃OH, podczas gdy najsilniejsze sprzężenie ferromagnetyczne potwierdzono dla [Cu₂(**4-etry**)₄(NO₃)₂(N₃)₂]. Stałe sprzężenia dla tych związków wynoszą odpowiednio 2,5cm⁻¹ i 230cm⁻¹. Analiza danych magneto–strukturalnych tej grupy związków pozwala stwierdzić, że symetryczna koordynacja ekwatorialno–ekwatorialna jonów $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ prowadzi silnego ferromagnetycznego sprzężenia jonów Cu(II) pod warunkiem, że kąt kąta Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) nie jest większy niż 108°. Innymi czynnikami decydującymi o wielkości oddziaływań magnetycznych w tej grupie związków są geometria

centrum metalicznego oraz długości wiązań Cu–N pomiędzy atomem miedzi(II) a azotami mostkującymi jonów azydkowych.

Najsilniejsze oddziaływania magnetyczne stwierdzono dla trzech związków $[\text{Cu}_2(4\text{-etpy})_4(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Cu}_2(3\text{-ampy})_4(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{EtOH}$, $[\text{Cu}_2(4\text{-pya})_2(\text{DMF})_2(\text{N}_3)_2]$ ze stałymi J równymi odpowiednio 230cm^{-1} , 223cm^{-1} i 145cm^{-1} . Wartość kąta Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) w tych kompleksach nie przekracza 100° , a mostek azydkowy „opiera się” na czterech krótkich wiązań Cu–N ($1,996(3)\text{--}2,006(3)\text{\AA}$). Dla porównania w kompleksie $[\text{Cu}_2(24\text{aneN}_2\text{O}_6)(\text{N}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, dla którego kąt Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) wynosi $103,6(3)^\circ$ a wiązania Cu–N mieszczą się w granicach $1,994(2)\text{--}2,013(1)\text{\AA}$, oddziaływania ferromagnetyczne są słabe ($J=5,1\text{cm}^{-1}$). Ciekawymi przykładami są także kompleksy $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{N}_3)_2]$. W obydwu związkach kąty Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) są stosunkowo małe, odpowiednio $96,2(1)^\circ$ i $101,2(1)^\circ$, ale wartości stałych (odpowiednio $5,1\text{cm}^{-1}$ i $63,8\text{cm}^{-1}$) wskazują na występowanie słabych oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy jonami Cu(II), co jest rezultatem wyraźnego wydłużenia wiązań Cu–N w porównaniu z pozostałymi kompleksami tej grupy (Tabela 19) i zaburzenia geometrii jonu centralnego (parametr Addisona wynosi odpowiednio 0,30 i 0,48).

Wśród kompleksów miedzi(II) opartych na podwójnym asymetrycznym mostku $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ dominują związki zawierające pięciokoordynacyjne jony Cu(II) o geometrii piramidy tetragonalnej. Co ciekawe, we wszystkich tych związkach wartości kątów Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) leżą poniżej 104° , a mimo to dla większości kompleksów tej grupy potwierdzono występowanie oddziaływań antyferromagnetycznych. Na 20 dimerów miedzi(II) opartych na podwójnym asymetrycznym mostku $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$, jedynie w trzech $[\text{Cu}(\text{aazocon})(\text{N}_3)]_2$, $[\text{Cu}_2(\text{pap})_2(\text{N}_3)_4]$ i $[\text{Cu}_2(\text{amahon})_2(\text{N}_3)_2]$ jony miedzi(II) oddziałują ferromagnetycznie. Duży wpływ na typ i wielkość oddziaływań magnetycznych w tej grupie związków ma geometria centrum metalicznego. Najsilniejsze oddziaływania zostały potwierdzone dla $[\text{Cu}_2(\text{hyam})_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ i $[\text{Cu}_2(\text{pap})_2(\text{N}_3)_4]$, dla których stałe J wynoszą odpowiednio -42cm^{-1} i 35cm^{-1} .

Tabela 18. Dimery miedzi(II) oparte na łączniku azydowym typu *end-to-end*

Wzór	Geometria	Typ mostka	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		Odległość Cu...Cu	J [cm ⁻¹]	Lit
			Cu-N(1)	Cu-N(3)	N(1)-N(2)	N(2)-N(3)	N(1)-N(2)-N(3)	Cu-N _{eq} NN	Cu-N _{ax} NN			
[Cu ₂ (ttazone)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	SP	S	2,040(4)	2,084(4)	1,167(6)	1,183(6)	176,6(8)	121,4(4)	122,6(3)	4,803(2)	-331	200
[Cu ₂ (ttazone)(N ₃) ₂ (ClO ₄) ₂]	SP	S	2,010(7)	2,009(7)	1,165(10)	1,151(10)	173,2(8)	127,6(7)	131,6(6)	5,062(2)	<-400	200
[Cu ₂ (24aneN ₂ O ₆ (N ₃) ₄)]·H ₂ O	SP	S	2,013(1)	1,994(3)	1,159(5)	1,155(5)	177,3(4)	124,6(3)	128,0(3)	5,145(1)	-	201
[Cu ₂ (dtct)(N ₃) ₄]	OC	S	1,987(3)	2,013(3)	1,170(5)	1,187(5)	174,3(4)	126,8(2)	136,0(2)	5,145(1)	-	202
[Cu(ttazone)(N ₃) ₂]	SP	AS	2,005(7)	2,752(6)	1,165(10)	1,151(10)	173,2(8)	123,9(4)	144,1(7)	5,062(2)	~1	200
[Cu(dpzpy)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	1,965(4)	2,653(6)	1,181(6)	1,161(6)	176,9(5)	124,8(4)	139,4(4)	5,632(4)	90,73	203
[Cu(me ₅ dien)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	1,996(3)	2,327(3)	1,184(4)	1,148(4)	176,9(3)	122,7(2)	138,4(2)	5,294(1)	-7,5	204
[Cu(dpzpy)(N ₃)(ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ CN]	SP	AS	1,972(3)	2,627(3)	1,187(4)	1,162(4)	176,7(3)	121,3(2)	128,4(3)	5,410(2)	-190	203
[Cu(tdhn)(N ₃) ₂]	SP	AS	2,000(2)	2,356(2)	1,188(2)	1,158(2)	177,88(2)	131,8(2)	117,8(1)	5,105(1)	7,94	205
[Cu ₂ (depone) ₂ (N ₃) ₂]	SP	AS	1,992(3)	2,394(3)	1,154(5)	1,185(4)	176,5(3)	118,2(2)	129,6(3)	5,096(9)	13,6	206
[Cu(tmen)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	1,979(5)	2,456(6)	1,197(8)	1,166(8)	178,0(2)	121,0(5)	120,5(5)	5,004(2)	0	207
[Cu ₂ (et ₃ dien) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	2,379(7)	2,099(5)	1,148(10)	1,196(10)	176,2(8)	123,8(5)	137,8(6)	5,407(2)	9	208
[Cu ₂ (etme ₄ dien) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	1,996(3)	2,276(3)	1,167(4)	1,169(4)	176,2(3)	123,3(2)	137,9(2)	5,288(13)	-3,6	204
Cu(me ₅ dien)(N ₃) ₂ (BPh ₄) ₂	SP	AS	1,985(4)	2,252(5)	1,170(5)	1,147(6)	176,7(5)	123,8(3)	139,5(4)	5,2276(7)	-6,5	209
[Cu(medpt)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP/TBY	AS	2,093(3)	2,309(3)	1,174(4)	1,152(4)	177,0(3)	122,5(2)	139,4(3)	5,302(2)	-105	208
[Cu(et ₅ dien)(N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP/TBY	AS	1,976(4)	2,439(5)	1,189(6)	1,144(6)	177,4(6)	128,0(4)	132,0(4)	5,467(3)	-28,5	204
[Cu ₂ (amor) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂]	OC	AS	1,968(3)	2,950(5)	1,188(4)	1,152(4)	176,7(4)	123,0(2)	135,2(4)	5,746(9)	2,4	210

SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY–geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną, OC– geometria oktaedryczna

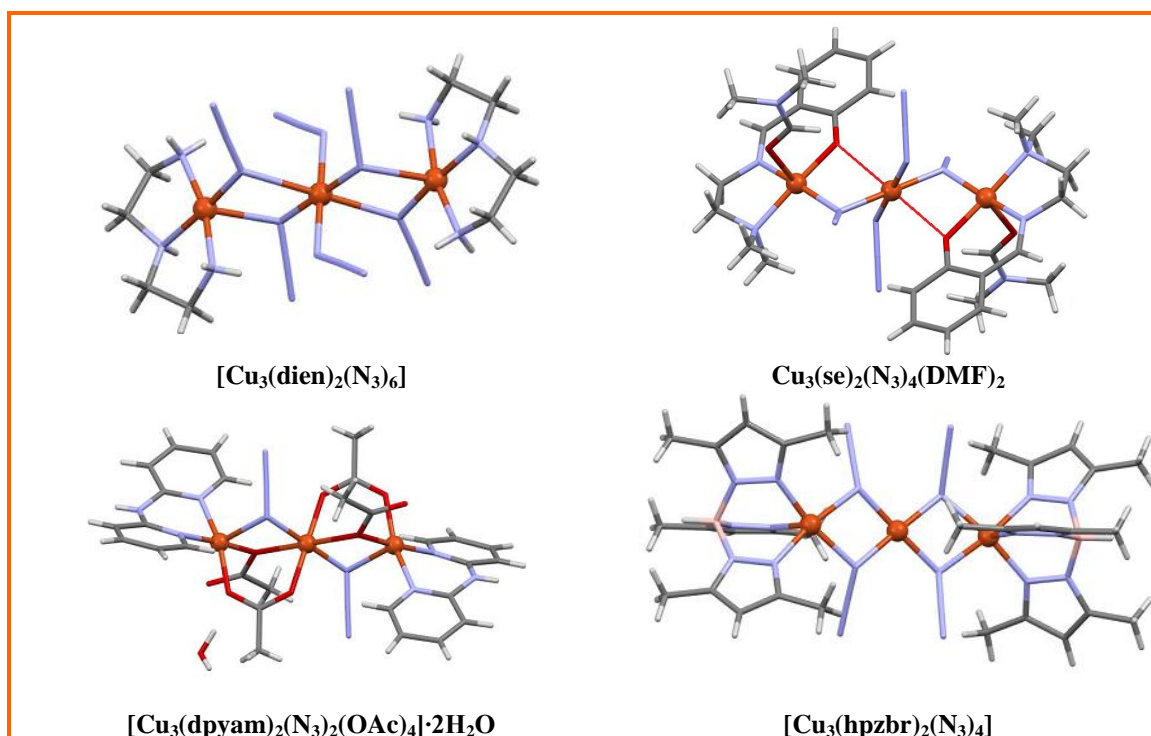
Tabela 19. Dimery miedzi(II) oparte na łączniku azydowym typu *end-to-on*

Wzór	Geometria	Typ mostka	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]	Odległość [Å]	J [cm ⁻¹]	Lit
			Cu(1)-N(1)	Cu(2)-N(1)	N(1)-N(2)	N(2)-N(3)	N(1)-N(2)-N(3)				
[Cu ₂ (tbupy) ₄ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	S.PL	S	1,989(1)	1,985(1)	1,187(7)	1,148(3)	179,4(6)	100,1(3)	3,042(3)	–	211
[Cu ₂ (tbupy) ₄ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	S.PL	S	1,993(1)	1,97(1)	1,18(2)	1,11(3)	177,0(6)	100,5 (6)	3,042 (3)	105	212
[Cu ₄ (trbz)(N ₃) ₄](PF ₆) ₄ ·4H ₂ O·6CH ₃ CN	S.PL	S	1,996(9)	2,012(9)	1,19(1)	1,20(1)	179,0(1)	98,1(4)	3,006(5)	94	213
[Cu ₂ (dmpdt) ₂ (N ₃) ₄]	S.PL	S	2,022(9)	2,043 (9)	1,25(2)	1,14(2)	177,0(1)	101,9(4)	3,076(2)	85	214
[Cu ₂ (tbz) ₂ (N ₃) ₄]·2CH ₃ OH	SP	S	2,059(1)	2,037(4)	1,202(5)	1,147(6)	178,6(5)	104,7	3,242(9)	23	215
[Cu ₂ (tacn) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ OH	SP	S	1,997(5)	2,007(5)	1,189(6)	1,143(8)	178,8(7)	99,9(2)	3,065	2,5	216
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (O ₂ CH) ₂ (N ₃) ₂]	SP	S	2,143(2)	1,991(2)	1,209(2)	1,139(3)	178,7(2)	101,1(1)	3,193(3)	63,3	217
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂ (N ₃) ₂]	SP/TBY	S	1,997(2)	2,133(2)	1,206(2)	1,141(3)	179,0(2)	101,2(1)	3,200(1)	63,8	217
[Cu ₂ (phprpy) ₂ (N ₃) ₄]	OC	S	1,9968(15)	1,9934(16)	1,212(2)	1,343(3)	178,5(2)	101,92(7)	3,100(1)	25,6	218
[Cu ₂ (24aneN ₂ O ₆)(N ₃) ₄]·H ₂ O	OC	S	2,043(2)	1,990(3)	1,215(3)	1,130 (3)	178,2(8)	103,6(3)	3,162	70	201
[Cu ₂ (4-etpy) ₄ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₂]	OC	S	2,004(3)	1,996(3)	1,212(5)	1,123(5)	178,4(5)	98,2(1)	3,024(2)	230	219
[Cu ₂ (3-ampy) ₄ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₂]·EtOH	OC	S	2,000(3)	2,006(3)	1,211(5)	1,153(5)	178,2(4)	97,5(1)	3,011(1)	223	219
[Cu ₂ (4-pya) ₂ (DMF) ₂ (N ₃) ₂]	OC	S	2,000(4)	2,011(4)	1,253(2)	1,141(7)	179,0(6)	102,1(5)	3,123	145	220
[Bu ₄ N] ₂ [Cu ₂ (N ₃) ₆]	S.PL	AS	1,953(5)	2,006(4)	1,208(5)	1,139(6)	178,4(6)	104,3(2)	3,126(2)	–36	221
[Cu ₂ (medien) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	2,098(3)	2,513(4)	1,371(5)	1,300(5)	177,9(4)	92,50(13)	3,343(2)	–16,8	222
[Cu(asaldim)(N ₃) ₂]	SP	AS	2,039(7)	2,440(7)	1,193(8)	1,145(9)	178,1(8)	90,5(2)	3,193(5)	–1,8	223
[Cu(aazon)(N ₃) ₂]	SP	AS	2,020(4)	2,546(5)	1,165(9)	1,11(1)	178,1(3)	86,6(4)	3,161(3)	–3,1	223
[Cu(aazocon)(N ₃) ₂]	SP	AS	2,060(8)	2,475(9)	1,209(4)	1,164(4)	177,6(1)	93,6(9)	3,318(2)	2,9	223
[Cu ₂ (mpppy) ₂ (N ₃) ₂]·CH ₃ OH	SP	AS	2,342(5)	2,048(5)	1,181(7)	1,145(7)	178,0(1)	97,9(2)	3,306(2)	–	224
[Cu ₂ (pap) ₂ (N ₃) ₄]	SP	AS	1,993(3)	2,500(3)	1,212(4)	1,150(4)	176,2(3)	92,0(1)	3,78(5)	35	225
[Cu ₂ (petam) ₂ (N ₃) ₂]	SP	AS	1,965(2)	2,044(2)	1,203(2)	1,155(3)	178,2(2)	98,46(6)	3,3626(4)	–1,29	226
[Cu ₂ (dipn) ₂ (N ₃) ₂]	SP	AS	2,023(3)	2,617(4)	1,236(1)	1,165(3)	178,6(1)	92,2(2)	3,370(1)	–2,10	227
[Cu ₂ (impyet) ₂ (N ₃) ₂](ClO ₄) ₂	SP	AS	1,975(4)	2,536(4)	1,196(5)	1,161(6)	176,8 (5)	96,7(2)	3,391 (2)	<1	228
[Cu ₂ (hyam) ₂ (N ₃) ₂]·H ₂ O·CH ₃ OH	SP	AS	1,991(10)	1,991(10)	1,198(14)	1,133(15)	178,4(12)	90,4(2)	3,2636(24)	–42	229
[Cu(saldim)N ₃] ₂	SP	AS	1,988(10)	2,443(9)	1,201(2)	1,151(1)	178,3(1)	88,3(3)	3,106(3)	–2,63	230
[Cu(aepi)(N ₃) ₂] ₂	SP	AS	2,016(4)	2,016(4)	1,189(2)	1,163(4)	178,1(5)	98,85(15)	3,547(1)	–3,06	231

$[\text{Cu}_2(\text{saldam})_2(\text{N}_3)_2]$	SP	AS	1,998(3)	2,505(3)	1,187(4)	1,153(4)	176,9(2)	89,1(5)	3,1807(9)	-8,5	232
$[\text{Cu}_2(\text{amahon})_2(\text{N}_3)_2]$	SP	AS	2,019(4)	2,551(4)	1,179(5)	1,158(6)	177,6(6)	86,9(1)	3,166(1)	2,9	233
$[\text{Cu}_2(\text{dmterpy})_2(\text{N}_3)_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	SP	AS	1,991(5)	2,305(7)	1,189(7)	1,160(8)	176,9(7)	117,4(2)	3,674(4)	2,9	234
$[\text{Cu}(\text{dpt})(\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2]$	SP	AS	2,022(4)	2,398(4)	1,185(6)	1,135(7)	177,3(6)	101,0(2)	3,416(1)	-29	203
$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{N}_3)_2]$	SP	S	2,006(1)	2,348(1)	1,201(2)	1,144(2)	177,9(2)	96,2(1)	3,247(2)	5,1	217
$[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{N}_3)_4]$	TBY	AS	2,2455(18)	1,996(3)	1,194(2)	1,145(3)	177,3(2)	103,05(8)	3,3243(5)	-27,6	225
$[\text{Cu}_2(\text{pha})_2(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$	OC	AS	1,972(7)	2,563(8)	1,175(9)	1,154(10)	177,00(10)	98,31(8)	3,452(8)	-3,2	237
$[\text{Cu}_2(\text{pyimap})_2(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_2]$	OC	AS	2,548(13)	1,927(13)	1,234(19)	1,196(20)	173,9(14)	94,7(5)	3,317(2)	-1,27	238
$[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{PF}_6)_2]$	OC	AS	2,269(6)	2,269(6)	1,202(1)	1,181(9)	175,5(8)	96,3(3)	3,313(2)	<1	239

S.PL–geometria płaskiego kwadratu, SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY–geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną, OC– geometria oktaedryczna, TBY– geometria bipiramidy trygonalnej, AS–mostek asymetryczny, S–mostek symetryczny

Struktury molekularne trójrdzeniowych azydkowych związków miedzi(II), zawierających, co najmniej jeden mostek azydkowy prezentuje Rys.58.



Rys.58. Trójrdzeniowe związki miedzi(II) oparte na mostkach azydkowych

Centra metaliczne kompleksów $[\text{Cu}_3(\text{dien})_2(\text{N}_3)_6]$ [241] i $[\text{Cu}_3(\text{hpzbr})_2(\text{N}_3)_4]$ [245] łączą się ze sobą podwójnym asymetrycznym mostkiem typu $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$, podczas gdy w związkach $[\text{Cu}_3(\text{se})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})_2]$ [247] i $[\text{Cu}_3(\text{dpyam})_2(\text{N}_3)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [242] rolę mostków pełnią zarówno jony azydkowe, koordynujące w sposób *end-to-on*, jak również jony octanowe (w $[\text{Cu}_3(\text{dpyam})_2(\text{N}_3)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lub ligand organiczny (w $[\text{Cu}_3(\text{se})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})_2]$). Obserwuje się również różnice w geometrii jonów centralnych. W kompleksach $[\text{Cu}_3(\text{dien})_2(\text{N}_3)_6]$, $[\text{Cu}_3(\text{se})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})_2]$, $[\text{Cu}_3(\text{dpyam})_2(\text{N}_3)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ skrajne dwa, pięciokoordynacyjne atomy miedzi(II) posiadają geometrię piramidy tetragonalnej, podczas gdy środkowy atom Cu(II) jest sześciokoordynacyjny o geometrii oktaedrycznej. W związku $[\text{Cu}_3(\text{hpzbr})_2(\text{N}_3)_4]$ środkowy atom centralny jest czterokoordynacyjny, a skrajne jony metalu wykazują geometrię piramidy o podstawie kwadratu.

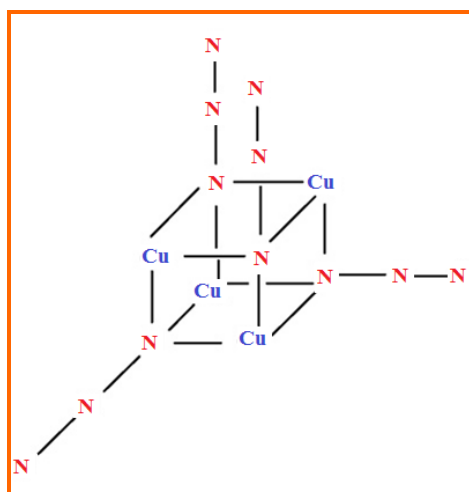
Dla wszystkich trójrdzeniowych kompleksów badania magnetyczne potwierdzają występowanie słabych ferro- lub antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy paramagnetycznymi centrami Cu(II), co jest rezultatem znikomego nakładania się orbitali magnetycznych miedzi(II) $d_{x^2-y^2}$ z orbitalami mostka azydkowego w efekcie „koordynacji

ekwatorialno–aksjalnej” mostków azydkowych. Stałe J oscylują w granicach od $32,6\text{cm}^{-1}$ w związku $[\text{Cu}_3(\text{se})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})_2]$ do $-2,09\text{cm}^{-1}$ w $[\text{Cu}_3(\text{dien})_2(\text{N}_3)_6]$.

Struktury molekularne czterordzeniowych związków miedzi(II) opartych na mostach azydkowych wraz ze stałymi J prezentuje Tabela 20. Na szczególną uwagę wśród tych połączeń zasługuje związek $[\text{Cu}_4(\text{tpimim})_2(\text{N}_3)]\cdot\text{Cl}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [255], dla którego potwierdzono występowanie niezmiernie rzadkiej koordynacji mostka azydkowego $\mu_{-1,1,3,3}-\text{N}_3$. Mostek ten łączy ze sobą jednostki dwurdzeniowe $[\text{Cu}_2(\text{tpimim})]$, w których jony miedzi(II) są koordynowane i „mostkowane” przez N–donorowy ligand organiczny *tpimim*.

W strukturach związków $[\text{Cu}_4(\text{pap})_2(\text{N}_3)_8(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ [249], $[\text{Cu}_4(\text{pap}_3\text{me})_2(\text{N}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{NO}_3$ [249] i $\{[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{ClO}_4)]_2[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2]_2\}$ [252] potwierdzono występowanie jednocześnie dwóch typów koordynacji jonów mostkowych $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ oraz $\mu_{-1,3}-\text{N}_3$. Kompleksy $[\text{Cu}_4(\text{daiphe})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$ [250] i $[\text{Cu}_4(\text{salen})_2(\text{N}_3)_4]$ [251] zbudowane są z jednostek dwurdzeniowych, odpowiednio $[\text{Cu}_2(\text{daiphe})\text{Cl}]$ i $[\text{Cu}_2(\text{salen})]$, połączonych ze sobą podwójnym asymetrycznym mostkiem $\mu_{-1,3}-\text{N}_3^-$, natomiast w związku $\{[\text{Cu}_4(\text{bmdp})_2(\text{OAc})_2(\text{N}_3)](\text{ClO}_4)\}$ [253] dwurdzeniowe jednostki $[\text{Cu}_2(\text{bmdp})(\text{OAc})]$ łączą się ze sobą pojedynczym mostkiem $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$.

W przypadku dwóch związków $[\text{Cu}_4(\text{pap})_2(\text{N}_3)_8(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ i $[\text{Cu}_4(\text{pap}_3\text{me})_2(\text{N}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{NO}_3$ potwierdzono występowanie struktury typu kostki (Rys.59).

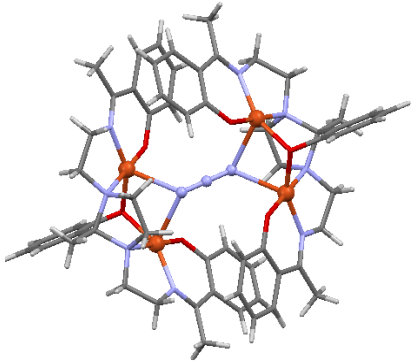
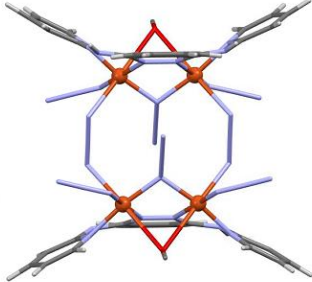
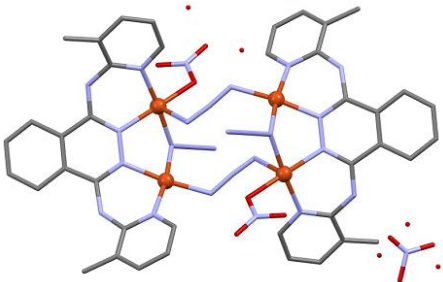
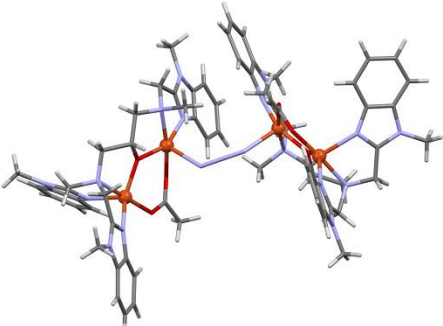


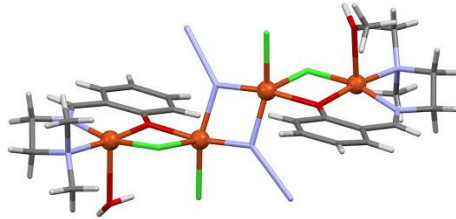
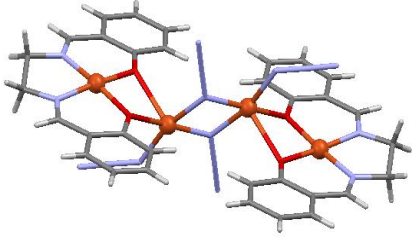
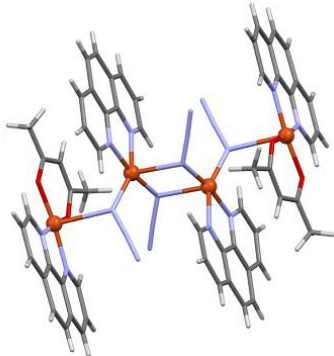
Rys.59. Struktura typu kostki

Badania magnetyczne potwierdzają występowanie słabych ferro– lub antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy paramagnetycznymi centrami Cu(II) w kompleksach czterordzeniowych. Jest to rezultatem znikomego nakładania się orbitali magnetycznych miedzi(II) $d_{x^2-y^2}$ z orbitalami mostka azydkowego. We wszystkich tych

związkach mostki azydkowe koordynują w sposób ekwatorialno–aksjalny. Stałe J oscylują w granicach od $32,6\text{cm}^{-1}$ w związku $[\text{Cu}_3(\text{se})_2(\text{N}_3)_4(\text{DMF})_2]$ do $-2,09\text{cm}^{-1}$ w $[\text{Cu}_3(\text{dien})_2(\text{N}_3)_6]$.

Tabela 20. Czterordzeniowe związki kompleksowe miedzi(II) oparte na mostkach azydkowych

Związek	Rysunek	J [cm^{-1}]	Lit
$[\text{Cu}_4(\text{tpimim})_2(\text{N}_3)] \cdot \text{Cl} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		-3,07	255
$[\text{Cu}_4(\text{pap})_2(\text{N}_3)_8(\text{CH}_3\text{OH})_2]$		~0	249
$[\text{Cu}_4(\text{pap}_3\text{me})_2(\text{N}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{NO}_3$		~0	249
$\{[\text{Cu}_2(\text{bmdp})(\text{OAc})_2(\text{N}_3)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		-2,1	252

$[\text{Cu}_4(\text{daiphe})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$		–	250
$[\text{Cu}_4(\text{salen})_2(\text{N}_3)_4]$		-12,8	251
$[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{ClO}_4)\}_2\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3)_2\}_2]$		0,36	253

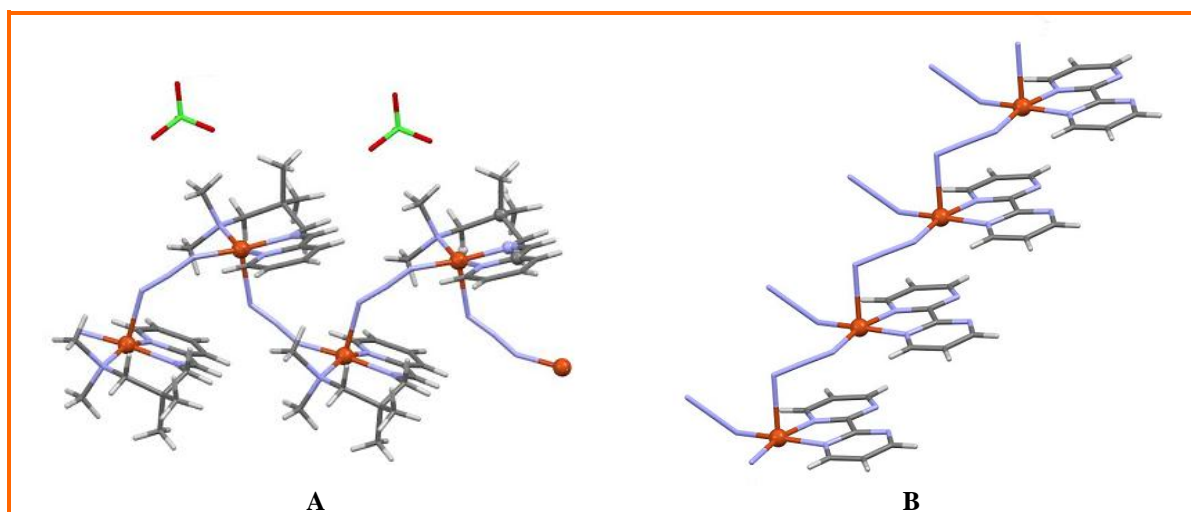
Najważniejsze parametry strukturalne i magnetyczne jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) opartych na łączniku azydkowym prezentują Tabele 21,22,23,24. Biorąc pod uwagę sposób koordynacji mostka azydkowego związki te można podzielić na cztery grupy:

- polimery koordynacyjne, których atomy centralne łączą się ze sobą poprzez pojedyncze mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ (Tabela 21),
- polimery koordynacyjne, których atomy centralne łączą się ze sobą poprzez pojedyncze mostki $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ (Tabela 22),
- polimery koordynacyjne, w strukturach których równocześnie występują mostki azydkowe $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ (Tabela 23),
- polimery koordynacyjne, których atomy Cu(II) łączą się ze sobą poprzez mostek typu $\mu_{-1,1,3}\text{-N}_3$. (Tabela 24)

W większości związków należących do pierwszej grupy atomy centralne są pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy tetragonalnej. Parametr τ dla tych związków przyjmuje wartości z zakresu 0,05–0,16. Za wyjątkiem związku $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ płaszczyzny ekwatorialne atomów miedzi(II) wyznaczają trzy atomy donorowe tridentnych

ligandów organicznych oraz jeden atom azotu jonu azydowego, podczas gdy pozycja apikalna jest zajęta przez atom azotu jonu mostkującego. Natomiast w związku $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ do centrum $\text{Cu}(\text{II})$ koordynuje jeden bidentny N-donorowy ligand organiczny, którego dwa donorowe atomy wraz z dwoma atomami azotu, pochodzącymi odpowiednio od terminalnego jonu N_3^- i mostkującego anionu azydowego wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną atomu centralnego. W pozycji apikalnej znajduje się atom azotu drugiego mostkującego jonu azydowego. W przypadku trzech związków $[\text{Cu}(\text{R-pci})_2(\text{N}_3)]_n(\text{ClO}_4)_n$, $[\text{Cu}(\text{S-pci})_2(\text{N}_3)]_n(\text{ClO}_4)_n$, $[\text{Cu}(\text{papip})(\text{N}_3)(\text{ClO}_4)]_n$ centra metaliczne posiadają geometrię oktaedryczną. W płaszczyznach ekwatorialnych sześciokoordynacyjnych jonów $\text{Cu}(\text{II})$ znajdują się trzy atomy donorowe tridentnego lub tetradentnego liganda organicznego oraz jeden atom azotu jonu łącznikowego, podczas gdy pozycje aksjalne są zajęte przez drugi atom azotu jonu azydowego oraz donorowy atom jonu ClO_4^- lub czwarty atom azotu pochodzący od tetradentnego liganda.

We wszystkich jednowymiarowych polimerach koordynacyjnych pierwszej grupy jony $\text{Cu}(\text{II})$ łączą się mostkiem azydowym $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ w sposób ekwatorialno-aksjalny i są rozsunięte na odległości 5,060(1)–6,086(7)Å. Długości wiązań Cu-N_{ax} i Cu-N_{eq} wynoszą odpowiednio 2,266(11)–2,683(4)Å, 1,936(7)–1,991(12)Å. W przypadku związku $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ o topologii schodkowej (Rys.60B) kąty $\text{Cu-N}_{\text{ax}}\text{-N}$ i $\text{Cu-N}_{\text{eq}}\text{-N}$ przybierają stosunkowo małe wartości 108,3(3)° i 124,1(2)°. Wszystkie pozostałe kompleksy tej grupy wykazują topologię łańcucha *zig-zag* (Rys.60A), a wartości kątów $\text{Cu-N}_{\text{eq}}\text{-N}$ i $\text{Cu-N}_{\text{ax}}\text{-N}$ mieszczą się w granicach 122,5(6)–136,4(4)° oraz 125,2(3)–143,4(4)°.



Rys.60. Struktury 1D $[\text{Cu}(\text{ammor})(\text{N}_3)]_n(\text{ClO}_4)_n$ (A) i $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ (B)

Dla większości kompleksów tej grupy stwierdzono występowanie oddziaływań ferromagnetycznych jonów $\text{Cu}(\text{II})$. Sprzężenie antyferromagnetyczne zostało stwierdzone

jedynie $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{N}_3)_2]_n$ ($J = -3,8\text{cm}^{-1}$) i $[\text{Cu}(\text{saldaet})(\text{N}_3)]_n$ ($J = -22,5\text{cm}^{-1}$). Dla wszystkich jednak związków tej grupy wartości stałych J są stosunkowo małe, co jest efektem ekwatorialno–aksjalnej koordynacji mostków azydkowych. Silnych oddziaływań antyferromagnetycznych można by było oczekiwać w przypadku ekwatorialno–ekwatorialnej koordynacji jonów N_3^- .

W drugiej grupie polimerów koordynacyjnych 1D znajdują się cztery związki $[\text{Cu}(\text{R-thqu})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{pyam-Cl})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{pyam})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{N}_3)_2]_n$. W kompleksach tych jon azydkowy koordynuje w sposób $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$, łącząc jony miedzi(II) w łańcuchy o topologii *zig-zag*. Centra metaliczne są zawsze pięciokoordynacyjne i z reguły wykazują geometrię piramidy tetragonalnej ($\tau = 0,15-0,32$). Tylko w przypadku związku $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{N}_3)_2]_n$ jony miedzi(II) posiadają geometrię pośrednią pomiędzy piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną, parametr strukturalny τ równa się 0,51. We wszystkich kompleksach płaszczyzny ekwatorialne jonu $\text{Cu}(\text{II})$ są wyznaczone przez dwa atomy donorowe bidentnych ligandów organicznych oraz dwa donorowe atomy azotu, pochodzące odpowiednio od terminalnego jonu N_3^- i od mostkującego anionu azydkowego, podczas gdy w pozycji apikalnej znajduje się atom azotu sąsiedniego jonu mostkującego. Podobnie jak w pierwszej grupie atomy centralne II–giej grupy, rozsunięte na odległość $3,670(5)-3,901(3)\text{\AA}$, łączą się mostkiem azydkowym $\mu_{-1,3}-\text{N}_3$ w sposób ekwatorialno–aksjalny, co prowadzi do otrzymania słabych oddziaływań antyferromagnetycznych.

Tabela 21. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na pojedynczym mostku $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$

Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		Odległość Cu...Cu	J [cm ⁻¹]	Lit
		Cu-N(1)	Cu-N(3)	N(1)-N(2)	N(2)-N(3)	N(1)-N(2)-N(3)	Cu-N _{eq} NN	Cu-N _{ax} NN			
Pojedynczy EE											
[Cu(pmeea)(N ₃) _n (ClO ₄) _n]	SP	1,967(4)	2,448(5)	1,174(5)	1,154(5)	174,60(5)	136,40(4)	141,20(4)	6,086(7)	1,6	256
[Cu(bpym)(N ₃) ₂] _n	SP	1,957(2)	2,468(3)	1,201(4)	1,148(3)	177,5(3)	124,1(2)	108,2(3)	5,060(1)	-3,8	257
[Cu(ammor)(N ₃) _n (ClO ₄) _n]	SP	1,947(3)	2,355(4)	1,181(5)	1,158(5)	176,0(4)	126,5(3)	131,2(4)	5,685(2)	3,61	258
[Cu(ammor)(N ₃) _n (ClO ₄) _n]	SP	1,965(3)	2,311(3)	1,181(4)	1,161(4)	175,0(3)	131,2(3)	139,1(3)	5,630(2)	2,15	258
[Cu(ammor)(N ₃) _n (ClO ₄) _n]	SP	1,946(7)	2,398(9)	1,152(2)	1,9(2)	175,9(8)	122,5(6)	135,1(5)	5,594(6)	2,02	259
[Cu(pamp)(N ₃) _n (ClO ₄) _n]	SP	2,266(11)	1,991(12)	1,170(9)	1,187(2)	173,1(2)	134,4(9)	136,7(11)	5,735(7)	2,69	259
[Cu(pamap)(N ₃) _n (ClO ₄) _n]	SP	1,951(7)	2,270(5)	1,144(9)	1,193(9)	176,1(7)	132,2(5)	139,0(5)	5,540(2)	2,06	260
[Cu(saldaet)(N ₃) _n]	SP	1,980(3)	2,457(4)	1,188(5)	1,151(5)	177,2(4)	125,2(3)	116,3(3)	5,318(5)	-22,5	260
[Cu(R-pci) ₂ (N ₃) _n (ClO ₄) _n]	OC	1,975(4)	2,683(4)	1,172(5)	1,170(6)	175,5(5)	127,7(4)	143,4(4)	6,074(7)	0,70	261
[Cu(S-pci) ₂ (N ₃) _n (ClO ₄) _n]	OC	1,971(3)	2,681(4)	1,15(5)	1,175(5)	176,0(4)	128,0(3)	143,3(5)	6,074(7)	<0,70	261
[Cu(papip)(N ₃)(ClO ₄) _n]	OC	2,486(7)	1,936(7)	1,158(1)	1,194(9)	177,1(8)	125,6(5)	135,7(2)	5,773(2)	1,36	262

Tabela 22. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na pojedynczym mostku $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$

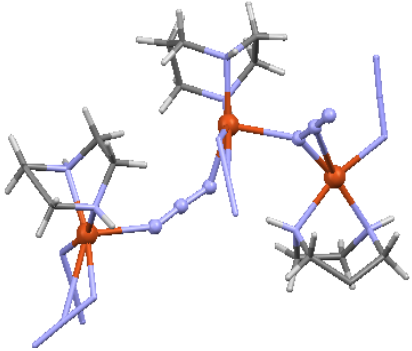
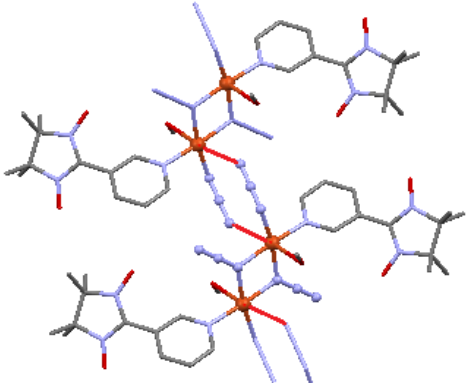
Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]					Kąty [°]		Odległość Cu...Cu	J [cm ⁻¹]	Lit
		Cu(1)-N(1)	Cu(2)-N(1)	N(1)-N(2)	N(2)-N(3)	N(1)-N(2)-N(3)	Cu(1)-N _{NNN} -Cu(2)				
[Cu(R-thqu)(N ₃) ₂] _n	SP	2,013(4)	2,480(4)	1,983(2)	1,155(2)	174,8(6)	126,33(19)	3,901(3)	-0,21	263	
[Cu(pyam-Cl)(N ₃) ₂] _n	SP	1,951(2)	2,598(2)	1,196(3)	1,154(3)	174,5(3)	107,01(10)	3,677(8)	-3,7	264	
[Cu(pyam)(N ₃) ₂] _n	SP	1,961(2)	2,416(2)	1,206(3)	1,154(3)	175,8(3)	113,6(1)	3,670(5)	-2,2	264	
[Cu(dpa)(N ₃) ₂] _n	SP/TBY	2,0354(18)	2,341(2)	1,210(2)	1,147(3)	178,6(3)	123,33(8)	3,855(5)	-4,60	265	

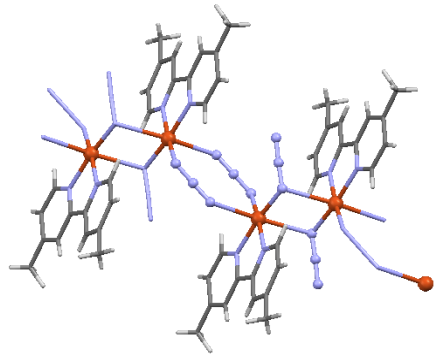
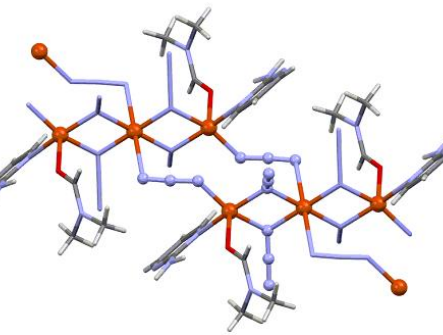
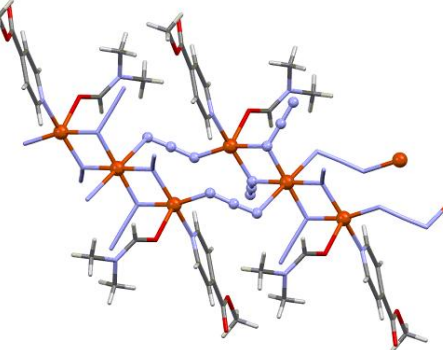
SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY–geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną, OC– geometria oktaedryczna

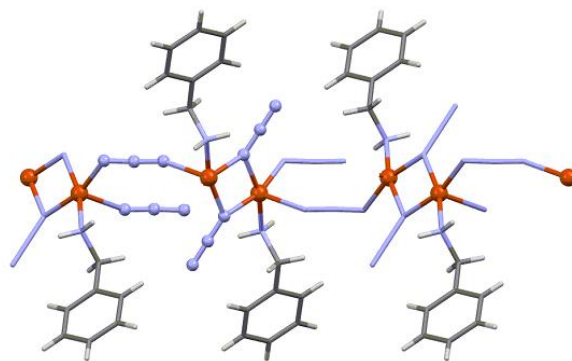
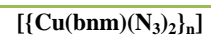
Trzecia grupa obejmuje kompleksy miedzi(II), w strukturach których równocześnie potwierdzono występowanie mostków azydkowych $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Dane strukturalne wraz z wartościami stałych J dla sześciu kompleksów należących do tej grupy prezentuje Tabela 23. Wszystkie związki tej grupy wykazują topologię łańcucha prostego, a jony miedzi(II) łączą się ze sobą występującymi naprzemiennie pojedynczymi mostkami EE i EO w $[\text{Cu}(\text{pip})(\text{N}_3)_2]_n$, podwójnymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ w $[\text{Cu}(\text{mpy})(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})]$, $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}_3(\text{ampym})_2(\text{N}_3)_6(\text{dmf})_2]_n$, $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_6(\text{meinic})_2(\text{DMF})_2]_n$ oraz pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i podwójnymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ w $[\text{Cu}(\text{bnm})(\text{N}_3)_2]_n$. Jony $\text{Cu}(\text{II})$ w $[\text{Cu}(\text{hpip})(\text{N}_3)_2]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bnm})(\text{N}_3)_2]_n$ posiadają geometrię piramidy tetragonalnej, podczas gdy w kompleksach $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{mpy})(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})]$ jony miedzi(II) są oktaedryczne, a w związkach $[\text{Cu}_3(\text{ampym})_2(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_2]_n$, $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_6(\text{meinic})_2(\text{DMF})_2]_n$ występują dwa nierównocenne centra metaliczne – pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy tetragonalnej i sześciokoordynacyjne o geometrii oktaedrycznej.

Ze względu na jednoczesną obecność mostków $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, które są z reguły odpowiedzialne za różnego rodzaju oddziaływania magnetyczne, połączenia te są interesujące z punktu widzenia magnetyzmu molekularnego. Ciekawym przykładem jest kompleks $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$, w którym stwierdzono bardzo silne oddziaływania zarówno antyferromagnetyczne ($J = -191\text{cm}^{-1}$) jak i ferromagnetyczne ($J = 291,1\text{cm}^{-1}$). Dla większości związków tej grupy stwierdzono występowanie jednak słabych oddziaływań ferromagnetycznych jonów $\text{Cu}(\text{II})$.

Tabela 23. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na mostkach $\mu_{-1,1-N_3}$ i $\mu_{-1,3-N_3}$

Związek	Rysunek	Mostek $\mu_{-1,3-N_3}$	Mostek $\mu_{-1,1-N_3}$	J [cm ⁻¹]	Lit.
[Cu(hpip)(N ₃) ₂] _n		<p>pojedynczy</p> <p>Cu–N(1)= 2,295(4)Å</p> <p>Cu–N(2)= 2,013(3)Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 122,20(2)</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 151,40(3)</p> <p>Cu[⋯]Cu= 5,63(4)Å</p>	<p>pojedynczy</p> <p>Cu(1)–N= 2,007(2)Å</p> <p>Cu(2)–N= 2,276(3)Å</p> <p>Cu(1)–N_{NN}–Cu(2)= 129,98(14)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 3,88(2)Å</p>	-11,5 -2,7	266
[Cu(mpy)(N ₃) ₂ (MeOH)]		<p>podwójny</p> <p>Cu–N(1)= 1,954(5) Å</p> <p>Cu–N(2)= 2,875(6)Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 133,54(2)°</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 127,57(3)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 5,809(6)Å</p>	<p>podwójny</p> <p>Cu(1)–N= 1,986(5)Å</p> <p>Cu(2)–N= 2,007(5)Å</p> <p>Cu(1)–N_{N3}–Cu(2)= 102,3(2)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 3,109(1)Å</p>	6,37 75,73	267

<p>[Cu(4,4'-dmbpy)(N₃)₂]_n</p> 	<p>podwójny</p> <p>Cu–N(1)= 1,971(5)Å</p> <p>Cu–N(2)= 2,521(6)Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 125,9(4)°</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 137,0(1)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 5,420(1)Å</p>	<p>podwójny</p> <p>Cu(1)–N=1,987(5) Å</p> <p>Cu(2)–N=2,621(6)Å</p> <p>Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2)= 97,2(2)°</p> <p>Cu[⋯]Cu=3,481(2) Å</p>	<p>291,1 –191</p> <p>268</p>
<p>[Cu₃(ampym)₂(N₃)₆(DMF)₂]_n</p> 	<p>podwójny</p> <p>Cu–N(1)=1,952(3)Å</p> <p>Cu–N(2)= 2,583(3)Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 125,7(2)°</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 108,(7)(2)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 5,356(3)Å</p>	<p>podwójny</p> <p>Cu(1)–N=2,030(2) Å</p> <p>Cu(2)–N= 1,99(3) Å</p> <p>Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2)=101,0(1)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 3,097(2)Å</p>	<p>140</p> <p>244</p>
<p>[Cu₃(N₃)₆(meinic)₂(DMF)₂]_n</p> 	<p>podwójny</p> <p>Cu–N(1)= 2,546(4)Å</p> <p>Cu–N(2)= 1,959(5)Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N=125,2(4) °</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N= 111,4(3)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 5,325(1)Å</p>	<p>podwójny</p> <p>Cu(1)–N=2,044(3)Å</p> <p>Cu(2)–N= 2,012(3)Å</p> <p>Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2)= 99,2(1)°</p> <p>Cu[⋯]Cu= 3,080(9)Å</p>	<p>47,3</p> <p>219</p>



pojedynczy

Cu–N(1)= 1,984(3)Å

Cu–N(2)= 2,322(4)Å

Cu–N_{eq}–N–N= 121,5(3) °

Cu–N_{eq}–N–N= 144,6(3) °

Cu[⋯]Cu=5,751(2) Å

podwójny

Cu(1)–N= 2,005(4) Å

Cu(2)–N= 2,024(3) Å

Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2)=102,0(2)°

Cu[⋯]Cu= 3,129(9)Å

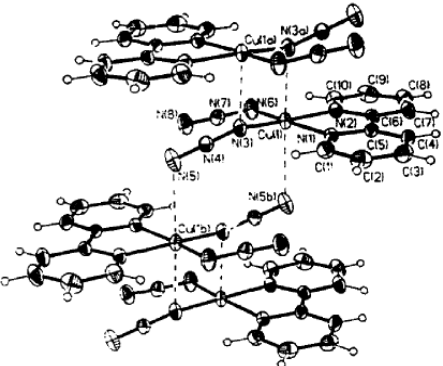
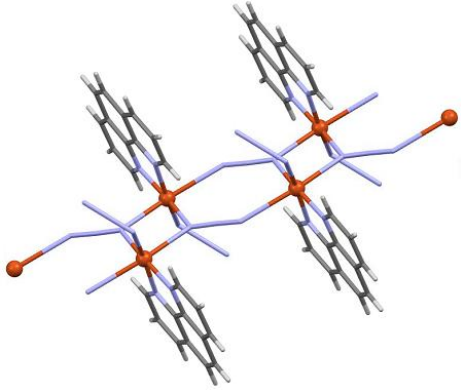
0,58
71,8

269

Tabela 24 prezentuje fragmenty struktur polimerów koordynacyjnych miedzi(II) opartych na mostku $\mu_{-1,1,3^-}\text{N}_3$ wraz z wybranymi parametrami strukturalno-magnetycznymi. Ten rzadko spotykany mostek azydkowy jest obserwowany w strukturze, gdy jeden z dwóch donorowych atomów azotu jonu N_3^- koordynuje do dwóch jonów miedzi(II), podczas gdy drugi atom azotu anionu azydkowego łączy się z kolejnym kationem Cu(II). Dlatego też mostek $\mu_{-1,1,3^-}\text{N}_3$ bywa przedstawiany jako złożenie dwóch sposobów koordynacji jonu azydkowego tj. *end-to-on* i *end-to-end*.

W prawie wszystkich związkach miedzi(II) tego typu mostek $\mu_{-1,1,3^-}\text{N}_3$ tworzy jedno krótkie (1,973(3)–2,020(2)Å) i dwa długie wiązania Cu–N (2,449(3)–2,8491(4)Å). Wyjątkiem jest kompleks $[\text{Cu}_2(\text{ampy})_2(\text{N}_3)_4]_n$, w którym dwa wiązania Cu–N powstające z udziałem mostka $\mu_{-1,1,3^-}\text{N}_3$ są krótkie (2,007(3)Å i 1,959(5)Å) a jedno długie (2,648(4)Å). Dla wszystkich związków tej grupy stwierdzono występowanie słabych oddziaływań magnetycznych.

Tabela 24. Jednowymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na mostkach $\mu_{-1,1,3}-\text{N}_3$

Związek	Rysunek	Mostek $\mu_{-1,1,3}-\text{N}_3$		J [cm^{-1}]	Lit.
		<i>EE</i>	<i>EO</i>		
[Cu(bipy)(N ₃) ₂] _n		<p>Cu–N(1) = 1,973(3) Å</p> <p>Cu–N(2) = 2,8491(4) Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N = 115,1(3)</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N = 131,0(3)</p> <p>Cu[⋯]Cu = 5,378(1) Å</p>	<p>Cu(1)–N = 1,973(3) Å</p> <p>Cu(2)–N = 2,604(3) Å</p> <p>Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) = 96,2(1)°</p> <p>Cu[⋯]Cu = 3,434(1) Å</p>	4,6 –2,9	270
[Cu(phen)(N ₃) ₂] _n		<p>Cu–N(1) = 1,994(3) Å</p> <p>Cu–N(2) = 2,710(3) Å</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N = 129,6(3)</p> <p>Cu–N_{eq}–N–N = 118,7(3)</p> <p>Cu[⋯]Cu = 5,700(1) Å</p>	<p>Cu(1)–N = 2,449(3) Å</p> <p>Cu(2)–N = 1,994(3) Å</p> <p>Cu(1)–N_{NNN}–Cu(2) = 99,19(14)°</p> <p>Cu[⋯]Cu = 3,396(1) Å</p>	~0,00 –6,56	271

$[\text{Cu}_2(\text{ampy})_2(\text{N}_3)_4]_n$		<p> $\text{Cu}-\text{N}(1) = 2,007(3) \text{ \AA}$ $\text{Cu}-\text{N}(2) = 2,648(4) \text{ \AA}$ $\text{Cu}-\text{N}_{\text{eq}}-\text{N}-\text{N} = 123,7(1)$ $\text{Cu}-\text{N}_{\text{eq}}-\text{N}-\text{N} = 121,5(1)$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 5,742(1) \text{ \AA}$ </p>	<p> $\text{Cu}(1)-\text{N} = 2,007(3) \text{ \AA}$ $\text{Cu}(2)-\text{N} = 1,959(5) \text{ \AA}$ $\text{Cu}(1)-\text{N}_{\text{NNN}}-\text{Cu}(2) = 99,83(14)^\circ$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3,452(4) \text{ \AA}$ </p>	<p>0,15 -2,80</p>	272
$[\text{Cu}_2(\text{me}_2\text{eten})_2(\text{N}_3)_4]_n$		<p> $\text{Cu}-\text{N}(1) = 2,020(2) \text{ \AA}$ $\text{Cu}-\text{N}(2) = 2,653(8) \text{ \AA}$ $\text{Cu}-\text{N}_{\text{eq}}-\text{N}-\text{N} = 118,7(6)$ $\text{Cu}-\text{N}_{\text{eq}}-\text{N}-\text{N} = 120,2(7)$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 5,673(4) \text{ \AA}$ </p>	<p> $\text{Cu}(1)-\text{N} = 2,020(2) \text{ \AA}$ $\text{Cu}(2)-\text{N} = 2,847(8) \text{ \AA}$ $\text{Cu}(1)-\text{N}_{\text{NNN}}-\text{Cu}(2) = 97,1(3)^\circ$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3,698(3) \text{ \AA}$ </p>	<p>-7,0 24,8</p>	273
$[\{\text{Cu}_2(\text{hcpy})_2(\text{N}_3)_4\}]_n$		<p> $\text{Cu}-\text{N}(1) = 1,979(7) \text{ \AA}$ $\text{Cu}-\text{N}(2) = 2,684(7) \text{ \AA}$ $\text{Cu}-\text{N}_{\text{eq}}-\text{N}-\text{N} = 132,5^\circ$ $\text{Cu}-\text{N}_{\text{eq}}-\text{N}-\text{N} = 126,3(6)^\circ$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 5,607(6) \text{ \AA}$ </p>	<p> $\text{Cu}(1)-\text{N} = 1,979(7) \text{ \AA}$ $\text{Cu}(2)-\text{N} = 2,539(7) \text{ \AA}$ $\text{Cu}(1)-\text{N}_{\text{NNN}}-\text{Cu}(2) = 98,5(3)^\circ$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3,443(5) \text{ \AA}$ </p>	<p>~0,00 -2,06</p>	274

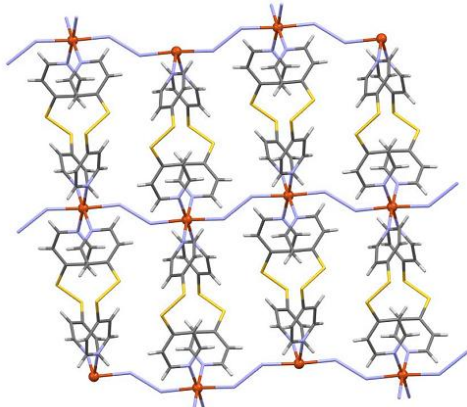
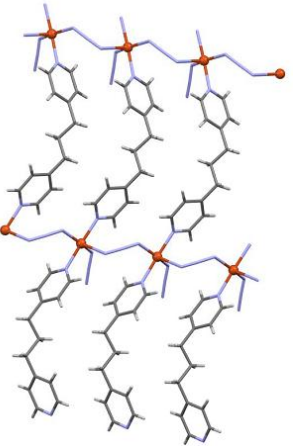
Podobnie jak w przypadku połączeń polimerycznych Cu(II) z łącznikiem tiocyjanianowym lub szczawianowym, azydkowe polimery koordynacyjne miedzi(II) o wyższych wymiarowościach są stosunkowo rzadko spotykane. Ich otrzymywanie jest możliwe między innymi dzięki zastosowaniu mulidentnych ligandów organicznych mogących pełnić funkcje dodatkowych mostków. Tabela 25 prezentuje struktury dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) wraz z ich danymi strukturalno–magnetycznymi.

W strukturach $[\text{Cu}(\text{bpds})_2(\text{N}_3)] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ [275], $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{bpp})]_n$ [276], $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pyz})]_n$ [277] łańcuchy, utworzone z jonów miedzi(II) i mostkowych ligandów azydkowych, są połączone ze sobą poprzez N–donorowe ligandy organiczne, odpowiednio *bpds*, *bpp* oraz *pyz*, tworząc polimery 2D o topologii kratki. W pierwszych dwóch kompleksach centra Cu(II) łączą się ze sobą w łańcuchy pojedynczym mostkiem azydkowym $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, podczas gdy w $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pyz})]_n$ występują podwójne mostki azydkowe typu $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Ze względu na ekwatorialno–aksjalną koordynację jonów N_3^- we wszystkich tych związkach obserwuje się występowanie słabych oddziaływań magnetycznych. Stała *J* dla $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{pyz})]_n$ równa się $-6,68\text{cm}^{-1}$, a dla kompleksów $[\text{Cu}(\text{bpds})_2(\text{N}_3)] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ i $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{bpp})]_n$ wynosi odpowiednio $-1,2\text{cm}^{-1}$ i $+2,15\text{cm}^{-1}$.

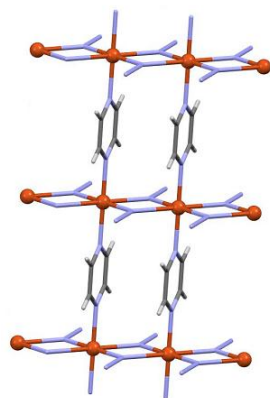
W strukturach $[\text{Cu}(\text{beam})(\text{N}_3)_2]_n$ [280] i $[\text{Cu}_3(\text{chea})_2(\text{N}_3)_6]_n$ [281] rolę mostków pełnią jedynie jony azydkowe. Związki te są zbudowane odpowiednio z jednostek dwurdzeniowych $[\text{Cu}_2(\text{beam})_2(\text{N}_3)_2]$ i trójrdzeniowych $[\text{Cu}_3(\text{chea})_2(\text{N}_3)_2]$, które łączą się ze sobą w strukturę 2D poprzez pojedyncze asymetryczne mostki azydkowe o koordynacji $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ w $[\text{Cu}(\text{beam})(\text{N}_3)_2]_n$ i $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ w $[\text{Cu}_3(\text{chea})_2(\text{N}_3)_6]_n$. Natomiast w jednostkach $[\text{Cu}_2(\text{beam})_2(\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cu}_3(\text{chea})_2(\text{N}_3)_2]$ jony miedzi(II) są łączone przez podwójny symetryczny mostek azydkowy $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Dla obu związków potwierdzono występowanie oddziaływań ferromagnetycznych, a stałe sprzężenia *J* wynoszą $71,18\text{cm}^{-1}$ w $[\text{Cu}(\text{beam})(\text{N}_3)_2]_n$ oraz $12,15\text{cm}^{-1}$ w $[\text{Cu}_3(\text{chea})_2(\text{N}_3)_6]_n$.

W strukturach kompleksów $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_2]_n$ [282], $[\text{Cu}(\text{mbnt})(\text{N}_3)]_n$ [283] potwierdzono występowanie stosunkowo rzadkich sposobów koordynacji jonów azydkowych $\mu_{-1,1,1}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,1,3,3}\text{-N}_3$. Dla obu związków zostały przeprowadzone badania magnetyczne, które wykazały transmisję oddziaływań ferromagnetycznych. W związkach $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_2]_n$ i $[\text{Cu}(\text{mbnt})(\text{N}_3)]_n$ stałe sprzężenia wynoszą odpowiednio 22cm^{-1} i 93cm^{-1} .

Tabela 25. Dwuwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II) oparte na mostku azydkowym

Związek	Rysunek	Dane strukturalne	J[cm ⁻¹]	Lit
$[\text{Cu}(\text{bpds})_2(\text{N}_3)] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		<p>pojedynczy mostek $\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3$</p> <p>Cu–N(1) = 2,447(7) Å</p> <p>Cu–N(2) = 2,447(7) Å</p> <p>Cu–N–N = 140,1(6)°</p> <p>Cu–N–N = 140,1(6)°</p> <p>Cu[⋯]Cu = 6,703(7) Å</p>	–1,21	275
$[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{bpp})]_n$		<p>pojedynczy mostek $\mu\text{-}_{1,3}\text{-N}_3$</p> <p>Cu–N(1) = 2,421(3) Å</p> <p>Cu–N(2) = 2,005(3) Å</p> <p>Cu–N–N = 118,0(2)°</p> <p>Cu–N–N = 123,0(2)°</p> <p>Cu[⋯]Cu = 5,228(5) Å</p>	2,15	276

[Cu(N₃)₂(pyz)]_n



podwójny mostek μ_{-1,1}-N₃

-6,68

277

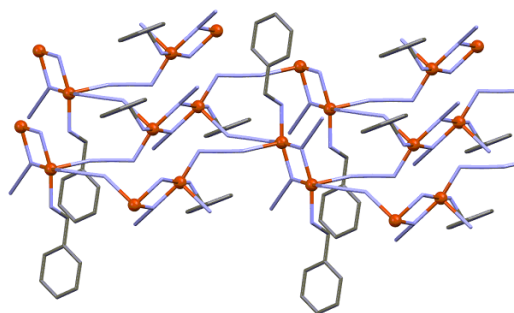
Cu(1)-N= 2,507(3) Å

Cu(1)-N= 2,001(3) Å

Cu(1)-N-Cu(2)= 99,6(1) °

Cu^{···}Cu = 3,459(1) Å

[Cu(beam)(N₃)₂]_n



podwójny mostek μ_{-1,1}-N₃

71,18

280

Cu-N= 2,024(3) Å

Cu-N= 2,001(3) Å

Cu-N-N= 102,04(1) °

Cu^{···}Cu = 3,12(6) Å

pojedynczy mostek μ_{-1,3}-N₃

Cu-N(1)= 1,984(4) Å

Cu-N(2)= 2,321(3) Å

Cu-N-N= 121,45(3) °

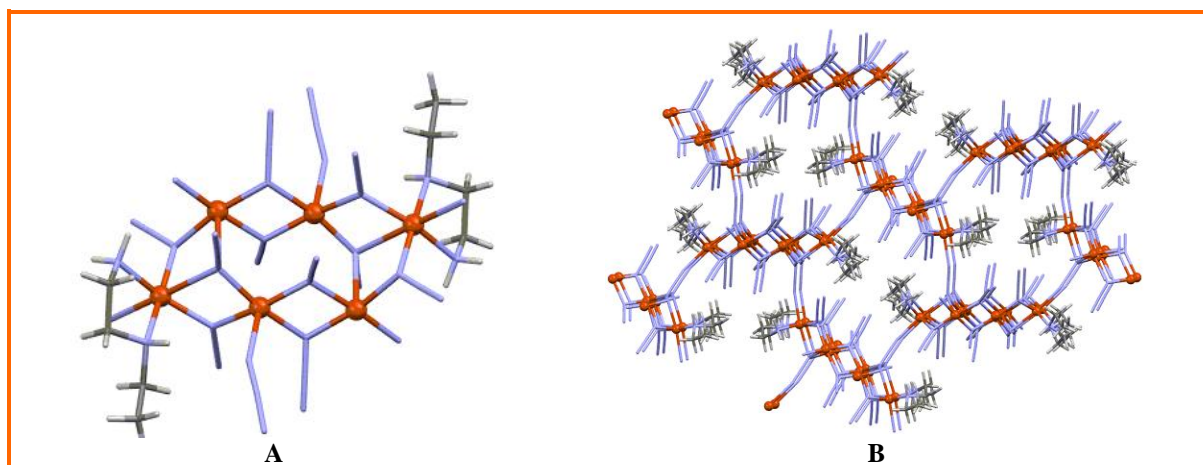
Cu-N-N= 144,68(3) °

Cu^{···}Cu = 5,815(7) Å

$[\text{Cu}_3(\text{chea})_2(\text{N}_3)_6]_n$		podwójny mostek $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$	12,15	281				
Cu–N= 1,985(6) Å	Cu–N= 1,937(6) Å	Cu–N–Cu(2)= 101,9(3) °	Cu \cdots Cu =3,046(1) Å	pojedynczy mostek $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$	Cu–N= 2,001(7) Å	Cu–N= 2,488(3) Å	Cu(1)–N–Cu(2) =132,51(3) °	Cu \cdots Cu =4,122(9) Å
$[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_2]_n$		mostek $\mu_{-1,1,3}-\text{N}_3$	+22	282				
Cu–N= 2,579(3) Å	Cu–N= 1,967(3) Å	Cu–N= 2,491(3) Å	Cu \cdots Cu =3,518(4) Å	mostek $\mu_{-1,1,3}-\text{N}_3$	Cu–N= 2,019(2) Å	Cu–N= 1,993(2) Å	Cu \cdots Cu =3,078(1) Å	
$\text{Cu}(\text{mbnt})(\text{N}_3)_n$		mostek $\mu_{-1,1,3,3}-\text{N}_3$	+93	283				
Cu(1)–N(1)= 2,604(5) Å	Cu(2)–N(1)= 2,695(5) Å	Cu(3)–N(3)= 1,986(4) Å	Cu(4)–N(3)= 2,003(4) Å					

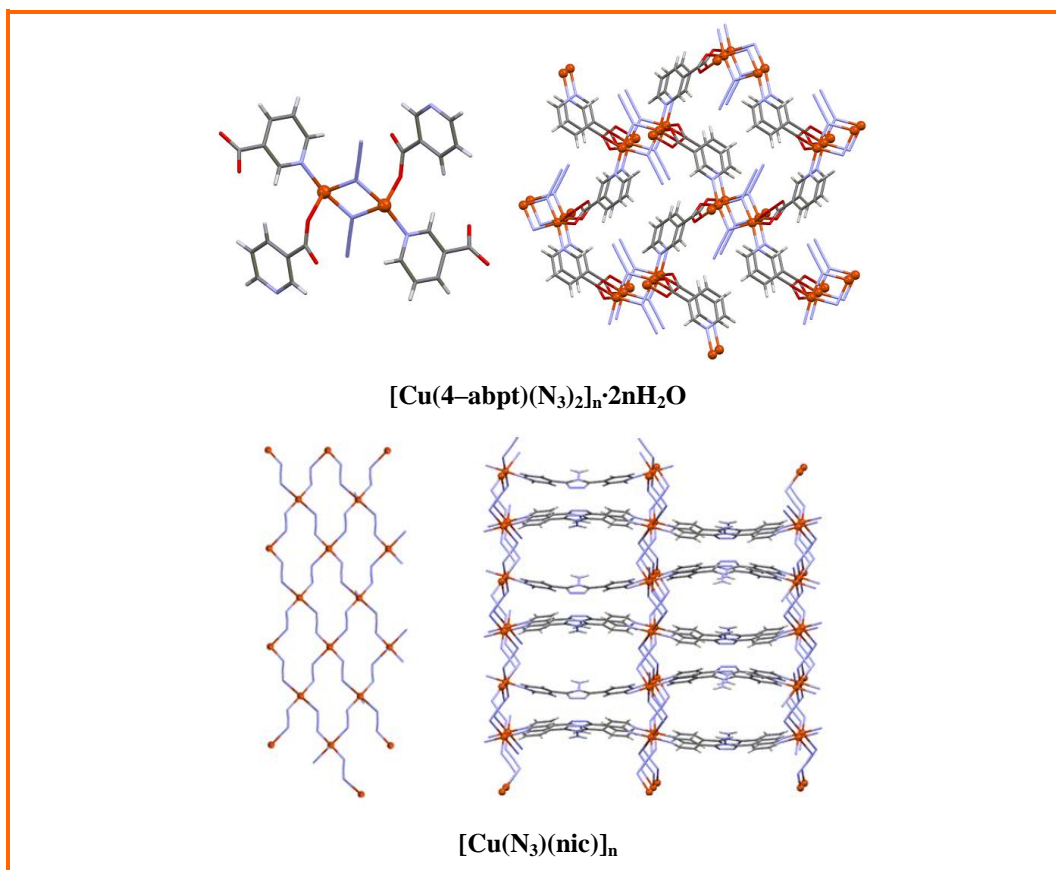
Znane są także trzy trójwymiarowe polimery koordynacyjne miedzi(II), $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_{12}(\text{eten})_2]_n$ [284], $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{nic})]_n$ [285] i $[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [286], zawierające mostki azydkowe.

W strukturze pierwszego z nich stwierdzono występowanie trzech różnych sposobów koordynacji jonów azydkowych $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i $\mu_{-1,1,1}\text{-N}_3$. Związek $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_{12}(\text{N-eten})_2]_n$ składa się z sześciordzeniowych jednostek o budowie przedstawionej na rysunku, które łączą się ze sobą w strukturę 3D poprzez pojedyncze asymetryczne mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$, a centra metaliczne jednostki $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_{12}(\text{N-eten})_2]$ wiążą się ze sobą za pomocą czterech podwójnych asymetrycznych mostków $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ i dwóch pojedynczych $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ mostków. Badania magnetyczne dla tego związku potwierdziły występowanie słabych oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi centrami metalicznymi. Wartość stałej sprzężenia J równa się $6,26\text{cm}^{-1}$ (Rys.61).



Rys.61. Struktura $[\text{Cu}_6(\text{N}_3)_{12}(\text{N-Eten})_2]_n$ A) sześciordzeniowa jednostka B) struktura 3D

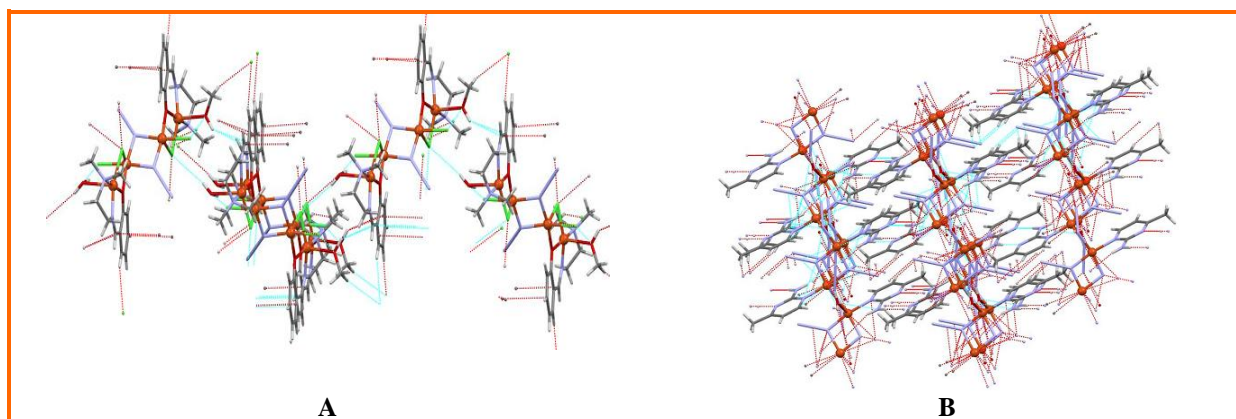
W trójwymiarowych strukturach $[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{nic})]_n$ rolę mostków pełnią zarówno jony azydkowe jak również multidentne ligandy organiczne. W kompleksie $[\text{Cu}(4\text{-abpt})(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ płaszczyzny utworzone z jonów miedzi(II) połączonych ze sobą pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ łączą się ze sobą poprzez organiczny ligand 4-abpt . Struktura kompleksu $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{nic})]_n$ składa się z dimerów $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{nic})_4]$, w których pięciokoordynacyjne jony Cu(II) wiążą się podwójnym symetrycznym mostkiem $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Następnie te dwurdzeniowe jednostki wykorzystując donorowe atomy tlenu i azotu liganda organicznego *nic*, łączą się ze sobą, tworząc sieć trójwymiarową (Rys.62). Badania magnetyczne dla związku $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{nic})]_n$ potwierdziły występowanie silnych oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi centrami metalicznymi. Wartość stałej sprzężenia J dla tego związku równa się $132,3\text{cm}^{-1}$.



Rys.62. Struktury 3D

Jony azydkowe związków koordynacyjnych miedzi (II) często biorą udział w tworzeniu silnych wiązań wodorowych z udziałem grup N–H lub O–H od liganda organicznego lub cząsteczki wody oraz słabych oddziaływań typu C–H, co prowadzi do tworzenia struktur supramolekularnych o wyższej wymiarowości.

Przykładowo w strukturze związku $[\text{Cu}_4(\text{daiphe})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$ czterordzeniowe jednostki łączą się w łańcuchy za pomocą silnych wiązań wodorowych N–H \cdots O i O–H \cdots O. Natomiast łańcuchy w związku $[\text{Cu}_2(\text{mpyam})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_3)_4]_n$, dzięki wiązaniom wodorowym i oddziaływaniom π – π stackingowym, tworzą trójwymiarową sieć polimeryczną (Rys.63).



Rys.63. Struktury supramolekularne A) $[\text{Cu}_4(\text{daiphe})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$ i B) $[\text{Cu}_2(\text{mpyam})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_3)_4]_n$

3. CEL I ZAKRES PRACY

Przedmiotem niniejszej rozprawy była synteza oraz charakterystyka magneto-strukturalna nowych tiocyjnianowych, szczawianowych i azydkowych dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II) celem określenia wpływu liganda N-donorowego na strukturę i właściwości magnetyczne. Do realizacji celu została wybrana szeroka gama związków N-heterocyklicznych opartych na pierścieniu pirazolowym, pirydynowym oraz imidazolowym.

Szczegółowy zakres pracy obejmował:

- opracowanie efektywnej metody syntezy i otrzymanie w postaci monokrystalicznej polimerów koordynacyjnych miedzi(II) konstruowanych w oparciu o tiocyjnianowe, szczawianowe i azydkowe ligandy mostkujące,
- określenie struktury uzyskanych związków, w tym geometrii sfery koordynacyjnej jonu centralnego, sposobu koordynacji jonu mostkującego, geometrii jednostki Cu(II)–łącznik–Cu(II) oraz topologii polimeru koordynacyjnego (rentgenowska analiza strukturalna, spektroskopia IR, EPR, UV–Vis),
- wyznaczenie trwałości termicznej badanych związków,
- określenie typu i wielkości sprzężenia niesparowanych spinów elektronowych paramagnetycznych jonów Cu(II) w strukturze wielowymiarowej na podstawie pomiarów podatności magnetycznej w zależności od temperatury i dyskusja tych oddziaływań w aspekcie strukturalnym,
- korelacja wyników badań strukturalnych i magnetycznych oraz określenie możliwości kształtowania struktury i właściwości magnetycznych poprzez odpowiedni dobór N-donorowego liganda towarzyszącego.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych

Tabela 26. Odczynniki chemiczne stosowane do syntezy związków kompleksowych miedzi(II)

Odczynnik	Stopień czystości	Producent
Sole metali i łączniki		
chlerek miedzi(II)	cz.d.a	POCh
azotan miedzi(II)	cz.d.a	POCh
tiocyjanian rtęci(II)	cz.d.a	POCh
azydek sodu	cz.d.a	POCh
szczawian amonu	cz.d.a	POCh
tiocyjanian amonu	cz.d.a	POCh
N–donorowe ligandy organiczne		
3–aminopirazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
5–amino–3–metylopirazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
4–aminopirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2–aminometylopirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2–aminoetylopirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2–aminometylbenzimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
7–azaindol	cz.d.a	Sigma Aldrich
bis(pirazolilo)metan	cz.d.a	lit. 287
bis(3,5–dimetylopirazolilo)metan	cz.d.a	lit. 287
1–benzylimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
1–benzyl–2–metyloimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
1–etyloimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
4–cyjanopirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
2,2'–dipirydyloamina	cz.d.a	Sigma Aldrich
indazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
3–metylopirazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
pirazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
2–(2–pirydylo)benzimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
Rozpuszczalniki		
alkohol metylowy	cz.d.a	CHEMPUR
woda destylowana	–	–

4.2. Metody syntezy dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II)

4.2.1. tiocyjanianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)

Synteza $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$

Roztwór tiocyjanianu amonu NH_4SCN (0,092 g, 1,2 mmol) w 10 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60 mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145g, 0,60mmol)) i pirazolu (0,085g; 1,20mmol) w metanolu (10ml) i całość mieszano przez 12 h. Otrzymany roztwór zostawiono do wolnej krystalizacji. Po kilku dniach zielone kryształy $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$ zostały odsączone, a wydajność wyniosła 77%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 8,2424(11)$, $b = 9,1195(9)$, $c = 8,2865(10)\text{Å}$, $\beta = 103,747(13)^\circ$, $V = 605,03(12)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R1 = 0,0408$, $wR2 = 0,1120$ dla 6460 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr; cm^{-1}): 3377 $\nu(\text{NH})$; 2087 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1517 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{pz}})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 652, 394, 309, 259, 235, 213, 195

Analiza elementarna: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}$ (315,86 g/mol), obliczona: C 30,39%, H 2,53%, N 26,60%; znaleziona: C 31,42%, H 2,92%, N 25,63%.

Synteza $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{4-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{4-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$

Roztwór tiocyjanianu amonu NH_4SCN (0,092g, 1,2mmol) w 5 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145g, 0,60mmol)) i odpowiedniego liganda organicznego (1,20 mmol) w metanolu (10ml) i całość mieszano przez 12 h. Zielony osad odsączono i suszono na powietrzu. Monokryształy do badań strukturalnych otrzymano na drodze rekrytalizacji z metanolu.

$[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie indazolu (0,13 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 70 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $C2/c$, $a = 21,0394(12)$, $b = 5,6920(2)$, $c = 16,4862(9)\text{Å}$, $\beta = 109,177(6)^\circ$, $V = 1864,77(16)\text{Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R1 = 0,0301$, $wR2 = 0,0748$ dla 3943 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr, cm^{-1}) 3316 $\nu(\text{NH})$; 2090, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$, 1625, 1583 i 1508; $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{ind}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ind}})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 666, 409, 337, 287, 252, 214, 200.

Analiza elementarna: $C_{16}H_{14}N_6S_2OCu$ (433,99 g/mol), obliczona: C 44,24%, H 3,22%, N 19,35%; znaleziona: C 43,95%, H 3,36%, N 20,14%.

[Cu(mpz)₂(SCN)₂]_n·nH₂O

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 3-metylopirazolu (0,096 g; 1,20mmol). Wydajność syntezy – 70 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna C2/c, a = 18,855(2), b = 5,6220(4), c = 16,886(2)Å, β = 121,342(17)°, V = 1528,8(3)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R1 = 0,0348, wR2 = 0,0794 dla 3669 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm⁻¹): 3338, 2095 ν(C=N_{SCN}); 1560 ν(C=N_{mpz}) i ν(C=C_{mpz}).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 838, 695, 391, 260

Analiza elementarna: $C_{10}H_{14}N_6OCuS_2$ (361,93 g/mol), obliczona: C 33,15%, H 3,86%, N 23,21%; znaleziona: C 33,28%, H 3,99%, N 22,05%.

[Cu(4-apy)₂(SCN)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 4-aminopirydyny (0,085 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna Pna21, a = 15,7082(5), b = 15,7594(3), c = 6,3624(3)Å, V = 1575,02(10)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R1 = 0,0315, wR2 = 0,0756 dla 10812 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr): 3462, 3346 i 3314 ν(NH); 2129, 2081 ν(C=N_{SCN}), 1629, 1561, 1517 ν(C=N_{4-apy}) i ν(C=C_{4-apy}).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 612,374,312,288,237

Analiza elementarna: $C_{12}H_{12}N_6S_2Cu$ (367,94g/mol), obliczona: C 39,14%, H 3,26%, N 22,83%; znaleziona: C 39,42%, H 3,06%, N 22,96%.

[Cu(4-cpy)₂(SCN)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 4-cyjanopirydyny (0,125 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna P21/c, a = 10,7116(5), b = 18,4276(7), c = 9,1416(4)Å, β = 110,471(5)°, V = 1690,50(13)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R1 = 0,0298, wR2 = 0,0777 dla 15524 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr) 2243 ν(C=N); 2098 ν(C=N_{SCN}), 1633, 1613, 1549 ν(C=N_{4-cpy}) i ν(C=C_{4-cpy}).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 660, 411, 296, 267, 210

Analiza elementarna: $C_{14}H_8N_6S_2Cu$ (387,92g/mol), obliczona: C 43,31%, H 2,06%, N 21,65%; znaleziona: C 43,96%, H 2,32%, N 22,53%.

Synteza $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$

Roztwór tiocyjanianu amonu NH_4SCN (0,092 g, 1,2 mmol) w 10 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60 mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145g, 0,60mmol) i bis(3,5–pirazolillo)metanu (0,09g; 0,60mmol) w metanolu (15ml), następnie całość mieszano przez 6 h. Brązowy osad, otrzymany z wydajnością 85%, został odsączony i rozpuszczony w metanolu. W rezultacie rekrystalizacji otrzymano czerwone kryształy $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ oraz zielone kryształy $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$. Wydajność wynosiła odpowiednio 40% i 60%. Monokryształy zostały ręcznie rozdzielone pod mikroskopem (Rys. 64).



Rys 64. czerwone kryształy $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ oraz zielone kryształy $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$.

$\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P-1, $a = 10,4463(3)$, $b = 10,5482(3)$, $c = 14,6272(6)\text{Å}$, $\alpha = 76,826^\circ$, $\beta = 76,590(3)^\circ$, $\gamma = 86,312(2)^\circ$, $V = 1526,45(9)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0261$, $wR_2 = 0,0550$ dla 15180 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 2129, 2103 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1518 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bpzm}})$.

Analiza elementarna $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_{13}\text{S}_5\text{O}_1\text{Cu}_3$ (809,41g/mol) obliczona: C 29,68%, H 2,49%, N 22,50% znaleziona: C 29,87%, H 2,55%, N 22,38%

$\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna Cc, $a = 31,0114(6)$, $b = 10,8126(2)$, $c = 16,6208(3)\text{Å}$, $\beta = 110,982(2)^\circ$, $V = 5203,64(17)\text{Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0226$, $wR_2 = 0,0428$ dla 24765 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 2112, 2073, 2056 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1518 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bpzm}})$

Analiza elementarna $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_{24}\text{S}_8\text{Cu}_4$ (1311,50g/mol) obliczona: C 32,97%, H 2,46% N 25,63%. znaleziona: C 32,77%, H 2,51%, N 25,73%.

Synteza $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$

Roztwór tiocyjanianu amonu NH_4SCN (0,092 g, 1,2 mmol) w 10 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60 mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145g, 0,60mmol) i 2,2'-dipirydyloaminy (0,105g; 0,60mmol) w metanolu (10ml) i całość mieszano przez 12 h. Otrzymany roztwór zostawiono do wolnej krystalizacji. Po kilku dniach zielone kryształy $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ zostały odsączone, a wydajność wyniosła 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 9,9558(7)$, $b = 13,1696(9)$, $c = 10,1628(7)\text{\AA}$, $\beta = 91,647(8)^\circ$, $V = 1331,93(16)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $T = 293,0(2)$ K, $R_1 = 0,00199$, $wR_2 = 0,0555$ dla 18194 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 3350 $\nu(\text{NH})$; 2121, 2089 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$, 1625, 1584, 1518 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{dpa}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{dpa}})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 618, 332

Analiza elementarna $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{S}_4\text{Cu}_2$ (701,80 g/mol) obliczona: C 41,07% H 2,59%, N 19,96% znaleziona: C 41,43%, H 2,49%, N 19,76%.

Synteza $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ oraz $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$

Roztwór tiocyjanianu amonu NH_4SCN (0,092g, 1,2mmol) w 5 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145g, 0,60mmol)) i odpowiedniego liganda organicznego (0,60mmol) w metanolu (10ml) i całość mieszano przez 12 h. Otrzymany roztwór zostawiono do wolnej krystalizacji. Zielony osad został odsączony i wysuszony na powietrzu. Monokryształy do badań strukturalnych otrzymano na drodze rekrytalizacji z metanolu.

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-aminoetylopirydyny (0,075 g; 0,60 mmol). Wydajność syntezy – 65 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P-1 , $a = 7,6240(5)$, $b = 8,2486(6)$, $c = 10,9733(8)\text{\AA}$, $\alpha = 91,572(6)^\circ$, $\beta = 102,080(6)^\circ$, $\gamma = 116,922(7)^\circ$, $V = 595,73(7)\text{\AA}^3$, $Z = 1$, $T = 293,0(2)$ K, $R_1 = 0,0304$, $wR_2 = 0,0734$ dla 4461 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 3307, 3239 i 3112 $\nu(\text{NH})$; 2101, 2042, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1610, 1573(s) $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{aepy}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aepy}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 616, 387, 332, 313, 252, 217

Analiza elementarna $C_{18}H_{20}N_8S_4Cu_2$ (603,74 g/mol) obliczona: C 35,77%, H 3,31% N 18,55% znaleziona: C 35,14% H 2,97% N 18,76%.

[[Cu(ambzim)(SCN)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2–aminometylbenzimidazolu (0,13 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 70 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 9,5551(14)$, $b = 12,7433(4)$, $c = 10,7918(2)\text{Å}$, $\beta = 99,520(19)^\circ$, $V = 1295,9(2)\text{Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293,0(2)$ K, $R_1 = 0,0400$, $wR_2 = 0,0853$ dla 4867 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 3206, 3118 $\nu(\text{NH})$; 2117 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1624, 1589, 1540 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{ambzim}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ambzim}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 415, 294, 218

Analiza elementarna $C_{10}H_9N_5S_2Cu$ (326,88 g/mol) obliczona: C 36,71%, H 2,75% N 21,41% znaleziona: C 36,22% H 2,97% N 22,46%.

[Cu₂(μ -SCN)₂(SCN)₂(pybzim)₂]

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2–(2–pirydylo)benzimidazolu (0,105g; 0,60 mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 8,5580(3)$, $b = 12,2392(4)$, $c = 14,9514(6)\text{Å}$, $\beta = 106,587(4)^\circ$, $V = 1500,89(9)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $T = 293,0(2)$ K, $R_1 = 0,0332$, $wR_2 = 0,0851$ dla 16454 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 3128 $\nu(\text{NH})$; 2124; 2055 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1606, 1594, 1570 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pybzim}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{pybzim}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 675, 467, 422, 351 304, 271, 232, 208, 194

Analiza elementarna $C_{28}H_{18}N_{10}S_4Cu_2$ (794,84 g/mol) obliczona C 42,27% H 2,26%, N 17,61% znaleziona: C 42,36%, H 2,19%, N 17,86%.

{[Cu₂(SCN)₃(bdmpzm)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(3,5–dimetylo–pirazolilo)metanu (0,125 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 70%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 20,3583(15)$, $b = 7,8165(4)$, $c = 21,6675(17)\text{Å}$, $\beta = 116,100(9)^\circ$, $V = 3096,44(4)\text{Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293,0(2)$ K, $R_1 = 0,0299$, $wR_2 = 0,0743$ dla 8050 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 2103 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$, 1558, $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bdmpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bdmpzm}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 732, 424

Analiza elementarna $C_{25}H_{32}Cu_2N_{11}S_3$ (709,88g/mol) obliczona: C 42,26%, H 2,82% N 21,69% znaleziona: C 42,13% H 2,97% N 20,95%.

4.2.2. Heterobimetaliczne połączenia Cu/Hg oparte na mostku tiocyjanianowym

Synteza $[Cu(pz)_4Hg(SCN)_4]_n$, $[Cu(ind)_4Hg(SCN)_4]_n$

Roztwór powstały w rezultacie rozpuszczenia soli NH_4SCN (0,092g, 1,2mmol) i $Hg(SCN)_2$ (0,19g, 0,60mmol) w 20ml wody destylowanej był dodawany kroplami do metanolowego roztworu soli miedzi(II) ($CuCl_2$ (0,10 g, 0,60 mmol) lub $Cu(NO_3)_2$ (0,10g, 0,41mmol)) i liganda N-heterocyklicznego (2,40mmol), a całość mieszano 12h. Zielony osad został odsączony i wysuszony na powietrzu. Monokryształy do badań strukturalnych otrzymano na drodze rekrytalizacji z metanolu.

$[Cu(pz)_4Hg(SCN)_4]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie pirazolu (0,165 g; 2,4mmol). Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $C2/c$
 $a = 10,28560(6)$, $b = 11,76050(6)$ $c = 21,4471(1)\text{\AA}$, $\beta = 97,7094(5)^\circ$, $V = 2570,87(2)\text{\AA}^3$, $Z = 4$,
 $T = 293,0(2)$ K, $R_1 = 0,0298$, $wR_2 = 0,0648$ dla 7891 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr; cm^{-1}): 3355, 3234 $\nu(NH)$; 2122, 2101 $\nu(C=N_{SCN})$; 1627, 1524 $\nu(C=N_{pz})$ i $\nu(C=C_{pz})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 618, 332

Analiza elementarna: $C_{16}H_{16}N_{12}S_4CuHg$ (768,78 g/mol), obliczona: C 24,97%, H 2,08%, N 21,85%; znaleziona: C 25,12%, H 2,11%, N 20,64%.

$[Cu(ind)_4Hg(SCN)_4]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie indazolu (0,285 g; 2,4mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ tetragonalny, grupa przestrzenna $I41/a$,
 $a = 12,7155(18)$, $b = 12,7155(18)$, $c = 44,493(9)\text{\AA}$, $V = 7194,0(2)\text{\AA}^3$, $Z = 8$, $T = 293,0(2)$ K,
 $R_1 = 0,0345$, $wR_2 = 0,0505$ dla 10071 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr; cm^{-1}): 3436, 3342 $\nu(NH)$; 2117, 2108 $\nu(C=N_{SCN})$; 1636, 1585, 1512 $\nu(C=N_{ind})$ i $\nu(C=C_{ind})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 623, 337, 261

Analiza elementarna: $C_{32}H_{24}N_{12}S_4CuHg$ (969,00 g/mol), obliczona: C 24,97%, H 2,08%, N 21,85%; znaleziona: C 25,12%, H 2,11%, N 20,64%.

Synteza [Cu(pz)₂Hg(SCN)₄]_n, [Cu(pyCN)Hg(SCN)₄]_n i [Cu(bpzm)₂Hg(SCN)₄]_n

Roztwór powstały w rezultacie rozpuszczenia soli NH₄SCN (0,092g, 1,2mmol) i Hg(SCN)₂ (0,19g, 0,60mmol) w 20ml wody destylowanej był dodawany kroplami do metanolowego roztworu soli miedzi(II) (CuCl₂ (0,10 g, 0,60 mmol) lub Cu(NO₃)₂ (0,10g, 0,41mmol)) i liganda N–heterocyklicznego (1,20mmol), a całość mieszano 12h. Zielony osad został odsączony i wysuszony na powietrzu. Monokryształy do badań strukturalnych otrzymano na drodze rekryształizacji z metanolu

[Cu(pz)₂Hg(SCN)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie pirazolu (0,082 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna P2₁/c
a = 8,2247(5), b = 16,0755(8), c = 14,5130(9)Å, β=105,867(7)°, V = 1845,74(18)Å³, Z = 4,
T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0387, wR₂ = 0,0705 dla 12573 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm⁻¹): 3369, 3145 ν(NH); 2140,2118, 2108 ν(C=N_{SCN}); 1519 ν(C=N_{pz}) i ν(C=C_{pz}).

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 895, 730, 385

Analiza elementarna: C₁₀H₉N₈S₄CuHg (632,61 g/mol), obliczona: C 18,96%, H 1,42%, N 17,70%; znaleziona: C 19,03%, H 1,63%, N 16,56%.

[Cu(pyCN)Hg(SCN)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 4–cyjanopirydyny (0,125 g; 1,2mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna Cc,
a = 11,82721(9), b = 11,4605(9) c = 12,5545(11)Å, β=100,732(9)°, V=1679,9(2)Å³, Z = 4,
T= 293,0(2)K, R₁ = 0,0663, wR₂ = 0,1632 dla 9275 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm⁻¹): 2243,2098 ν(C=N_{SCN}); 1630, 1614, 1550 ν(C=N_{pyCN}) i ν(C=C_{pyCN}).

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 721, 426

Analiza elementarna: C₁₀H₄N₆S₄CuHg (600,56 g/mol), obliczona: C 19,98%, H 0,66%, N 13,98%; znaleziona: C 20,10%, H 1,12%, N 12,55%.

[Cu(bpzm)₂Hg(SCN)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(pirazolillo)metanu (0,18 g; 1,20mmol). Wydajność syntezy – 85 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P–1,
a= 7,9943(2), b= 8,0290(8), c =21,4184(13)Å, α= 80,1040(10)°, β= 80,173(3)° γ= 83,8010(1)°, V=1330,05(16)Å³, Z = 2, T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0500, wR₂ = 0,1408 dla 8419 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm^{-1}): 2158, 2145, 2129, 2108 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 15188 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bpzm}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 670, 375, 260

Analiza elementarna: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{CuHg}$ (792,80g/mol) obliczona C 27,27%; H 2,03%; N 21,20%; znaleziona: C 27,48%; H 2,09%; N 21,32%.

Synteza $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

Roztwór powstały z rozpuszczenia soli NH_4SCN (0,092g, 1,2mmol) i $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (0,19g, 0,60mmol) w 20ml wody destylowanej, był dodawany kroplami do metanolewego roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60 mmol) lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,10g, 0,41mmol)) i liganda N–heterocyklicznego (0,60mmol), a całość mieszano 12h. Powstały osad został odsączony, wysuszony na powietrzu, a następnie został rozpuszczony w metanolu. Po kilku dniach monokryształy zostały odsączone.

$[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(pirazolillo)metanu (0,009 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 85 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 7,5198(5)$, $b = 17,7822(5)$, $c = 14,5604(9)\text{Å}$, $\beta = 94,501(7)^\circ$, $V = 1941,0(2)\text{Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293,0(2)\text{K}$, $R_1 = 0,0196$, $wR_2 = 0,0472$ dla 26751 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr; cm^{-1}): 2158, 2145, 2129, 2108 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1518 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bpzm}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 696, 359

Analiza elementarna: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_8\text{S}_4\text{CuHg}$ (712,74 g/mol) obliczona C 20,28%; H 1,30%; N 17,21%; znaleziona: C 20,50%; H 1,25%; N 17,38%.

$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(3,5–dimetylopirazolillo)metanu (0,12 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 7,8345(4)$, $b = 18,0559(10)$, $c = 15,9748(8)\text{Å}$, $\beta = 96,270(4)^\circ$, $V = 2246,3(2)\text{Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293,0(2)\text{K}$, $R_1 = 0,0222$, $wR_2 = 0,0559$ dla 14019 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr; cm^{-1}): 2155, 2143, 2128, 2097 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{SCN}})$; 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bdmpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bdmpzm}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 682, 391

Analiza elementarna: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{S}_4\text{CuHg}$ (700,73 g/mol) obliczona C 25,38%; H 2,33%; N 15,42%; znaleziona: C 25,71%; H 2,30%; N 15,99%.

[Cu(ampy)₂Hg(SCN)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-aminometylopirydyny (0,065 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P-1, a = 8,4360(7), b = 8,5445(7), c = 17,5406(7)Å, α = 99,374(14)°, β = 94,664(6)°, γ = 108,179(6)° V = 1173,37(14)Å³, Z = 2, T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0701, wR₂ = 0,1446 dla 7434 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm⁻¹): 3246, 3150 ν(NH); 2108, 2043ν(C=N_{SCN}); 1609, 1569 ν(C=N_{ampy}) i ν(C=C_{ampy}).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 617, 335, 287, 241

Analiza elementarna: C₁₆H₁₆N₈S₄CuHg (712,74 g/mol), obliczona: C 26,93%, H 2,24%, N 15,71%; znaleziona: C 25,12%, H 2,11%, N 16,22%.

[Cu(dpa)Hg(SCN)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2,2'-dipirydyloaminy (0,105 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna P2₁/n, a = 7,4549(4), b = 21,5045(11) c = 13,0239(6)Å, β = 103,314(4)°, V = 2031,79(18)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0189, wR₂ = 0,0620 dla 12648 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm⁻¹): 3206 ν(NH); 2145, 2108 ν(C=N_{SCN}); 1642, 1591, 1528 ν(C=N_{dpa}) i ν(C=C_{dpa}).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 641, 483, 367

Analiza elementarna: C₁₄H₉N₇S₄CuHg (712,74 g/mol) obliczona C 25,36%; H 1,30%; N 14,51%; znaleziona: C 25,19%; H 1,36%; N 14,69%.

[Cu(ambzim)Hg(SCN)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-aminometylobenzimidazolu (0,132 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna P2₁/c, a = 13,9781(6), b = 13,5067(5), c = 11,2133(6)Å, β = 110,9166(5)°, V = 1977,54(15)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0424, wR₂ = 0,1705 dla 13871 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr; cm⁻¹): 3206, 3118 ν(NH); 2116 ν(C=N_{SCN}); 1620, 1589, 1540 ν(C=N_{ambzim}) i ν(C=C_{ambzim}).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 616, 360, 266

Analiza elementarna: C₁₂H₉N₇S₄CuHg (643,63 g/mol), obliczona: C 18,64%, H 1,39%, N 15,22%; znaleziona: C 18,98%, H 1,65%, N 14,86%.

4.2.3. Szczawianowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)

Synteza $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$,
 $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ i $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$

Roztwór szczawianu amonu (0,085 g, 0,60 mmol) w 5ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60 mmol) lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145 g, 0,60 mmol)) i odpowiedniego liganda N-donorowego (1,20 mmol), a otrzymany roztwór pozostawiono do wolnej krystalizacji na powietrzu. Monokryształy, powstałe po 2–3 tygodniach, zostały odsączone i wysuszone na powietrzu.

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie pirazolu (0,08 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 65 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a=8,5694(6)$, $b=9,3227(4)$, $c=8,4631(9)\text{\AA}$, $\beta=92,100(9)^\circ$, $V=675,66(9)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $T=293,0(2)\text{K}$, $R_1=0,0619$, $wR_2=0,0714$ dla 5717 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 3291, 3231, 3146 $\nu(\text{NH})$; 1705, 1651 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1602 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{pz}})$; 1358, 1302 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 725,0; 300,5; 257,0

Analiza elementarna: $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ (219,64g/mol), obliczona: C 27,34%, H 1,84%, N 12,75%; znaleziona: C 27,68%, H 1,66%, N 12,55%.

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 3-aminopirazolu (0,10 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a=9,0343(5)$, $b=9,2812(6)$, $c=10,1736(6)\text{\AA}$, $\alpha=63,807(6)$, $\beta=92,100(9)$, $\gamma=82,407(5)^\circ$, $V=737,05(8)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $T=293,0(2)\text{K}$, $R_1=0,0325$, $wR_2=0,0695$ dla 5566 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr; cm^{-1}): 3437, 3312(s) $\nu(\text{NH})$; 1678 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1592, 1552, 1531(s) $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{apz}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{apz}})$; 1429(s), 1410 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 680,0; 403,0; 362,5; 280,0

Analiza elementarna: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_7\text{Cu}$ (371,81g/mol), obliczona: C 25,84%, H 4,34%, N 22,60%; znaleziona: C 25,99%, H 4,52%, N 22,71%.

[Cu₂(C₂O₄)₂(H₂O)₂(ampz)₄]

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 3-amino-5-metylopirazolu (0,11g; 1,20mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna Pbcn, a= 19,4230(5), b= 8,6184(2), c=16,8313(5)Å, V = 2817,48(13)Å³, Z = 8, T = 293,0(2) K, R₁= 0,0329, wR₂ = 0,0858 dla 21909 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr) 3417, 3355, 3200, 3146 ν(NH) i ν(OH); 1673, 1636(s) ν_{as}(COO); 1595, 1578 i 1502 ν(C=N_{ampz}) i ν(C=C_{ampz}); 1427(s) i 1285(s) ν_s(COO).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 742,0; 626,0; 384,0; 294,0; 260,0

Analiza elementarna: C₂₀H₃₂N₁₂O₁₀Cu₂ (363,83g/mol), obliczona: C 33,01%, H 4,43%, N 23,10%; znaleziona: C 33,40%, H 4,55%, N 23,49%.

IR (KBr; cm⁻¹):

[Cu(C₂O₄)(mpz)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 3-metylopirazolu (0,095g; 1,20mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna P2₁/c, a= 7,2518(2), b = 8,3493(3), c = 20,4560(7)Å, β=90,762(3)° V = 1238,45(7)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0265, wR₂ = 0,0700 dla 11694refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr) 3438, 3246 i 3126 ν(NH); 1682, 1661, 1645 ν_{as}(COO); 1567, 1521 ν(C=N_{mpz}) i ν(C=C_{mpz}); 1414,1297(s) ν_s(COO).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 637,0; 373,0; 316,0; 255,0

Analiza elementarna: C₁₀H₁₂N₄O₄Cu (315,78g/mol), obliczona: C 38,04%, H 3,83%, N 17,74%; znaleziona: C 38,39%, H 3,94%, N 17,86%.

[Cu(C₂O₄)(aind)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 7-azaindolu (0,14g; 1,20mmol). Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna C2/c, a=15,9790(10), b = 11,3100(8), c =8,5968(5)Å, β=94,620(6)°, V = 1548,59(17)Å³, Z = 4, T = 293,0(2) K, R₁ = 0,0287, wR₂ = 0,0708 dla 4532 refleksów o I > 2σ(I).

IR (KBr) 3235 ν(NH); 1670 ν_{as}(COO); 1594 ν(C=N_{aind}) i ν(C=C_{aind}); 1335, 1311 ν_s(COO).

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 697,5; 312,5; 288,5; 254,5

Analiza elementarna: C₁₆H₁₂N₄O₄Cu (387,84g/mol), obliczona: C 49,55%, H 3,12%, N 14,45%; znaleziona: C 49,82%, H 3,24%, N 14,66%.

Analiza elementarna: C, 49.55; H, 3.12; N, 14.45 %. Found: C, 49.82; H, 3.24; N, 14.66 %.

IR (KBr; cm^{-1}):

Synteza $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Roztwór szczawianu amonu (0,085g, 0,60mmol) w 5ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10 g, 0,60mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,145g, 0,60mmol)) i odpowiedniego liganda N-donorowego (0,60mmol). Otrzymany roztwór pozostawiono do wolnej krystalizacji. Monokryształy otrzymane po 2–3 tygodniach zostały odsączone i wysuszone na powietrzu.

$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(pirazolilometanu) (0,09 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P-1, $a = 9,1374(6)$, $b = 11,7993(7)$, $c = 12,2790(6)\text{\AA}$, $\alpha = 87,214(4)$, $\beta = 85,536(5)$, $\gamma = 75,414(5)^\circ$, $V = 1276,73(13)\text{\AA}^3$, $Z = 1$, $T = 293.0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0397$, $wR_2 = 0,1212$ dla 13783 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 3473, 3137 $\nu(\text{OH})$; 1666 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1597, 1522, 1512 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bpzm}})$; 1405, 1281(s) $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 710,5; 317,0; 287,5; 255,0

Analiza elementarna: $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{O}_{11,5}\text{Cu}_2$ (1327,06g/mol), obliczona: C 32,63%, H 3,50%, N 16,91%; znaleziona: C 32,97%, H 3,39%, N 17,05%.

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-aminometylopirydyny (0,065 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna Pbca, $a = 7,1301(3)$, $b = 12,8192(5)$, $c = 21,3279(7)\text{\AA}$, $V = 1949,42(13)\text{\AA}^3$, $Z = 8$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0261$, $wR_2 = 0,0717$ dla 19304 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 3402, 3290, 3139 $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{OH})$; 1671 i 1652 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1607, 1571 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{ampy}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ampy}})$; 1435, 1414, 1270 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 611,0; 404,5; 285,0; 251,5; 233,5

Analiza elementarna: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cu}$ (277,72g/mol), obliczona: C 34,60%, H 3,63%, N 10,09%; znaleziona: C 34,95%, H 3,73%, N 10,49%.

$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-aminoetylopirydyny (0,07 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P-1, $a = 7,6832(5)$, $b = 8,8480(6)$, $c = 10,4914(7)\text{Å}$, $\alpha = 98,405(6)$, $\beta = 90,733(5)$, $\gamma = 101,710(6)^\circ$, $V = 690,21(8)\text{Å}^3$, $Z = 1$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0315$, $wR_2 = 0,0722$ dla 5160 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 3312, 3248, 3149(s) $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{OH})$; 1676, 1649 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1618, 1595, 1565 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{aepy}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aepy}})$; 1444, 1306 i 1293 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 647,0; 303,0; 256,0

Analiza elementarna: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}_3$ (771,01 g/mol), obliczona: C 31,15%, H 3,66%, N 7,27%; znaleziona: C 31,42%, H 3,79%, N 7,51%.

$[\text{Cu}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-aminoetylopirydyny (0,073 g; 0,60mmol). Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 12,1604(6)$, $b = 7,1869(4)$, $c = 23,4200(15)\text{ Å}$, $\beta = 93,407(5)^\circ$, $V = 2043,2(2)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0397$, $wR_2 = 0,1060$ dla 11007 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 3303, 3249, 3149 $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{OH})$; 16775, 1648 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$; 1595 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{aepy}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aepy}})$; 1444, 1306 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 679,5; 293,5; 251,5

Analiza elementarna: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{Cu}_4$ (1113,83g/mol), obliczona: C 36,80%, H 3,63%, N 10,10%; znaleziona: C 37,08%, H 3,56%, N 10,43%.

4.2.4. Azydkowe związki koordynacyjne miedzi(II)

Synteza $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$

Roztwór azydku sodu (0,078g, 1,2mmol) w 5 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) (CuCl_2 (0,10g, 0,60mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,289g, 0,60mmol)) i odpowiedniego liganda organicznego (1,20mmol) w metanolu (10ml) i całość mieszano przez 6h. Otrzymany brązowy osad odsączono. Wydajność –90%.

Monokryształy kompleksów miedzi(II) otrzymano na drodze wolnej dyfuzji przy wykorzystaniu H-rurek. W jednym z ramion H-rurki umieszczono wodny roztwór azydku sodu (0,13g, 2mmol), natomiast w drugim ramieniu umieszczono metanолоwy roztwór soli

miedzi(II) (CuCl_2 (0,17g, 1mmol lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,24g, 1mmol) z odpowiednim monodentnym ligandem N–heterocyklicznym. Następnie H–rurka została dopełniona metanolem. Kryształy otrzymano po około dwóch tygodniach, a następnie odsączono i wysuszono na powietrzu.

[Cu(bim)₂(N₃)₂]

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 1–benzylimidazolu (0,19 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 60 %.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna Pbcn, $a=19,2544(10)$, $b=14,2301(7)$, $c=7,6237(6)\text{Å}$, $V=2088,8(2)\text{Å}^3$, $Z=4$, $T=293,0(2)\text{K}$, $R_1=0,0341$, $wR_2=0,0858$ dla 6728 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): 2044 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, 1343 $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1530, 1513 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bim}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bim}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 653, 407, 255

Analiza elementarna: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{Cu}$ (464 g/mol), obliczona: C 51,72%, H 4,31%, N 30,17%; znaleziona: C 50,65%, H 4,55%, N 31,02%.

[Cu₂(bmim)₂(N₃)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 1–benzylo–2–metyloimidazolu (0,21 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 60%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a=13,4372(7)$, $b=10,6932(11)$, $c=9,8028(5)\text{Å}$, $\beta=96,722(5)^\circ$, $V=1398,85(18)\text{Å}^3$, $Z=4$, $T=293,0(2)\text{K}$, $R_1=0,0555$, $wR_2=0,01441$ dla 6265 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 2125, 2068 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, 1302 $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1585, 1546 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bmim}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bmim}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 691, 411 242

Analiza elementarna: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{16}\text{Cu}_2$ (639,66 g/mol), obliczona: C 41,27 %, H 3,75%, N 35,02%; znaleziona: C 42,36%, H 3,52%, N 35,69%

[Cu(bmim)(N₃)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 1–benzylo–2–metyloimidazolu (0,21 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 60%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a=8,2987(5)$, $b=5,7424(4)$, $c=28,9432(18)\text{Å}$, $\beta=96,251(6)^\circ$, $V=1371,07(15)\text{Å}^3$, $Z=4$, $T=293,0(2)\text{K}$, $R_1=0,0355$, $wR_2=0,0772$ dla 6588 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 2080, 2041 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, 1293 $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ 1617, 1537 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bim}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bim}})$.

UV–Vis [nm, ciało stałe]: 737, 384, 309, 258

Analiza elementarna: $C_{11}H_{12}N_8Cu$ (319,83 g/mol), obliczona: C 41,27 %, H 3,75%, N 35,02%; znaleziona: C 42,37%, H 3,50%, N 35,65%.

[Cu₃(etim)₃(N₃)₆]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 1-etyloimidazolu (0,115 g; 1,20 mmol). Wydajność syntezy – 55%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna P-1, a= 9,3233(4), b= 12,6923(7), c= 13,9437(11)Å, $\alpha = 63,970(6)$, $\beta=81,503(5)$, $\gamma = 71,528(4)^\circ$, $V = 1406,18(17)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $T=293,0(2)$ K, $R_1 = 0,0446$, $wR_2 = 0,1356$ dla 3753 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 2062, 2031 $\nu_{as}(N_3)$, 1292 $\nu_s(N_3)$ 1600, 1524 $\nu(C=N_{etim})$ i $\nu(C=C_{etim})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 758, 368, 298, 251

Analiza elementarna: $C_{15}H_{21}N_{24}Cu_3$ (726,19g/mol), obliczona: C 24,79 %, H 2,89%, N 46,26%; znaleziona: C 24,83%, H 2,81%, N 46,39%.

Synteza [Cu(bpzm)(N₃)₂]_n i [Cu₂(bdmpzm)₂(N₃)₄]_n

Roztwór azydku sodu (0,078g, 1,2mmol) w 5 ml wody dodawano kroplami do roztworu soli miedzi(II) ($CuCl_2$ (0,10g, 0,60mmol lub $Cu(NO_3)_2$ (0,289g, 0,60mmol) i odpowiedniego liganda organicznego w metanolu (10ml) i całość mieszano przez 3h. Brązowy osad został odsączony, a roztwór pozostawiono do wolnej krystalizacji. Po kilku dniach brązowe kryształy zostały odsączone i wysuszone na powietrzu.

[Cu(bpzm)(N₃)₂]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(pirazolillo)metanu (0,09 g; 0,60 mmol). Wydajność syntezy – 55 %.

Dane krystalograficzne: układ tetragonalny, grupa przestrzenna P4/n, a= 18,8385(4), b= 18,8385(4), c= 6,7182(2)Å, $V = 2384,22(10)\text{Å}^3$, $Z = 8$, $T = 293,0(2)$ K, $R_1= 0,0304$, $wR_2= 0,0824$ dla 2106 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 2053, 2030, 1342 $\nu_s(N_3)$, 1518 $\nu(C=N_{bpzm})$ i $\nu(C=C_{bpzm})$.

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 720, 403, 370, 270, 218

Analiza elementarna $C_7H_8N_{10}Cu$ (295,77g/mol), obliczona: C 28,43%, H 2,73%, N 47,36%; znaleziona: C 28,57%, H 2,80%, N 47,28%.

[Cu₂(bdmpzm)₂(N₃)₄]_n

Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie bis(3,5-dimetylopirazolillo)metanu (0,12 g; 0,60 mmol). Wydajność syntezy – 65 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 7,6574(2)$, $b = 17,9089(4)$, $c = 11,6530(3)\text{\AA}$, $\beta = 103,403(3)^\circ$, $V = 1554,52(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $T = 293,0(2)\text{ K}$, $R_1 = 0,0251$, $wR_2 = 0,0678$ dla 2734 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr) 2053,2030 $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, 1560 $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{bdmpzm}})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{bdmpzm}})$

UV-Vis [nm, ciało stałe]: 744, 408, 387, 222

Analiza elementarna: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_{20}\text{Cu}_2$ (703,76 g/mol), obliczona: C 37,55%, H 4,58%, N 39,81%; znaleziona: C 37,97%, H 4,30%, N 39,59%.

4.3. Metody analizy dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II)

4.3.1. Badania strukturalne

Struktura krystaliczna i molekularna związków koordynacyjnych miedzi(II) została określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Dane dyfrakcyjne dla monokryształów zebrano w temperaturze pokojowej za pomocą 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. Poprawki, na czynnik Lorentza (polaryzacyjny) oraz na absorpcję uwzględniono stosując program SCALE3 ABSPACK. Strukturę rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich przy użyciu programu SHELXS97 [288] i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu SHELXL97 [289]. Atomy niewodorowe były udokładniane z anizotropowymi czynnikami drgań termicznych, położenia atomów wodoru zostały znalezione z warunków geometrycznych z odległościami równymi $0,93\text{\AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}$, $0,96\text{\AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}_3$, $0,86\text{\AA}$ 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. Ważony czynnik zgodności (wR) oraz dobroć dopasowania (S) oparte zostały na F^2 , natomiast konwencjonalny czynnik (R) – na F.

Widma dyfrakcji rentgenowskiej metodą proszkową zarejestrowano przy zastosowaniu 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 θ od 5 do 60° z krokiem $0,01^\circ$ i czasem kroku 100s. Dla wszystkich kompleksów miedzi(II) uzyskane metodą proszkową dyfraktogramy były porównane z dyfraktogramem wygenerowanym w oparciu o plik .cif przy użyciu programu Mercury [290] celem potwierdzenia jednorodności otrzymanych osadów.

4.3.1. Badania spektroskopowe IR, UV–VIS, EPR

Widma oscylacyjne IR związków kompleksowych miedzi(II) w zakresie 4000–400cm⁻¹ zarejestrowano przy użyciu spektrofotometru Nicolet Magna 560. Próbki przygotowywano w postaci pastylek matrycy z bromku potasu.

Widma UV–Vis w ciecie stałym otrzymanych kompleksów zostały zarejestrowane przy użyciu spektrofotometru Jasco V–630 w zakresie 200–1000nm, natomiast widma elektronowe w roztworze metanolu zarejestrowano w zakresie 180–1100 nm przy użyciu spektrofotometru dwuwiązkowego UV/Vis 8500 firmy Lab Alliance.

Widma EPR zostały zarejestrowane w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 77K przy użyciu spektrometru Bruker Elexsys E 500 pracującego w paśmie X, wyposażonego w teslametr ER036TM oraz czujnik częstotliwości E41FC.

4.3.2. Analiza termogravimetryczna TG

Zmiany masy próbki (TG) zachodzące podczas ogrzewania związków miedzi(II) w atmosferze powietrza zarejestrowano za pomocą Perkin Elmer Pyris1. Analizę prowadzono w zakresie temperatur 20 – 900°C z gradientem temperatury 10°C/min.

4.3.3. Badania magnetyczne

Pomiary magnetyczne próbek monokrystalicznych przeprowadzono za pomocą magnetometru SQUID typu MPMS–XL–5, który skalibrowano przy użyciu wzorca kalibracyjnego – drutu palladowego. Pomiary magnetyczne wykonano w polu 0,5T w zakresie temperatur 1,8 – 300K. Magnetyzacja została przeprowadzona w temperaturze 5K, w polu magnetycznym o zakresie 0–5T.

Dla wszystkich związków uwzględniona została poprawka Pascala na diamagnetyzm, wyrażona wzorem:

$$\chi_M = \sum n_A \chi_A + \sum \lambda$$

gdzie: n_A – liczba atomów A

χ_A – podatność magnetyczna atomów A

$\sum \lambda$ – suma poprawek strukturalnych

5. PREZENTACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

5.1. Metody otrzymywania dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II)

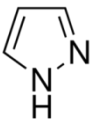
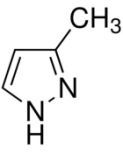
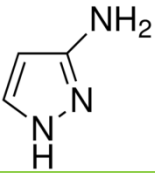
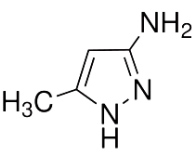
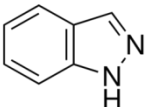
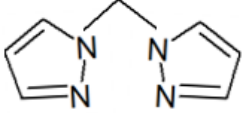
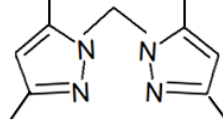
Wszystkie połączenia koordynacyjne miedzi(II) zostały otrzymane poprzez zmieszanie wodnego roztworu soli NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ lub NaN_3 z roztworem soli miedzi(II) (CuCl_2 lub $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) i N-donorowego liganda organicznego w metanolu. Wszystkie syntezy były prowadzone przy zastosowaniu dwóch różnych soli miedzi(II): chlorku miedzi(II) i azotanu miedzi(II) celem określenia wpływu anionu soli na produkt końcowy reakcji.

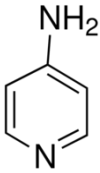
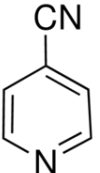
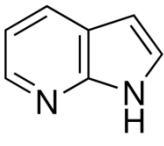
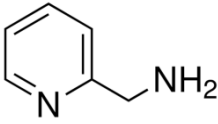
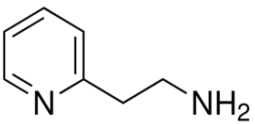
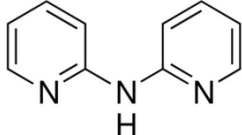
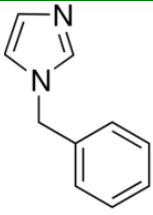
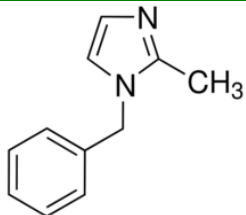
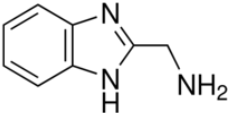
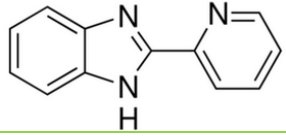
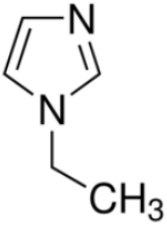
Jako ligandy N-donorowe były stosowane N-heterocykliczne związki oparte na pierścieniu:

- pirazolowym: pirazol (*pz*), 3-metylopirazol (*mpz*), 3-aminopirazol (*apz*), 5-amino-3-metylopirazol (*ampz*), indazol (*ind*), bis(pirazolilo)metan (*bpzm*), bis(3,5-dimetylopirazolilo)metan (*bdmpzm*),
- pirydynowym: 4-aminopirydyna (*4-apy*), 4-cyjanopirydyna (*4-cpy*), 2-aminometylopirydyna (*ampy*), 7-azaindol (*aind*), 2-aminoetylopirydyna (*aepy*), 2,2'-dipirydyloamina (*dpa*),
- imidazolowym: 2-aminometylbenzimidazol (*ambzim*), 2-(2-pirydylo)benzimidazol (*pybzim*), 1-benzylimidazol (*bim*), 1-benzylo-2-metyloimidazol (*bmim*), 1-etyloimidazol (*etim*).

Wzory strukturalne ligandów wykorzystanych w syntezie związków koordynacyjnych miedzi(II) prezentuje Tabela 27.

Tabela 27. Wzory strukturalne N-donorowych ligandów organicznych wykorzystywanych w syntezie związków kompleksowych miedzi(II)

N-heterocykliczne związki oparte na pierścieniu pirazolowym				
				
pirazol (<i>pz</i>)	3-metylopirazol (<i>mpz</i>)	3-aminopirazol (<i>apz</i>)	5-amino-3- metylopirazol (<i>ampz</i>)	indazol (<i>ind</i>)
				
bis(pirazolilo)metan (<i>bpzm</i>)		3,5-dimetylo-bis(pirazolilo)metan (<i>bdmpzm</i>)		
N-heterocykliczne związki oparte na pierścieniu pirydynowym				

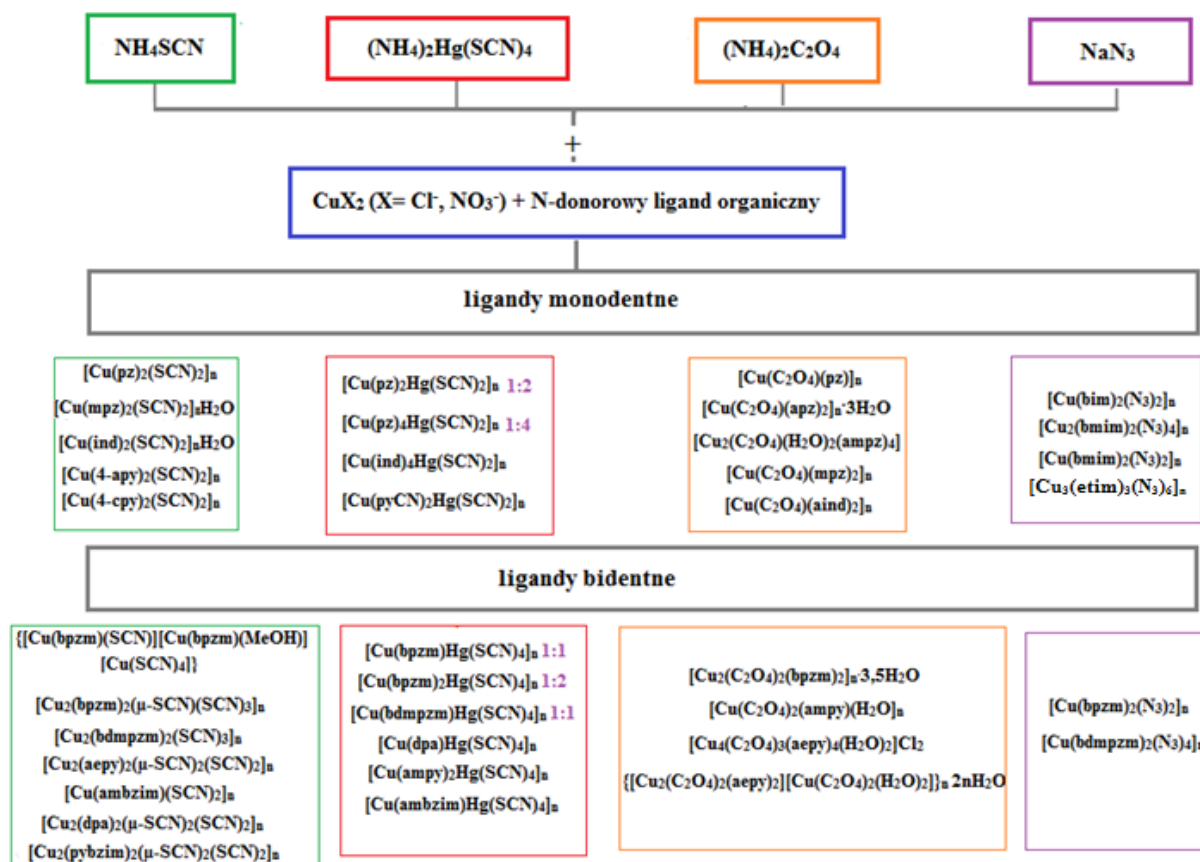
		
4-aminopirydyna (<i>ampy</i>)	4-cyjanopirydyna (<i>4-cpy</i>)	7-azaindol (<i>aind</i>)
		
2-aminometylopirydyna (<i>ampy</i>)	2-aminoetylopirydyna (<i>aepy</i>)	2,2'-dipirydyloamina (<i>dpa</i>)
N-heterocykliczne związki oparte na pierścieniu imidazolowym		
		
1-benzylimidazol (<i>bim</i>)	1-benzyl-2-metyloimidazol (<i>bmim</i>)	
		
2-aminometylbenzimidazol (<i>ambzim</i>)	2-(2-pirydylo)benzimidazol (<i>pybzim</i>)	
		
1-etyloimidazol (<i>etim</i>)		

Biorąc pod uwagę sposób koordynacji zastosowanych ligandów organicznych do jonu Cu(II) można je podzielić na monodentne i bidentne. Ligandy *bpzm*, *bdmpzm*, *dpa*, *aepy*, *ambzim*, *pybzim*, *ampy* preferują chelatowy sposób koordynacji do jonów metalu, podczas gdy pozostałe N-donorowe związki organiczne najczęściej koordynują w sposób monodentny. Dla pirazolu możliwa jest również koordynacja mostkowa.

W początkowym okresie realizacji pracy doktorskiej były także stosowane ligandy koordynujące do jonu metalu w sposób tridentny, a mianowicie 2,6-bis(benzimidazolilo)pirydyna, 5,6-difenylo-3-(2-pirydylo)-1,2,4-triazyna, 2,3,5,6-tetra-(2-pirydylo)pirazyna i 6,7-dimetylo-2,3-di(2-pirydylo)chinoksalina. Wyniki tych badań, przedyskutowane w pracach [291–294], nie zostały jednak uwzględnione w niniejszej rozprawie, jako, że w reakcjach z udziałem ligandów tridentnych zostały wyizolowane jedynie jednordzeniowe związki kompleksowe miedzi(II).

Reakcje z udziałem $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ były prowadzone przy zastosowaniu różnych stosunków stechiometrycznych liganda organicznego do soli miedzi(II), a mianowicie wszystkie syntezy, w których stosowane były ligandy koordynujące zazwyczaj monodentnie (*pz*, *ind*, *4-cpy*) były prowadzone zarówno w stosunku stechiometrycznym 1:2 jak i 1:4, natomiast w przypadku N-donorowych związków chelatowych (*bpzm*, *bdmpzm*, *dpa*, *ampy*, *ambzim*, *pybzim*) stosunek molowy liganda do jonu Cu(II) wynosił 1:1 oraz 1:2. Syntezy z udziałem NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ i NaN_3 prowadzono przy stosunku molowym liganda N-donorowego do jonu Cu(II) równym 1:1 dla ligandów monodentnych (*pz*, *apz*, *mpz*, *ampz*, *ind*, *4-apy*, *4-cpy*, *bim*, *bmim*, *etim*) oraz 1:2 dla ligandów koordynujących bidentnie (*bpzm*, *bdmpzm*, *dpa*, *pybzim*, *ambzim*, *aepy*, *ampy*).

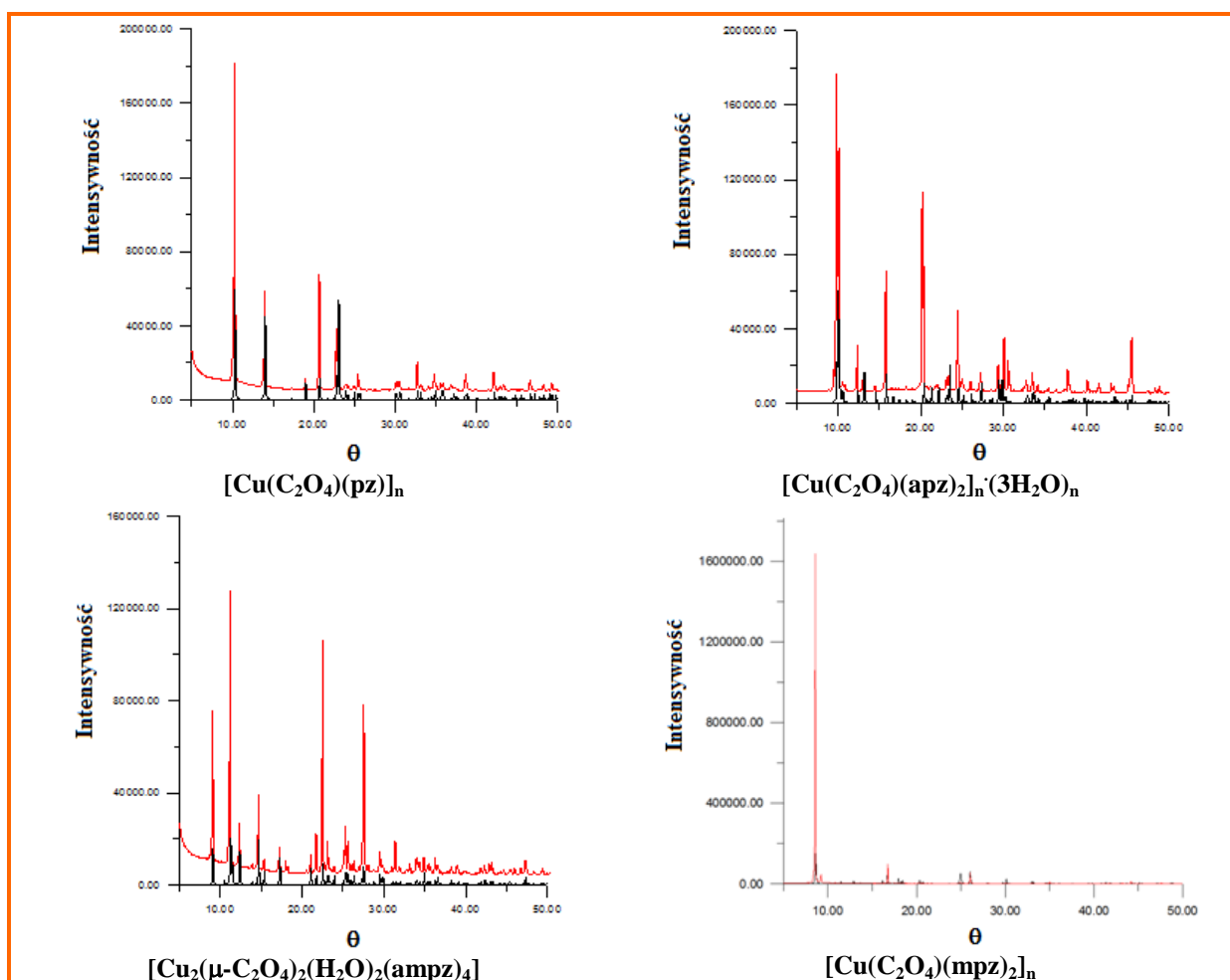
W rezultacie przeprowadzonych badań otrzymałam 12 tiocyjanianowych połączeń koordynacyjnych, 10 heterobimetalicznych związków Cu/Hg, 9 związków miedzi(II) opartych na jonie szczawianowym oraz 6 azydkowych kompleksów Cu(II). Wzory sumaryczne otrzymanych połączeń koordynacyjnych miedzi(II) z poszczególnymi łącznikami: tiocyjanianowym, tetratiocyjanianortęcianowym, szczawianowym i azydkowym zostały przedstawione odpowiednio na Schemacie 4.

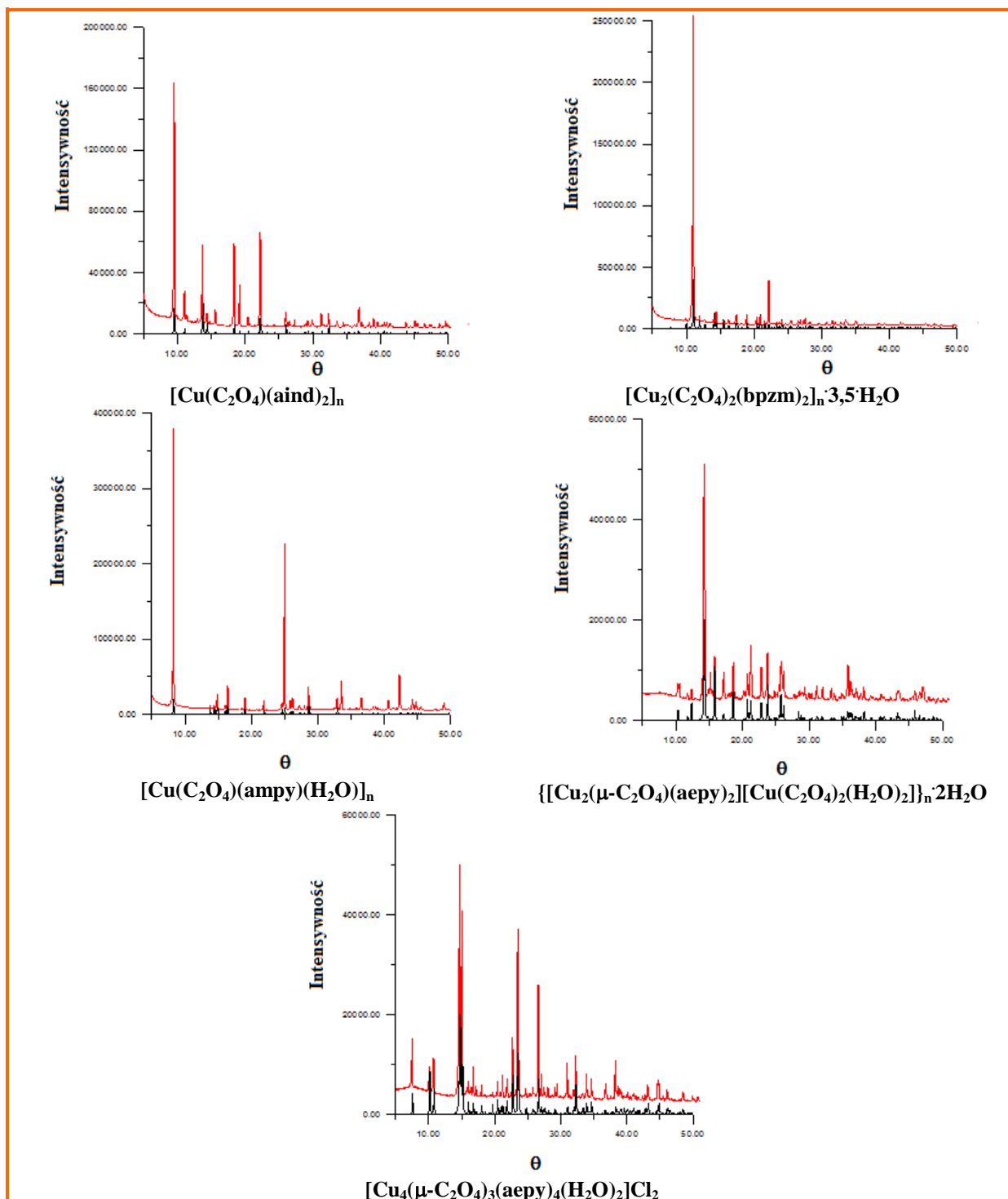


Schemat 4. Wzory sumaryczne otrzymanych kompleksów miedzi(II) z łącznikami: tiocyjanianowym, tetratiocyjanianortęcianowym, szczawianowym i azydkowym

W reakcji wodnego roztworu tiocyjanianu amonu z metanolem roztworem chlorku miedzi(II) z bis(pirazolilo)metanem (*bpzm*) z układu reakcyjnego zostały wyizolowane dwa związki koordynacyjne miedzi: czerwone kryształy $\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]]_n\}$ (40%) oraz zielone kryształy $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$ (60%).

Wszystkie pozostałe syntezy prowadziły do otrzymania jednego produktu reakcji. Jednorodność produktów reakcji została potwierdzona poprzez porównanie dyfraktogramów uzyskanych metodą proszkową z dyfraktogramami wygenerowanymi w oparciu o plik .cif przy użyciu programu Mercury 2.4 [290]. Dla wszystkich związków miedzi(II) stwierdzono dobrą zgodność pomiędzy widmami dyfrakcyjnymi uzyskanymi metodą proszkową a widmami wygenerowanymi na podstawie struktury kompleksu. Porównanie widm dyfrakcyjnych uzyskanych metodą proszkową wraz z widmami wygenerowanymi na podstawie struktury kompleksu dla szczawianowych związków koordynacyjnych miedzi(II) prezentuje Rysunek 65. Czystość otrzymanych związków potwierdzają również wyniki analizy elementarnej.





Rys 65. Porównanie widm dyfrakcyjnych uzyskanych metodą proszkową z widmami wygenerowanymi na podstawie struktury kompleksu dla szczawianowych związków koordynacyjnych miedzi(II)

Na szczególną uwagę zasługują reakcje wodnego roztworu NH_4SCN z metanolem z roztworem CuCl_2 i *bpzm* oraz wodnego roztworu NH_4SCN z metanolem z roztworem CuCl_2 i *bdmpzm*. W obydwu syntezach obserwuje się częściową redukcję jonów Cu(II) do Cu(I) , co prowadzi do otrzymania kompleksów zawierających jony miedzi zarówno na II, jak i na I stopniu utlenienia, są to odpowiednio związki $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$ oraz

$\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SCN})_4]\}_n$. Redukcja jonów Cu(II) do Cu(I) w reakcjach tego typu jest bardzo rzadko spotykana, a w literaturze można znaleźć zaledwie kilka przykładów. Redukcja jonów Cu(II) do Cu(I) została opisana dla związków o wzorach $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ [295], $[(\text{CuCl})_2(\text{dpiz})]$ [296], $[(\text{CuBr})_3(\text{dpiz})]$ [296], $[\text{Cu}_2(2\text{-mBIM})\text{Cl}_2]_n$ [297] i $[\text{Cu}_2(2\text{-mBIM})\text{Br}_2]_n$ [297], gdzie *4,4'-bpy*– 4,4'-bipirydyna, *dpiz*– dipirydylo[1,2-a:2',3']imidazol i *2-mBIM*=bis(2-metyloimidazolillo)metan.

Wpływ stosunku stechiometrycznego liganda do jonów Cu(II) na produkt końcowy potwierdzono w przypadku syntez heterobimetalicznych związków miedziowo–rtęciowych z zastosowaniem pirazolu, bis(pirazolilo)metanu i bis(3,5-dimetylopirazolilo)metanu. W zależności od stosunku stechiometrycznego liganda do jonów Cu(II) zostały wyizolowane z układu reakcyjnego różne produkty $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (1:2), $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (1:4), $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (1:1), $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (1:2), $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (1:1), $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})_2(\mu\text{-SCN})\text{Hg}(\text{SCN})_3]$ (1:2). W nawiasie okrągłym został podany stosunek stechiometryczny liganda do jonów Cu(II).

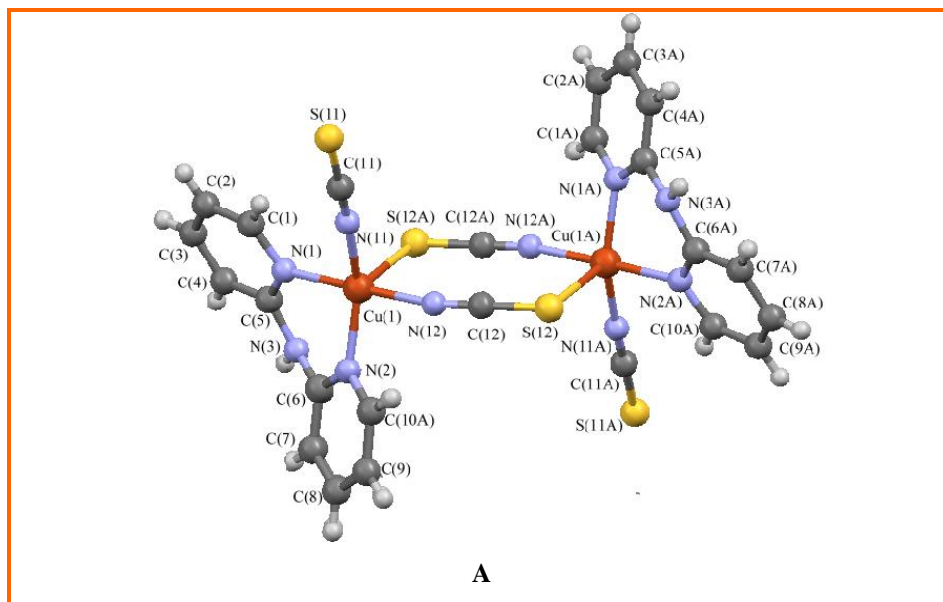
Wpływ rodzaju soli miedzi(II) na przebieg reakcji stwierdzono jedynie w przypadku syntez szczawianowych związków koordynacyjnych miedzi(II) z 2-aminoetylopirydyną i azydkowych związków kompleksowych z 1-benzylo–2-metyloimidazolem. Produktem reakcji wodnego roztworu $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ z metanolem roztworem CuCl_2 i *aepy* był $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, podczas gdy kompleks $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ powstał w wyniku reakcji wodnego roztworu $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ z metanolem roztworem azotanu miedzi(II) z *aepy*. Z kolei, w reakcji wodnego roztworu azydku sodu z metanolem roztworem azotanu miedzi(II) z *bmim* otrzymano kompleks o wzorze $[\text{Cu}_2(\text{bmim})(\text{N}_3)_4]_n$, a produktem reakcji wodnego roztworu NaN_3 z metanolem roztworem chlorku miedzi(II) z *bmim* był kompleks $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$.

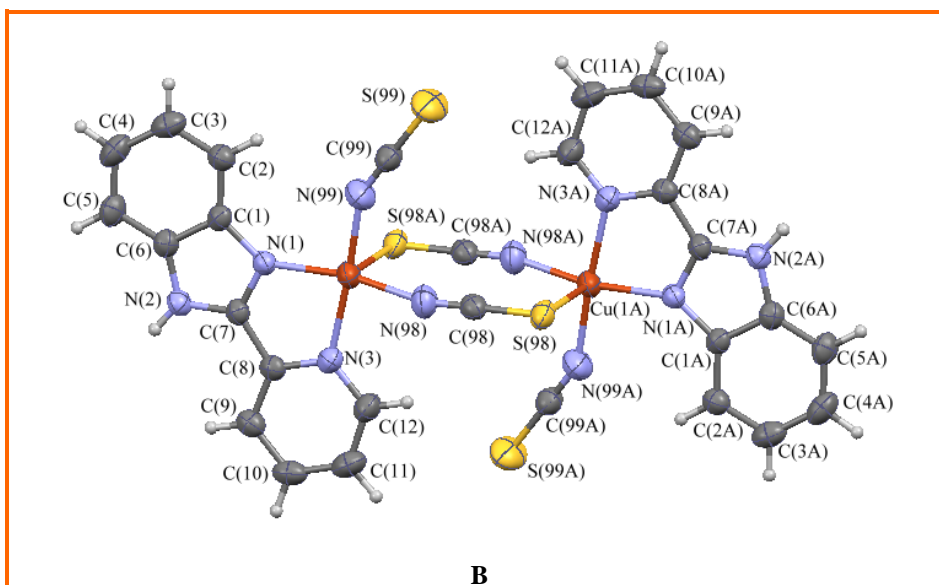
5.2. Tiocyjanianowe związki koordynacyjne miedzi(II)

5.2.1. Charakterystyka strukturalna

Struktura krystaliczna i molekularna wszystkich otrzymanych tiocyjanianowych związków koordynacyjnych miedzi(II) została w sposób jednoznaczny potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Osiem z dwunastu otrzymanych związków jest jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi, dla dwóch kompleksów została stwierdzona struktura dwuwymiarowa 2D, a pozostałe dwa związki są dwurdzeniowymi związkami miedzi(II).

Struktury molekularne dimerów miedzi(II) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ prezentuje Rysunek 66. W obydwu dimerach pięciokoordynacyjne, symetrycznie równoważne $(-x+1, -y, -z + 1)$ dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ oraz $1-x, -y, -z$ dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ centra Cu(II) połączone są ze sobą w sposób ekwatorialno–aksjalny za pomocą podwójnego mostka $\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS}$, który wraz z jonami Cu(II) tworzy asymetryczny ośmioczłonowy pierścień, a odległość $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ wynosi odpowiednio $5,390(2)\text{\AA}$ w $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ i $5,724(4)\text{\AA}$ w $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$.





Rys 66. Struktura molekularna dwurdzeniowych związków miedzi(II): $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ (A) oraz $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ (B)

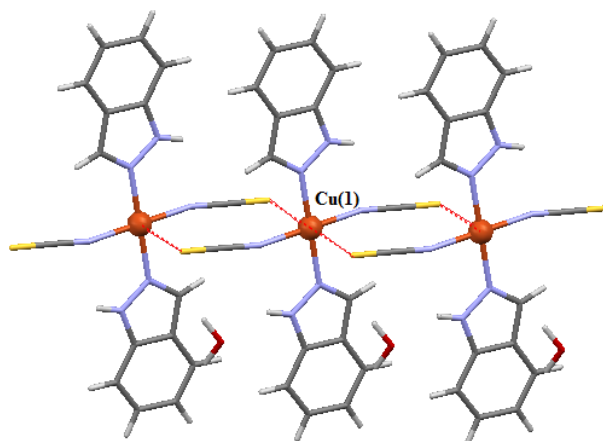
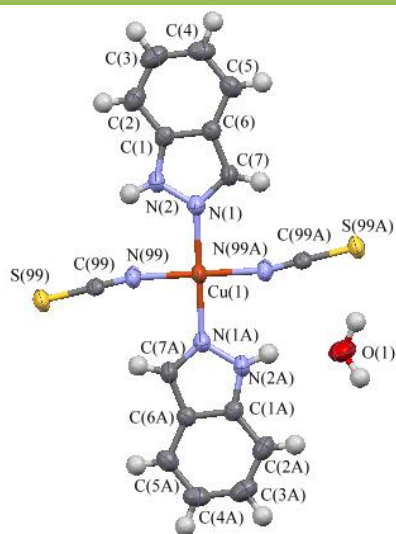
Atomy miedzi(II) w $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ posiadają otoczenie zaburzonej piramidy o podstawie kwadratu ($\tau=0,15$) z donorym atomem siarki w pozycji apikalnej oraz płaszczyzną ekwatorialną wyznaczoną przez cztery atomy azotu – dwa atomy donorowe liganda *pybzim* i dwa atomy azotu pochodzące od jednego mostkowego liganda tiocyjanianowego oraz jednego terminalnego jonu NCS^- .

Geometria jonów miedzi(II) w dimerze $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ jest geometrią pośrednią między piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną z parametrem strukturalnym $\tau=0,41$. Sferę koordynacyjną Cu(II), podobnie jak w poprzednim kompleksie, stanowi atom siarki i cztery atomy azotu – dwa donorowe atomy liganda *dpa* oraz dwa atomy azotu dwóch jonów tiocyjanianowych. Wyraźną deformację geometrii jonów miedzi(II) w dimerze $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ przypisać można niepłaskiemu ligandowi organicznemu, kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez dwa pierścienie pirydynowe liganda *dpa* wynosi $35,10^\circ$.

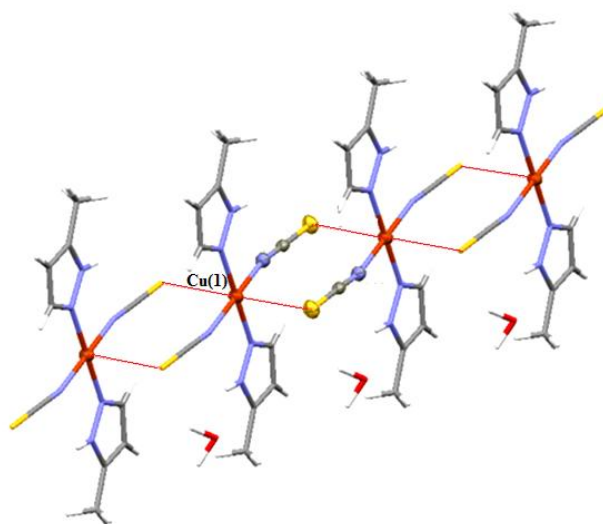
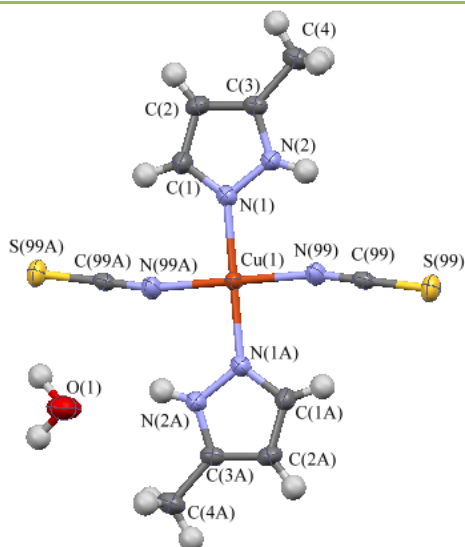
Jednostki asymetryczne oraz fragmenty jednowymiarowych struktur związków $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$ przedstawia Rysunek 67.

Jednostka asymetryczna

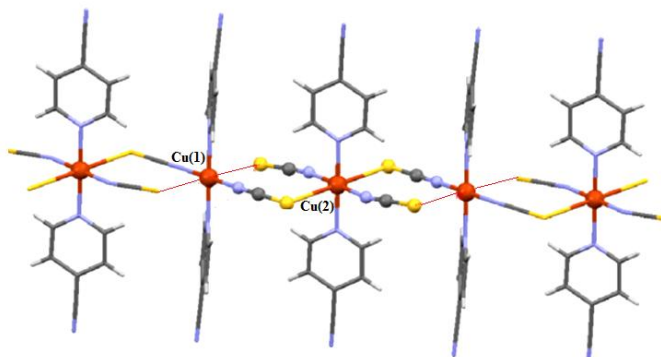
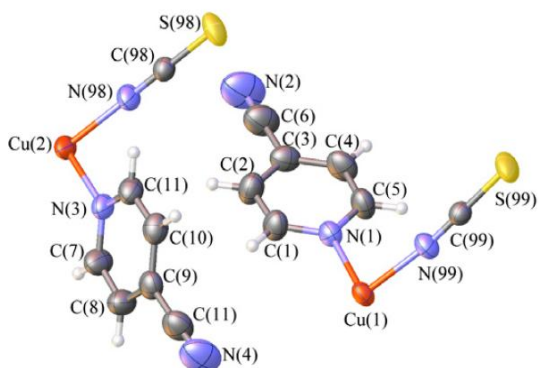
Fragment struktury jednowymiarowej



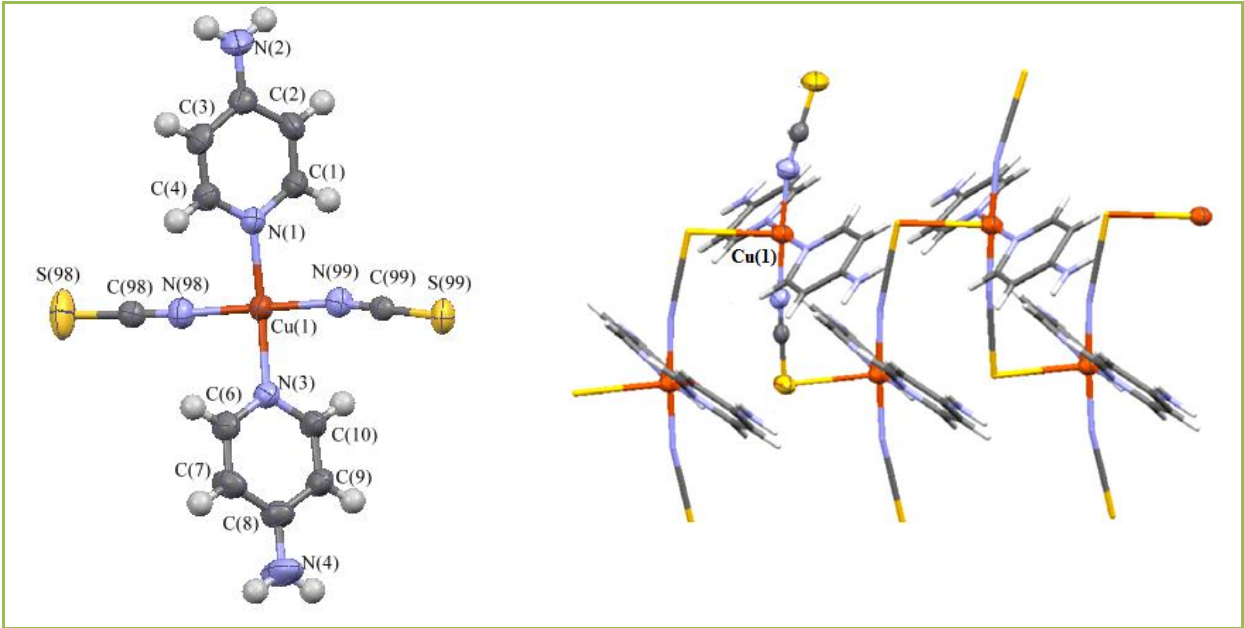
A



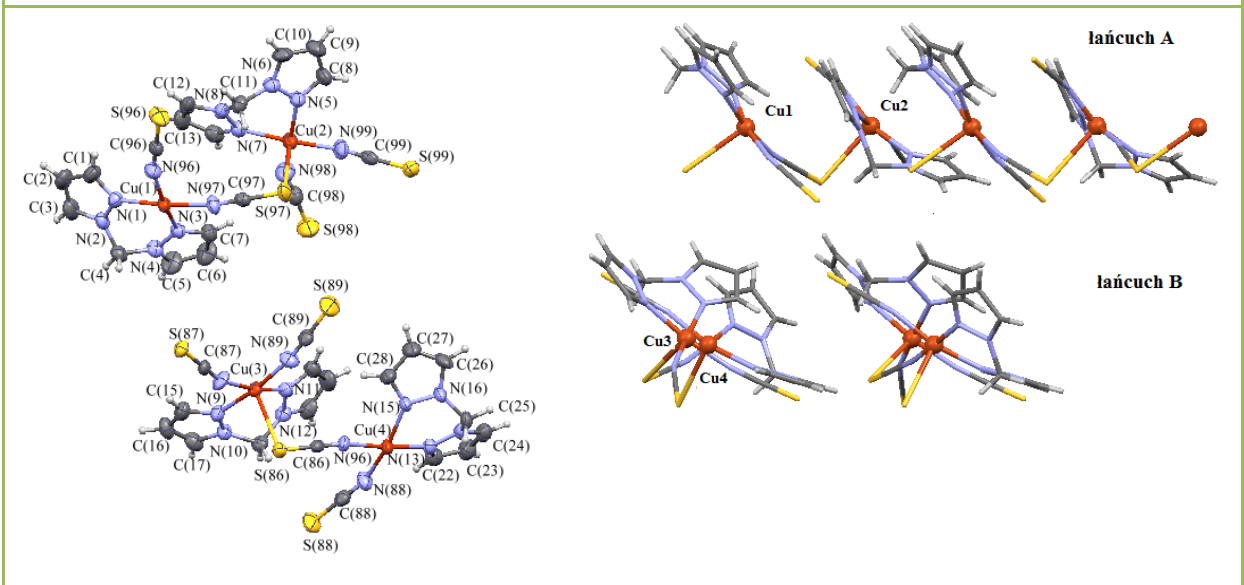
B



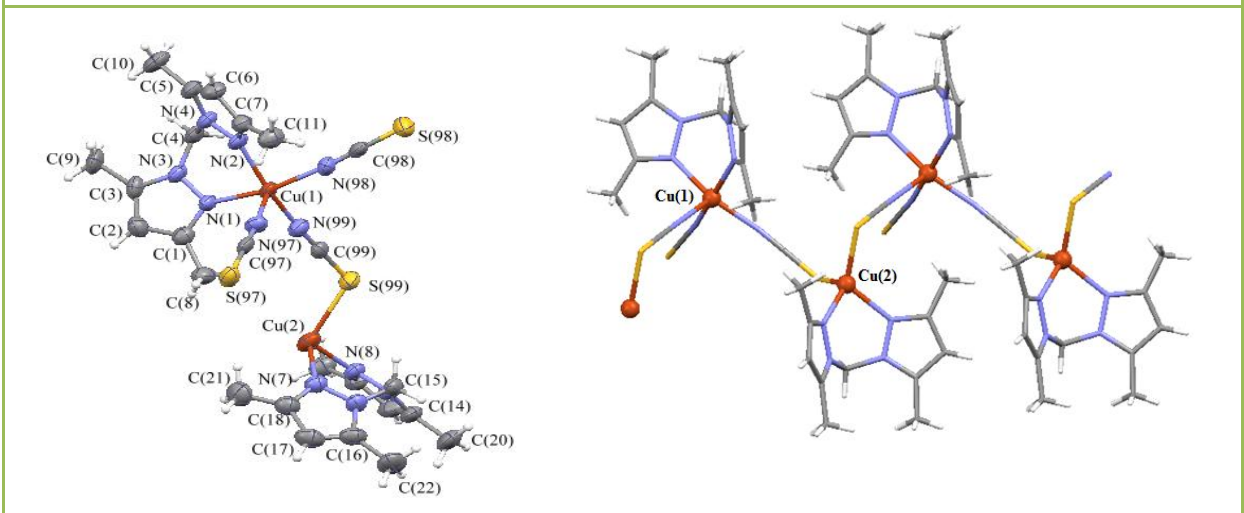
C



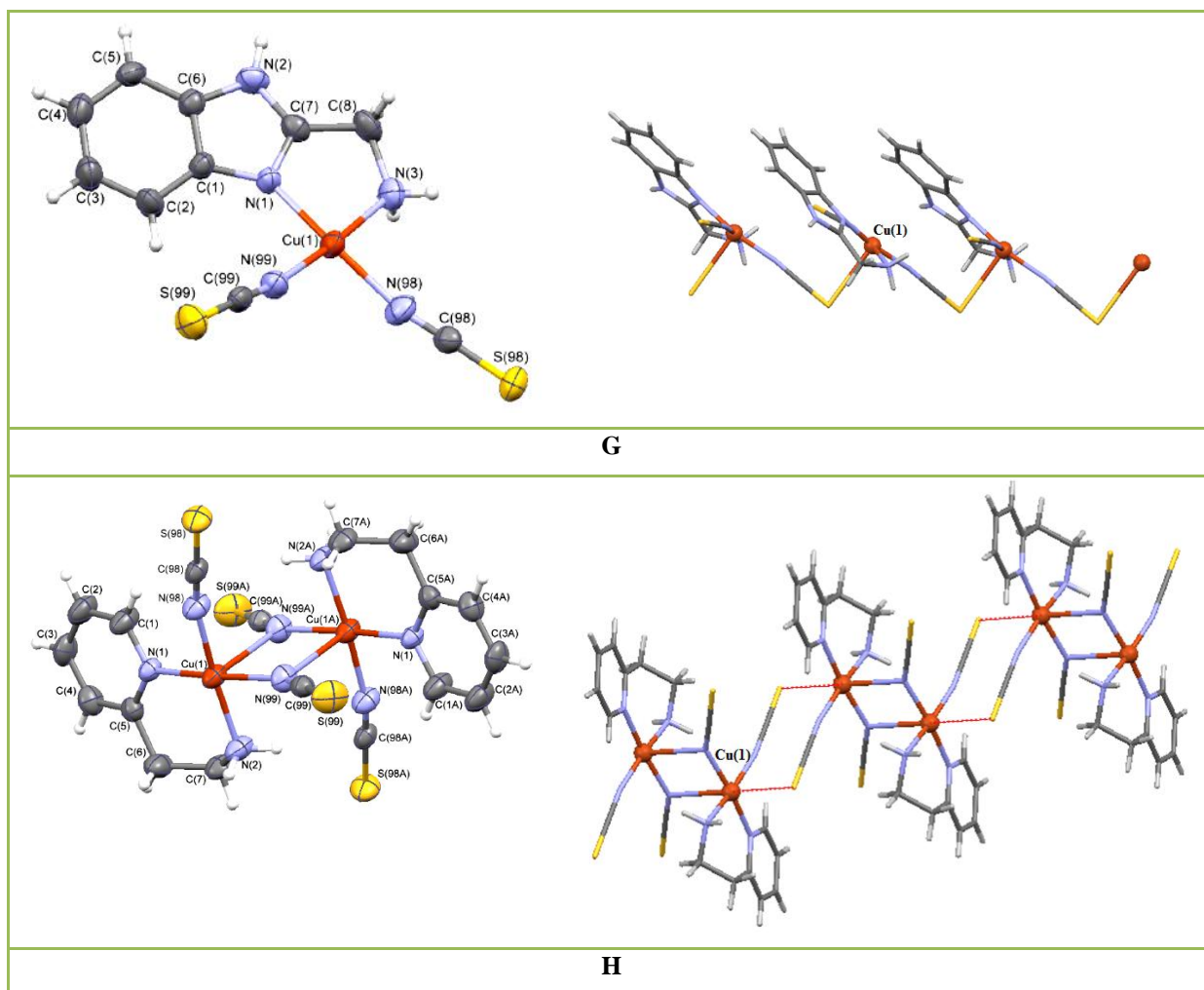
D



E



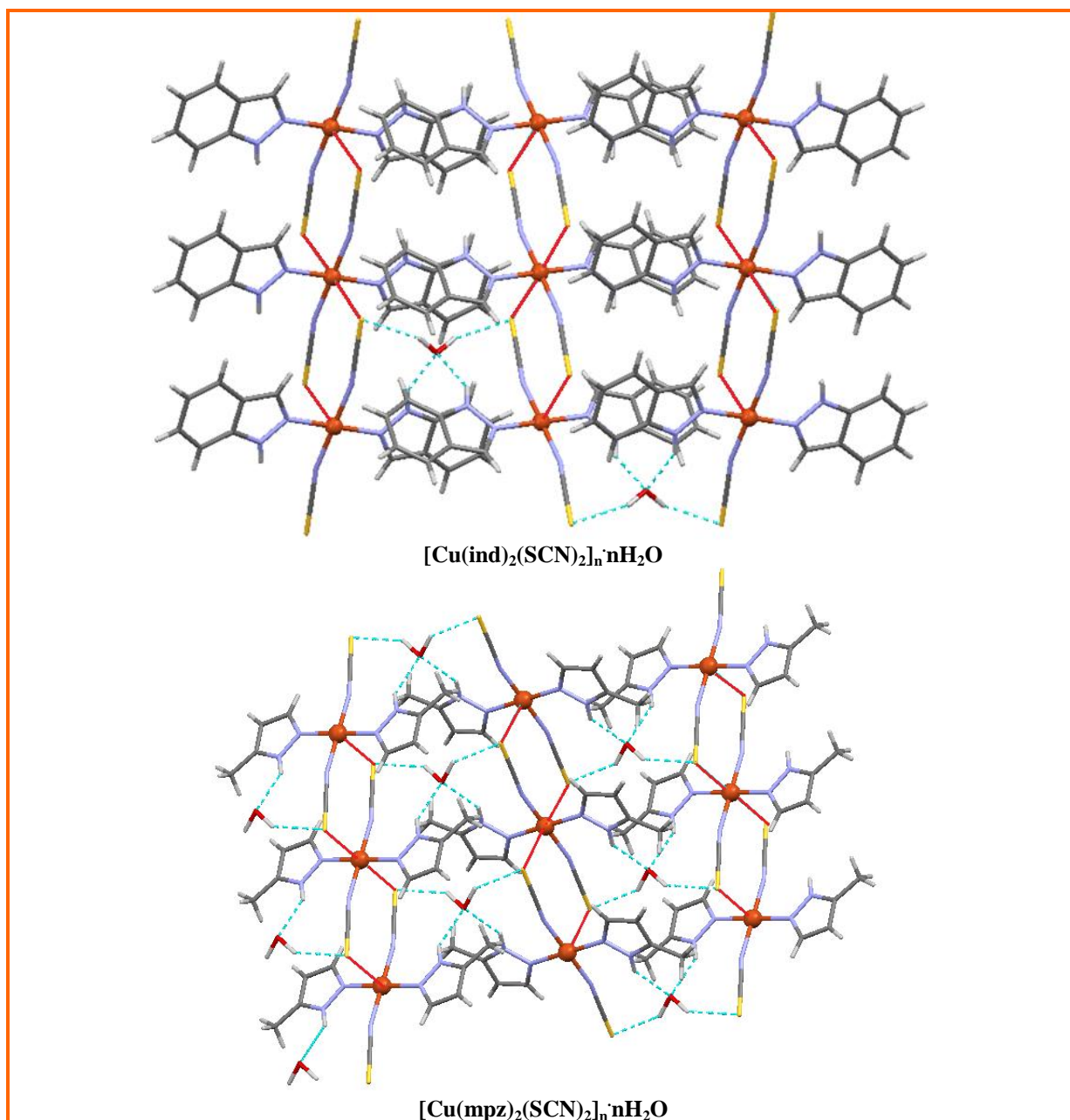
F



Rys 67. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty jednowymiarowych struktur związków $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A), $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (B) $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$ (C), $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$ (D), $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$ (E), $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$ (F), $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ (G), $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$ (H)

W związkach $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$ sześciokoordynacyjne atomy centralne są połączone ze sobą w sposób ekwatorialno–aksjalny poprzez podwójne mostki $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$, tworząc łańcuchy proste. Jony miedzi(II) posiadają geometrię wydłużonego oktaedru, a ich płaszczyzny ekwatorialne są wyznaczone przez cztery donoryne atomy azotu, pochodzące od dwóch cząsteczek monodentnego liganda oraz dwóch jonów NCS^- . W pozycjach aksjalnych znajdują się atomy siarki jonów tiocyjanianowych. Koordynujące monodentnie ligandy N–heterocykliczne (*ind*, *mpz*, *4-cpy*) zajmują położenia *trans* względem siebie. W związkach $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ płaszczyzny ligandów są równoległe względem siebie. W przypadku kompleksu $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$, którego jednostka asymetryczna zawiera dwa krystalograficznie niezależne centra metaliczne Cu(1) i Cu(2) pierścienie pirydynowe sąsiednich jonów Cu(II) są względem siebie ustawione odpowiednio pod kątami $37,43(8)^\circ$ i

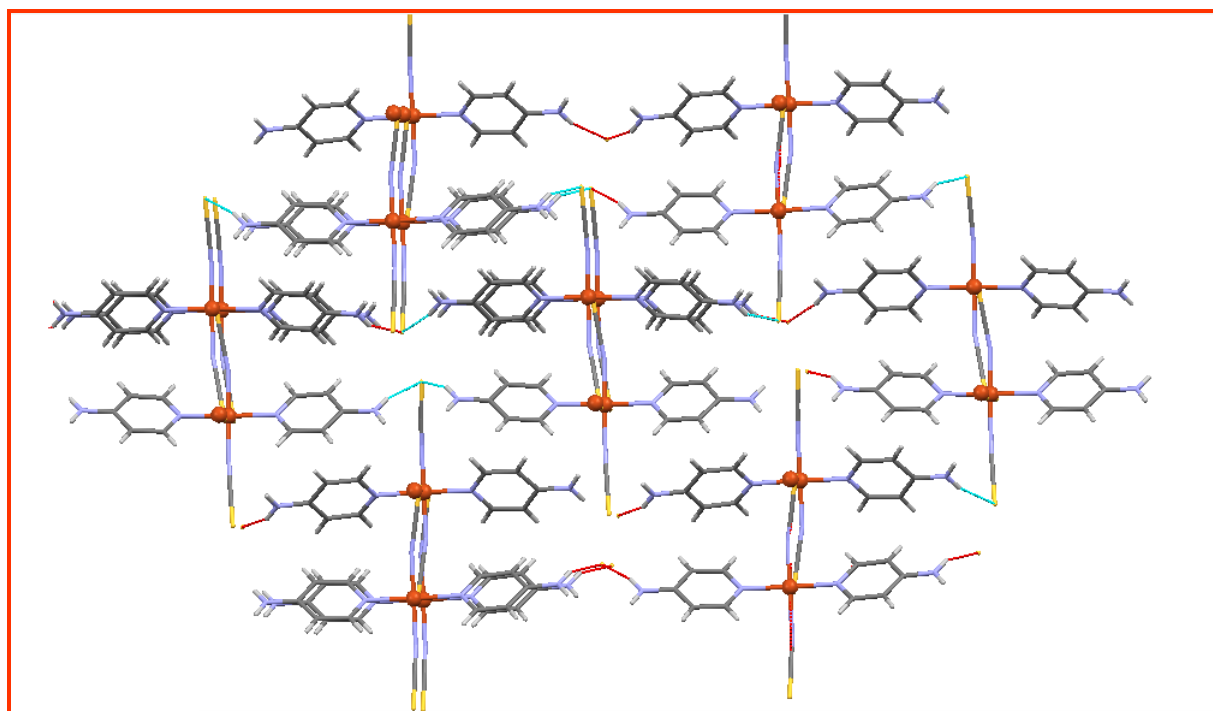
37,21(8)°. Struktura $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$ jest stabilizowana jedynie przez słabe wiązania wodorowe. Natomiast w $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ stwierdzono obecność silnych oddziaływań $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Dzięki tym silnym wiązaniom wodorowym łańcuchy $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ łączą się ze sobą, tworząc dwuwymiarową strukturę supramolekularną. Utworzone warstwy są równoległe do płaszczyzny (100) (Rys 68).



Rys 68. Supramolekularna struktura 2D związków $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Dla związku $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$ potwierdzono rzadko spotykaną strukturę łańcucha prostokątnego. W tym przypadku pięciokoordynacyjne jony miedzi(II) o geometrii zaburzonej piramidy tetragonalnej (wartość parametru $\tau=0,108$) łączą się ze sobą poprzez pojedynczy mostek $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$. Płaszczyznę ekwatorialną wokół centrum metalicznego

tworzą dwa atomy donorowe dwóch ligandów N–heterocyklicznych oraz atomy azotu terminalnego i mostkowego jonu SCN^- . Pozycję aksjalną zajmuje atom siarki mostka tiocyjanianowego. Za topologię łańcucha prostokątnego wydają się odpowiadać silne wiązania wodorowe $\text{N}\cdots\text{S}$ powstające z udziałem atomów wodoru grup aminowych liganda 4–aminopirydyny. Za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych $\text{N}\cdots\text{S}$ łańcuchy polimerów koordynacyjnych $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, równoległe do kierunku $[001]$, łączą się w trójwymiarową strukturę supramolekularną (Rys 69).



Rys 69. Supramolekularna struktura 3D kompleksu $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$

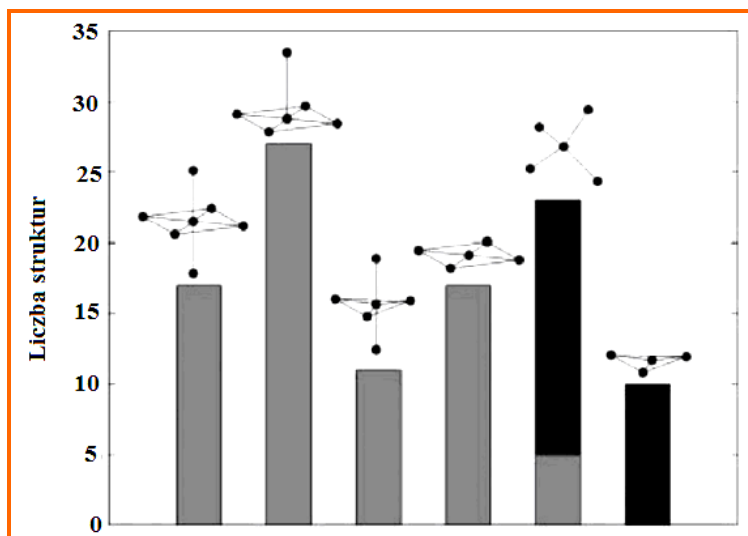
Większą różnorodność strukturalną stwierdzono w przypadku jednowymiarowych tiocyjanianowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) otrzymanych przy zastosowaniu chelatowych N–donorowych ligandów: $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$.

Struktura pierwszego wymienionego związku składa się z dwóch, wzajemnie prostopadłych łańcuchów. Pierwszy z nich, równoległy do osi krystalograficznej $[001]$ i tworzony przez jony miedzi $\text{Cu}(1)$ i $\text{Cu}(2)$, jest łańcuchem typu *zig-zag*. Drugi łańcuch, rozszerzający się w kierunku $[010]$ i utworzony przez miedzi $\text{Cu}(3)$ i $\text{Cu}(4)$, wykazuje topologię łańcucha prostego. Wszystkie atomy $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$, $\text{Cu}(3)$, $\text{Cu}(4)$ są pięciokoordynacyjne i wykazują geometrię piramidy o podstawie kwadratu, na co wskazują parametry strukturalne wynoszące odpowiednio 0,07; 0,20; 0,05 i 0,13. Płaszczyznę ekwatorialną atomów miedzi(II) wyznaczają atomy azotu liganda *bpzm* oraz dwa atomy

azotu, pochodzących od dwóch jonów tiocyjanianowych, natomiast w pozycji apikalnej znajduje się atom siarki anionu NCS^- . W obydwu łańcuchach jony miedzi(II) łączą się ze sobą za pomocą pojedynczego mostka $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$. Cztery cząsteczki bidentnego liganda *bpzm* koordynują odpowiednio do atomów Cu(1), Cu(2), Cu(3) i Cu(4) w sposób chelatowy, tworząc sześcioczłonowe pierścienie, złożone z czterech atomów azotu, jednego atomu miedzi(II) i jednego atomu węgla. Tak utworzone pierścienie przyjmują konformację łódki, w której atomy miedzi(II) i węgla znajdują się poza płaszczyzną, określoną przez atomy azotu. Odchylenie atomu Cu(1) od płaszczyzny N(1)/N(2)/N(3)/N(4) wynosi 0,4908(38)Å, podczas gdy odchylenie kationu Cu(2) od płaszczyzny N(5)/N(6)/N(7)/N(8) równa się 0,5247(41)Å. Odchylenie atomu Cu(3) od płaszczyzny N(9)/N(10)/N(11)/N(12) jest równe 0,5039(38)Å, natomiast oddchylenie atomu Cu(4) od płaszczyzny N(13)/N(14)/N(15)/N(16) wynosi 0,4778(39)Å. Natomiast odchylenia atomów węgla C(4), C(11), C(18) i C(25) odpowiednio od płaszczyzn N(1)/N(2)/N(3)/N(4), N(5)/N(6)/N(7)/N(8), N(9)/N(10)/N(11)/N(12) oraz N(13)/N(14)/N(15)/N(16) równają się 0,6087(40)Å, 0,6332(46)Å, 0,6156(39)Å i 0,6310(28)Å.

Związek $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_2(\text{bdmpzm})_2]\}_n$ wykazuje topologię łańcucha typu *zig-zag*. Łańcuchy, równoległe do osi krystalograficznej [010], są zbudowane z jednostek dimerycznych $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_2(\text{bdmpzm})_2]$, w których pojedynczy mostek $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ rozsuwa centra metaliczne na odległość 6,1723(5)Å. Co ciekawe, atomy miedzi(II) w jednostkach dwurdzeniowych występują na dwóch różnych stopniach utlenienia. Pięciokoordynacyjny jon miedzi oznaczony jako Cu(1) występuje na II stopniu utlenienia i posiada geometrię piramidy o podstawie kwadratu (parametr Addisona $\tau=0,01$). Płaszczyznę ekwatorialną tego kationu wyznaczają cztery donorowe atomy azotu – dwa pochodzące od chelatowego liganda organicznego oraz dwa od dwóch jonów tiocyjanianowych, przy czym jeden z nich jest ligandem terminalnym, a drugi mostkowym. Czterokoordynacyjny jon Cu(2) występuje na I stopniu utlenienia i wykazuje geometrię zaburzonego tetraedru. Do jonu Cu(2) przez atomy siarki koordynują dwa jony tiocyjanianowe oraz jedna cząsteczka liganda *bdmpzm* w sposób chelatowy. S-terminalną koordynację jonów SCN^- łatwo w tym przypadku wyjaśnić w oparciu o teorię twardych i miękkich kwasów Pearsona, zgodnie z którą jon miedzi(I) będąc miękkim kwasem chętniej wiąże się z miękką zasadą tj. atomem siarki jonu NCS^- . Ciekawym w tym miejscu wydaje się również krótkie porównanie geometrii związków kompleksowych miedzi w zależności od stopnia utlenienia atomu centralnego. W przypadku kompleksów Cu(II) dominują liczby koordynacji 4, 5 i 6, podczas gdy w związkach Cu(I)

liczby koordynacji przyjmują niższe wartości 2, 3 i 4. Związki Cu(I) o liczbie koordynacji 4 zdecydowanie preferują geometrię tetraedryczną (Rys 70).



Rys 70. Geometrie nieorganicznych związków miedzi w zależności od stopnia utlenienia (geometrie związków miedzi(II) zostały zaznaczone kolorem szarym, natomiast miedzi(I) – czarnym)

W związku $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_2(\text{bdmpzm})_2]\}_n$ dwie cząsteczki bidentnego liganda *bdmpzm* koordynują odpowiednio do atomów Cu(1) i Cu(2), w sposób chelatowy, tworząc sześcioczłonowe pierścienie, złożone z czterech atomów azotu, jednego atomu miedzi(II) i jednego atomu węgla. Pierścienie przyjmują konformację łódki, w której atomy miedzi(II) i węgla znajdują się poza płaszczyzną, określoną przez atomy azotu. Odchylenie atomu Cu(1) od płaszczyzny N(1)/N(2)/N(3)/N(4) jest równe $0,6716(6)\text{\AA}$, natomiast odchylenie atomu Cu(2) od płaszczyzny N(5)/N(6)/N(7)/N(8) równa się $0,6740(58)\text{\AA}$. Natomiast odchylenia atomów węgla C(4) i C(15) odpowiednio od płaszczyzn N(1)/N(2)/N(3)/N(4), N(5)/N(6)/N(7)/N(8), równają się $0,6746(60)\text{\AA}$, $0,6743(58)\text{\AA}$.

Struktura związku $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ składa się z obojętnych jednostek $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]$, które poprzez pojedynczy mostek $\mu\text{-}_{1,3}\text{-NCS}$ łączą się ze sobą, tworząc łańcuchy typu *zig-zag* ułożone wzdłuż osi [001]. Jony Cu(II) posiadają geometrię zaburzonej piramidy o podstawie kwadratu (parametr $\tau = 0,125$). W pozycji apikalnej atomu centralnego znajdują się atomy siarki jonu mostkującego, podczas gdy dwa atomy azotu N-donorowego liganda organicznego oraz dwa atomy azotu dwóch jonów tiocyjanianowych wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną atomu Cu(II). Odległość pomiędzy pięciokoordynacyjnymi atomami centralnymi wynosi $5,540\text{\AA}$. W strukturze $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ stwierdzono obecność silnych wiązań wodorowych N-H \cdots S dzięki którym tworzy się trójwymiarowa struktura supramolekularna (Tabela 28).

Tabela 28. Wiązania wodorowe [Cu(ambzim)(SCN)₂]_n

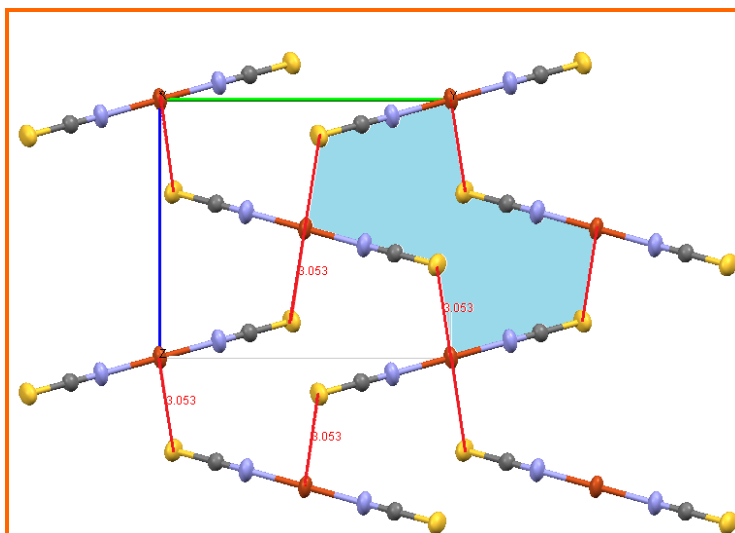
D–H···A	D–H	H···A	D···A(Å)	D–H···A (°)
N(2)–H(10A)···S(98)#1	0,86	2,58	3,360(4)	151,0
N(3)–H(10A)···S(99)#2	0,90	2,59	3,484(4)	175,0
N(3)–H(10B)···S(99)#3	0,90	2,66	3,533(4)	164,0

#1: 1–x, –1/2 + y, 3/2 – z; #2: 1–x, –1/2 + y, 3/2–z; #3: x, 1/2–y, –1/2 + z;

Ciekawym połączeniem koordynacyjnym jest [Cu₂(μ–SCN)₂(SCN)₂(aepy)₂]_n. W strukturze tego związku występują jednocześnie dwa typy koordynacji mostkowej jonów tiocyjanianowych tj. μ_{–1,1}–NCS oraz μ_{–1,3}–NCS. Koordynacja *end-to-on* występująca w jednostkach dwurdzeniowych [Cu₂(μ–SCN)₂(SCN)₂(aepy)₂] jest wyjątkowo rzadko spotykana. Krystalograficzna baza danych CSD (The Cambridge Structural Database, wersja 5.33) podaje jedynie osiem przykładów związków kompleksowych miedzi(II), opartych na mostku μ_{–1,1}–NCS, podczas gdy typ koordynacji μ_{–1,3}–NCS występuje aż w 71 strukturach. Dimery [Cu₂(μ–SCN)₂(SCN)₂(aepy)₂] łączą się ze sobą poprzez podwójne mostki *end-to-end*, tworząc jednowymiarowy polimer koordynacyjny. Odległość pomiędzy atomami miedzi(II) połączonymi mostkiem μ_{–1,1}–NCS wynosi 3,505(2)Å, podczas gdy atomy Cu(II) rozdzielone mostkiem μ_{–1,3}–NCS są rozsunięte na odległość równą 5,6023(6)Å.

Struktura dwuwymiarowa została potwierdzona dla dwóch związków [Cu(pz)₂(SCN)₂]_n i {[Cu(bpzm)(SCN)][Cu(bpzm)(MeOH)][Cu(SCN)₄]}_n (Rys. 72).

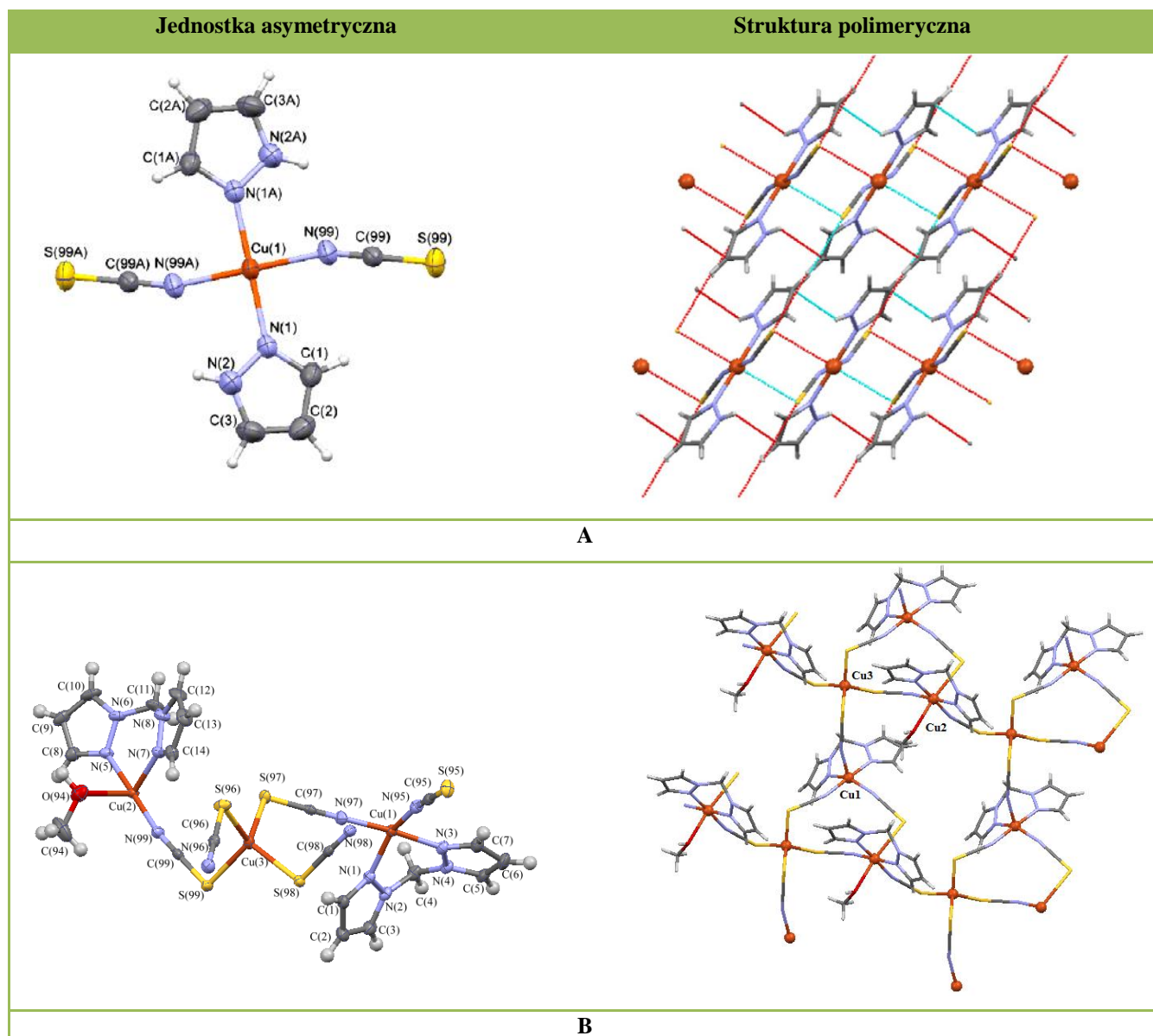
W związku [Cu(pz)₂(SCN)₂]_n warstwy polimeru 2D, równoległe do płaszczyzny (100), są zbudowane z 16–członowych makrocykli, otrzymanych w wyniku powstania semikoordynacyjnych wiązań Cu–S pomiędzy czterema płaskokwadratowymi jednostkami [Cu(pz)₂(SCN)₂]. W jednostce [Cu(pz)₂(SCN)₂] do czterokoordynacyjnego atomu Cu(II) koordynują dwie cząsteczki liganda *pz*, leżące w pozycji *trans* względem siebie, oraz dwa jony tiocyjanianowe (Rys 71).



Rys.71. Struktura 16-członowych makrocykli, otrzymanych w wyniku powstania semikoordynacyjnych wiązań Cu-S w strukturze związku $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$. Dla przejrzystości pierścienie pirazolu zostały pominięte.

Związek $\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ zbudowany z jednostek trójrdzeniowych $[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]$, w których jon $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SCN})_4]^{3-}$, zawierający miedź na I stopniu utlenienia, łączy się z kationami kompleksowymi miedzi(II) $[(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpzm})(\text{SCN}))]^+$ i $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpzm})(\text{MeOH})]^{2+}$. Jednostki trójrdzeniowe łączą się następnie ze sobą pojedynczymi mostkami $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ tworząc warstwy równoległe do płaszczyzny (001). Sferę koordynacyjną jonu miedzi na I stopniu utlenienia (Cu(3)) wyznaczają cztery atomy siarki, i podobnie jak w przypadku kompleksu $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_2(\text{bdmpzm})_2]\}_n$ wykazuje on zaburzoną geometrię tetraedryczną. Z kolei, jony Cu(1), występujące w kationach $[(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpzm})(\text{SCN}))]^+$, są pięciokoordynacyjne, a parametr strukturalny τ równy 0,45 wskazuje na geometrię pośrednią pomiędzy piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną. Drugi z atomów miedzi występujący na II stopniu utlenienia-Cu(2) jest sześciokoordynacyjny o geometrii wydłużonej bipiramidy tetragonalnej. Pozycje aksjalne są zajęte przez atomy siarki i tlenu, pochodzące odpowiednio od jonu tiocyjanianowego oraz cząsteczki metanolu. Płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery atomy azotu – dwa z nich pochodzą od bidentnego liganda *bpzm* a pozostałe dwa atomy pochodzą od dwóch jonów SCN^- . Dwie cząsteczki bidentnego liganda *bpzm* koordynują odpowiednio do atomów Cu(1) i Cu(2) w sposób chelatowy, tworząc sześcioczłonowe pierścienie, złożone z czterech atomów azotu, jednego atomu miedzi(II) i jednego atomu węgla. Tak utworzone pierścienie przyjmują konformację łódki, w której atomy miedzi(II) i węgla znajdują się poza płaszczyzną, określoną przez atomy azotu. Odchylenie atomu Cu(1) od płaszczyzny N(1)/N(2)/N(3)/N(4) wynosi $0,6151(35)\text{Å}$, podczas gdy odchylenie kationu Cu(2) od płaszczyzny N(5)/N(6)/N(7)/N(8) równa się $0,3620(38)\text{Å}$. Natomiast odchylenia

atomów węgla C(4) i C(11) odpowiednio od płaszczyzn N(1)/N(2)/N(3)/N(4) oraz N(5)/N(6)/N(7)/N(8), równają się 0,6378(37)Å i 0,6165(46)Å.



Rys.72. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty dwuwymiarowych struktur związków $[Cu(pz)_2(SCN)_2]_n$ (A) i $\{[Cu(bpzm)(SCN)][Cu(bpzm)(MeOH)][Cu(SCN)_4]\}_n$ (B)

Podsumowując wyniki badań na tym etapie możemy stwierdzić, że ligandy monodentne pirazol (*pz*), 3-metylopirazol (*mpz*), indazol (*ind*), 4-cyjanopirydyna (*4-cpy*) sprzyjają powstawaniu struktur jednowymiarowych tiocyjanianowych polimerów koordynacyjnych zawierających jony Cu(II) o geometrii tetragonalnie odkształconego oktaedru, połączonych ze sobą za pomocą podwójnych mostków $\mu_{-1,3}$ -NCS. Wyjątkiem jest związek $[Cu(4-apy)_2(SCN)_2]_n$ z pięciokoordynacyjnymi jonami Cu(II) o geometrii piramidy tetragonalnej. Za strukturę i topologię wydają się odpowiadać silne wiązania wodorowe N—

H⁺S powstające z udziałem atomów wodoru grup aminowych liganda 4-aminopirydyny. N-donorowe ligandy bidentne tj. bis(pirazolillo)metan (*bpzm*), bis(3,5-dimetylopirazolillo)metan (*bdmpzm*), 2,2'-dipirydyloamina (*dpa*), 2-aminoetylopirydyna (*aepy*), 2-aminometylobenzimidazol (*ambzim*), 2-(2-pirydylo)benzimidazol (*pybzim*) sprzyjają powstawaniu dimerów i jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych zawierających pięciokoordynacyjne jony Cu(II), najczęściej o geometrii piramidy o podstawie kwadratu. Struktura dwuwymiarowa $\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ uwarunkowana jest obecnością jonów miedzi(I).

Najważniejsze parametry strukturalne dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II) opartych na mostku tiocyjanianowym prezentują Tabele 29.

Tabela 29. Długości wiązań i wartości kątów tiocyjanianowych związków miedzi(II)

Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]				Odległość Cu...Cu [Å]	Kąty [°]		
		Cu-N _L	Cu-N _M	Cu-S _M	Cu-N _T			NCS	Cu-N-C
[Cu(4-apy) ₂ (SCN) ₂] _n	SP	2,023(2) 2,021(2)	1,943(3)	2,867(1)	1,959(4)	5,4948(1)	179,0(3)	167,3(8)	93,3(5)
{[Cu ₂ (bpzm) ₂ (μ-SCN)(SCN) ₃] _n	SP	1,998(2) 2,010(2) 2,003(2) 2,006(2) 2,000(2) 2,013(2) 1,995(2) 2,004(2)	1,945(2)	2,7286(8) 2,8074(10)	1,931(3) 1,937(3)	5,4353(1) 5,6042(1)	178,7(3) 179,5(3)	168,0(3) 170,1(2)	94,1(1) 91,2(1)
[Cu(ambzim)(SCN) ₂] _n	SP	1,975(3) 2,025(4)	1,951(4)	2,9521(13)	1,941(4)	5,5400(1)	178,4(4)	168,5(4)	87,04(1)
[Cu ₂ (μ-SCN) ₂ (SCN) ₂ (pybzm) ₂]	SP	1,970(2) 2,045(2)	1,945(3)	2,9422(8)	1,933(3)	5,390(2)	179,6(3)	166,9(2)	89,82(10)
[Cu ₂ (μ-SCN) ₂ (SCN) ₂ (dpa) ₂]	SP/TBY	2,0158(13) 2,0326(13)	1,9854(15)	2,7065(5)	1,9515(16)	5,724(4)	179,7(1)	167,45(1)	101,44(6)
[Cu(pz) ₂ (SCN) ₂] _n	OC	1,991(3) 1,991(3)	1,964(3)	3,053(1)	–	6,161(5)	179,6(3)	160,7(3)	100,1(1)
[Cu(mpz) ₂ (SCN) ₂] _n ·nH ₂ O	OC	2,015(2) 2,015(2)	1,960(2)	2,9987(2)	–	5,6222(4)	179,1(1)	166,7(1)	92,5(6)
[Cu(ind) ₂ (SCN) ₂] _n ·nH ₂ O	OC	2,0328(18) 2,0328(18)	1,941(2)	3,017(1)	–	5,6920(2)	178,8(2)	166,33(1)	94,38(2)
[Cu(4-cpy) ₂ (SCN) ₂] _n	OC	2,0552(18) 2,0625(19)	1,9364(19)	2,953(1) 3,002(1)	–	5,6968(4)	179,1(2) 179,6(2)	171,60(18) 168,5(9)	96,55(1) 96,75(1)

$\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n\}$	SP	2,046(4)	2,1295(2)	2,2752(2)	1,959(4)	6,1723(5)	176,8(5)	171,14(2)	111,40(1)
		1,964(3)	1,9834(1)	2,4564(2)			178,8(4)	174,06(1)	95,55(1)
		2,099(4)							
		2,054(4)							
$\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})[\text{Cu}(\text{SCN})_4]]_n\}$	SP + OC	2,011(2)	1,966(2)	2,367(1)	–	5,7231(5)	179,6(3)	166,1(1)	97,6(1)
		2,027(2)	2,183(2)	2,3233(9)		5,4983(5)	178,1(2)	169,3(2)	102,49(9)
		2,005(2)	1,957(2)	2,3647(7)			178,3(2)	168,6(2)	97,37(9)
		2,009(2)	1,963(2)	2,3880(7)			178,0(2)	168,3(2)	97,95(9)
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$	SP	1,986(2)	2,010(2) (EO)	2,668(3) (EO)	–	(EO) 3,505(2)	(EO) 178,(2)	96,03(10)	161,91(3)
		2,058(2)	1,959(2) (EE)	3,099(1) (EE)		(EE) 5,602(6)	(EE) 178,76(3)		91,01(1)

Cu–N_L– długość wiązania pomiędzy atomem miedzi(II) a azotem N–donorowego liganda organicznego

Cu–N_{NCS}– długość wiązania pomiędzy atomem miedzi(II) a donorowym atomem azotu mostkowego jonu tiocyjanianowego

Cu–S_{NCS}– długość wiązania pomiędzy atomem miedzi(II) a donorowym atomem siarki mostkowego jonu tiocyjanianowego

Cu–N_T– długość wiązania pomiędzy atomem miedzi(II) a donorowym atomem azotu terminalnego jonu tiocyjanianowego

SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, SP/TBY–geometria pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną, OC–geometria oktaedryczna,

Analiza długości wiązań zawartych w Tabeli 29 pozwala zauważyć, że we wszystkich tiocyjanianowych kompleksach miedzi(II) opartych na mostku $\mu_{-1,3}$ -SCN długości wiązań Cu-N_{SCN} są wyraźnie krótsze niż Cu-N_L, potwierdzając, że anionowe ligandy SCN⁻ są wiązane przez jonu Cu(II) silniej niż obojętne ligandy N-heterocykliczne. Relacja ta nie jest spełniona w przypadku kompleksów $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$ i $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]_n$ zawierających zarówno jony miedzi(II) jak i również jony Cu(I). Nie zauważa się także większych różnic w zakresie długości wiązań Cu-N w zależności od stopnia utlenienia jonów miedzi: 2,054(4)– 2,099(4)Å dla Cu^I-N oraz 1,9364(19)–2,183(2)Å dla Cu^{II}-N.

Dla związków $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$, $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$ w strukturach, w których występują jednocześnie N-terminalne ligandy tiocyjanianowe jak i mostki tiocyjanianowe ($\mu_{-1,1}\text{-NCS}^-$ i $\mu_{-1,3}\text{-NCS}^-$) obserwuje się różnice w długościach wiązań Cu-N pomiędzy jonami terminalnymi a mostkującymi. Zgodnie z oczekiwaniami terminalne ligandy tiocyjanianowe tworzą krótsze wiązania Cu-N, których wartości występują w zakresie 1,931(3)–1,959(4)Å.

Interesującym jest porównanie długości wiązań Cu-N_{SCN} dla związku $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, dla którego badania strukturalne wykazały występowanie dwóch typów koordynacji mostkowej $\mu_{-1,1}\text{-NCS}$ oraz $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$. Mostek $\mu_{-1,1}\text{-NCS}$, którego atom azotu jednocześnie wiąże się z dwoma atomami miedzi tworzy wyraźnie dłuższe wiązanie niż atom azotu mostka $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$.

W zależności od stopnia utlenienia jonów miedzi obserwuje się wyraźne różnice w długościach wiązań Cu-S. W otrzymanych tiocyjanianowych kompleksach, w których atom centralny jest na II stopniu utlenienia długości wiązań Cu-S przyjmują wartości z zakresu 2,7065(5)–3,053(1)Å, natomiast w strukturach $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$ i $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$, w których jony SCN⁻ wiążą się poprzez atom siarki z jonem miedzi na I stopniu utlenienia wiązania Cu-S są wyraźnie krótsze i przyjmują wartości od 2,3233(9)Å do 2,3880(7)Å. Długości tych wiązań dobrze korelują z danymi literaturowymi, odpowiadając zakresom długości wiązań Cu-S podanych w pracy [302] przez M. Kabesową i współpracowników– 2,198–2,361Å dla Cu^{II}-S oraz 2,698–3,286Å dla Cu^I-S.

W grupie tiocyjanianowych kompleksów miedzi(II) zauważa się także różnice w długościach Cu-S w zależności od geometrii jonu miedzi(II). W związkach zawierających jony miedzi(II) o geometrii oktaedrycznej (OC) lub piramidy tetragonalnej (SP) z atomami

siarki w pozycjach aksjalnych wiązanie Cu–S jest wyraźnie dłuższe niż w przypadku związków miedzi(II), których jon centralny wykazuje geometrię bipiramidy trygonalnej (TBY) lub silnie odkształconej geometrii piramidy tetragonalnej SP w kierunku bipiramidy trygonalnej (TBY). Dobrze to ilustruje porównanie długości Cu–S dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$. W pierwszym związku, w którym atom miedzi(II) posiada geometrię piramidy tetragonalnej, długość wiązania Cu–S wynosi 2,9422(8)Å, natomiast w drugim kompleksie zawierającym jon Cu(II) o geometrii pośredniej pomiędzy piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną wiązanie Cu–S jest wyraźnie krótsze i jego długość wynosi 2,7065(5)Å. Wydłużenie wiązania Cu–S w kompleksów miedzi(II) zawierających jony Cu(II) o geometrii OC lub SP jest efektem silnego efektu Jahn–Tellera obserwowanego dla jonów o konfiguracji elektronów walencyjnych $3d^9$.

Analiza wartości kątów N–C–S, Cu–N–C i Cu–S–C pozwala stwierdzić, że we wszystkich otrzymanych tiocyjanianowych kompleksach miedzi(II) łączniki tiocyjanianowe są liniowe ($176,8(5)$ – $179,6(3)^\circ$), a wartości kątów Cu–N–C i Cu–S–C, wynoszące odpowiednio $160,7(3)$ – $171,60(18)^\circ$ oraz $87,04(1)$ – $111,40(1)^\circ$, odpowiadają danym literaturowym. W związkach $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$ kąty Cu–S–C są zbliżone do wartości 109° , co odpowiada tereadrycznej geometrii jonów miedzi na I stopniu utlenienia.

5.2.2. Badania magnetyczne

Badania zależności podatności magnetycznej od temperatury zostały przeprowadzone z zakresie temperatur 1,8–300K. Skorygowane na diamagnetyzm [298] i paramagnetyzm niezależny od temperatury [299] molowe podatności spełniają prawo Curie lub prawo Curie–Weissa. Uzyskane parametry magnetyczne dla otrzymanych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) prezentuje Tabela 30.

Tabela 30. Dane magnetyczne dla tiocyjanianowych związków miedzi(II)

Związek	$\chi_{\text{dia}} \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	stała Curie [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$]	θ [K]	μ_{eff} [M.B]	$\lambda_{\text{M}} T$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$]
$[\text{Cu}(\text{4-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$	–173	0,424	1,2	1,87	0,423
$\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$	–165	0,417	–0,04	1,80	0,405
$[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$	–169	0,451	–2,4	1,91	0,456
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$	–272	0,412	–0,2	1,82	0,413
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$	–416	0,434	–0,86	1,85	0,427

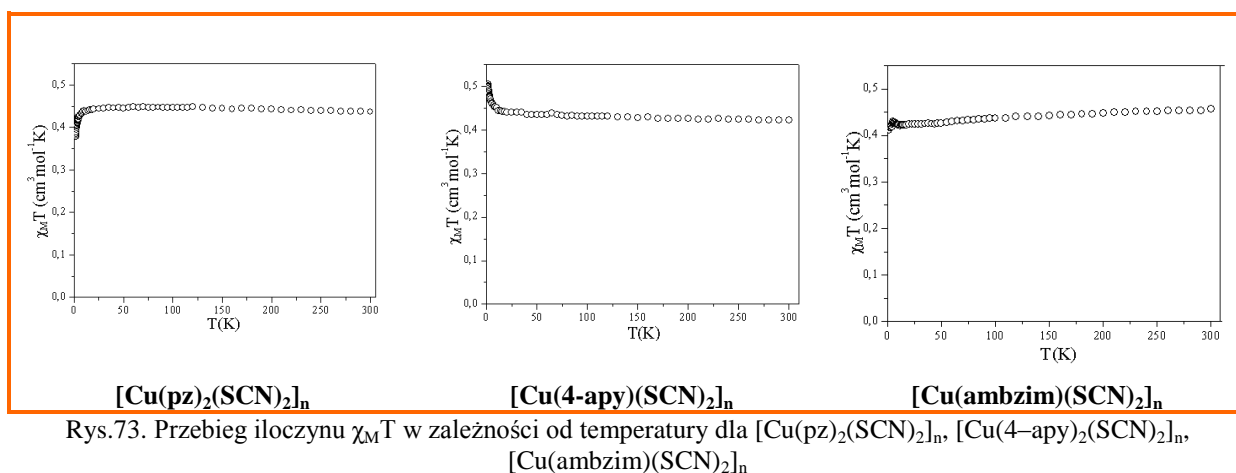
$[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$	-186	0,442	0,4	1,87	0,437
$[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-183	0,463	-0,36	2,00	0,531
$\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n\}$	-167	0,274	-1,31	1,84	0,425
$\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]_n\}$	-486	0,444	0,01	1,89	0,447
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$	-227	0,466	-5,91	1,95	0,479

Efektywny moment magnetyczny w temperaturze pokojowej dla nieoddziałujących jonów o spinie $S = 1/2$ wynosi 1,73 M.B. Dla wszystkich otrzymanych tiocyjanianowych związków miedzi(II) wyznaczone efektywne momenty magnetyczne są wyższe od wartości obliczonej zgodnie z zależnością

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83(\chi_{\text{M}}T)^{1/2} [\text{M.B.}]$$

i przyjmują wartości z przedziału 1,80–2,00 M.B, Zakres ten jest typowy dla związków kompleksowych miedzi(II) [53]. Odchylenia od wartości 1,73 M.B. wiążą się z faktem, że wartość czynnika g dla jonów $\text{Cu}(\text{II})$ jest większa niż 2, wskutek oddziaływania spinowo-orbitalnego [53].

Dla kompleksów $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n\}$ i $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]_n\}$ moment magnetyczny w zasadzie nie zmienia swej wartości w badanym zakresie temperatur, a stała Weissa pozostaje bliska zeru. Przebieg iloczynu $\chi_{\text{M}}T$ w zależności od temperatury dla trzech wybranych związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ przedstawia Rys.73.



Jak demonstruje Rysunek 73 pewne anomalie dla zależności $\chi_{\text{Cu}}T=f(T)$ obserwuje się jedynie w zakresie najniższych temperatur 1,8–20K. Dane eksperymentalne w tym zakresie

temperatur dopasowano wykorzystując zależność na podatność magnetyczną wyrażoną poniższym wzorem (1) z wartością $S=1/2$.

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

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

W celu uwzględnienia wymiany pomiędzy jonami miedzi(II) w sieci krystalicznej wykorzystano zależność (2)

$$\chi_M^{\text{corr}} = \frac{\chi_M}{1 - \frac{2zJ' \chi_M}{Ng_{av}^2 \beta^2}} \quad (2)$$

gdzie:

N – liczba Avogadra, g – współczynnik rozszczepienie spektroskopowego, B – magneton Bohra, k – stała Boltzmann, zJ' – międzycząsteczkowy parametr wymiany, z liczba najbliższych sąsiadów centrum Cu(II)

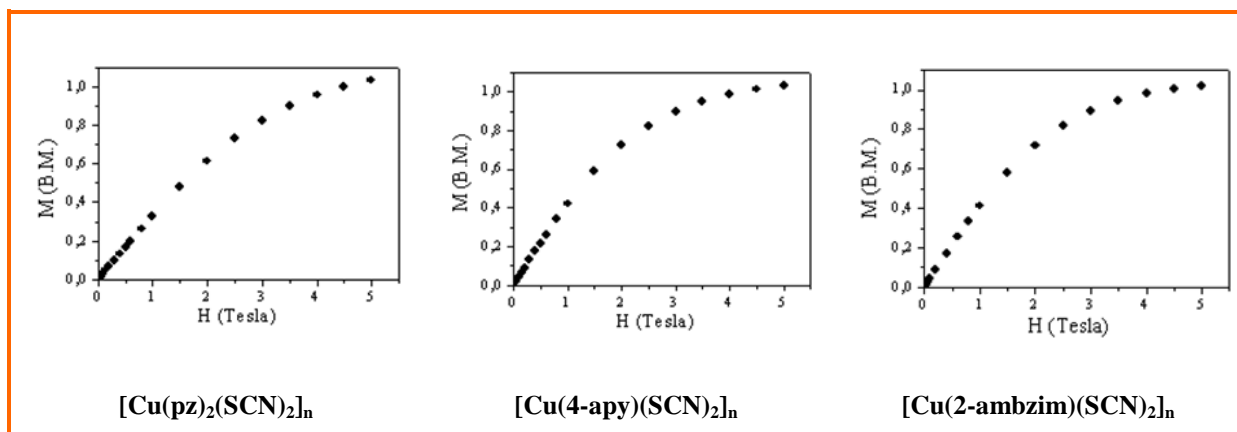
Dopasowanie danych eksperymentalnych zostało oparte na metodzie najmniejszych kwadratów (3):

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2} (\chi_i^{\text{exp}} - \chi_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2}}} \quad (3)$$

I dla kompleksów $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ uzyskano następujące wartości współczynników R : $2,26 \cdot 10^{-4}$, $4,63 \cdot 10^{-4}$ oraz $3,24 \cdot 10^{-4}$.

Wyznaczone na tej podstawie wartości zJ' dla kompleksów $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ wynoszą odpowiednio $-0,5$, $0,3$ oraz $0,1$, wskazując, że polimery koordynacyjne $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ przejawiają właściwości magnetyczne typowe dla izolowanych jonów miedzi(II).

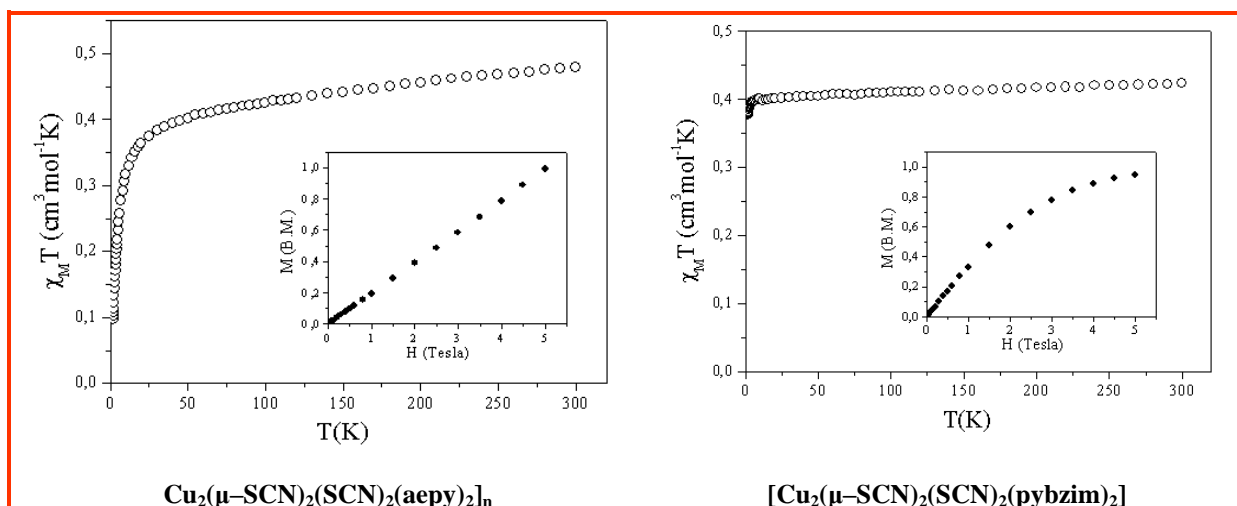
Na brak oddziaływań poprzez mostki tiocyjanianowe w tych związkach wskazują również krzywe zależności magnetyzacji od natężenia pola H w temperaturze $1,72\text{K}$, przedstawione na Rysunku 74.

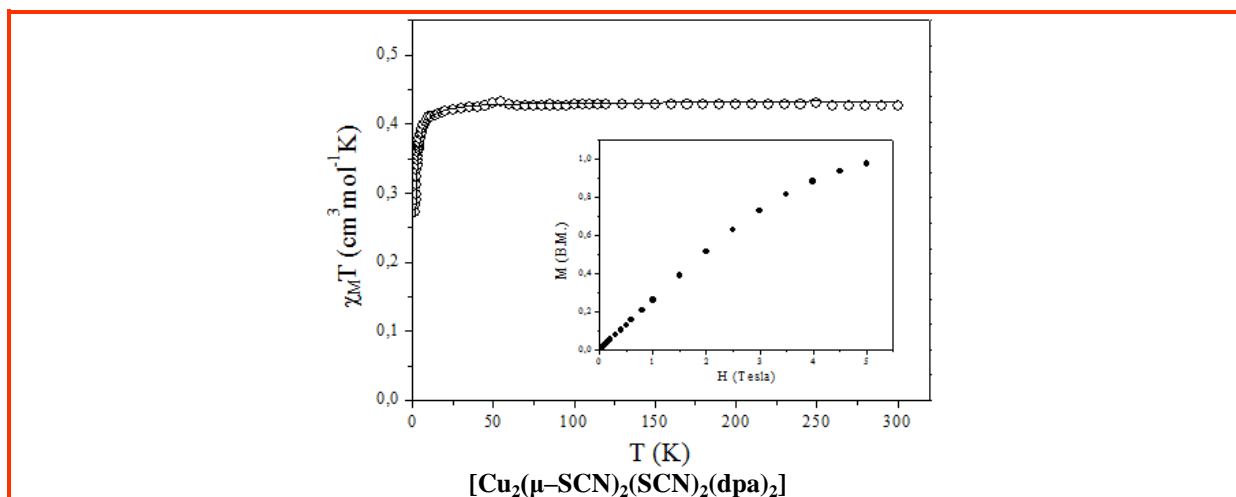


Rys. 74. Krzywe zależności magnetyzacji od natężenia pola H w temperaturze 1,8K

Wartości magnetyzacji w polu 5 Tesli dla kompleksów [Cu(pz)₂(SCN)₂]_n, [Cu(4-apy)₂(SCN)₂]_n, [Cu(ambzim)(SCN)₂]_n wynoszą odpowiednio 1,02M.B. 1,03M.B., 1,03M.B. potwierdzając obecność jednego niesparowanego elektronu na centrach Cu(II).

Rysunek 75 prezentuje przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury oraz przebieg zależności magnetyzacji od natężenia pola H dla [Cu₂(μ -SCN)₂(SCN)₂(aepy)₂]_n, [Cu₂(μ -SCN)₂(SCN)₂(pybzim)₂] i [Cu₂(μ -SCN)₂(SCN)₂(dpa)₂]. Dla wszystkich tych związków w obszarze niskich temperatur obserwuje się obniżenie wartości iloczynu $\chi_M T$, a wartości magnetyzacji w polu 5 Tesli wynoszą odpowiednio 0,948M.B dla [Cu₂(μ -SCN)₂(SCN)₂(aepy)₂]_n, 0,948M.B. dla oraz 0,973M.B. dla [Cu₂(μ -SCN)₂(SCN)₂(dpa)₂]





Rys. 75. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury oraz przebieg zależności magnetyzacji od natężenia pola H dla $\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$.

Do interpretacji właściwości magnetycznych tych związków został wykorzystany model Bleaney–Bowers'a (4)

$$\chi_{Cu} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

gdzie: N – liczba Avogadro, g – współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, β – magneton Bohra, k – stała Boltzmann, J – parametr wymiany.

Dopasowując uzyskane dane eksperymentalne metodą najmniejszych kwadratów do powyższego równania uzyskano następujące wartości parametrów: $J = -1,3\text{cm}^{-1}$, $zJ' = -4,9\text{cm}^{-1}$, $R = 1,56 \cdot 10^{-5}$ dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]$, $J = -0,21\text{cm}^{-1}$, $R = 1,02 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ oraz $J = -0,74\text{cm}^{-1}$, $R = 1,86 \cdot 10^{-5}$ dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$. gdzie R jest definiowane jako:

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2} (\chi_i^{\text{exp}} - \chi_i^{\text{calc}})^2} / \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2}} \quad (3)$$

Uzyskane wyniki badań magnetycznych pozostają w dobrej korelacji z danymi literaturowymi, potwierdzając możliwość występowania oddziaływań magnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi jonami Cu(II) połączonymi ze sobą za pomocą mostków tiocyjanianowych.

5.2.3. Spektroskopia IR

Widma IR związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ i $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$ potwierdzają obecność w sferze koordynacji N-donorowego liganda heterocyklicznego oraz jonów tiocyjanianowych, a w przypadku kompleksu $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – także obecność wody krystalizacyjnej.

Położenia charakterystycznych pasm drgań ligandów w widmach IR otrzymanych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) zestawiono w Tabeli 31.

Obecność N-heterocyklicznych ligandów w sferze koordynacyjnej wszystkich kompleksów potwierdzają pasma absorpcyjne w rejonie $1510\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$. Ponadto w widmach IR kompleksów $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ obserwuje się w zakresie $3110\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ silne charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{N}\text{--}\text{H})$ liganda, a przypadku związku $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$ pasmo przy częstotliwości 2243 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ grupy --CN skoordynowanej 4-cyjanopirydyny (*4-cpy*).

Obecność jonów NCS^- w badanych kompleksach potwierdzają intensywne pasma absorpcyjne w zakresie $2087\text{--}2124\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 31), które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ ligandów tiocyjanianowych. Generalnie jony SCN^- reprezentowane są przez trzy pasma odpowiadające odpowiednio drganiom $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$ występujące odpowiednio w zakresach $2040\text{--}2175\text{ cm}^{-1}$, $630\text{--}860\text{ cm}^{-1}$, $410\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. W przypadku jednak związków kompleksowych metali przejściowych z ligandami N-heterocyklicznymi zakres drgań rozciągających $\nu(\text{CS})$ oraz drgań zginających $\delta(\text{NCS})$ pokrywa się z zakresem drgań pierścieni związków N-heterocyklicznych, stąd w sposób jednoznaczny przypisać można jedynie pasma odpowiadające drganiom $\nu(\text{CN})$.

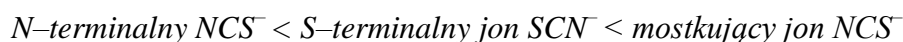
Analiza położenia pasm $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$ jest pomocna przy określaniu sposobu koordynacji jonów NCS^- do jonu metalu. Umożliwiają to między innymi empiryczne kryteria przedstawione przez K. Nakamoto [300]. Zależności pomiędzy położeniem pasm drgań grupy

tiocyjanianowej a sposobem koordynacji jonów NCS^- podane przez Nakamoto prezentuje Tabela 32.

Tabela 32. Położenia pasm drgań rozciągających C-N grup tiocyjanianowych w zależności od sposobu koordynacji.

Sposób wiązania jonu tiocyjanianowego	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$
Wolny jon	2050–2066	746–748	471–484
N-terminalny	2040–2080	780–860	460–480
S-terminalny	2090–2110	690–720	410–440
Jon mostkujący	2110–2175	630–800	430–500

Najdogodniejsze kryterium spektroskopowe ustalania sposobu koordynacji jonu NCS^- dotyczy położenia drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$ jonów tiocyjanianowych. Z reguły, pasma drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$ jonów tiocyjanianowych koordynujących do jonu metalu poprzez atom siarki leżą przy wyższych częstościach niż pasma jonów SCN^- , które wiążą się z atomem centralnym poprzez atom azotu. Położenie pasm $\nu(\text{CN})$ ligandów tiocyjanianowych w większości przypadków zmieniają się w szeregu:



Zauważa się także różnice w położeniu pasm $\nu(\text{CS})$ i $\delta(\text{NCS})$ w zależności od sposobu koordynacji jonów SCN^- . Pasma $\nu(\text{CS})$ grup tiocyjanianowych związanych z atomem metalu poprzez azot występują przy wyższych częstościach w porównaniu z drganiami drgań rozciągających $\nu(\text{CS})$ ligandów SCN^- koordynujących poprzez atom siarki. Podobnie pasmo drgań zginających $\delta(\text{NCS})$ N-terminalnych jonów tiocyjanianowych z reguły występuje przy wyższych częstościach niż pasmo $\delta(\text{NCS})$ dla S-terminalnych jonów SCN^- .

W widmach IR kompleksów wielordzeniowych zawierających jednocześnie mostkujące jak i terminalne ligandy tiocyjanianowe oczekuje się występowania pasm drgań pochodzących od obu typów jonów. Niekiedy jednak do rozszczepienia pasm przyczyniają się wiązania wodorowe.

Biorąc jednak pod uwagę, że ściśle położenie poszczególnych pasm zależy od wielu innych czynników, w tym rodzaju jonu metalu, jego ładunku, a także od liczby jonów tiocyjanianowych obecnych w sferze koordynacyjnej atomu centralnego powyższe kryteria należy traktować jedynie, jako wskazówki, które co prawda pomagają przy określaniu sposobu koordynacji jonów SCN^- , ale go nie determinują w sposób jednoznaczny i

ostateczny. Potwierdzają to dane zebrane w pracy przeglądowej [303], w której to Autorzy porównując wyniki badań strukturalnych i spektroskopowych w zakresie IR wskazują na liczne przykłady wyraźnie odbiegające od powyższych zestawień. Szczególnie dolna granica położenia pasma drgań $\nu(\text{CN})$ mostkujących tiocyjanianów wydaje się być zawyżona. Można podać wiele przykładów związków zawierających mostki $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$, dla których pasmo drgań rozciągających $\nu(\text{CN})$ leży około 2090cm^{-1} .

Obecność jednego pasma $\nu(\text{CN})$ w widmach IR związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ wskazuje na występowanie w sferze koordynacji jednego typu jonów tiocyjanianowych. Z kolei, położenie i asymetryczny kształt tego pasma sugerują mostkową koordynację jonów SCN^- w tych związkach. Dla związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$ wyniki badań IR pozostają w dobrej zgodności z danymi strukturalnymi, które potwierdziły występowanie w strukturach tych związków jedynie koordynacji $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$. Położenie pasma $\nu(\text{CN})$ przy stosunkowo niskiej częstotliwości (około 2090cm^{-1}) wyjaśnić można stosunkowo długim, semikoordynacyjnym wiązaniem Cu-S w tych związkach. W przypadku kompleksów $[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdzono występowanie zarówno terminalnych jak i mostkowych jonów tiocyjanianowych, natomiast w widmie IR występuje jedno pasmo. W obydwu przypadkach pasmo jest jednak bardzo szerokie i asymetryczne.

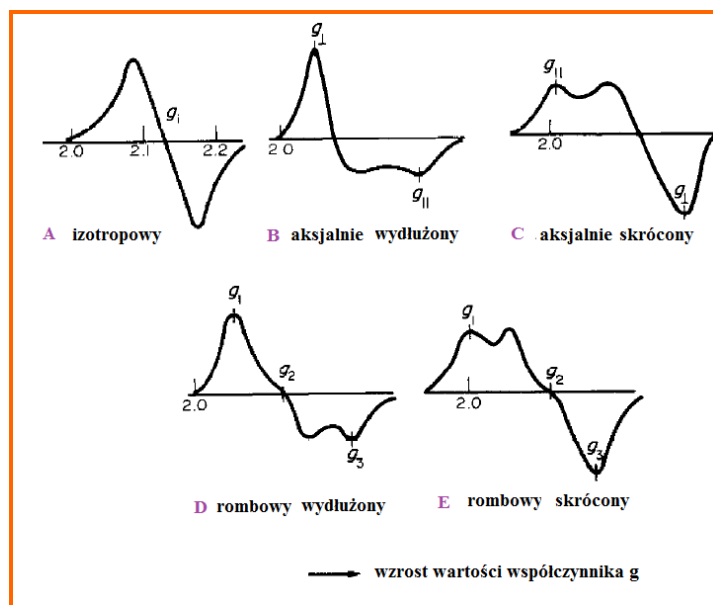
Opierając się na widmach IR kompleksów $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ i $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$ oczekiwać można występowania różnych typów koordynacji jonów SCN^- w tych związkach. Wskazują na to dwa lub trzy (dla $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$) intensywne pasma absorpcyjne $\nu(\text{CN})$ w zakresie $2055\text{--}2130\text{cm}^{-1}$. Wyniki badań w podczerwieni dla tych kompleksów dobrze korelują z danymi strukturalnymi. We wszystkich tych związkach potwierdzono występowanie zarówno terminalnych jak i mostkowych jonów tiocyjanianowych $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$. Pasma występujące przy wyższych częstotliwościach ($2101\text{--}2129\text{cm}^{-1}$) przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ mostkowych jonów tiocyjanianowych $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$, natomiast pasmo przy niższej częstotliwości ($2055\text{--}2081\text{cm}^{-1}$) odpowiada drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ N-terminalnym jonom SCN^- .

Tabela 31. Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR tiocyjanianowych kompleksów miedzi(II)

Związek	Jon tiocyjanianowy		N-donorowy ligand organiczny	
	$\nu(\text{CN}_{\text{SCN}})$	$\nu(\text{CS}_{\text{SCN}})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N}_L)$
$[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$	2087	1517	3377	–
$[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2095	1560	3338	–
$[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2090	1625, 1583, 1508	3316	–
$[\text{Cu}(\text{4-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$	2129, 2081	1629, 1561, 1517	3462, 3346, 3314	–
$[\text{Cu}(\text{4-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$	2098	1633, 1613, 1549	–	2243
$\{[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN})][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$	2129, 2103	1518	–	–
$\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$	2112, 2073, 2056	1518	–	–
$\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$	2103	1558	–	–
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$	2101, 2042	1610, 1573	3307, 3239, 3112	–
$[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$	2117	1624, 1589, 1540	3206, 3118	–
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$	2121, 2089	1625, 1584, 1518	3350	–
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$	2124, 2055	1606, 1594, 1570	3128	–

5.2.4. Spektroskopia EPR

Rysunek 75 prezentuje charakterystyczne kontury pierwszych pochodnych krzywych absorpcji oczekiwanych dla kompleksów miedzi(II) w zależności od geometrii jonu metalu.



Rys.75. Typowe kontury pierwszych pochodnych krzywych absorpcji obserwowanych dla kompleksów miedzi(II) w zależności od geometrii jonu metalu

W widmach EPR związków kompleksowych miedzi(II), w których jony Cu(II) posiadają otoczenie oktaedryczne, obserwuje się jeden izotropowy sygnał (Rys.75A). Sygnały EPR jonów miedzi(II) o geometrii wykazującej odkształcenie tetragonalne polegające na wydłużeniu lub skróceniu jednej z osi L–Cu–L, przyjmują kształt przedstawiony odpowiednio na Rysunkach B i C. Wówczas sygnał EPR jest określany jako osiowy, a współczynnik g jest wtedy anizotropowy ($g_z = g_{II}$ a $g_x, g_y = g_{\perp}$). W przypadku geometrii wydłużonej bipyramidy tetragonalnej niesparowany elektron zajmuje orbital $d_{x^2-y^2}$ i $g_{II} \gg g_{\perp} > 2,0$, natomiast dla geometrii skróconej bipyramidy tetragonalnej niesparowany elektron zajmuje orbital d_z^2 a $g_{\perp} \gg g_{II} > 2,0$. Z kolei, gdy geometria jonu miedzi(II) uległa odkształceniu rombowemu, w którym obserwuje się całkowite zniszczenie równości osi, wówczas kształt sygnału EPR jest reprezentowany przez krzywe na Rysunkach 75D i 75E i jest charakteryzowany przez trzy współczynniki g_1, g_2, g_3 .

Widma EPR tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) zarejestrowano dla próbek polikrystalicznych zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze 77K. Parametry EPR badanych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) zestawiono w Tabeli 33. Obniżenie temperatury do temperatury ciekłego azotu zasadniczo nie ma

wpływu na obserwowane widma EPR, poza oczywistym wzrostem intensywności wynikającym z różnicy w obsadzeniach poziomów energetycznych zgodnie z rozkładem Boltzmana. Potwierdza to stabilność geometrii jonu miedzi(II) we wszystkich tiocyjanianowych kompleksach. W widmach nie obserwuje się struktury nadsubtelnej, pochodzącej od oddziaływania jednego niesparowanego elektronu ze spinem jądrowym.

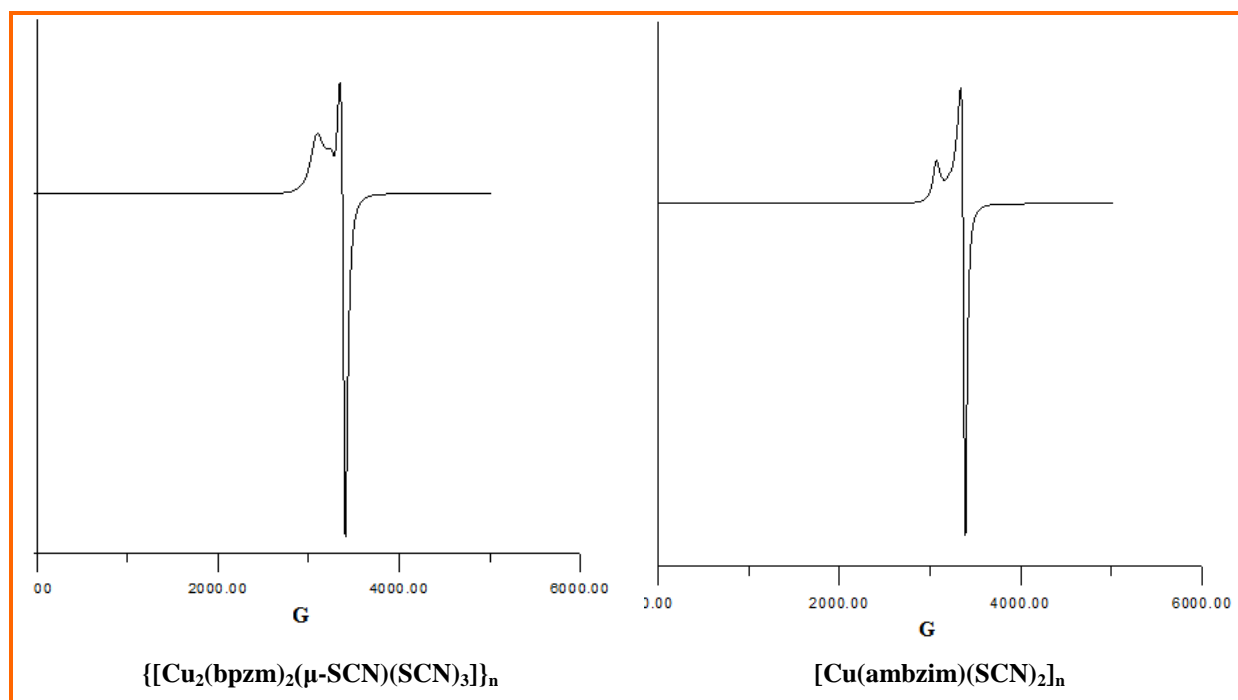
Tabela 33. Parametry EPR badanych tiocyjanianowych kompleksów miedzi(II)

Związek	Wartość współczynnika g	
	T=77K	T=293K
$[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$	$g = 2,109$	$g = 2105$
$[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n$	-	-
$[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	-
$[\text{Cu}(\text{4-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$	$g_1 = 2,256$	$g_1 = 2,238$
	$g_2 = 2,151$	$g_2 = 2,141$
	$g_3 = 2,068$	$g_3 = 2,061$
$[\text{Cu}(\text{4-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$	-	-
$\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$	$g = 2,12$	$g = 2,12$
$\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$	$g_1 = 2,28$	$g_1 = 2,22$
	$g_2 = 2,11$	$g_2 = 2,13$
	$g_3 = 2,13$	$g_3 = 2,09$
$\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$	-	-
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$	$g_{\perp} = 2,07$	$g_{\perp} = 2,06$
	$g_{\parallel} = 2,25$	$g_{\parallel} = 2,24$
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$	$g_{\perp} = 2,046$	$g_{\perp} = 2,051$
	$g_{\parallel} = 2,254$	$g_{\parallel} = 2,254$
$[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$	$g_{\perp} = 2,080$	$g_{\perp} = 2,075$
	$g_{\parallel} = 2,237$	$g_{\parallel} = 2,242$
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$	$g_{\perp} = 2,058$	$g_{\perp} = 2,056$
	$g_{\parallel} = 2,198$	$g_{\parallel} = 2,206$

Uzyskane widma EPR dla badanych związków są typowe dla kompleksów miedzi(II) i potwierdzają obecność jonów Cu(II) w różnych otoczeniach koordynacyjnych.

W przypadku dwóch związków $\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ i $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$ zarejestrowano pojedynczy izotropowy sygnał EPR, a współczynnik g dla tych kompleksów w temperaturze 77K wynosi odpowiednio 2,12 i 2,109. Widma EPR kompleksów $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$,

$[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$ mają charakter aksjalny z parametrami $g_{\parallel} \gg g_{\perp} > 2,0$ typowymi dla tetragonalnej geometrii kompleksu miedzi(II) ze stanem podstawowym $d_{x^2-y^2}$. Sygnał EPR związków $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$ ma charakter rombowy z trzema wartościami współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g_1 , g_2 i g_3 . Widma EPR dla wybranych kompleksów miedzi(II) prezentuje Rysunek 76.



Rys.76. Widma EPR wybranych kompleksów miedzi(II)

5.2.5. Spektroskopia UV-Vis

Wzbudzenia elektronowe w związkach kompleksowych metali przejściowych przypadające na zakres widzialny lub niezbyt odległy nadfiolet mogą być następującego typu:

1. przejścia w polu ligandów (typu $d-d$)
2. przejścia z przeniesieniem ładunku ($LMCT$, $MLCT$, $LLCT$)
3. przejścia wewnątrz ligandów (IL)

W centrum zainteresowania znajdują się pasma absorpcyjne będące rezultatem przejść elektronów pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami d , dostarczające informacji o konfiguracji elektronowej i geometrii centrum metalicznego.

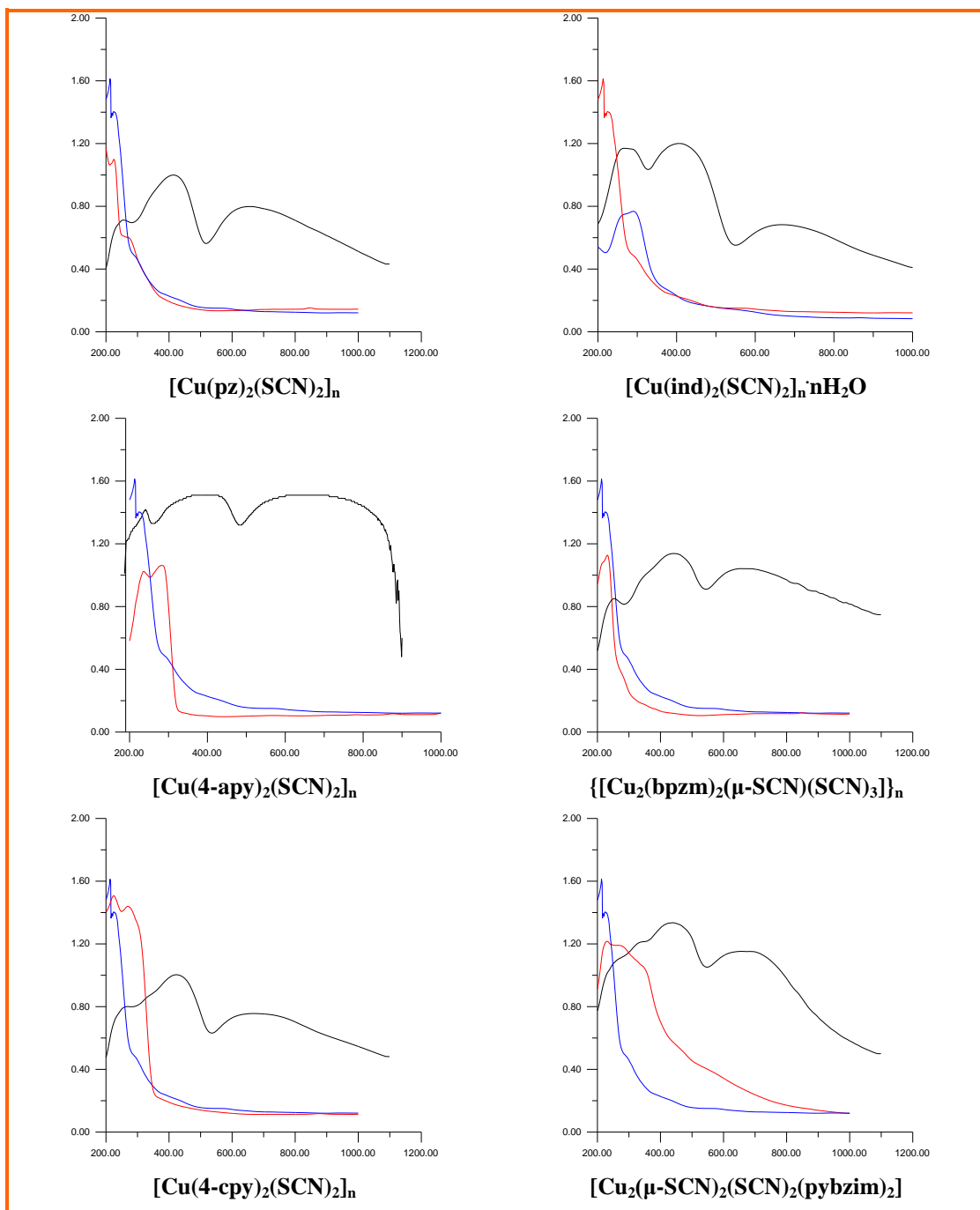
Teoretycznie, dla oktaedrycznych kompleksów miedzi(II) można oczekiwać jednego przejścia ze stanu 2E_g do ${}^2T_{2g}$, któremu odpowiadałoby pojedyncze symetryczne pasmo z

maksimum przy 550nm dla CuN₆ lub 770nm dla CuO₆. Ze względu jednak na efekt Jahn–Tellera stan podstawowy ²E_g jest niestabilny, a liczba kompleksów Cu(II) o geometrii regularnego oktaedru jest bardzo mała. Z reguły następuje obniżenie symetrii i dochodzi do rozszczepienia poziomów e_g i t_{2g}. W przypadku kompleksów Cu(II) wykazujących odkształcenie tetragonalne oczekuje się trzech pasm absorpcyjnych odpowiadających przejściom d_{xz},d_{yz}→d_{x²-y²}, d_{xy}→d_{x²-y²} i d_{z²}→d_{x²-y²}, a dla połączeń koordynacyjnych miedzi(II) odkształconych trygonalnie – dwóch pasm będących rezultatem przejść d_{z²}→d_{xy} oraz d_{x²-y²}→d_{xy}. W rzeczywistości jednak najczęściej obserwuje się jedno szerokie asymetryczne pasmo, które nie dostarcza precyzyjnych informacji na temat geometrii jonu centralnego. Podobnie jest w przypadku pięciokoordynacyjnych kompleksów miedzi(II) dla których są możliwe dwie graniczne geometrie piramidy tetragonalnej i bipiramidy trygonalnej. W widmach elektronowych tych związków również z reguły występuje jedno szerokie pasmo w zakresie 660–950nm pokrywającym się z zakresem przejść oktaedrycznych kompleksów miedzi(II) [301].

Widma elektronowe otrzymanych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) zarejestrowano metodą odbiciową dla próbek stałych. Dane spektralne dla kompleksów miedzi(II) prezentuje Tabela 34. Rysunek 77 przedstawia widma UV–Vis dla wybranych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) i ligandów.

Tabela 34. Maksima widm UV–Vis tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II)

Związek	λ _{max} [nm]
[Cu(pz) ₂ (SCN) ₂] _n	652,394,309,259,235,213,195
[Cu(ind) ₂ (SCN) ₂] _n nH ₂ O	666,409,337,287,252,214,200
[Cu(4-apy) ₂ (SCN) ₂] _n	612,374,312,288,237,
[Cu(4-cpy) ₂ (SCN) ₂] _n	660,411,296,267,210,
[Cu ₂ (μ-SCN) ₂ (SCN) ₂ (aepy) ₂] _n	616,387,332,313,252,217
[Cu(ambzim)(SCN) ₂] _n	415,294,218
[Cu ₂ (μ-SCN) ₂ (SCN) ₂ (pybzim) ₂]	675,467,422,351,304,271,232,208,194
[Cu(mpz) ₂ (SCN) ₂] _n	695, 391, 260
{[Cu ₂ (bpzm) ₂ (μ-SCN)(SCN) ₃]} _n	655,442, 253
{[Cu ₂ (SCN) ₃ (bdmpzm) ₂] _n	732, 424, 268
[Cu ₂ (μ-SCN) ₂ (SCN) ₂ (dpa) ₂]	618, 332, 250



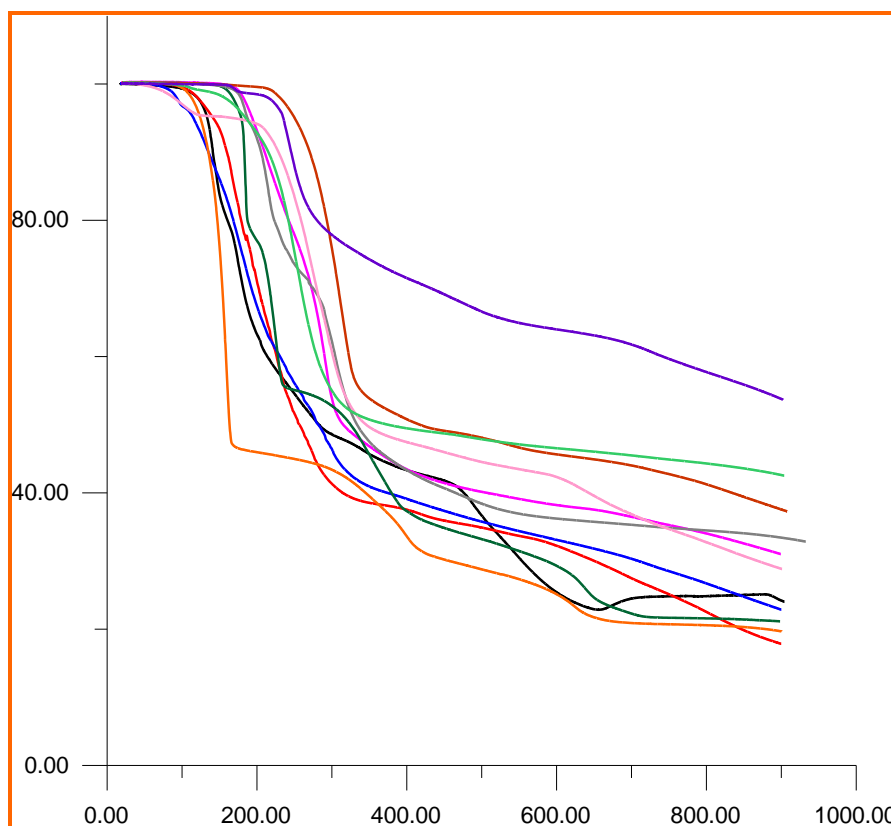
Rys.77. Widma UV-Vis dla wybranych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) i ligandów (kolor czarny–kompleks miedzi(II), kolor czerwony– ligand N–heterocykliczny, kolor niebieski–tiocyjanian amonu

W przypadku kompleksu $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$ jest obserwowany jedynie wzrost absorpcji wraz ze wzrostem długości fali (brak wyraźnego maksimum oraz brak punktu zerowego w funkcji pierwszej pochodnej). W widmach UV-Vis pozostałych tiocyjanianowych kompleksów miedzi(II) obserwuje się w zakresie 411–675nm jedno szerokie pasmo, odpowiadające przejściom pomiędzy rozczepionymi w polu ligandów orbitalami d jonów miedzi(II): $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ oraz $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$.

Maksima absorpcji widoczne w zakresie 195–332nm związane są z przejściami elektronowymi wewnątrz ligandów (IL). Pasma z przeniesieniem ładunku *LMCT* lub *MLCT* występują w zakresie 374–467nm.

5.2.6. Analiza termiczna

Rysunek 78 prezentuje krzywe TG dla $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$, $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$.



Rys.78. Krzywe TG związków miedzi(II): kolor czarny– $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$, czerwony– $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, niebieski– $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ciemnoróżowy– $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$, pomarańczowy– $[\text{Cu}(4\text{-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$, zielony– $\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$, szary– $\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]\}_n$, jasnoróżowy– $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$, ceglasty– $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$, jasnozielony– $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, fioletowy– $[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$

Rozkład termiczny tiocyjanianowych związków miedzi(II) jest procesem wieloetapowym (Rys. 78). Zazwyczaj pierwszy etap rozkładu termicznego jest związany z procesem utraty cząsteczek wody krystalizacyjnej, co potwierdzają krzywe TG związków $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dehydratacja jest szybkim procesem i dla wymienionych związków miedzi(II) następuje w zakresach temperatur 60–110 °C dla $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i 85–130°C dla $[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a procentowy ubytek

masy, związany z utratą wody dla tych związków wynosi odpowiednio 4,92% (4,97%) i 4,10% (4,15%). Cząsteczki liganda N-donorowego tiocyjanianowych związków miedzi(II) są usuwane w jednym, dwóch lub trzech etapach. Zakresy temperatur odpowiadające utracie liganda N-donorowego dla poszczególnych związków miedzi(II) są zawarte w Tabeli 35. W kolejnych etapach obserwuje się rozkład tiocyjanianu. Najbardziej trwałym związkiem w tej grupie kompleksów miedzi(II) jest związek $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$.

Tabela 35. Zakresy temperatur odpowiadające utracie liganda N-donorowego w tiocyjanianowych związkach miedzi(II)

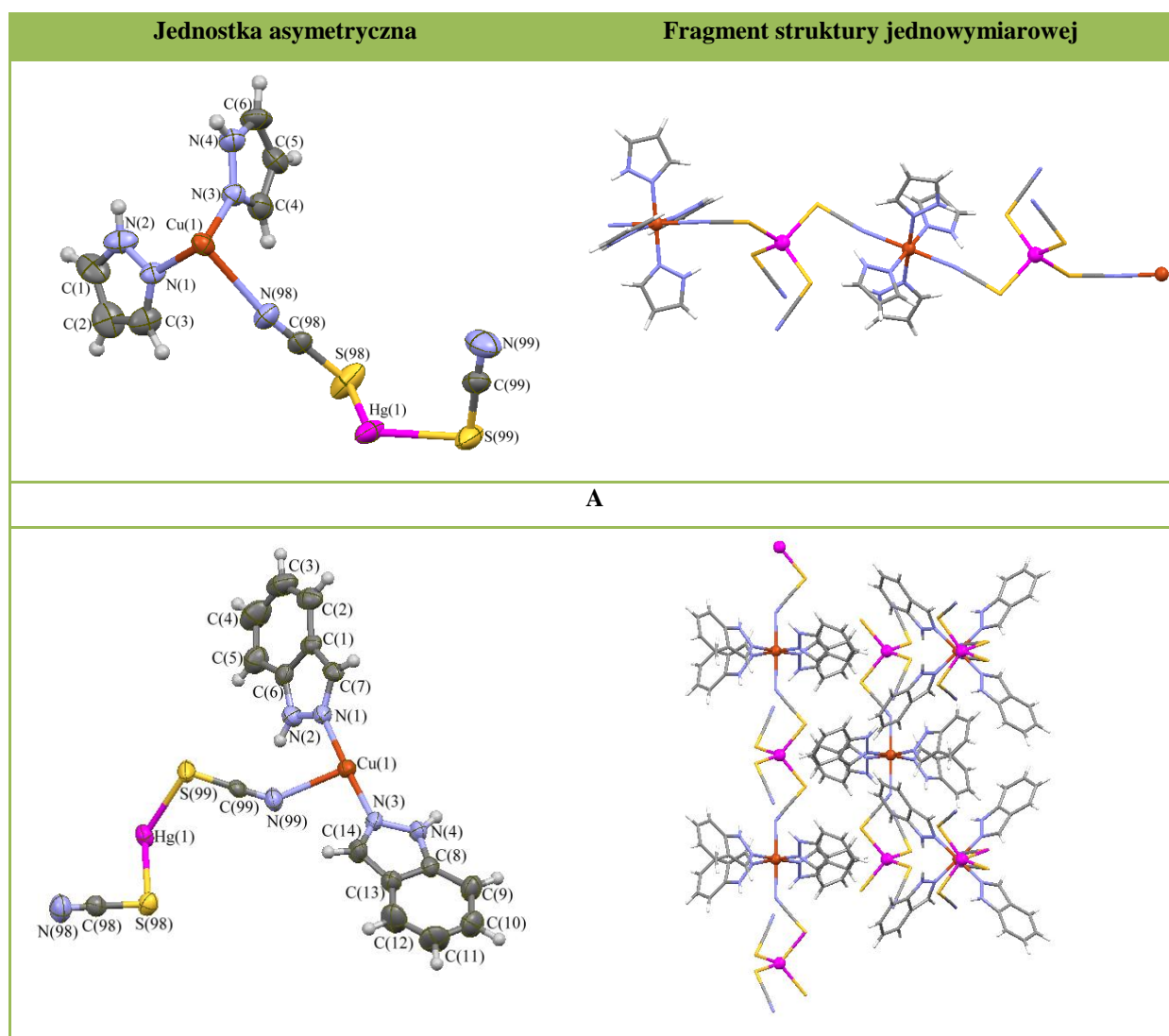
Związek	% ubytku masy wartość doświadczalna/teoretyczną	Zakres temperatur [°C]
$[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{SCN})_2]_n$	43,72 (43,10)	135–455
$[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	45,32 (45,36)	96–297
$[\text{Cu}(\text{ind})_2(\text{SCN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	54,02 (54,44)	130–300
$[\text{Cu}(\text{4-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$	51,07 (51,15)	180–325
$[\text{Cu}(\text{4-cpy})_2(\text{SCN})_2]_n$	53,59 (53,66)	115–180
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$	40,38 (40,47)	110–312
$[\text{Cu}(\text{ambzim})(\text{SCN})_2]_n$	(44,97)	210–
$\{[\text{Cu}_2(\text{bpzm})_2(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})_3]\}_n$	20,96 (22,42)	165–248
$\{[\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{bdmpzm})_2]_n$	56,02 (56,91)	178–387
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{dpa})_2]$	47,65 (48,79)	100–330
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{pybzim})_2]$	46,32 (46,52)	230–360

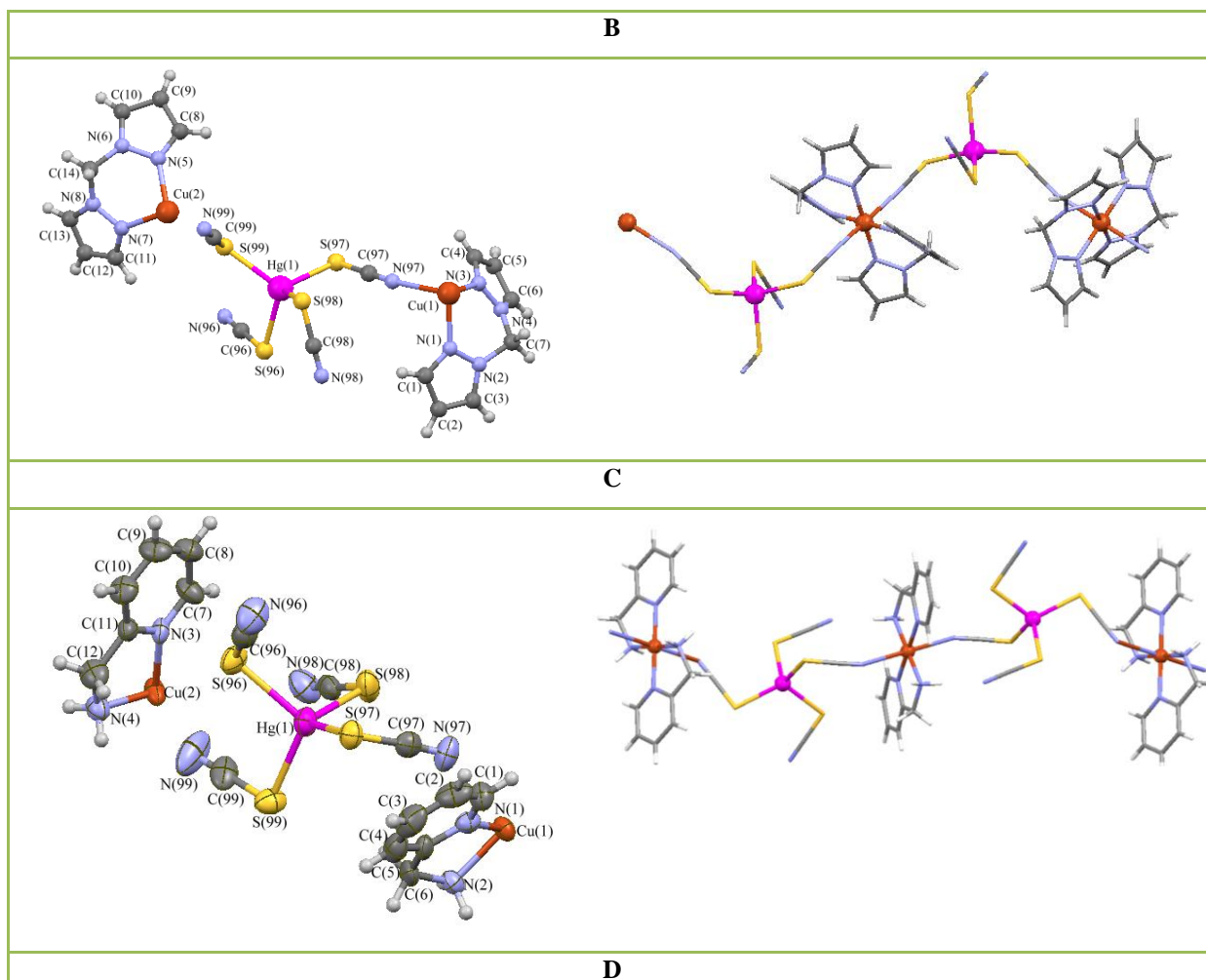
5.3. Heterobimetaliczne połączenia Cu/Hg oparte na mostku tiocyjanianowym

5.3.1. Charakterystyka strukturalna

Struktura krystaliczna i molekularna heterobimetalicznych (Cu/Hg) związków koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowym $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ została w sposób jednoznaczny potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wśród dziesięciu otrzymanych związków cztery są jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi, dla czterech została stwierdzona struktura dwuwymiarowa 2D, a dwa kompleksy tworzą struktury trójwymiarowe.

Rysunek 79 prezentuje jednostki asymetryczne oraz fragmenty jednowymiarowych struktur związków $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$.





Rys.79. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty jednowymiarowych struktur związków $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (A), $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (B), $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (C), $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (D)

Łańcuchy $[\text{CuL}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ ($L = \text{pz}, \text{ind}, \text{bpzm}, \text{ampy}$) składają się z naprzemiennie występujących jednostek kationowych $[\text{CuL}_4]^{2+}$ i anionowych $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. W strukturze związku $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ wyróżnić można układy dwóch wzajemnie prostopadłych łańcuchów, równoległych odpowiednio do kierunków $[010]$ i $[100]$. We wszystkich związkach $[\text{CuL}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ jony miedzi(II) wykazują geometrię wydłużonej bipiramidy tetragonalnej z płaszczyzną ekwatorialną wyznaczaną przez cztery donorowe atomy azotu odpowiednich N-donorowych ligandów organicznych (pirazolu, indazolu, bis(pirazolillo)metanu oraz 2-aminometylopirydyny) oraz dwoma atomami siarki, pochodzącymi od jonów tiocyjanianowych, w pozycjach aksjalnych. Tetraedryczną sferę koordynacyjną jonów Hg(II) tworzą cztery atomy siarki pochodzące od jonów SCN^- . Jon rtęci(II) będąc miękką zasadą łączy się z jonami tiocyjanianowymi poprzez miękkie atomy siarki, pozostawiając wolnymi atomy azotu, które są zdolne do wiązania się z innymi

metalami. Dwa z czterech jonów tiocyjanianowych pełnią funkcje ligandów mostkowych $\mu_{-1,3}$ -SCN, a dwa – koordynują w sposób terminalny poprzez atom siarki.

W strukturach związków $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ łańcuchy $[\text{CuL}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ łączą się za pomocą wiązań wodorowych $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ tworząc struktury supramolekularne – 2D w $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz 3D w $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$. Charakterystykę wiązań wodorowych biorących udział w tworzeniu struktur supramolekularnych w związkach $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ prezentuje Tabela 36. W strukturze związku $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ nie stwierdzono występowania mocnych bądź średniej mocy wiązań wodorowych, potwierdzono jedynie słabe wiązania wodorowe $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$.

Tabela 36. Wiązania wodorowe dla związków o ogólnym wzorze $[\text{CuL}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

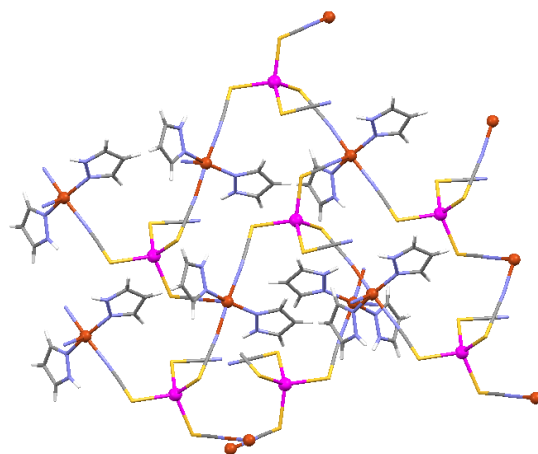
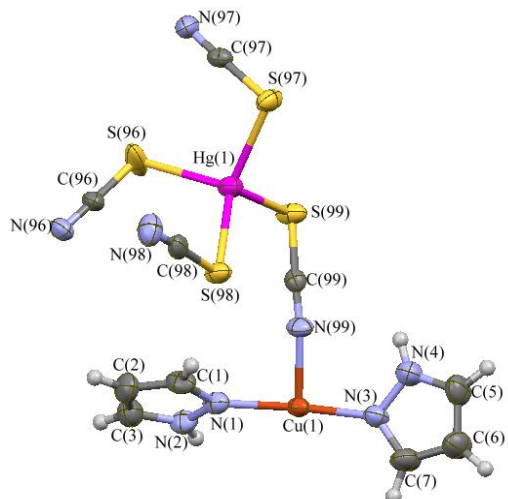
D—H \cdots A	D—H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A
$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$				
N(2)–H(2A) \cdots S(99)	0,86	2,70	3,531(5)	163,3
N(2)–H(2A) \cdots S(99)	0,86	2,74	3,201(6)	114,9
N(4)–H(4A) \cdots N(99)#1	0,86	2,11	2,889(6)	151,0
$[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$				
N(2)–H(2) \cdots N(98)_#2	0,86	2,02	2,861(6)	164,0
N(4)–H(4) \cdots S(98)_#3	0,86	2,74	3,541(4)	155,0
N(4)–H(4) \cdots N(99)_#4	0,86	2,44	2,945(5)	118,3
$[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$				
N(2)–H(2A) \cdots N(96)_#5	0,90	2,20	3,014(19)	150,8
N(2)–H(2B) \cdots S(98)_#6	0,90	2,80	3,565(13)	144,0
N(4)–H(4A) \cdots N(98)_#7	0,90	2,06	2,95(2)	175,4
C(3)–H(3) \cdots N(97)_#6	0,93	2,62	3,43(2)	145,9

#1 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $x, y-1, z$; #3 $-y+1/4, x-3/4, -z+1/4$; #4 $-x, -y-1/2, z$; #5 $x, 1+y, z$; #6 $1+x, y, z$
#7 $-1-x, 1-y, -z$;

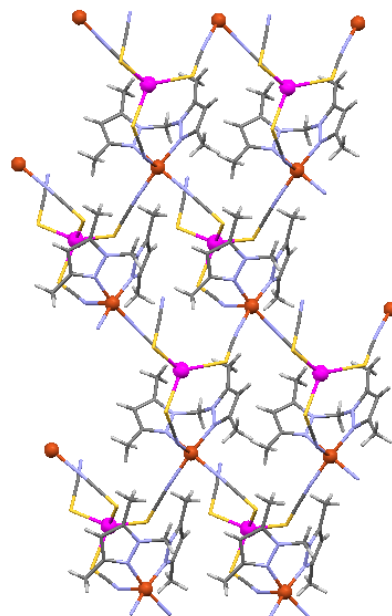
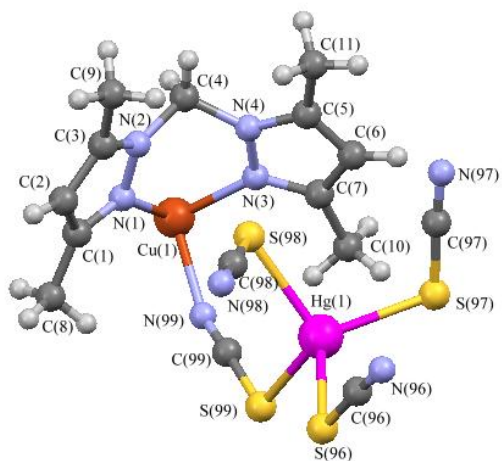
Związki $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, jak potwierdziły wyniki badań strukturalnych, są dwuwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty struktur 2D tych związków prezentuje Rysunek 80.

Jednostka asymetryczna

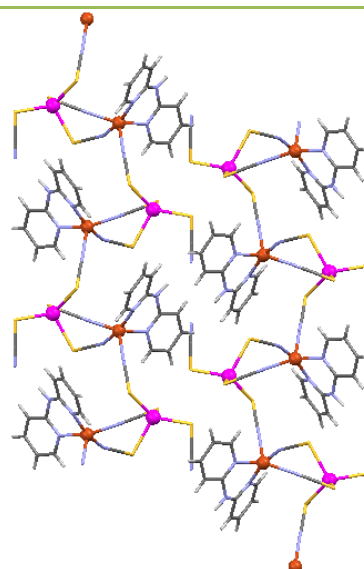
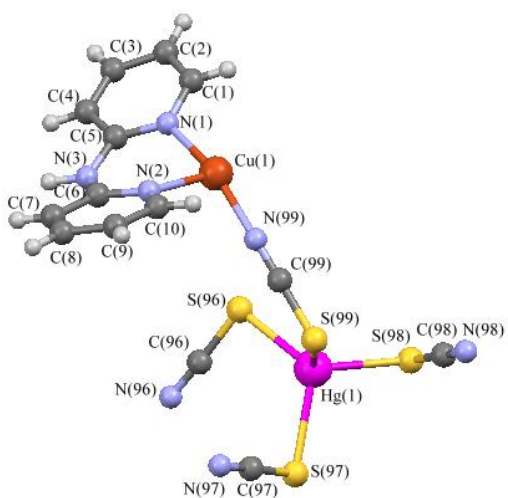
Fragment struktury dwuwymiarowej

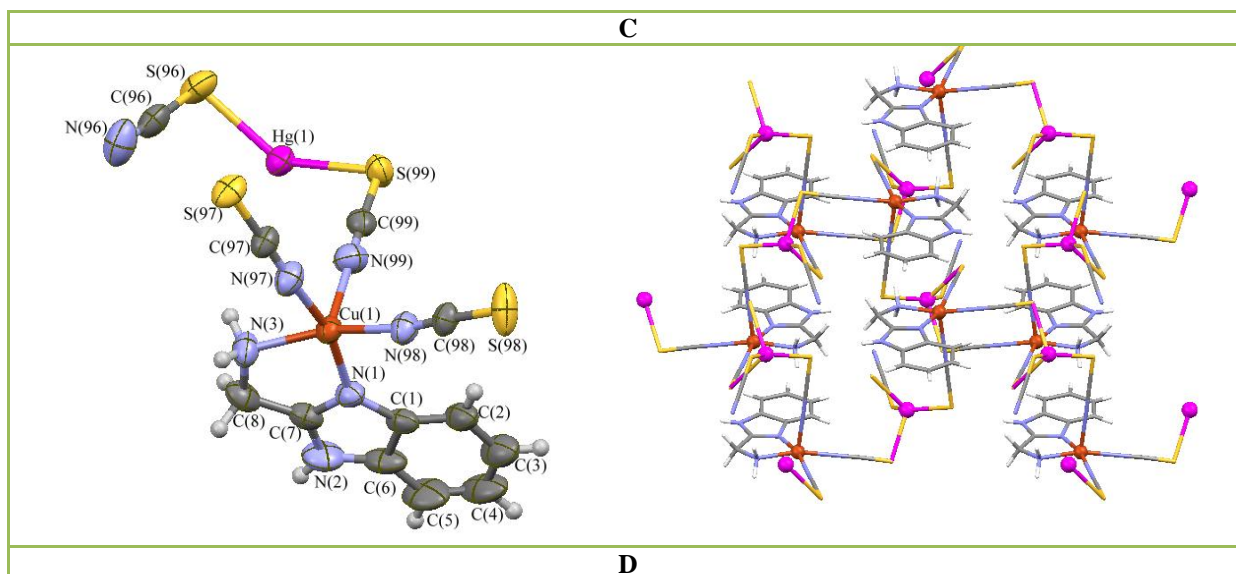


A



B





Rys.80. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty dwuwymiarowych struktur związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (A), $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (B), $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (C) oraz $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (D)

We wszystkich dwuwymiarowych polimerach koordynacyjnych centra miedzi(II) są pięciokoordynacyjne, a wartości parametrów τ wynoszące odpowiednio 0,24 w $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$; 0,07 w $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$; 0,04 w $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz 0,00 w $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, potwierdzają geometrię piramidy tetragonalnej jonu miedzi(II). Płaszczyzny ekwatorialne wyznaczają cztery atomy azotu – dwa pochodzące od N-donorowego liganda, a dwa od mostkowych jonów tiocyjanianowych. Pozycję apikalną zajmuje także atom azotu mostka $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$.

Jony $\text{Hg}(\text{II})$, podobnie jak i w poprzednio dyskutowanych jednowymiarowych strukturach, wykazują geometrię tetraedryczną. Jednak w przypadku dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych, trzy z czterech jonów tiocyjanianowych pełnią funkcje ligandów mostkowych $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$, a tylko jeden – koordynuje w sposób terminalny.

Analiza topologiczna wykonana przy zastosowaniu programu Topos 4.0 [304] dla związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ pozwala dostrzec pewne różnice strukturalne. Centra metaliczne związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ tworzą odpowiednio sieci trójkoordynacyjne. Kompleksy $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ tworzą sieć opisaną przez symbol Schläfiego $\{6_3\}$, która odpowiada typowi topologicznemu *hcb* (tj. plastra miodu (ang. *honeycomb*)). Natomiast w sieci kompleksu $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, opisane symbolem Schläfiego wynosi $\{4.8_2\}$, tworzą się ośmioczłonowe pierścienie, charakterystyczne dla typu topologicznego *fes*.

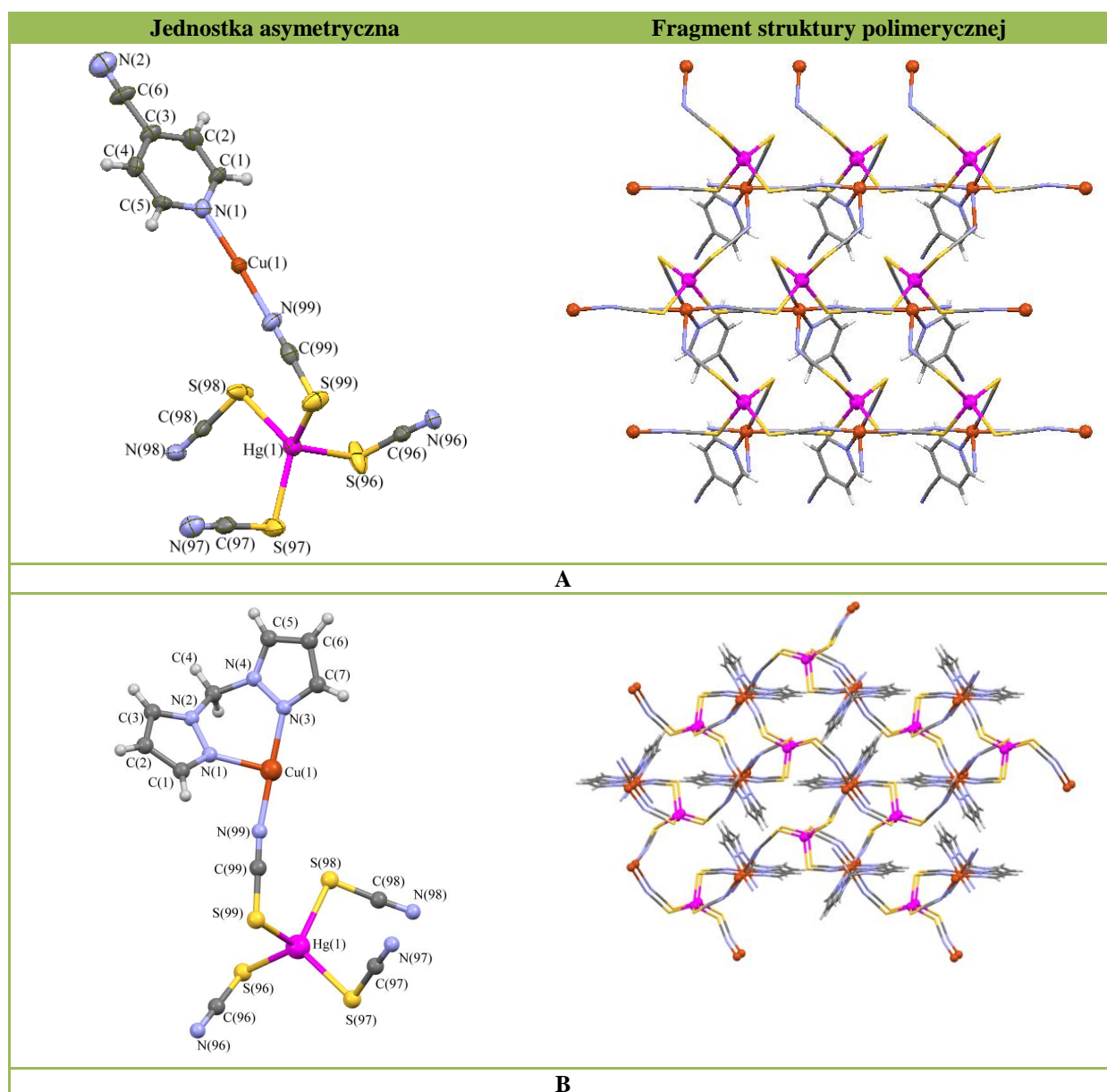
Charakterystyka silnych i średniej mocy wiązań wodorowych potwierdzonych dla struktur $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ prezentuje Tabela 37. W przypadku związków zostały stwierdzone jedynie słabe oddziaływania C–H \cdots N. Natomiast dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ nie obserwuje się obecności wiązań wodorowych.

Tabela 37. Wiązania wodorowe polimerów 2D

D—H \cdots A	D—H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A
$[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$				
N(2)–H(2N) \cdots N(98)_#1	0,86	2,04	2,871(7)	163,4
N(4)–H(4N) \cdots N(99)	0,86	2,47	2,909(7)	112,7
N(4)–H(4N) \cdots N(98)_#2	0,86	2,40	3,082(8)	136,2
$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$				
C(4)–H(4) \cdots N(4)_#3	0,93	2,55	3,472(6)	160,2
C(4)–H(4) \cdots N(99)	0,93	2,50	3,307(7)	141,5
C(9)–H(9) \cdots N(99)	0,93	2,57	3,320(7)	135,0
C(10)–H(10) \cdots N(96)_#4	0,93	2,5	3,486(7)	163,8
C(11)–H(11A) \cdots N(98)_#5	0,93	2,60	3,451(7)	146,0
C(11)–H(11B) \cdots N(98)_#6	0,93	2,36	3,324(7)	172,7
$[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$				
N(3)–H(11B) \cdots N(97)_#7	0,86	2,04	2,988(6)	173,5

#1: $3-x, -1/2+y, 3/2-z$; #2: $2-x, -y, 1-z$; #3: $1+x, y, z$; #4: $-1+x, y, z$; #5: $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$; #6: $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$; #7: $0,5+x, 1,5-y, 0,5+z$.

Związki $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ są polimerami koordynacyjnymi o strukturze trójwymiarowej. Jednostki asymetryczne tych kompleksów wraz z fragmentami ich struktur trójwymiarowych zostały przedstawione na Rysunku 81.



Rys.81. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty trójwymiarowej struktury związków $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (A) i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (B)

W pierwszym związku jony miedzi(II) są pięciokoordynacyjne i wykazują geometrię piramidy tetragonalnej – parametr τ równa się 0,04. W pozycji apikalnej jonu Cu(II) znajduje się atom azotu jonu NCS^- , podczas gdy płaszczyzna ekwatorialna jest wyznaczana przez cztery donorowe atomy azotu – jeden z nich pochodzi od monodentnego liganda *pyCN*, a trzy pozostałe atomy przynależą do trzech jonów tiocyjanianowych. Co ciekawe, w przypadku tego związku tylko jedna cząsteczka 4–cyjanopirydyny ulega koordynacji do centrum metalicznego chociaż reakcja syntezy była prowadzona przy stosunku stechiometrycznym soli miedzi(II) do liganda równym 1:2. Nawet gdy reakcję syntezy prowadzono przy czterokrotnym nadmiarze liganda w stosunku do soli miedzi(II) produktem tej reakcji był związek $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, wskazując na wysoką trwałość tej struktury.

W związku $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ atomy miedzi(II) są sześciokoordynacyjne i wykazują geometrię wydłużonej bipiramidy tetragonalnej. Płaszczyznę ekwatorialną atomu centralnego wyznaczają cztery atomy azotu – dwa pochodzące od jonów tiocyjanianowych, a dwa od bidentnego liganda, a pozycje aksjalne są zajęte przez atomy azotu jonów SCN^- .

W obydwu związkach sferę koordynacyjną jonów Hg(II) wyznaczają cztery atomy siarki od ligandów tiocyjanianowych i jony rtęci(II) wykazują geometrię tetraedryczną. W przypadku $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, będących trójwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi, wszystkie cztery jony tiocyjanianowe są ligandami mostkowymi $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$, zapewniając rozszerzenie się struktury w trzech kierunkach. Kompleksy $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ tworzą sieci opisane odpowiednio symbolami Schläfiego $\{3.5^4.6\}$ $\{3^2.5^5.6^7.7\}$ i odpowiadają typom topologicznym *fsf* i *sra* (lub inaczej SrAl_2 , CeCu_2).

Najważniejsze parametry strukturalne heterobimetalicznych związków kompleksowych Cu/Hg opartych na mostku tiocyjanianowym prezentuje Tabela 38.

Tabela 38. Długości wiązań i wartości kątów heterobimetalicznych związków Cu/Hg opartych na mostku tiocyjanianowym

Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]				Kąty [°]		Odległość Cu ^{III} -Cu	Odległość Cu ^{III} -Hg
		Cu-N _L	Cu-N _M	Hg-S _M	NCS	Cu-N-C	Hg-S-C		
[Cu(pz) ₄ Hg(SCN) ₄] _n	OC	2,004(3)	2,446(4)	2,5388(14)	178,8(9)	167,4(1)	96,9(1)	12,500(2)	6,259(3)
		2,030(4)			177,0(9)		99,9(3)		
[Cu(ind) ₄ Hg(SCN) ₄] _n	OC	2,014(3)	2,370(4)	2,5434(12)	177,2(4)	140,4(3)	97,3(3)	12,715(2)	6,362(8)
		2,009(4)			178,1(5)		101,7(2)		
[Cu(bpzm) ₂ Hg(SCN) ₄] _n	OC	2,024(9)	2,51(1)	2,561(4)	177,9(5)	154,45(4)	104,5(2)	10,709(4)	6,306(8)
		2,016(9)	2,55(1)	2,513(3)	175,7(5)	173,3(4)	102,1(2)		
		2,015(3)			179,6(5)	168,4(4)	94,6(2)		
		2,010(10)			176,4(5)		101,6(2)		
[Cu(ampy) ₂ Hg(SCN) ₄] _n	OC	2,014(12)	2,639(16)	2,499(4)	177,9(7)	155,0(5)	97,5(1)	11,818(1)	5,975(4)
		2,005(12)	2,72(2)	2,552(5)	176,0(2)		98,8(1)		
		1,988(12)			177,7(1)		95,6(4)		
		2,004(12)			175,3(6)		96,2(1)		
[Cu(pz) ₂ Hg(SCN) ₄] _n	SP	1,989(5)	1,983(5)	2,6119(18)	177,0(6)	159,4(9)	100,9(5)	8,221(1)	5,989(3)
		2,001(5)	2,209(5)	2,5011(17)	176,5(4)	177,0(2)	99,4(9)		
							96,6(6)		
						98,7(3)			
[Cu(bdmpzm)Hg(SCN) ₄] _n	SP	2,012(4)	1,985(4)	2,5711(14)	176,4(5)	154,5(4)	101,6(2)	5,891(4)	9,517(7)
		2,029(4)	1,997(4)	2,5245(13)	179,6(5)	168,4(4)	94,6(2)		
			2,193(4)	2,5524(13)	177,9(5)	173,3(4)	104,5(2)		
						102,1(2)			
[Cu(dpa)Hg(SCN) ₄] _n	SP	1,988(4)	1,994(4)	2,5687(13)	178,1(4)	177,2(4)	96,8(2)	5,428(1)	8,440(4)
		1,983(4)	2,142(4)	2,5029(13)	178,8(4)	170,8(4)	96,4(2)		

			1,983(4)	2,6185(13)	179,3(5)	163,7(4)	97,2(2)			
					179,9(5)		96,9(2)			
[Cu(ambzm)Hg(SCN)₄]_n	SP	1,975(7)	1,969(7)	2,622(3)	177,0(1)	178,5(2)	97,8(6)	5,936(2)	5,989(6)	
		2,051(7)	2,205(10)	2,651(2)	178,8(8)	168,1(1)	98,4(2)			
					176,8(1)	170,0(9)	93,8(6)			
					177,9(1)		102,7(7)			
[Cu(pyCN)Hg(SCN)₄]_n	OC	2,030(11)	2,010(11)	2,651(5)	175,4(5)	132,4(7)	99,7(2)	8,251(4)	5,653(9)	
				1,952(11)	2,473(4)	176,6(1)	166,8(7)	103,8(8)		
				1,961(11)	2,543(4)	177,9(7)	173,9(4)	95,9(2)		
				2,282(14)	2,525(4)	178,3(9)	178,9(1)	98,7(7)		
[Cu(bpzm)Hg(SCN)₄]_n	OC	2,016(3)	2,709(4)	2,5584(10)	176,4(3)	169,8(4)	96,1(1)	6,730(3)	10,183(6)	
		2,009(3)	1,985(3)	2,4947(11)	178,3(3)	171,3(8)	95,6(1)			
			2,339(4)	2,5140(10)	178,0(4)	148,7(7)	99,2(1)			
			2,006(3)	2,6310(9)	177,6(3)	163,3(3)	99,4(1)			

Cu–N_L– długość wiązania pomiędzy atomem miedzi(II) a azotem N–donorowego liganda organicznego

Cu–N_M– długość wiązania pomiędzy atomem miedzi(II) a donorowym atomem azotu mostkowego jonu tiocyjanianowego

Hg–S– długość wiązania pomiędzy atomem rtęci(II) a donorowym atomem siarki mostkowego jonu tiocyjanianowego

SP–geometria piramidy tetragonalnej, OC–geometria oktaedryczna

Długości wiązań Cu–N_L w heterobimetalicznych (Cu/Hg) związkach koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowym przyjmują wartości ze stosunkowo wąskiego zakresu 1,975(7)–2,029(4)Å i są to wartości typowe dla związków kompleksowych miedzi(II) z N–heterocyklicznymi ligandami. Odległości natomiast pomiędzy jonem Cu(II) a atomem azotu jonu tiocyjanianowego zmieniają się natomiast w tej grupie związków w bardzo szerokim zakresie od 1,952(11)Å do 2,72(2)Å. Długość wiązania Cu–N_{SCN} zależy przede wszystkim od położenia jonu SCN[–] w sferze koordynacyjnej jonu metalu. W przypadku, gdy jony tiocyjanianowe zajmują położenia ekwatorialne jonu Cu(II) o geometrii oktaedrycznej lub piramidy tetragonalnej to długości wiązań Cu–N_{SCN} są z reguły mniejsze niż Cu–N_L, wskazując że anionowe ligandy SCN[–] są wiązane przez jonu Cu(II) silniej niż obojętne ligandy N–heterocykliczne. Podobną relację obserwowano w tiocyjanianowych kompleksach miedzi(II). Wyraźnie wydłużenie wiązania Cu–N_{SCN} obserwuje się gdy jony tiocyjanianowe zajmują położenia aksjalne jonu Cu(II) o geometrii oktaedrycznej lub pozycję apikalną jonów Cu(II) o geometrii piramidy tetragonalnej, co jest rezultatem silnego efektu Jahn-Tellera charakterystycznego dla jonów o konfiguracji elektronów walencyjnych d⁹. Długości wiązań Hg(II)–S oscylują w zakresie 2,499(4)–2,651(5)Å i wartości te odpowiadają danym literaturowym.

We wszystkich otrzymanych heterobimetalicznych kompleksach miedzi(II) łączniki tiocyjanianowe są liniowe (175,4(5)–179,9(5)°), a wartości kątów Cu–N–C i Hg–S–C, wynoszące odpowiednio 132,4(7)–178,5(2)° oraz 93,8(6)–104,5(2)°, odpowiadają danym literaturowym.

Zgodnie z oczekiwaniami odległości Cu^{···}Cu w heterobimetalicznych (Cu/Hg) związkach koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowym są wyraźnie wyższe niż w przypadku polimerów koordynacyjnych Cu(II) z mostkami tiocyjanianowymi μ_{1,3}-SCN. Największe odległości Cu^{···}Cu obserwuje się w przypadku związków [Cu(pz)₄Hg(SCN)₄]_n, [Cu(ind)₄Hg(SCN)₄]_n, [Cu(bpzm)₂Hg(SCN)₄]_n i [Cu(ampy)₂Hg(SCN)₄]_n będących jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi.

Podsumowując wyniki badań strukturalnych dla heterobimetalicznych (Cu/Hg) związków koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowym można zauważyć pewne zależności strukturalne w tej grupie połączeń. Po pierwsze koordynacja czterech monodentycznych lub dwóch bidentycznych ligandów do centrum metalicznego prowadzi do otrzymania jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych, w których jon Hg(SCN)₄^{2–} wykorzystuje do utworzenia mostków tylko dwa z czterech jonów SCN[–]. Tworzenie polimerycznych łańcuchów zaobserwowano jednak jedynie w przypadku ligandów o

stosunkowo małej zawadzie przestrzennej takich jak pirazol i bis(pirazolilo)metan. W polimerach dwuwymiarowych trzy jony tiocyjanianowe tetraedrycznego łącznika $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ są zaangażowane w tworzenie mostków i powstanie tego typu struktur jest możliwe jedynie w przypadku gdy do jonu $\text{Cu}(\text{II})$ koordynują dwa monodentne ligandy lub jeden bidentny. Co ciekawe, we wszystkich otrzymanych dwuwymiarowych polimerach koordynacyjnych jony miedzi(II) wykazywały geometrię piramidy tetragonalnej. Powstanie struktury trójwymiarowej wymaga aby wszystkie jony tiocyjanianowe tetraedrycznego łącznika $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ były zaangażowane w tworzenie mostków. Struktury tego typu obserwuje się stosunkowo rzadko, tylko dwa z dziesięciu otrzymanych heterobimetalicznych (Cu/Hg) związków koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowym były polimerami koordynacyjnymi o strukturze trójwymiarowej.

5.3.2. Badania magnetyczne

Badania zależności podatności magnetycznej od temperatury zostały przeprowadzone z zakresie temperatur 1,72–300K. Skorygowane na diamagnetyzm [298] i paramagnetyzm niezależny od temperatury [299] molowe podatności spełniają prawo Curie lub prawo Curie–Weissa. Uzyskane parametry magnetyczne dla otrzymanych tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) prezentuje Tabela 39.

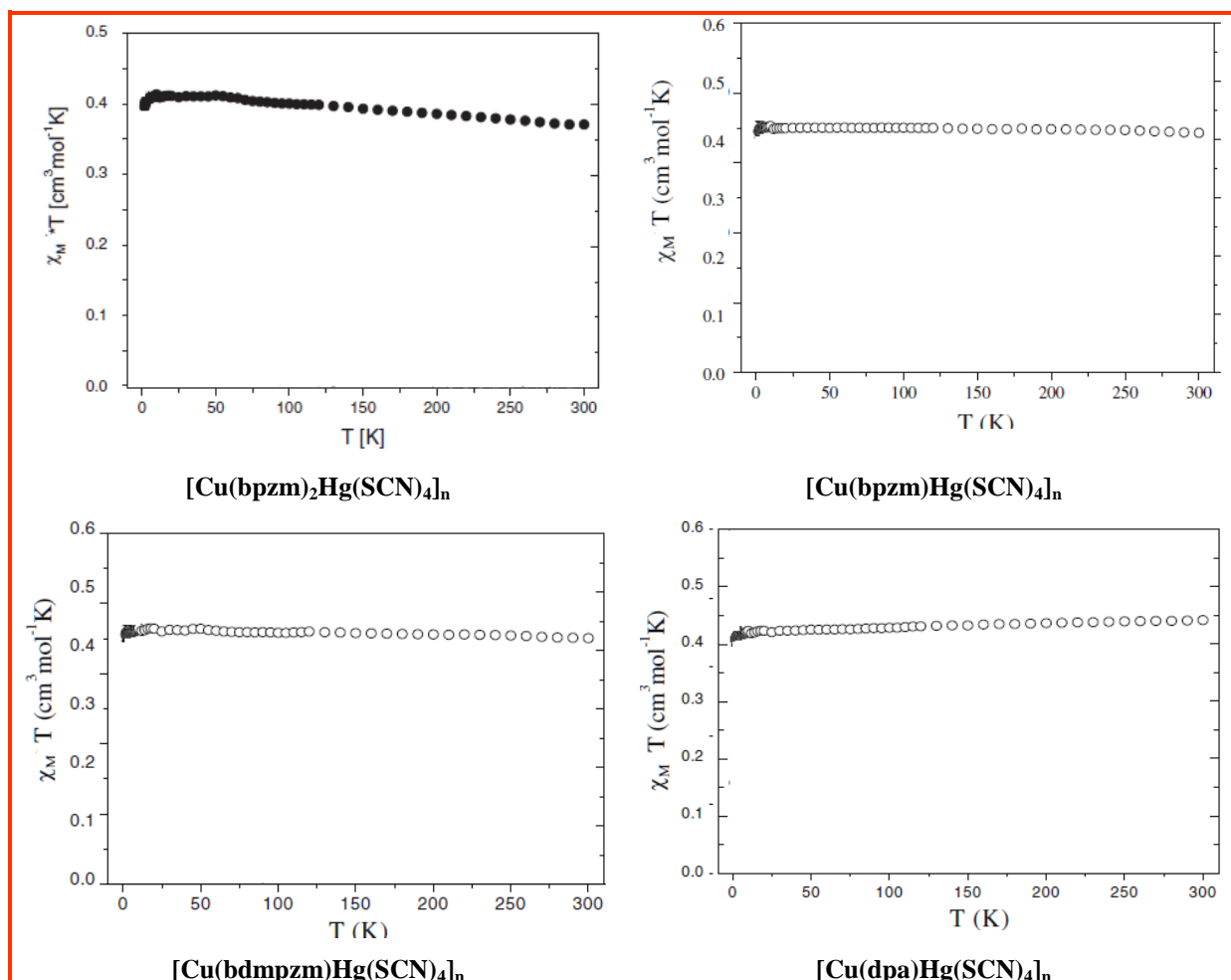
Tabela 39. Dane magnetyczne dla heterobimetalicznych związków Cu/Hg

Związek	$\chi_{\text{dia}} \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	stała Curie [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$]	θ [K]	μ_{eff} [M.B.]	$\lambda_{\text{M}}T$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$]	J [cm^{-1}]
$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-343	0,425	0,01	1,84	0,422	-0,16
$[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-459	0,413	0,06	1,81	0,411	-0,04
$[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-162	0,382	1,7	1,73	0,372	0,11
$[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-325	0,418	0,03	1,83	0,409	-0,04
$[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-262	0,425	0,01	1,84	0,422	-0,17
$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-228	0,428	0,02	1,84	0,422	~0
$[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-202	0,445	-3,7	1,89	0,447	-0,17
$[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-242	0,411	0,18	1,83	0,418	0,03
$[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-242	0,429	0,08	1,81	0,411	-0,19
$[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	-182	0,419	-0,005	1,81	0,411	~0

Dla większości heterobimetalicznych związków Cu/Hg wyznaczone efektywne momenty magnetyczne przewyższają wartość 1,73M.B, która jest charakterystyczna dla

nieoddziałujących jonów Cu(II) o spinie $S = \frac{1}{2}$ w temperaturze pokojowej. Jedynie dla związku $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ wartość μ_{eff} równa się 1,73M.B.

Dla wszystkich heterobimetalicznych związków Cu/Hg w zakresie temperatur 20–300 wartość iloczynu χT praktycznie się nie zmienia. Niewielkie anomalie dla zależności $\chi_{\text{Cu}}T=f(T)$ obserwuje się jedynie w zakresie najniższych temperatur 1,8–20K, a stała Weissa pozostaje bliska zero. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla wybranych związków prezentuje Rys. 82.



Rys. 82. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla wybranych heterobimetalicznych związków Cu/Hg

Dane eksperymentalne dopasowano wykorzystując zależność na podatność magnetyczną wyrażoną wzorem (1) z wartością $S=1/2$.

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

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

W celu uwzględnienia wymiany pomiędzy jonami miedzi(II) w sieci krystalicznej wykorzystano zależność (2)

$$\chi_M^{\text{corr}} = \frac{\chi_M}{1 - \frac{2zJ' \chi_M}{Ng_{\text{av}}^2 \beta^2}} \quad (2)$$

gdzie:

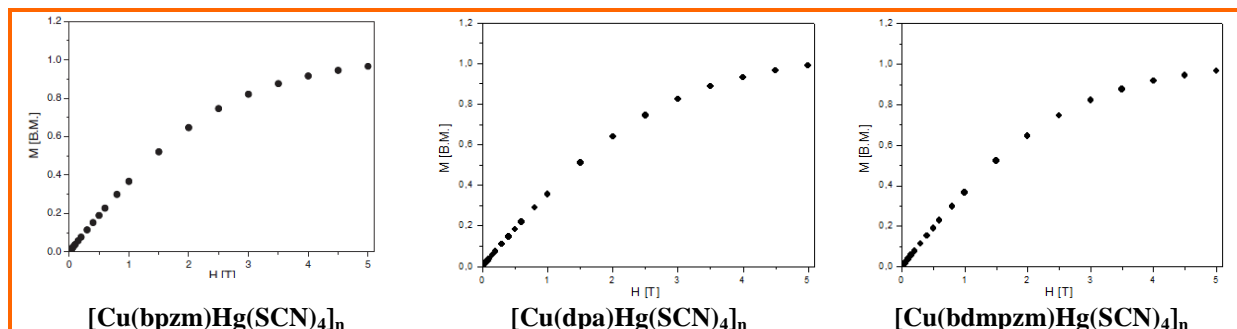
N – liczba Avogadra, g – współczynnik rozszczępienie spektroskopowego, B – magneton Bohra, k – stała Boltzmann, zJ' – międzycząsteczkowy parametr wymiany, z liczba najbliższych sąsiadów centrum Cu(II).

Dopasowanie danych eksperymentalnych zostało oparte na metodzie najmniejszych kwadratów (3):

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

i dla kompleksów uzyskano następujące wartości współczynników R: $2,16 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $1,88 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $5,68 \cdot 10^{-5}$ dla $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $4,49 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $1,34 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $5,72 \cdot 10^{-5}$ dla $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $2,28 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $1,38 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $2,27 \cdot 10^{-4}$ dla $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz $1,92 \cdot 10^{-5}$ dla $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$. Wyznaczone na tej podstawie wartości zJ' wynoszą $-0,16\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $-0,04\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $0,11\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $-0,04\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $-0,17\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $-0,17\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $0,03\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $-0,19\text{cm}^{-1}$ dla $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, wskazując, że heterobimetaliczne polimery koordynacyjne przejawiają właściwości magnetyczne typowe dla izolowanych jonów miedzi(II). Na brak oddziaływań poprzez mostki tiocyjanianowe w tych związkach wskazują również wartości magnetyzacji: 1,07M.B. dla $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 0,98M.B. dla $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 0,98M.B. dla $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 1,02M.B. dla $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 1,00M.B. dla $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 0,98M.B. dla $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 0,99M.B. dla $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 1,02M.B. dla $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 0,96M.B. dla $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, 1,02M.B. dla $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

Krzywe zależności magnetyzacji od natężenia pola H w temperaturze 1,72K dla wybranych związków Cu/Hg prezentuje Rysunek 83.



Rys.83. Wykres zależności magnetyzacji od natężenia pola H w temperaturze 1,72K

5.3.3. Spektroskopia IR

Widma oscylacyjne związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ potwierdzają obecność w sferze koordynacji N–donorowego liganda heterocyklicznego oraz jonów tiocyjanianowych.

Położenia charakterystycznych pasm drgań w widmach IR heterobimetalicznych Cu/Hg związków kompleksowych zostały przedstawione w Tabeli 40.

Obecność N–heterocyklicznych ligandów w sferze koordynacyjnej wszystkich kompleksów potwierdzają pasma absorpcyjne w rejonie $1518\text{--}1642\text{cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$. Ponadto widmach IR sześciu związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ obserwuje się także bardzo silne pasmo absorpcyjne w zakresie $3118\text{--}3369\text{cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{N}\text{--}\text{H})$, a w przypadku związku $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ pasmo przy częstotliwości 2243cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ grupy --CN skoordynowanej 4–cyjanopirydyny (4-cpy).

Obecność jonów NCS^- potwierdzają pasma absorpcyjne w zakresie $2043\text{--}2158\text{cm}^{-1}$ (Tabela 40), które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{CN})$ ligandów tiocyjanianowych.

Opierając się na widmach IR heterobimetalicznych Cu/Hg związków kompleksowych i biorąc pod uwagę liczbę pasm $\nu(\text{CN})$ oczekiwać można występowania jednego typu koordynacji jonów tiocyjanianowych dla związków $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, dwóch sposobów koordynacji jonów SCN^- dla związków

$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz kilku różnych sposobów koordynacji dla $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$.

Dobrą zgodność danych spektroskopowych w podczerwieni z wynikami badań strukturalnych stwierdza się dla związków $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$.

W strukturach kompleksów $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ wszystkie jony SCN^- koordynują w sposób mostkowy $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$. Dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ w widmie IR występuje jedno pasmo absorpcyjne $\nu(\text{CN})$ przy częstotliwości odpowiadającej tej koordynacji, co dobrze koreluje z danymi strukturalnymi. Natomiast w widmie IR kompleksu $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, dla którego również strukturalnie potwierdzono jedynie koordynację $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$, obserwuje się cztery pasma odpowiadające drganiom $\nu(\text{CN})$, co może być spowodowane nieprecyzyjnym przygotowaniem pastylki do analizy IR (niedokładne roztarcie próbki w moździercu).

Dla pozostałych z wymienionych związków badania strukturalne wykazały obecność zarówno mostków $\mu_{-1,3}\text{-SCN}$ jak i również terminalnych jonów tiocyjanianowych wiążących się z jonem rtęci(II). W pełnej zgodności z wynikami badań strukturalnych pozostają widma IR związków, w których obserwuje się dwa pasma absorpcyjne $\nu(\text{CN})$. Pasma występujące przy wyższych częstotliwościach ($2111\text{--}2148\text{cm}^{-1}$) przypisuje się drganiom rozciągającym mostkujących jonów tiocyjanianowych, podczas gdy w zakresie $2043\text{--}2108\text{cm}^{-1}$ obserwuje się pasmo drgań N-terminalnych grup NCS^- .

W widmach IR związków $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ obserwuje się odpowiednio trzy i cztery pasma $\nu(\text{CN})$. W przypadku związku $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ do rozszczepienia pasm przyczyniają się najprawdopodobniej przyczyniają się wiązania wodorowe.

Tabela 40. Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR hetero bimetalicznych kompleksów Cu/Hg

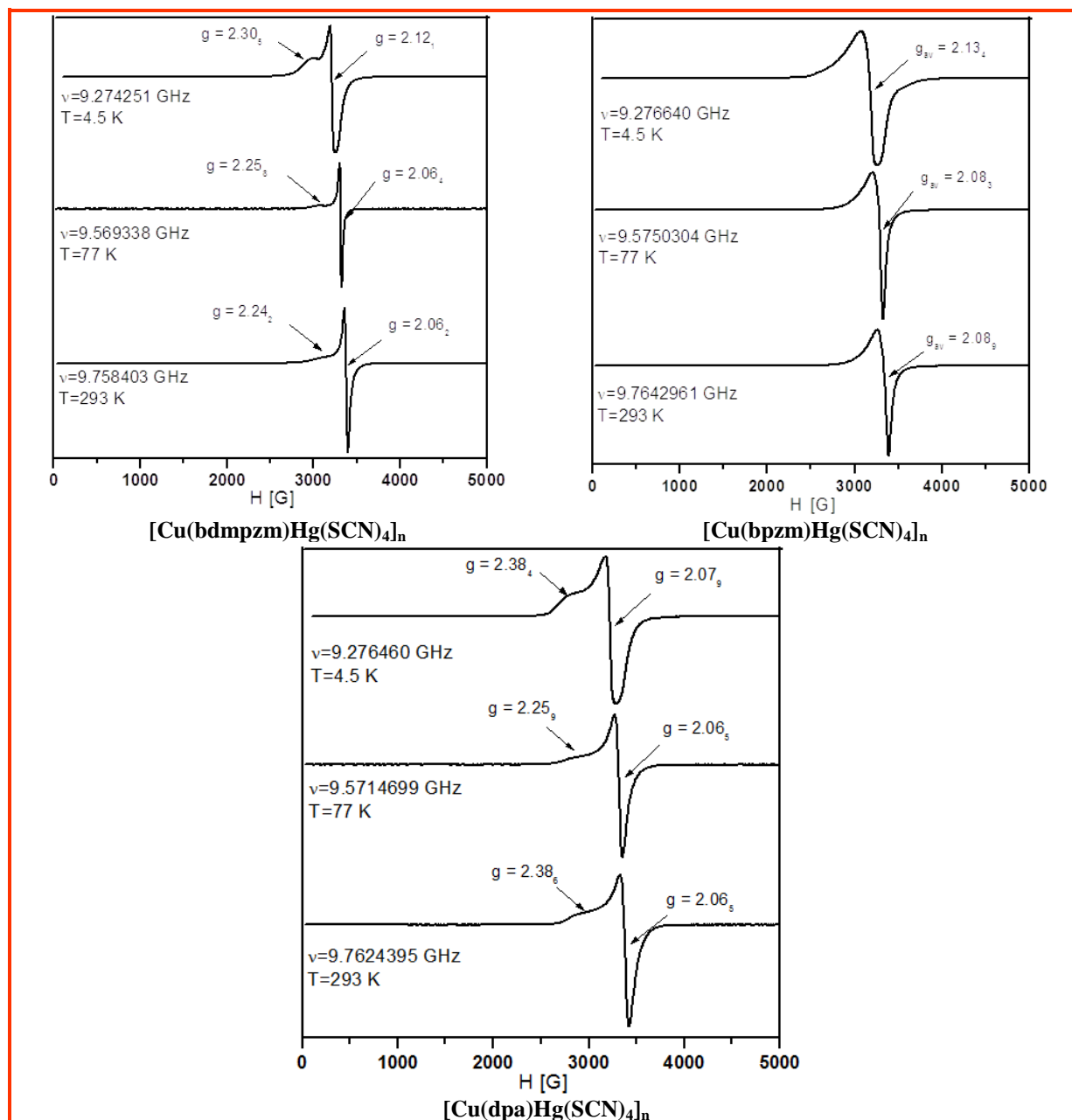
Związek	Jon tiocyjanianowy		N-donorowy ligand organiczny	
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N}_L)$
$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2122,2102	1627	3355,3234	–
$[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2117,2108	1626,1585,1512	3436,3342	–
$[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2148,2111	1615,1558	–	–
$[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2108, 2043	1609,1569	3246,3150	–
$[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2140,2118,2108	1630,1581,1519	3369,3145	–
$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2155,2143,2128,2097	1557	–	–
$[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2145,2108	1642,1591,1528	3206	–
$[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2116	1620,1589,1540	3206,3118	–
$[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2098	1630,1614,1550	–	2243
$[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	2158,2145,2129,2108	1518	–	–

5.3.4. Spektroskopia EPR

Parametry EPR badanych heterobimetalicznych (Cu/Hg) związków koordynacyjnych opartych na łączniku tiocyjanianowym zestawiono w Tabeli 41. Obniżenie temperatury do temperatury ciekłego azotu (lub temperatury ciekłego helu dla związków $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$) zasadniczo nie ma wpływu na obserwowane widma EPR, wskazując na stabilność geometrii jonów miedzi(II) w kompleksach opartych na anionie $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$. Widma w temperaturze ciekłego helu i azotu oraz w temperaturze pokojowej dla związków $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ prezentuje Rysunek 84.

Tabela 41. Parametry EPR badanych heterobimetalicznych kompleksów Cu/Hg

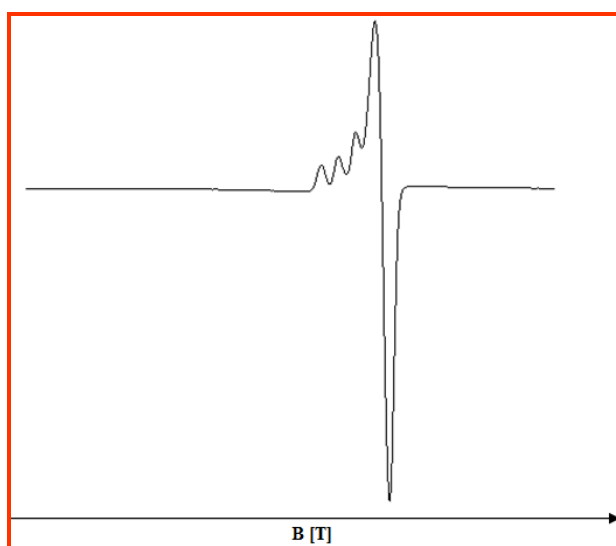
Związek	Wartość współczynnika g	
	T=77K	T=293K
$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,068$ $g_{\parallel} = 2,257$	$g_{\perp} = 2,068$ $g_{\parallel} = 2,240$
$[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$A = 180 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	
$[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,258$ $g_{\parallel} = 2,064$	$g_{\perp} = 2,242$ $g_{\parallel} = 2,062$
$[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,053$ $g_{\parallel} = 2,202$	$g_{\perp} = 2,056$ $g_{\parallel} = 2,185$
$[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g = 2,120$	$g = 2,123$
$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g = 2,083$	$g = 2,089$
$[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,065$ $g_{\parallel} = 2,259$	$g_{\perp} = 2,065$ $g_{\parallel} = 2,386$
$[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,083$ $g_{\parallel} = 2,255$	$g_{\perp} = 2,086$ $g_{\parallel} = 2,255$
$[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,075$ $g_{\parallel} = 2,291$	$g_{\perp} = 2,079$ $g_{\parallel} = 2,294$
$[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	$g_{\perp} = 2,064$ $g_{\parallel} = 2,258$	$g_{\perp} = 2,062$ $g_{\parallel} = 2,242$



Rys.85. Widma EPR wybranych heterobimetalicznych związków Cu/Hg

Widma EPR polikrystalicznych kompleksów $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ mają charakter aksjalny z parametrami typowymi dla tetragonalnej geometrii kompleksu miedzi(II) ze stanem podstawowym d_z^2 ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) dla $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i stanem podstawowych $d_{x^2-y^2}$ ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) dla pozostałych związków. Izotropowy sygnał EPR został zarejestrowany dla kompleksów $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$. Natomiast w widmie EPR związku $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ zaobserwowano strukturę nadsubtelną powstającą w rezultacie oddziaływania niesparowanego elektronu ze spinem jądrowym atomu miedzi(II) ($I=3/2$).

Widmo EPR tego związku składa się z czterech linii, w których stała rozszczepienia nadsubtelnej A wynosi $180 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ (Rys.86).



Rys.86. Struktura nadsubtelna związku $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

5.3.5. Spektroskopia UV–Vis

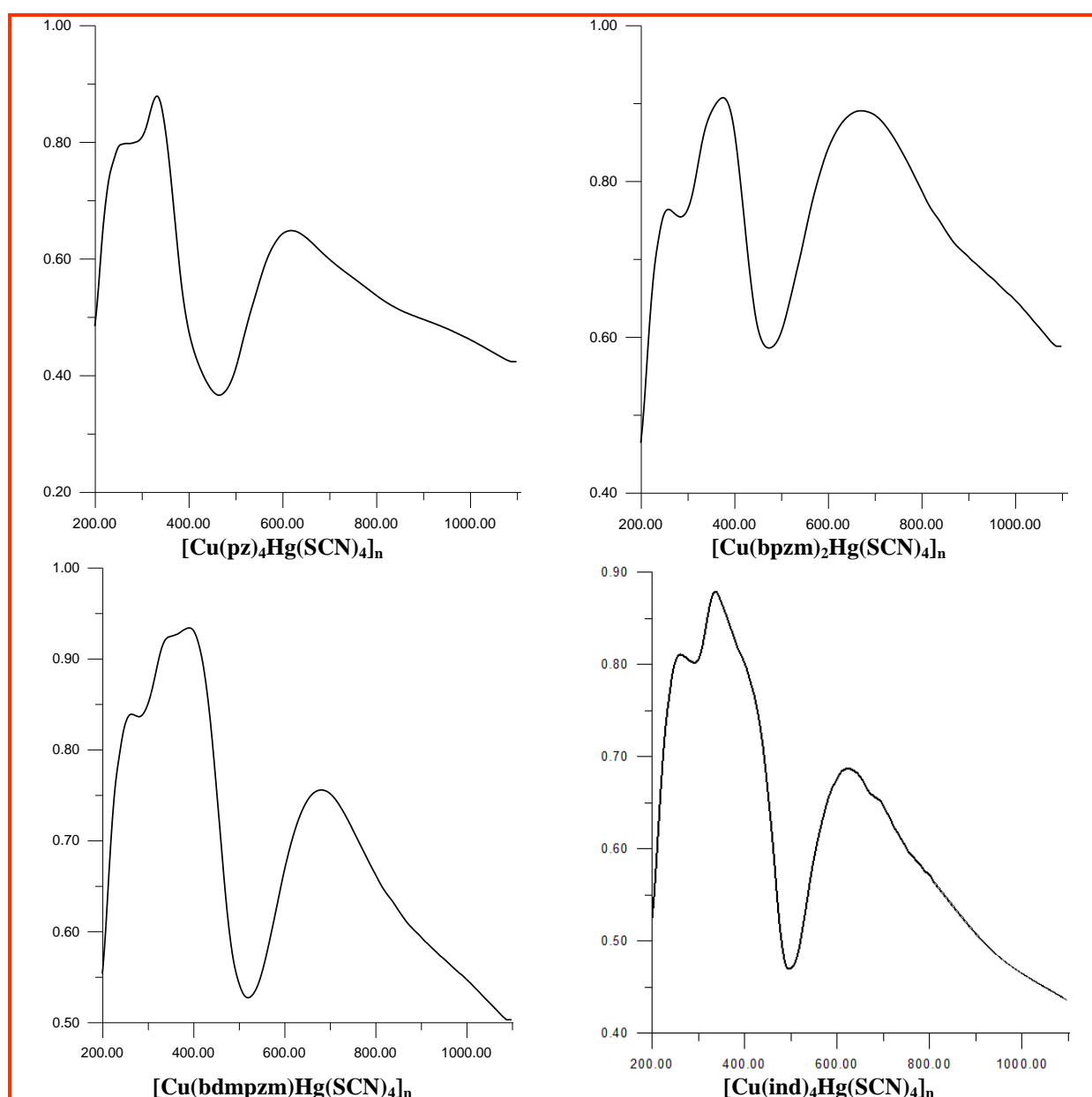
Dane spektralne dla wszystkich otrzymanych heterobimetalicznych kompleksów $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ prezentuje Tabela 42.

Tabela 42. Dane spektralne dla heterobimetalicznych kompleksów Cu/Hg

Związek	λ_{max} [nm]
$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	618, 332, 272
$[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	623, 337, 261
$[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	670, 375, 260
$[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	617, 335, 287, 241
$[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	625, 385, 245
$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	682, 391, 259
$[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	641, 483, 367, 250
$[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	616, 360, 266
$[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	721, 426, 252
$[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	696, 359, 245

W widmach UV–Vis heterobimetalicznych Cu/Hg związków koordynacyjnych obserwuje się szerokie, asymetryczne pasmo w zakresie od 616–721nm, odpowiadające przejściom pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami 3d jonów miedzi(II). Nie zauważa się wyraźnych różnic pomiędzy polimerami koordynacyjnymi zawierającymi jony Cu(II) o geometrii zniekształconego oktaedru a związkami z pięciokoordynacyjnymi jonami Cu(II). Pasma związane z przeniesieniem ładunku *LMCT* lub *MLCT* występują w zakresie 359–483nm, podczas gdy maksima absorpcji leżące w granicach 241–337nm odpowiadają przejściom elektronowym wewnątrz ligandów.

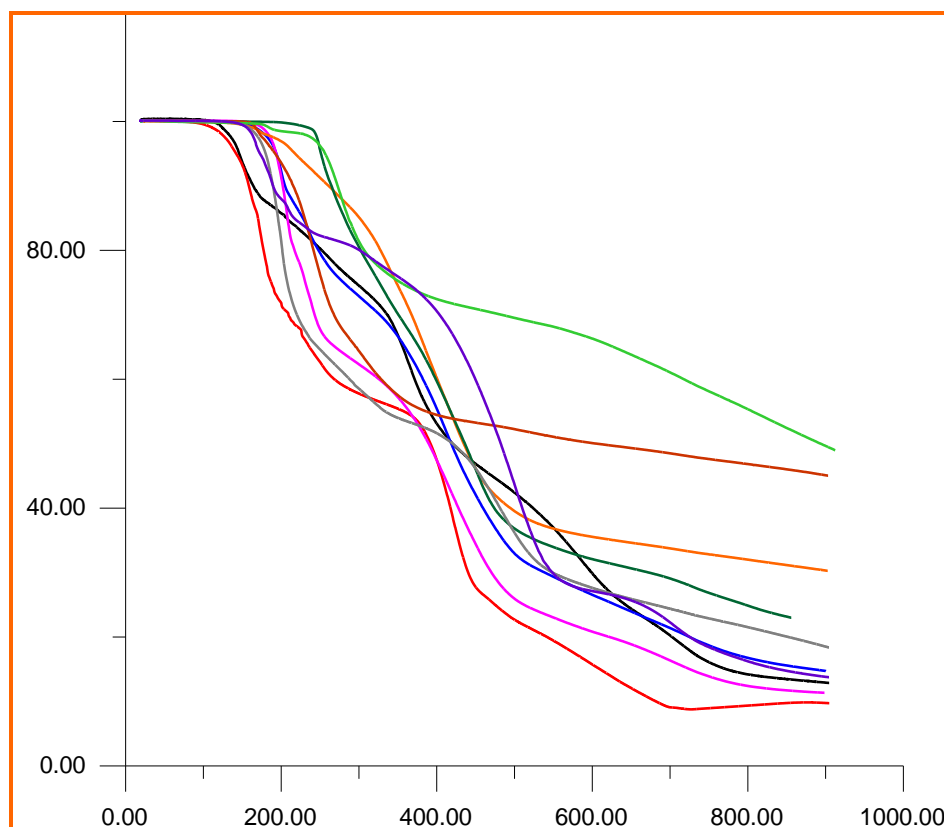
Widma UV–Vis w ciele stałym dla wybranych związków Cu/Hg opartych na mostku tiocyjanianowym prezentuje Rysunek 87.



Rys. 87. Widma UV–Vis w ciele stałym dla wybranych heterobimetalicznych związków Cu/Hg

5.3.6. Analiza termiczna

Rysunek 88 prezentuje krzywe TG dla $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$



Rys.88. Krzywe TG związków miedzi(II) (kolor czarny– $[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, czerwony– $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, szary– $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, fioletowy– $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, niebieski– $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, różowy– $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, pomarańczowy– $[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, brązowy– $[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, zielony– $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, jasnozielony– $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$

Rozkład termiczny otrzymanych heterobimetalicznych związków Cu/Hg jest procesem wieloetapowym (Rys.88). Zakresy temperatur odpowiadające utracie liganda dla poszczególnych związków miedzi(II) są zawarte w Tabeli 43. Podobnie jak w grupie tiocyjanianowych związków miedzi(II) w zależności od kompleksu cząsteczki liganda N-donorowego usuwane są w jednym, dwóch bądź nawet trzech etapach. Wśród heterobimetalicznych związków miedziowo–rtęciowych do najtrwalszych kompleksów należą dwuwymiarowe polimery koordynacyjne $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, których rozkład rozpoczyna się odpowiednio w temperaturach 215°C i 243°C, a ubytek masy

związany z utratą liganda wynosi 22,79% (22,84%) dla $[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i 25,58% (25,64%) dla $[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$. Najmniej trwałymi są jednowymiarowe polimery koordynacyjne $[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$, a ich dekompozycja rozpoczyna się już w temperaturze 123°C i 138°C.

Tabela 43. Zakresy temperatur odpowiadające utracie liganda N-donorowego w heterobimetalicznych związkach Cu/Hg opartych na mostku tiocyjanianowym

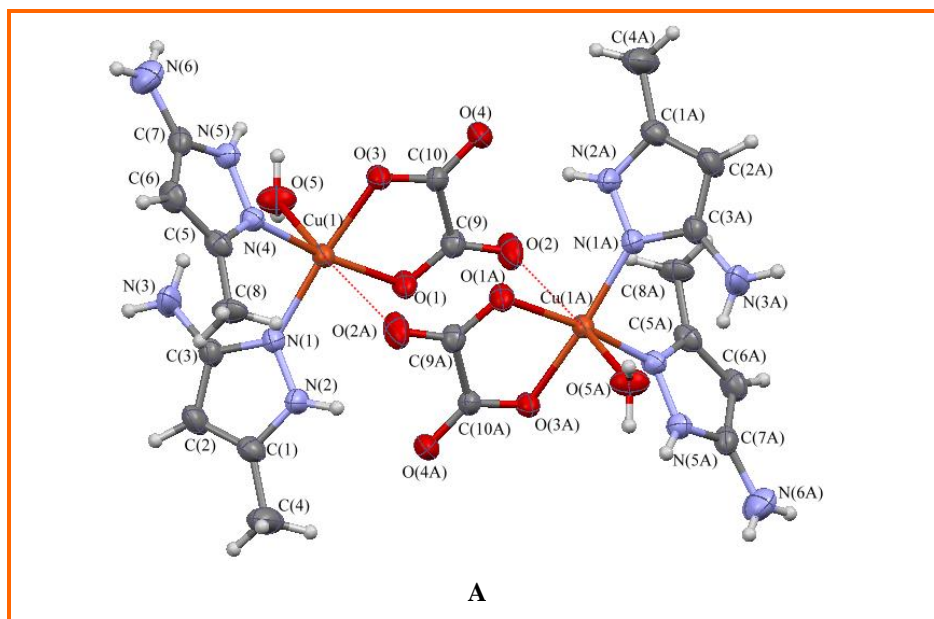
Związek	% ubytku masy wartość doświadczalna/teoretyczną	Zakres temperatur [°C]
$[\text{Cu}(\text{pz})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	21,49 (21,52)	133–
$[\text{Cu}(\text{pz})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	35,18 (35,42)	123–
$[\text{Cu}(\text{ind})_4\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	24,32 (24,38)	138–380
$[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	17,28 (17,33)	167–211
$[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	22,69 (22,80)	185–286
$[\text{Cu}(\text{bpzm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	36,95 (37,08)	185–315
$[\text{Cu}(\text{bdmpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	28,60 (28,83)	197–
$[\text{Cu}(\text{ampy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	30,29 (30,34)	175–265
$[\text{Cu}(\text{dpa})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	25,58 (25,64)	243–336
$[\text{Cu}(\text{ambzim})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$	22,79 (22,84)	215–309

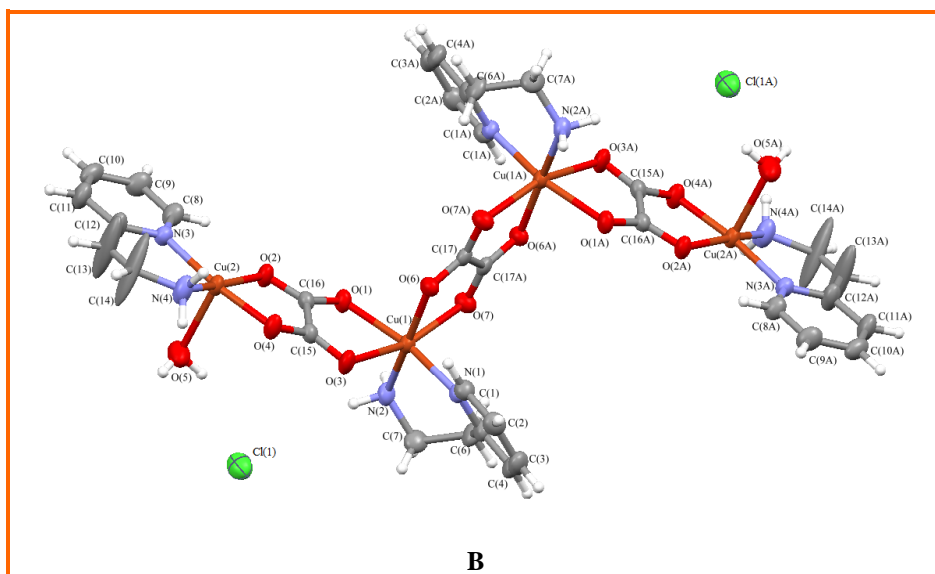
5.4. Szczawianowe połączenia koordynacyjne miedzi(II)

5.4.1. Charakterystyka strukturalna

Struktura krystaliczna i molekularna związków kompleksowych miedzi(II), opartych na łączniku szczawianowym $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ została w sposób jednoznaczny określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wśród dziewięciu otrzymanych kompleksów, sześć jest jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi, jeden wykazuje strukturę dwuwymiarową, a $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ to związki o wymiarowości 0D.

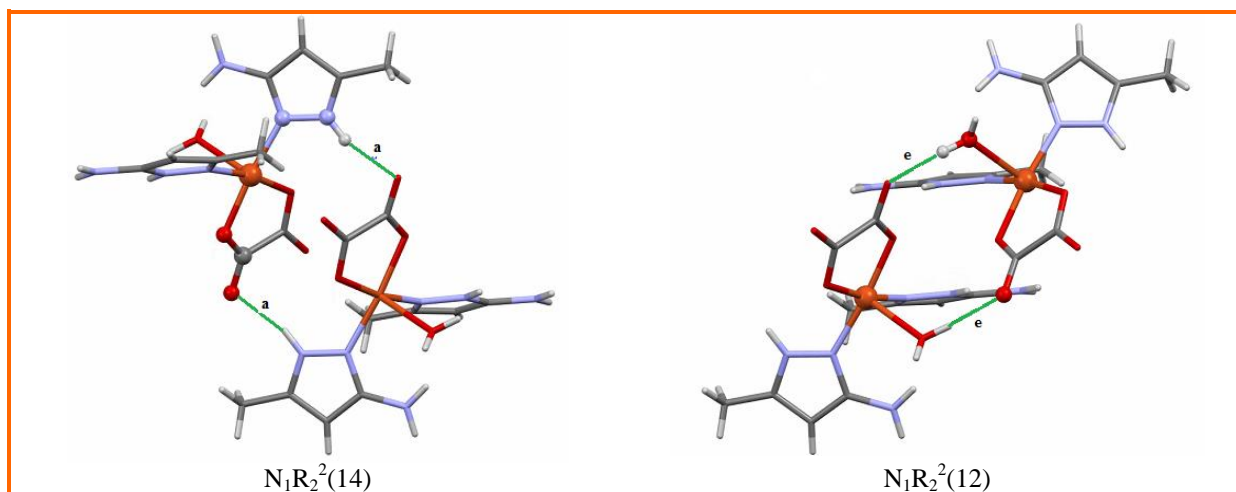
Struktury molekularne dimeru miedzi(II) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ oraz związku czterordzeniowego $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ prezentuje Rysunek 89.





Rys.89. Struktura molekularna dwurdzeniowego związku miedzi(II): $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ (A) oraz kompleksu czterordzeniowego $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (B)

W dimerze $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ symetrycznie równoważne $(1-x, -y, -z)$ centra Cu(II), rozsunięte na odległość $5,424(1)\text{\AA}$, łączą się ze sobą poprzez mostek szczawianowy, koordynujący w sposób monodentno-bidentny ($\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$) za pomocą dwóch krótkich wiązań Cu–O ($1,962(2)\text{\AA}$ i $1,968(2)\text{\AA}$) i jednego długiego, semikoordynacyjnego wiązania ($2,913(2)\text{\AA}$). Ten typ koordynacji jonów szczawianowych jest stosunkowo rzadko spotykany. W bazie CSD (The Cambridge Structural Database, Version 5.33) znajduje się tylko sześć związków kompleksowych zawierających jon mostkowy $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$, podczas struktur opartych na mostku $\mu\text{-}_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$, jest dwieście. Biorąc pod uwagę semikoordynacyjne wiązanie, atomy miedzi(II) w $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ są sześciokoordynacyjne o geometrii zaburzonego oktaedru. Płaszczyznę ekwatorialną kationu Cu(II) wyznaczają dwa donorowe atomy tlenu jonu szczawianowego oraz dwa atomy azotu, pochodzące od dwóch monodentnych ligandów *ampz*. Pozycje aksjalne są zajęte przez dwa atomy tlenu pochodzące odpowiednio od cząsteczki wody oraz jonu szczawianowego. Kąty dwuosienne pomiędzy płaszczyzną ekwatorialną atomu centralnego a pierścieniami pirazolowymi wynoszą odpowiednio $56,26(10)^\circ$ i $52,12(10)^\circ$, natomiast płaszczyzny pierścieni pirazolowych są nachylone względem siebie pod kątem $66,64(13)^\circ$. Jednostki dimeryczne $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ łączą się ze sobą za pomocą silnych wiązań wodorowych N–H \cdots O i O–H \cdots O (Rys. 90) w trójwymiarową sieć supramolekularną.



Rys.90. Schemat wiązań wodorowych N–H \cdots O i O–H \cdots O w kompleksie [Cu₂(μ -C₂O₄)₂(H₂O)₂(ampz)₄] opisanych odpowiednio deskryptorami N₁R₂²(14) i N₁R₂²(12)

Jony miedzi(II) kompleksu [Cu₄(μ -C₂O₄)₃(aepy)₄(H₂O)₂]Cl₂ łączą się ze sobą za pomocą trzech mostków szczawianowych μ -_{1,2,3,4}-C₂O₄, koordynujących w sposób ekwatorialno–aksjalny (Rys.89). Dwa skrajne atomy miedzi(II) (Cu(2) oraz Cu(2A)) są pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy tetragonalnej, na co wskazuje wartość parametru Addisona ($\tau=0,145$). Dwa atomy tlenu mostka szczawianowego μ -_{1,2,3,4}-C₂O₄ oraz dwa atomy azotu liganda *aepy* tworzą płaszczyznę ekwatorialną kationów Cu(2) oraz Cu(2A), podczas gdy w pozycji apikalnej znajduje się atom tlenu cząsteczki wody. Dwa wewnętrzne centra Cu(1) oraz Cu(1A) są sześciokoordynacyjne, a ich geometrię można określić jako tetragonalnie wydłużony oktaedr. Płaszczyzna ekwatorialna wewnętrznych atomów miedzi(II) jest wyznaczona przez dwa atomy tlenu jonu μ -_{1,2,3,4}-C₂O₄ i dwa atomy azotu liganda N–heterocyklicznego. W pozycjach aksjalnych znajdują się dwa atomy tlenu grupy szczawianowej. Odległości pomiędzy centrami metalicznymi Cu(1) \cdots Cu(2) oraz Cu(1) \cdots Cu(1A) wynoszą odpowiednio 5,434(3)Å i 5,525(3)Å. Płaszczyzny jonów O(1)/O(3)/C(15)/C(16)/O(4)/O(2) i O(7A)/O(6)/C(17)/C(17A)/O(7)/O(6A) tworzą z płaszczyzną ekwatorialną jonu centralnego Cu(1) kąty 88,8(4)° i 75,1(4)°, a kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami mostków szczawianowych O(1)/O(3)/C(15)/C(16)/O(4)/O(2) i O(7A)/O(6)/C(17)/C(17A)/O(7)/O(6A) wynosi 88,6(4)°. Płaszczyzna jonu szczawianowego O(2A)/O(4A)/C(15A)/C(16A)/O(1A)/O(3A) tworzy z płaszczyzną ekwatorialną kationu Cu(2) kąt dwuścienny równy 5,0(4)°.

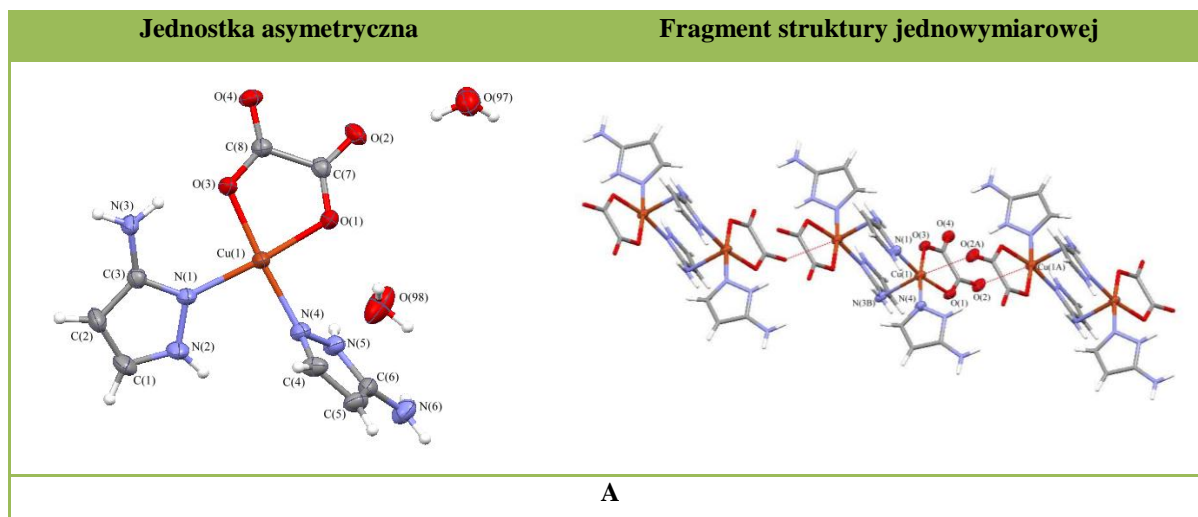
Wiązania wodorowe N–H \cdots O, N–H \cdots Cl, O–H \cdots Cl (Tabela 44) prowadzą do utworzenia dwuwymiarowej struktury supramolekularnej, a oddziaływania C–H \cdots O mają za zadanie stabilizację struktury.

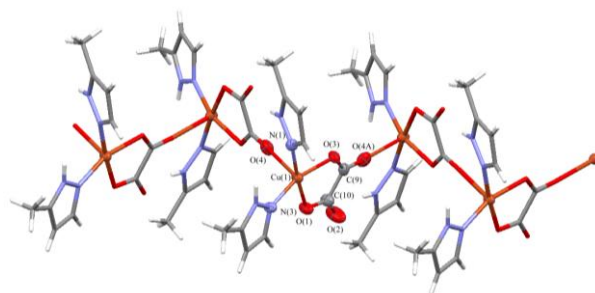
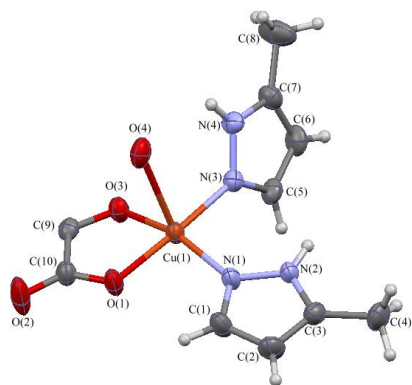
Tabela 44. Wiązania wodorowe dla kompleksu $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
N(2)-H(2A)···Cl(1)	0,90	2,57	3,449(4)	165,0
N(4)-H(4B)···Cl(1)#1	0,90	2,55	3,273(4)	138,0
N(2)-H(2B)···O(4)#4	0,90	2,22	3,089(5)	161,0
N(4)-H(4A)···O(1)#1	0,90	2,54	3,202(5)	160,0
O(5)-H(5A)···Cl(1)	0,87	2,25	3,111(4)	171,0
O(5)-H(5B)···Cl(1)#27	0,87	2,62	3,120(4)	118,0
C(1)-H(1)···O(6)	0,93	2,52	3,002(6)	112,0
C(4)-H(4)···Cl(1)#3	0,93	2,72	3,630(4)	165,0
C(8)-H(8)···O(2)	0,93	2,29	2,915(5)	124,0
C(10)-H(10)···O(7)#2	0,93	2,51	3,227(5)	134,0

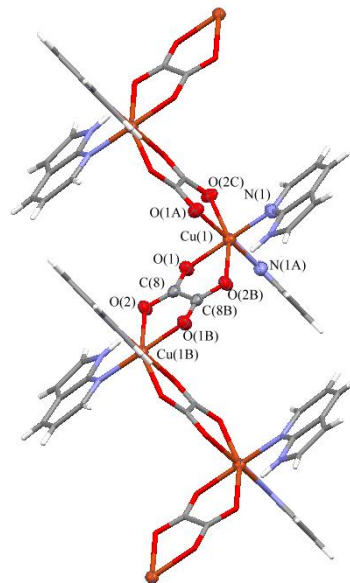
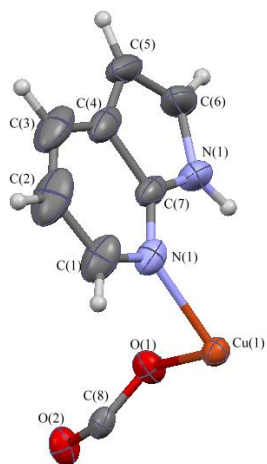
#1: x, 1+y, z; #2: 1-x, 1-y, 1-z; #3: -x, -1/2+y, 1/2-z #4: x, -1+y, z; #5: 1-x, 1/2+y, 1/2-z.

Jednostki asymetryczne oraz fragmenty jednowymiarowych struktur kompleksów miedzi(II) $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$ oraz $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ prezentuje Rysunek 91.

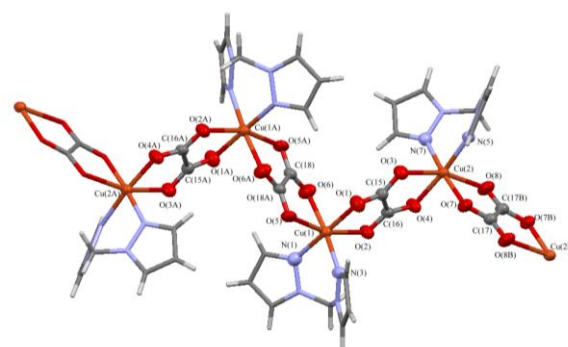
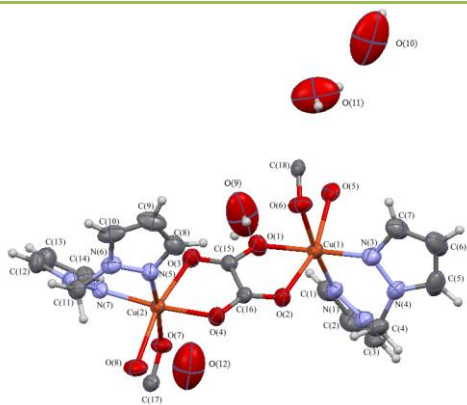




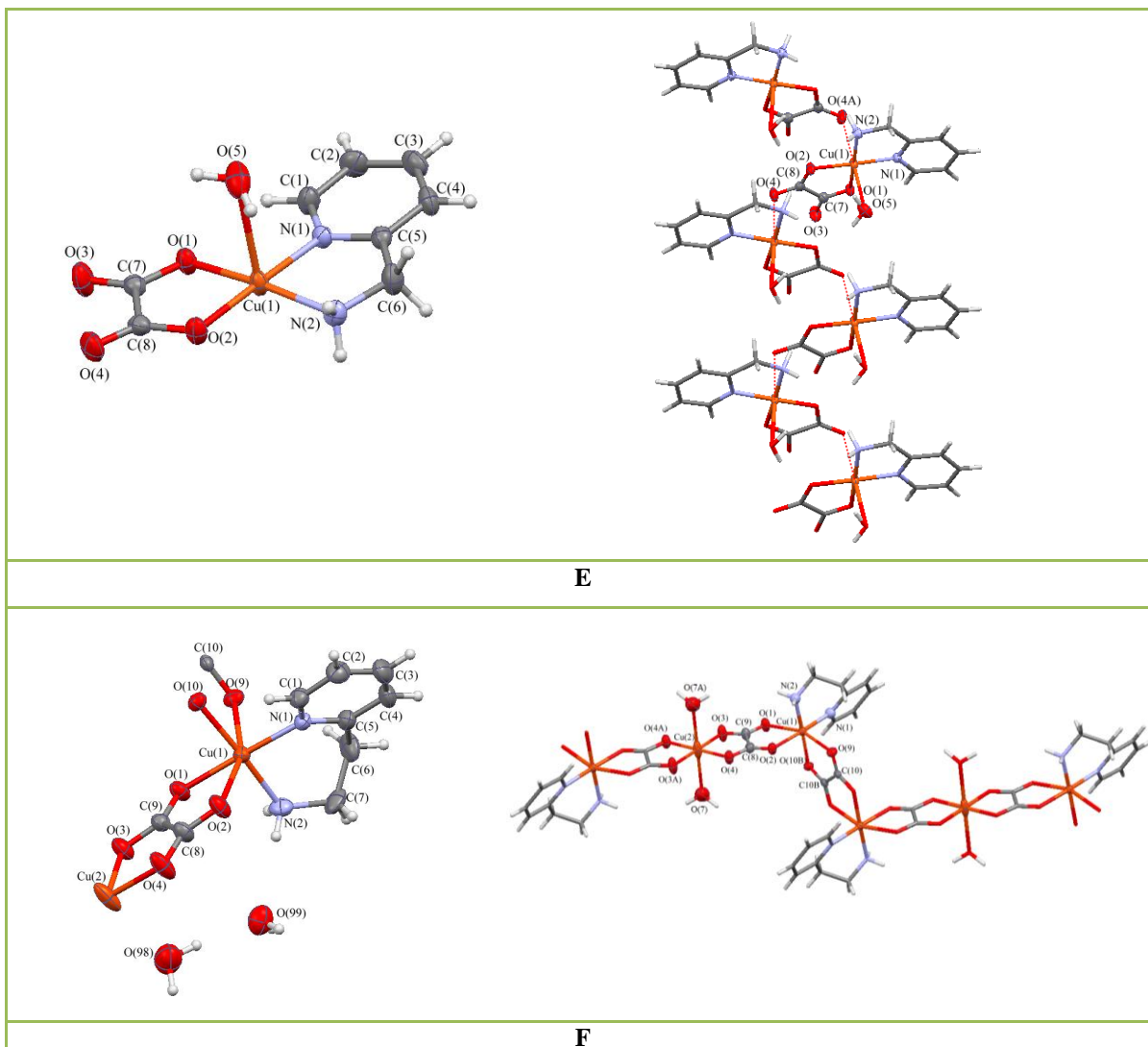
B



C



D



Rys. 91. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty jednowymiarowych struktur związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$ (A), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$ (B), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$ (C), $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{nH}_2\text{O}$ (D), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (E), $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{nH}_2\text{O}$ (F)

Wszystkie jednowymiarowe polimery koordynacyjne oparte łączniku szczawianowym wykazują topologię łańcucha typu *zig-zag*. Różnią się między sobą natomiast sposobem koordynacji mostkowego liganda szczawianowego oraz liczbą koordynacji i geometrią centrum metalicznego.

W przypadku związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$ rolę mostka obok jonów szczawianowych pełni także ligand N-heterocykliczny, 3-aminopirazol (*apz*). Dwurdzeniowe jednostki $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{apz})_4]$, w których jony Cu(II) są połączone podwójnym mostkiem 3-aminopirazolowym łączą się w strukturę jednowymiarową za pomocą semikoordynacyjnego wiązania Cu–O (2,922(2)Å) mostka $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$. Utworzone łańcuchy są równoległe do kierunku [010], a odległości Cu...Cu rozdzielne mostkami $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ i podwójnym

mostkiem 3-aminopirazolowym wynoszą odpowiednio 4,583(2)Å i 5,533(2)Å. Jony miedzi(II) wykazują geometrię wydłużonej bipiramidy z płaszczyzną ekwatorialną wyznaczoną przez dwa atomy azotu liganda *apz* i dwa atomy tlenu jonu szczawianowego. Natomiast w pozycjach aksjalnych znajdują się odpowiednio aminowy atom azotu liganda 3-aminopirazolu i atom tlenu jonu szczawianowego.

Koordinacja μ -_{1,2,3}-C₂O₄ jonów szczawianowych potwierdzona została także w przypadku dwóch innych związków [Cu(C₂O₄)(mpz)₂]_n i [Cu(C₂O₄)(ampy)(H₂O)]_n. W kompleksie [Cu(C₂O₄)(mpz)₂]_n jony miedzi(II) są pięciokoordynacyjne o geometrii zaburzonej piramidy tetragonalnej (parametr Addisona równa się 0,22). W pozycji apikalnej znajduje się atom tlenu jonu szczawianowego, podczas gdy płaszczyznę ekwatorialną atomu centralnego wyznaczają dwa donorowe atomy azotu ligand *mpz* oraz dwa atomy tlenu anionu C₂O₄²⁻. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną ekwatorialną jonu centralnego a płaszczyzną utworzoną przez atomy mostka szczawianowego równa się 5,83(12)°. Jony miedzi(II) w [Cu(C₂O₄)(ampy)(H₂O)]_n są sześciokoordynacyjne i wykazują geometrię tetragonalnie wydłużonego oktaedru. Płaszczyznę ekwatorialną atomów Cu(II) wyznaczają dwa atomy tlenu anionu C₂O₄²⁻ i dwa atomy N-donorowego liganda organicznego. Pozycje aksjalne są zajęte przez dwa atomy tlenu, przy czym jeden z nich pochodzi od jonu szczawianowego, a drugi od cząsteczki wody. Odległości pomiędzy centrami metalicznymi Cu(1)···Cu(2) w związkach [Cu(C₂O₄)(mpz)₂]_n i [Cu(C₂O₄)(ampy)(H₂O)]_n wynoszą odpowiednio 6,300(2)Å i 5,085(2)Å.

Dla trzech pozostałych kompleksów [Cu(C₂O₄)(a_{ind})₂]_n, {[Cu₂(μ -C₂O₄)(a_{epy})₂][Cu(C₂O₄)₂(H₂O)₂]}_n·2nH₂O, [Cu₂(C₂O₄)₂(b_{pzm})₂]_n·3,5nH₂O badania strukturalne potwierdziły występowanie bis(bidentnej) koordynacji jonu szczawianowego (μ -_{1,2,3,4}-C₂O₄). Jest to najczęściej spotykany typ koordynacji, potwierdzony w przypadku 200 innych struktur związków koordynacyjnych miedzi(II) (baza CSD wersja 5,33). W [Cu(C₂O₄)(a_{ind})₂]_n i [Cu₂(C₂O₄)₂(b_{pzm})₂]_n·3,5nH₂O mostki szczawianowe łączą jony miedzi(II) w sposób ekwatorialno-aksjalny. W obu kompleksach sześciokoordynacyjne centra metaliczne wykazują geometrię wydłużonego oktaedru, a płaszczyzna ekwatorialna jonu Cu(II) jest wyznaczona przez dwa atomy azotu ligandów organicznych i dwa atomy tlenu mostka szczawianowego, podczas gdy w pozycjach aksjalnych znajdują się dwa atomy tlenu jonu C₂O₄²⁻. W kompleksie [Cu(C₂O₄)(a_{ind})₂]_n kąt dwuścienny utworzony pomiędzy płaszczyzną ekwatorialną kationu miedzi(II) a płaszczyzną jonu szczawianowego wynosi 79,29(3)°, a płaszczyzna liganda *a_{ind}* jest nachylona pod kątem 68,7(3)° do płaszczyzny

ekwatorialnej jonu Cu(II). W związku $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$ kąty dwuścienne utworzone pomiędzy płaszczyznami jonów szczawianowych a płaszczyznami ekwatorialnymi atomów miedzi(II) tj. Cu(1) oraz Cu(2) wynoszą odpowiednio $83,98(4)^\circ$ i $76,88(4)^\circ$ oraz $78,80(4)^\circ$ i $89,51(4)^\circ$. Dwie cząsteczki bidentnego liganda *bpzm* koordynują do atomów miedzi(II) w sposób chelatowy, tworząc sześcioczłonowe pierścienie, złożone z czterech atomów azotu, jednego atomu miedzi(II) i jednego atomu węgla. Tak utworzone pierścienie przyjmują konformację łódki, w której atomy miedzi(II) i węgla znajdują się poza płaszczyzną, określoną przez atomy azotu. Odchylenie atomu Cu(1) od płaszczyzny N(1)/N(2)/N(3)/N(4) wynosi $0,516(6)\text{Å}$, podczas gdy odchylenie kationu Cu(2) od płaszczyzny N(5)/N(6)/N(7)/N(8) równa się $0,576(5)\text{Å}$. Natomiast odchylenia atomów węgla C(4) i C(11) odpowiednio od płaszczyzn N(1)/N(2)/N(3)/N(4) oraz N(5)/N(6)/N(7)/N(8), równają się $0,650(6)\text{Å}$ i $0,663(5)\text{Å}$.

Zygzakowate łańcuchy w $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ składają się z centrosymetrycznych dimerycznych jednostek $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2]^{2+}$ połączonych ze sobą anionem kompleksowym $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Dwa symetrycznie niezależne sześciokoordynacyjne centra metaliczne Cu(1) i Cu(2) wykazują geometrię tetragonalnie wydłużonego oktaedru. Płaszczyznę ekwatorialną jonu Cu(1) tworzą dwa donorowe atomy tlenu jonu szczawianowego oraz dwa atomy azotu liganda *aepy*, podczas gdy pozycje aksjalne są zajęte przez dwa atomy tlenu jonu C_2O_4 . Natomiast cztery atomy tlenu pochodzące od dwóch jonów szczawianowych wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną atomu Cu(2). Sferę koordynacji jonów Cu(2) uzupełniają dwa atomy tlenu pochodzące od dwóch cząsteczek wody, zajmujących pozycje aksjalne. Odległości pomiędzy Cu(1)···Cu(1) i Cu(1)···Cu(2) wynoszą odpowiednio $5,576(2)\text{Å}$ i $5,365(2)\text{Å}$. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami jonów szczawianowych koordynujących do jonu Cu(2) wynosi $3,3(3)^\circ$, a kąty dwuścienne pomiędzy płaszczyzną ekwatorialną Cu(1) a płaszczyznami jonów szczawianowych są równe $88,5(3)^\circ$ i $87,6(3)^\circ$.

Tabela 45 podaje charakterystykę wiązań wodorowych N–H···O, O–H···O i C–H···O występujących w strukturach jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych opartych na łączniku szczawianowym odpowiedzialnych za powstanie i stabilizację struktur supramolekularnych o wyższej wymiarowości, dwuwymiarowej w $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ oraz trójwymiarowej w $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 45. Wiązania wodorowe polimerów 1D

D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D—H...A [°]
[Cu(C₂O₄)(apz)₂]_n·(3H₂O)_n				
N(2)-H(2)···O(5)#1	0,86	2,20	2,992(3)	154,00
N(3)-H(3NA)···O(6)#2	0,92	2,08	2,954(3)	159,00
N(5)-H(5)···O(4)#3	0,86	2,02	2,837(2)	159,00
N(6)-H(6NA)···O(1)#4	0,92	2,01	2,919(3)	167,00
N(6)-H(6NB)···O(6)#4	0,90	2,18	3,039(4)	161,00
O(6)-H(6OA)···O(4)#5	0,85	1,95	2,776(4)	163,00
O(6)-H(6OB)···O(7)#6	0,85	1,95	2,780(4)	165,00
O(7)-H(7OA)···O(5)#7	0,85	2,01	2,847(3)	168,00
O(7)-H(7OB)···N(6)#8	0,85	2,10	2,902(3)	156,0
N(2)-H(2)···N(4)	0,86	2,57	2,986(3)	111,0
N(3)-H(3NB)···O(3)	0,86	1,98	2,804(3)	159,0
O(5)-H(5OA)···O(7)	0,85	2,18	3,000(3)	161,0
O(5)-H(5OB)···O(2)	0,85	2,00	2,832(3)	165,0
C(1)-H(1)···O(2)#1	0,93	2,51	3,299(4)	143,1
[Cu(C₂O₄)(mpz)₂]_n				
N(2)-H(2A)···O(4)	0,86	2,44	2,997(3)	122,9
C(5)-H(5)···O(1)	0,93	2,50	2,919(3)	107,7
N(2)-H(2A)···O(2)#9	0,86	1,94	2,768(3)	160,6
N(4)-H(4)···O(3)#10	0,86	2,12	2,894(3)	150,3
C(1)-H(1)···O(4)#11	0,93	2,52	3,303(3)	141,6
[Cu(C₂O₄)(aind)₂]_n				
N(2)-H(2N)···O(2)#12	0,86	1,99	2,752(4)	147,8
[Cu₂(C₂O₄)₂(bpzm)₂]_n·3,5nH₂O				
O(11)-H(22A)···O(6)#3	0,90	2,00	2,891(7)	169,6
O(11)-H(22B)···O(10)	0,85	1,99	2,728(12)	144,1
O(10)-H(21B)···O(12)#13	0,89	2,14	3,010(11)	165,3
O(9)-H(20B)···O(1)	0,85	1,96	2,811(6)	173,9
C(3)-H(3)···O(4)#14	0,93	2,54	3,289(6)	137,9
C(11)-H(11B)···O(8)	0,97	2,47	3,236(5)	135,4
[Cu(C₂O₄)(ampy)(H₂O)]_n				
O(5)-H(5OA)···O(3)#14	0,94	1,83	2,754(3)	166,00
N(2)-H(2A)···O(3)#15	0,90	2,05	2,878(3)	153,0
N(2)-H(2B)···O(2)#16	0,90	2,46	3,271(3)	150,0
O(5)-H(5OB)···O(2)	0,91	2,05	2,858(3)	147,0
C(6)-H(6B)···O(4)	0,97	2,56	3,367(4)	140,0

C(1)-H(1A)···O(1)	0,93	2,53	3,052(3)	116,0
{[Cu₂(μ-C₂O₄)(aepr)₂][Cu(C₂O₄)₂(H₂O)₂]_n·2nH₂O				
N(2)-H(2A)···O(8)	0,90	2,27	3,080(3)	149,0
O(7)-H(7OB)···O(8)	0,88	1,92	2,790(4)	175,0
N(2)-H(2B)···O(5)#3	0,90	2,19	3,018(3)	152,0
O(8)-H(8OA)···O(2)#17	0,86	1,95	2,807(3)	178,0
O(8)-H(8OB)···O(6)#18	0,96	2,05	2,977(3)	161,0
C(1)-H(1)···O(6)#4	0,93	2,52	2,974(3)	110,0
C(2)-H(2)···O(3)#19	0,93	2,42	3,305(3)	158,0
C(7)-H(7B)···O(4)#20	0,97	2,59	3,494(4)	155,0

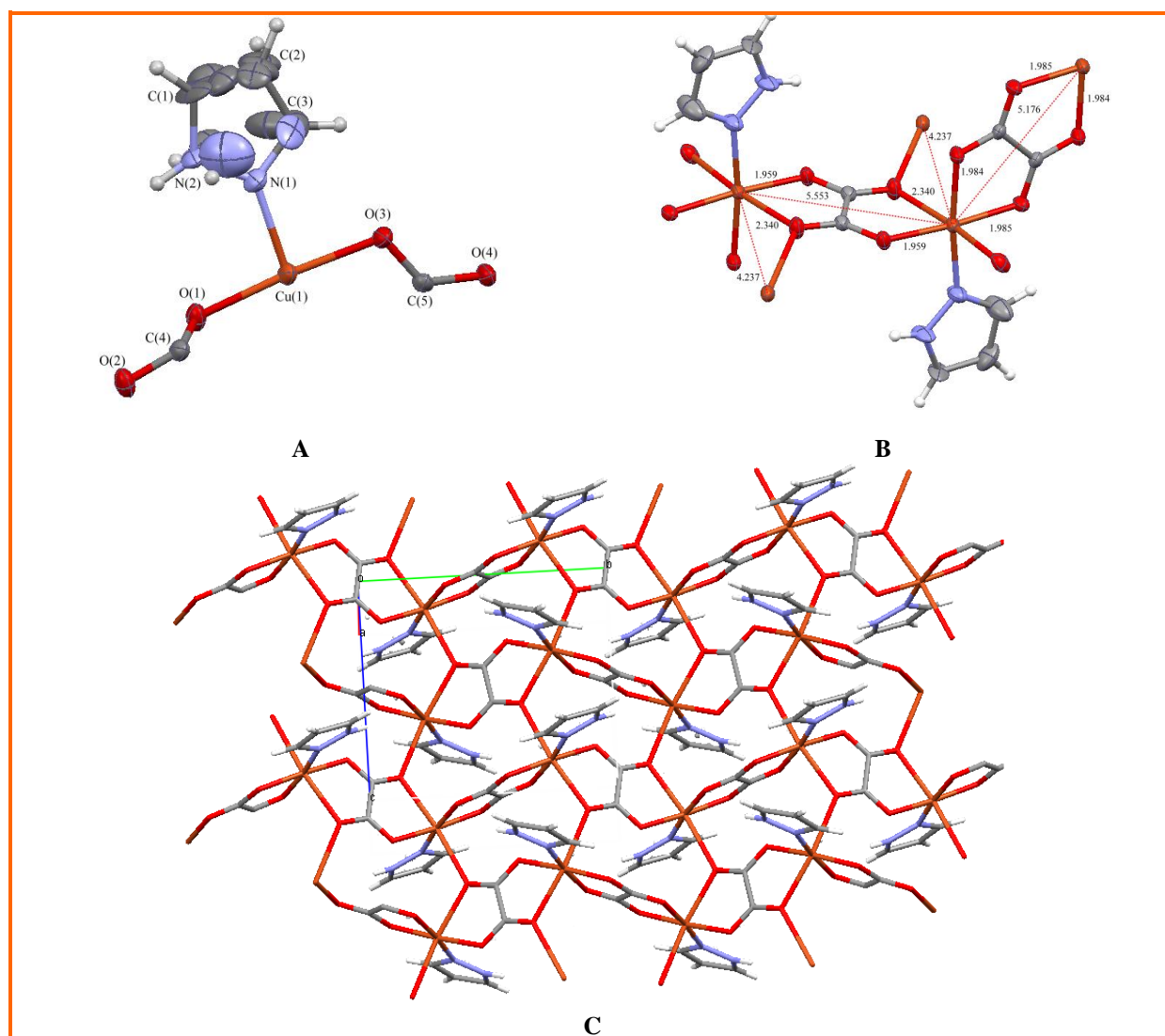
#1: x, y, 1+z; #2: -x, 2-y, 1-z; #3: -x, 1-y, 1-z; #4: 1-x, 1-y, 1-z; #5: 1+x, y, z; #6: x, 1+y, z; #7: 1-x, 1-y, -z; #8: x, y, -1+z; #9: -1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; #10: 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; #11: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; #12: x, 1-y, -1/2+z; #13: x, 1+y, 1+z; #14: -x, -y, 1-z; #15: -x, -1/2+y, 1/2-z; #16: 1/2+x, y, 1/2-z; #17: -x, 1-y, -z; #18: -x, 1-y, 1-z; #19: 1+x, 1+y, z; #20: -x, 1-y, -z; #26: x, 1+y, z; #27: 1-x, 1/2+y, 1/2-z.

Struktura dwuwymiarowa została potwierdzona dla związku [Cu(pz)(C₂O₄)]_n. Jednostka asymetryczna polimeru koordynacyjnego [Cu(pz)(C₂O₄)] obejmuje jon Cu(II), który wiąże się z jedną cząsteczką pirazolu i dwoma połowami jonu szczawianowego. Punkty środkowe długości wiązań C(4)–C(4A) i C(5)–C(5C) zajmują pozycje szczególne leżąc na środku inwersji (pozycje *a* i *c* grupy przestrzennej *P*₂₁/*c* z liczebnością 2). Atomy N(2) C(1) C(2) cząsteczki pirazolu są nieuporządkowane pomiędzy trzy pozycje, a udziały cząstkowe poszczególnych domen wynoszą odpowiednio 0,4:0,3:0,3. Nieuporządkowaniu pirazolu sprzyja brak możliwości utworzenia wiązań wodorowych, mimo obecności donorowego ugrupowania N–H liganda oraz atomów tlenu jonu szczawianowego, pełniących funkcję akceptora.

Dwa niezależne jony szczawianowe, usytuowane na środkach symetrii przyjmują różne sposoby koordynacji μ_{-1,2,3,4}-C₂O₄ i μ_{-1,1,2,3,3,4}-C₂O₄ i łączą jony miedzi(II) w dwuwymiarową sieć koordynacyjną z płaszczyznami równoległymi do płaszczyzny (100) (Rys.92C). Odległości pomiędzy jonami miedzi(II) połączonymi jonami mostkowymi μ_{-1,2,3,4}-C₂O₄ i μ_{-1,1,2,3,3,4}-C₂O₄ wynoszą 4,237(2), 5,546(2) i 5,553(2) (Rys.92B). Pierścienie pirazolu występują naprzemiennie nad i pod płaszczyzną utworzoną przez jony Cu(II) i mostkowe jony szczawianowe. Koordynacja jonów szczawianowych μ_{-1,1,2,3,3,4}-C₂O₄ należy do wyjątkowo rzadkich. Do chwili obecnej została potwierdzona jedynie w pięciu innych związkach koordynacyjnych miedzi(II) o wzorach {[Cu₂(4-bpo)(C₂O₄)₂](H₂O)₄]_n [305], [Cu₂(bpt)(C₂O₄)₂]_n·2,92nH₂O [306], [Cu(NH₄)(C₂O₄)]_n [307], [Cu(meam)(C₂O₄)]_n [308], [Cu(aepr)₂(C₂O₄)]·0,5sqClO₄ [309].

Centrosymetryczny jon mostkowy $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ obejmujący atomy O(3), O(4), C(5) koordynuje do każdego z atomów miedzi(II) za pomocą dwóch krótkich wiązań Cu–O (1,9850(18)Å i 1,984(2)Å), tworząc prawie płaski układ Cu–C₂O₄–Cu. Z kolei ligandy szczawianowe obejmujące atomy O(1), O(2), C(4) koordynują do jonów miedzi(II) na dwa różne sposoby – bis(bidentny) tworząc z każdym z atomów Cu(II) jedno długie (2,3404(19) Å) i jedno krótkie (1,9589(18) Å) wiązanie oraz w sposób monodentny za pomocą wiązania o długości 2,4984(18) Å. Prowadzi to do utworzenia mostka $\mu_{-1,1,2,3,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. W rezultacie, jony Cu(II) w dwuwymiarowym polimerze są sześciokoordynacyjne.

Analiza topologii, wykonana przy pomocy programu TOPOS wykazała, że jony miedzi(II) tworzą siedmiokoordynacyjną sieć, którą można opisać symbolem Schläfli’ego $\{3^9;4^9;5^3\}$ oraz symbolem wierzchołkowym $[3.3.3.3.3.3.3.3.4.4.4.4.4.4.4.4.5.5(2).5(2)]$.



Rys.92 Struktura związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ (A)– jednostka asymetryczna, (B)– fragment struktury, pokazujący dwa sposoby koordynacji jonu szczawianowego, (C)– fragment struktury dwuwymiarowej

Wyniki badań nad związkami kompleksowymi miedzi(II) opartymi na mostku szczawianowym potwierdzają możliwość kształtowania struktur tych związków poprzez odpowiedni dobór N-donorowego liganda towarzyszącego. W zależności od właściwości sterycznych i elektronowych N-donorowego liganda organicznego (obecnych grup podstawnikowych, elastyczności), możliwe jest uzyskanie związków kompleksowych, różniących się wymiarowością, geometrią jonu miedzi(II) oraz sposobem koordynacji jonu szczawianowego. Struktura polimeru 2D została potwierdzona tylko dla jednego związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ a jej utworzenie było możliwe dzięki koordynacji tylko liganda pirazolowego. Po przyłączeniu jednej cząsteczki pirazolu, pozostaje pięć wolnych miejsc koordynacji, które mogą zostać wykorzystane przez cząsteczki jonów szczawianowych. Umożliwia to stosunkowo rzadką koordynację jonów szczawianowych $\mu_{-1,1,2,3,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$, która odpowiada za powstanie dwuwymiarowej struktury polimeru koordynacyjnego. Koordynację tylko jednego liganda pirazolowego do jonu Cu(II), pomimo prowadzenia reakcji przy zastosowaniu stosunku molowego jonu metalu do liganda równego 1:2, wyjaśnić można słabszymi właściwościami kompleksacyjnymi pirazolu w porównaniu z innymi stosowanymi ligandami N-donorowymi. Wprowadzenie podstawników alkilowych i aminowych do pierścienia pirazolowego (grupy aminowej w 2-aminopirazolu (*apz*), grupy metylowej w 3-metylopirazolu (*mpz*) oraz grup metylowej i aminowej w 3-amino-5-metylopirazolu (*ampz*)) zwiększa właściwości kompleksacyjne, w rezultacie czego do centrum metalicznego koordynują dwie cząsteczki liganda N-heterocyklicznego. Prowadzi to do obniżenia wymiarowości finalnej struktury, 1D dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$ i 0D dla $[\text{Cu}_2(\mu-\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$. Tworzenie dwurdzeniowego kompleksu $[\text{Cu}_2(\mu-\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ wyjaśnić można dużą zawadą steryczną liganda *ampz*, wynikającą z obecności dwóch podstawników, grupy metylowej i aminowej. Z kolei, obecność grupy aminowej w cząsteczce liganda *apz* jest kluczowa w tworzeniu się jednowymiarowej struktury $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, której centra metaliczne naprzemiennie łączą się poprzez podwójne mostki 3-aminopirazolowe oraz jony $\mu_{-1,2,3}-\text{C}_2\text{O}_4$.

Zauważa się także, że wprowadzanie dodatkowych podstawników do pierścienia pirazolowego sprzyja powstawaniu stosunkowo rzadko spotykanej koordynacji $\mu_{-1,2,3}-\text{C}_2\text{O}_4$.

W przypadku gdy wokół centrum metalicznego po koordynacji liganda N-donorowego oraz jonu szczawianowego pozostaje wolna przestrzeń, a nie jest możliwa (ze względu na zawadę przestrzenną) koordynacja kolejnego liganda, do atomu centralnego koordynuje cząsteczka wody.

Natomiast różnice strukturalne dostrzegalne w grupie związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ zawierających 2-aminometylopirydynę (*ampy*) lub 2-aminoetylopirydynę (*aepy*) przypisać można w głównej mierze różnicom w elastyczności (giętkości) liganda, wynikającym z obecności różnej liczby grup $-\text{CH}_2$.

Najważniejsze parametry strukturalne związków kompleksowych miedzi(II), opartych na łączniku szczawianowym $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ prezentuje Tabela 46.

Tabela 46. Dane strukturalne szczawianowych kompleksów miedzi(II)

Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]				Kąty [°]	Odległość Cu...Cu [Å]
		Cu-N _L	Cu-O	C-O	C-C		
[Cu(C ₂ O ₄)(pz)] _n	OC	1,983(3)	1,9589(18)	1,262(3)	1,525(5)	175,61(7)	4,237(7)
			2,3404(19)	1,242(3)		77,61(7)	5,546(5)
			1,9850(18)			92,10(7)	5,553(5)
			1,984(2)			99,99(7)	
[Cu(C ₂ O ₄)(apz) ₂] _n ·3nH ₂ O	OC	1,977(2)	1,983(2)	1,283(3)	1,543(4)	82,79(8)	4,583(3)
		2,004(2)	2,922(2)	1,230(3)		75,89(7)	5,533(3)
		2,429(2)	1,955(2)	1,274(3)		87,13(7)	
				1,228(3)			
[Cu ₂ (μ-C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ (ampz) ₄]	OC	1,991(2)	1,962(9)	1,272(3)	1,548(4)	83,12(8)	5,424(1)
		1,974(2)	2,913(2)	1,227(4)		76,63(7)	
			1,972(2)	1,261(3)		88,13(7)	
				1,229(3)		170,77(7)	
[Cu(C ₂ O ₄)(mpz) ₂] _n	SP	1,971(2)	1,935(2)	1,221(3)	1,554(3)	84,17(7)	6,300(1)
		1,977(2)	1,965(2)	1,267(3)		91,94(7)	
			2,416(2)	1,219(3)		87,65(7)	
[Cu(C ₂ O ₄)(aind) ₂] _n	OC	2,025(2)	1,994(1)	1,252(3)	1,561(4)	88,42(9)	5,541(2)
			2,305(2)	1,242(3)		86,84(6)	
						77,45(6)	
						158,09(8)	
[Cu ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (bpzm) ₂] _n ·3,5nH ₂ O	OC	2,025(4)	2,037(4)	1,264(5)	1,567(6)	79,63(12)	5,507(4)
		2,037(4)	2,202(3)	1,230(5)	1,572(8)	85,94(12)	5,464(3)
			2,273(3)	1,238(5)	1,558(8)	87,68(15)	
		2,023(4)	2,014(3)	1,238(5)		162,54(11)	
		2,069(4)		1,258(5)			

			2,285(3)	1,259(5)		78,55(11)	
			1,977(3)	1,234(5)		92,54(14)	
			2,025(3)	1,256(5)		93,26(13)	
			2,265(3)			87,13(11)	
						78,25(11)	
						162,96(11)	
[Cu(C₂O₄)(ampy)(H₂O)]_n	OC	1,976(2)	1,943(2)	1,267(3)	1,554(3)	84,23(7)	5,085(4)
		1,987(2)	1,955(2)	1,283(3)		84,91(7)	
			2,832(2)	1,223(3)		86,38(6)	
				1,216(3)			
{[Cu₂(μ-C₂O₄)(aepy)₂]	OC	2,014(2)	2,0336(17)	1,234(3)	1,554(4)	76,93(7)	5,576(6)
[Cu(C₂O₄)₂(H₂O)₂]_n·2nH₂O		1,988(2)	2,351(2)	1,257(3)	1,557(5)	89,12(7)	5,365(5)
			2,2996(19)	1,232(3)		159,83(7)	
			2,0104(17)	1,264(3)		88,93(7)	
						84,70(8)	
			1,946(2)			95,30(8)	
			1,946(2)			180,00(6)	
			1,9556(18)				
			1,9556(18)				
[Cu₄(μ-C₂O₄)₃(aepy)₄(H₂O)₂]Cl₂	OC+SP	2,027(4)	2,088(3)	1,247(5)	1,550(6)	76,63(10)	5,434(8)
		1,995(3)	2,362(3)	1,258(5)	1,550(5)	97,44(10)	5,525(8)
			1,986(3)	1,224(5)		162,47(10)	
		2,034(4)	2,273(3)	1,274(6)		162,47(10)	
		1,978(4)		1,257(5)			
			1,989(3)	1,247(5)		82,89(11)	
			1,971(3)				

SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, OC–geometria oktaedryczna

Analiza danych zawartych w Tabeli 46 pozwala dostrzec pewne różnice w długościach wiązań Cu–O w zależności od położenia atomu tlenu jonu szczawianowego w sferze koordynacji atomu centralnego i sposobu koordynacji liganda szczawianowego. W rezultacie silnego efektu Jahna Tellera (charakterystycznego dla konfiguracji d^9) odległości pomiędzy jodem miedzi(II) a atomem tlenu liganda szczawianowego zajmującego pozycję aksjalną (apikalną) są wyraźnie dłuższe (2,273(3)–2,922(2)Å) niż długości wiązań Cu–O z udziałem atomu tlenu liganda szczawianowego w położeniu ekwatorialnym (1,935(2)–2,088(3)Å). W związkach $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ i $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ jony mostkowe $\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ wiążą się z jonami Cu(II) tworząc dwa krótkie wiązania Cu–O (1,913(2)–1,983(2)Å) i jedno długie wiązanie Cu–O (2,416(2)–2,962(9)Å). Odległości pomiędzy atomami centralnymi, rozdzielonymi mostkiem szczawianowym $\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ przyjmują wartości z zakresu 5,085(4)–6,300(1)Å.

Bis(bidentna) $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ koordynacja ekwatorialno-aksjalna, w której dwa z czterech atomów tlenu jonu szczawianowego zajmują pozycje w płaszczyznach ekwatorialnych jonów miedzi(II), a pozostałe dwa atomy tlenu obsadzają pozycje apikalne/aksjalne, została potwierdzona w przypadku związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. W tych strukturach atomy tlenu mostka szczawianowego łączą się z jonami centralnymi Cu(II) przez dwa krótkie (1,962(9)–2,088(3)Å) i dwa długie wiązania Cu–O (2,202(3)–2,305(2)Å). W porównaniu jednak ze związkami zawierającymi jony mostkowe $\mu_{-1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ wydłużenie wiązania pomiędzy jodem Cu(II) a atomem tlenu liganda szczawianowego w położeniu aksjalnym jest wyraźnie mniejsze, a odległości Cu...Cu przyjmują wartości z zakresu 5,424(1)–5,541(2)Å.

Obecność koordynacji ekwatorialno–ekwatorialnej jonów szczawianowych, charakteryzującej się czterema krótkimi wiązaniami Cu–O została potwierdzona w przypadku dwóch związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. Obydwie struktury charakteryzują się jednak obecnością różnych typów koordynacji jonów szczawianowych. W związku $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ oprócz wyżej omówionych mostków $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ wiążących atomy centralne w sposób ekwatorialno–ekwatorialny występują jony szczawianowe $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ łączące jony Cu(II) w sposób ekwatorialno-aksjalny za pomocą dwóch długich (2,2996(19)Å i 2,351(2)Å) i dwóch krótkich wiązań Cu–O (2,0336(17)Å i

2,0104(17)Å). Z kolei, w dwuwymiarowym polimerze $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ obok jonów szczawianowych $\mu_{-1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$ występują mostkowe ligandy typu $\mu_{-1,1,2,3,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Ten typ koordynacji może być traktowany jako złożenie dwóch sposobów koordynacji bis(bidentnej), z dwoma krótkimi (1,9589(18)Å) i dwoma długimi wiązaniami (2,3404(19)Å) oraz monodentnej (2,4984(18) Å).

W zależności od sposobu koordynacji jonu szczawianowego zauważa się także różnice w długościach wiązań C–O w badanych strukturach. Z reguły długości wiązań C–O maleją w szeregu $\text{C-O}_{\text{skoord}} > \text{C-O}_{\text{semiskoord}} > \text{C-O}_{\text{niskoord}}$. Z kolei, długości wiązań C–C mostkowego jonu szczawianowego, mieszczące się w granicach 1,525(5)–1,572(8)Å, wskazują na wiązanie pośrednie pomiędzy wiązaniem pojedynczym a podwójnym.

Długości wiązań Cu–N w badanych związkach z reguły przyjmują wartości ze stosunkowo wąskiego zakresu 1,971(2)–2,069(4)Å. Wyjątkiem jest związek $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$, dla którego obserwuje się wyraźne wydłużenie jednego z wiązań Cu–N (2,429(2)Å). Jest ono konsekwencją wiązania pomiędzy atomem Cu(II) a aminowym atomem azotu liganda *apz*, który pełni dodatkową funkcję mostka.

5.4.2. Badania magnetyczne

Badania zależności podatności magnetycznej od temperatury w zakresie temperatur 1,8–300K zostały wykonane dla wszystkich otrzymanych związków kompleksowych opartych na łączniku szczawianowym. Dane magnetyczne dla związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{nH}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{nH}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ prezentuje Tabela 47.

Tabela 47. Dane magnetyczne dla szczawianowych związków miedzi(II)

Związek	χ_{dia} [cm ³ ·mol ⁻¹]	stała Curie [cm ³ ·mol ⁻¹ ·K]	θ [K]	μ_{eff} [M.B]	$\lambda_{\text{M}}T$ [cm ³ ·mol ⁻¹ ·K]
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$	-18	-	-	1,38	0,237
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$	-111	0,419	-0,24	1,84	0,423
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$	-109	0,444	-0,46	1,96	0,479
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$	-102	0,413	-0,01	1,81	0,409
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$	-117	0,444	0,74	1,88	0,441

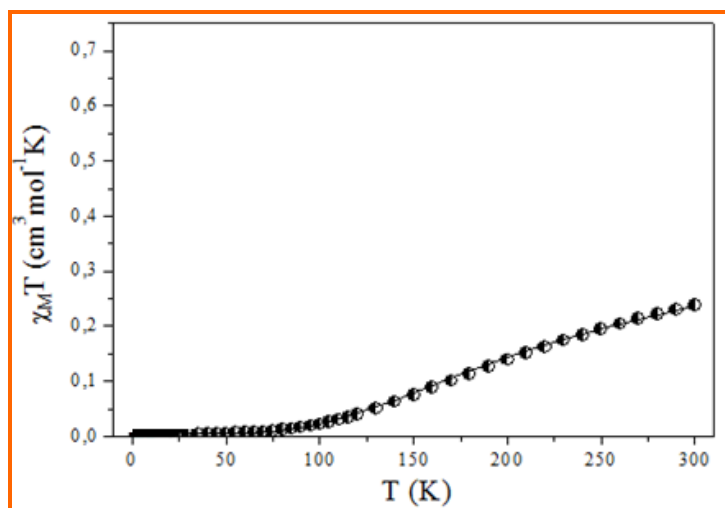
$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$	-61	-	-	1,70	0,361
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$	-75	0,437	-0,14	1,90	0,451
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	-51	-	-	1,81	0,409
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	-74	0,346	-2,29	1,68	0,352

Dla związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ wyznaczone dla temperatury pokojowej efektywne momenty magnetyczne są nieznacznie wyższe od wartości czysto spinowej (1,73M.B) obliczonej przy wykorzystaniu równania

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83(\chi_{\text{M}}T)^{1/2} \text{ [M.B.]}$$

i przyjmują wartości z przedziału 1,81–1,96M.B. Zawyżone wartości efektywnych momentów magnetycznych wiążą się z faktem, że wartość czynnika g dla jonów Cu(II) jest większa niż 2, wskutek oddziaływania spinowo-orbitalnego. Wyraźne obniżenie wyznaczonego dla temperatury pokojowej efektywnego momentu magnetycznego, wskazujące na silne oddziaływania antyferromagnetyczne jonów Cu(II) połączonych mostkowymi jonami szczawianowymi, stwierdzono w przypadku dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ (1,38M.B), podczas gdy efektywne momenty magnetyczne kompleksów $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ przyjmują w temperaturze pokojowej wartości nieznacznie niższe w porównaniu z wartością czysto spinową, odpowiednio 1,70M.B. i 1,68M.B.

Przebieg iloczynu $\chi_{\text{M}}T$ w zależności od temperatury dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ prezentuje Rysunek 93. W temperaturze pokojowej wartość iloczynu $\chi_{\text{M}}T$ wynosi 0,237 (1,38M.B.) i wraz z obniżaniem temperatury obserwuje się gwałtowny spadek wartości iloczynu $\chi_{\text{M}}T$.



Rys.93. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$

Chociaż związek $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, jak to potwierdziły badania strukturalne, jest dwuwymiarowym polimerem koordynacyjnym, to z punktu widzenia magnetyzmu może być rozpatrywany jako dimer. Jak już wspomniano wcześniej, w strukturze tego dwuwymiarowego polimeru występują dwa typy koordynacji jonów szczawianowych $\mu_{-1,2,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$ i $\mu_{-1,1,2,3,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$. Ten pierwszy, w rezultacie którego dochodzi do utworzenia płaskiego układu $\text{Cu}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{Cu}$ z czterema krótkimi wiązaniami $\text{Cu}-\text{O}$ prowadzi do silnych oddziaływań antyferromagnetycznych. Wynika to z faktu, iż orbitale d jonów miedzi(II) leżą w płaszczyźnie mostka szczawianowego i skutecznie nakładają się z orbitalami mostka C_2O_4 . Z kolei, dla jonów miedzi(II) związanych mostkiem $\mu_{-1,1,2,3,3,4}-\text{C}_2\text{O}_4$ oczekuje się słabych oddziaływań antyferromagnetycznych, jako że nakładanie się orbitali d jest niewielkie, ponieważ orbitale magnetyczne leżą w płaszczyźnie prostopadłej do mostka szczawianowego. Dlatego też udział tych drugich oddziaływań można pominąć.

Interpretacja właściwości magnetycznych związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ została oparta na modelu Bleaney–Bowers’a wyrażonym wzorem (1):

$$\chi_{\text{Cu}}^{\text{corr}} = \frac{N\beta^2 g_{\text{av}}^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} (e^{-2J/kT}) \right]^{-1} (1-x) + \left(\frac{N\beta^2 g_{\text{imp}}^2}{4kT} \right) x \quad (1)$$

gdzie: $\chi_{\text{Cu}}^{\text{corr}}$ – molowa podatność magnetyczna skorygowana na diamagnetyzm oraz T.I.P, N – liczba Avogadro, k – stała Boltzmann, g_{av} – średnia wartość współczynnika g , x – udział procentowy formy monomerycznej w kompleksie, g_{imp} – współczynnik g dla formy monomerycznej w kompleksie, J – parametr wymiany w hamiltonianie Heisenberg’a–Dirac’a–Van Vleck’a $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$.

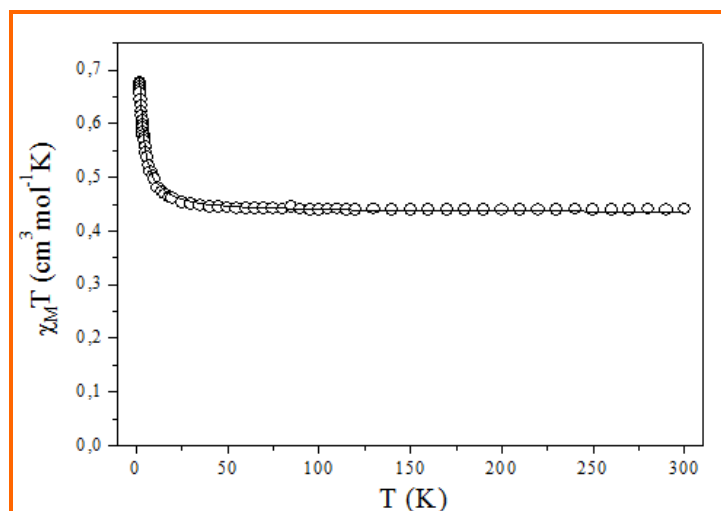
Dopasowując uzyskane dane eksperymentalne metodą najmniejszych kwadratów do powyższego równania uzyskano następujące wartości parametrów $J = -156\text{cm}^{-1}$ $R = 1,98 \cdot 10^{-5}$, gdzie R jest definiowane następującym wzorem (2):

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

Jak już wspomniano powyżej strukturami analogicznymi do związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ są m.in. $\{[\text{Cu}_2(4\text{-bpo})(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$. Dla tych dwóch związków zostały przeprowadzone badania magnetyczne, w rezultacie których w tych dwóch związkach potwierdzono silniejsze oddziaływania antyferromagnetyczne. W porównaniu do $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$ parametry wymiany dla $\{[\text{Cu}_2(4\text{-bpo})(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ oraz $[\text{Cu}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ są wyższe i wynoszą odpowiednio $-204,9\text{cm}^{-1}$ oraz -265cm^{-1} .

Model Bleaney–Bowers’a został wykorzystany także do dopasowania metodą najmniejszych kwadratów danych eksperymentalnych dla związków $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{nH}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, a uzyskane wartości parametrów są następujące: $J = -41\text{cm}^{-1}$ i $R = 2,72 \cdot 10^{-5}$ dla pierwszego związku oraz $J = -0,45\text{cm}^{-1}$ i $R = 1,32 \cdot 10^{-4}$ dla drugiego kompleksu.

Rysunek 94 prezentuje przebieg iloczynu $\chi_M T$ od temperatury dla związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$. Wartość iloczynu $\chi_M T$ w zasadzie nie zmienia swej wartości w przedziale 45–300K. Jedynie w zakresie niskich temperatur obserwuje się wzrost wartości iloczynu wskazujący na występowanie pomiędzy jonami $\text{Cu}(\text{II})$ oddziaływań ferromagnetycznych.



Rys.94. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$

Molowe podatności związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]$, skorygowane na diamagnetyzm [298] i paramagnetyzm niezależny od temperatury [299] spełniają prawo Curie–Weissa w całym zakresie temperatur 1,8–300 K, a wartości stałych Curie i Weissa wynoszą odpowiednio $0,444\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ i 0,74 K. Dodatnia wartość stałej Weissa potwierdza występowanie oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy paramagnetycznymi centrami Cu(II). Do wyznaczenia wartości całek wymiany oddziaływań pomiędzy jonami Cu(II) został wykorzystany model Pad'e, wyrażony wzorem

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \left(\frac{L}{M} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

gdzie:

$$L = 1 + 5,7979916\text{K} + 16,902653\text{K}^2 + 29,376855\text{K}^3 + 29,832959\text{K}^4 + 14,036918\text{K}^5$$

$$M = 1 + 2,7979916\text{K} + 7,0086780\text{K}^2 + 8,6538644\text{K}^3 + 4,5743114\text{K}^4$$

$$K = J/2kT.$$

Dopasowując uzyskane dane eksperymentalne metodą najmniejszych kwadratów do równania (3) uzyskano następujące wartości parametrów: $J=1,17\text{cm}^{-1}$, międzycząsteczkowy parametr wymiany $zJ' = -0,21\text{cm}^{-1}$, $R = 2,73 \times 10^{-5}$.

Wyniki badań magnetycznych dla związku $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]$ pozostają w dobrej zgodności z wynikami badań magnetycznych dla analogicznych jednowymiarowych związków miedzi(II) takich jak $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bpa})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(2\text{-ampy})_2]_n$ lub $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bipy})]_n$. We wszystkich tych związkach orbitale magnetyczne $d_{x^2-y^2}$ jonów miedzi(II) są równoległe względem siebie a prostopadłe względem płaszczyzny wyznaczonej przez orbitale jonu łącznikowego. Oddziaływań ferromagnetycznych w tej grupie oczekuje się dla związków dla których wartość kąta Cu–O–C (β), (gdzie O oznacza atom tlenu jonu szczawianowego w pozycji apikalnej), jest mniejsza lub równa $109,5^\circ$ (rozdział 2.7.). Zależność tą spełniają wszystkie wymienione kompleksy $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bpa})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(2\text{-ampy})_2]_n$ i $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bipy})]_n$, dla których kąt β wynosi odpowiednio: $108,6^\circ$, $106,9^\circ$, $107,8^\circ$ i $108,4^\circ$.

Wartości całek wymiany oddziaływań pomiędzy jonami Cu(II) w związkach $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ wyznaczone zostały przy wykorzystaniu dwóch różnych modeli Ising'a oraz Fisher'a.

W modelu Ising'a opierającym się na hamiltonianie wyrażonym wzorem (4):

$$H = -2J \sum_{i=1}^N S_i^z S_{i+1}^z + g\beta \sum_{i=1}^N H S_i^z + g\beta \sum_{i=1}^N H_i^S S_i^z \quad (4)$$

gdzie: J– parameter wymiany, N – liczba atomów magnetycznych, S_i^z –spin, β – magneton Bohra, H– zewnętrzne pole magnetyczne, H_i^S – pole i–tego atomu, określające oddziaływania pomiędzy atomami należącymi do różnych łańcuchów.

Podatność magnetyczna jest opisywana przez następującą zależność (5)

$$\chi_M = \frac{N \beta^2 g^2}{4kT} e^{J/kT} \quad (5)$$

W modelu Fisher’a równanie na podatność magnetyczną wyraża się wzorem (6)

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

gdzie:

$$u = \coth[2JS(S+1)/kT] - kT/[2JS(S+1)]$$

a J jest parametrem wymiany.

Oddziaływania między łańcuchami uwzględnia się wykorzystując wyrażenie

Jeżeli pomiędzy łańcuchami polimeru koordynacyjnego 1D są obserwowane oddziaływania, podatność magnetyczna może zostać wyliczona z następującej zależności (7)

$$\chi_M^{corr} = \frac{\chi_M}{1 - \frac{2zJ' \chi_M}{Ng_{av}^2 \beta^2}} \quad (7)$$

gdzie: J' oznacza oddziaływania pomiędzy łańcuchami polimeru 1D, z to liczba najbliższych sąsiednich łańcuchów.

Wyniki badań magnetycznych dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ prezentuje poniższa Tabela 48.

Tabela 48. Dane magnetyczne dla szczawianowych związków miedzi(II)

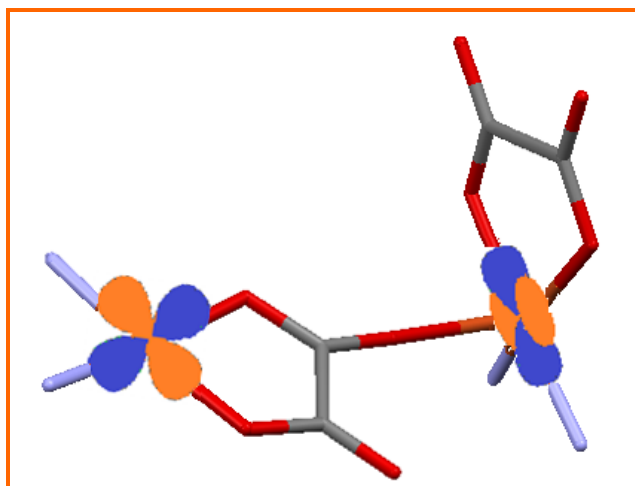
Związek	J (cm ⁻¹) pomiędzy łańcuchami	zJ' (cm ⁻¹) pomiędzy łańcuchami
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ ^{a)}	-0.12 ^{c)}	-0.10 ^{c)}
	-0.11 ^{d)}	-0.11 ^{d)}
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$ ^{a)}	-0.36 ^{c)}	0.83 ^{c)}

	-0.37 ^{d)}	0.86 ^{d)}
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ^{a)}	0.00 ^{c)}	-0.19 ^{c)}
	0.00 ^{d)}	-0.19 ^{d)}
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ^{b)}	-58.9 ^{c)}	0.00 ^{c)}
	-62.3 ^{d)}	0.00 ^{d)}
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ ^{a)}	-0.35 ^{c)}	-2.39 ^{c)}
	-0.34 ^{d)}	-2.42 ^{d)}

^{a)} – obliczone w zakresie temperatur 1.8 – 300 K ^{b)} – obliczone w zakresie temperatur 120 – 300 K przy zastosowaniu modelu Ising'a ^{c)} and Fisher'a ^{d)}

W tej grupie związków najsilniejsze oddziaływania stwierdzono w przypadku związku $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. W temperaturze 300 K wartość iloczynu $\chi_M T$ wynosiła $0,404 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ K}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1,81 \text{ B.M.}$) i wraz z obniżaniem temperatury malała liniowo aż do 120 K, w której iloczyn $\chi_M T$ osiągnął wartość $0,269 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ K}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1,47 \text{ B.M.}$). Po przekroczeniu temperatury 120K wraz z dalszym jej obniżaniem wartość $\chi_M T$ malała gwałtownie aż ostatecznie osiągnęła wartość $0,058 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ K}$ ($\mu_{\text{eff}} = 0,68 \text{ B.M.}$) w 1,8K. Wartości parametru J dla $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ dobrze korelują z wynikami badań magnetycznych dla związków $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{ampy})_3] \cdot (\text{ampy})\}_n$ ($J = -66,6 \text{ cm}^{-1}$) $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})](\text{ClO}_4)$ ($J = -75,0 \text{ cm}^{-1}$) oraz $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(3\text{-meade})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($J = -34 \text{ cm}^{-1}$). We wszystkich tych związkach ligand szczawianowy łączy się z jednym atomem miedzi(II) tworząc dwa krótkie wiązania Cu–O, natomiast z drugim atomem miedzi(II) wiąże się poprzez jedno długie i jedno krótkie wiązanie Cu–O. W rezultacie orbital d pierwszego atomu miedzi(II) leży w płaszczyźnie mostka szczawianowego, podczas gdy orbital d drugiego atomu Cu(II) jest do niego prostopadły. W oparciu o obliczenia kwantowo-chemiczne dla tego typu układów przewiduje się, że wartości całek wymiany będą rzędu 1/4 wartości całek wymiany obserwowanych w przypadku płaskiej symetrycznej geometrii ugrupowania jon Cu–mostek szczawianowy–jon Cu z czterema krótkimi wiązaniami Cu–O [309].

Wyniki badań magnetycznych związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$ i $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ wskazują na występowanie bardzo słabych oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi. Występowanie słabych oddziaływań w związkach opartych na mostku $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$ wyjaśnić można w oparciu o niekorzystne ustawienie względem siebie magnetycznych orbitali d miedzi(II) (Rys. 95).



Rys.95. Geometria orbital d jonów miedzi(II) w związkach opartych na mostku $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$

5.4.3. Spektroskopia IR

Widma IR związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ potwierdzają obecność w sferze koordynacji N-donorowego liganda heterocyklicznego oraz jonów szczawianowych.

Położenia charakterystycznych pasm drgań ligandów heterocyklicznych oraz jonów szczawianowych w widmach IR szczawianowych kompleksów miedzi(II) zostały przedstawione w Tabeli 49.

Obecność jonów szczawianowych w badanych kompleksach miedzi(II) potwierdzają intensywne pasma absorpcyjne w zakresach liczb falowych $1636\text{--}1705\text{cm}^{-1}$ oraz $1281\text{--}1444\text{cm}^{-1}$, które przypisuje się odpowiednio asymetrycznym $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ i symetrycznym $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ drganiom rozciągającym grupy szczawianowej. W Tabeli 49 nie zostały podane położenia pasm odpowiadającym drganiom zginającym $\delta(\text{O-C-O})$ jonów szczawianowych. Pasm pochodzących od drgań zginających $\delta(\text{O-C-O})$ oczekuje się w zakresie liczb falowych $780\text{--}800\text{cm}^{-1}$. W przedziale tym obserwuje się też drgania pierścieni aromatycznych ligandów N-heterocyklicznych, dlatego też jednoznaczna identyfikacja drgań zginających $\delta(\text{O-C-O})$ jonu szczawianowego w tego typu połączeniach jest bardzo trudna.

Obserwowane dla większości badanych kompleksów rozszczepienie pasm drgań rozciągających $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ i $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ jest związane z obecnością w strukturze związku

więcej niż jednego typu koordynacji jonów szczawianowych lub utratą równocności atomów tlenu jonu $C_2O_4^{2-}$ w rezultacie tworzenia wiązań koordynacyjnych z jonem metalu oraz pełnienia przez nie roli akceptorów wiązań wodorowych. Podane w Tabeli 49 wartości $\nu(COO^-)_{as}$ i $\nu(COO^-)_s$ dobrze korelują z danymi literaturowymi dla analogicznych układów. Zgodnie z oczekiwaniami, obserwuje się przesunięcie pasma $\nu(COO^-)_{as}$ w kierunku niższych liczb falowych w porównaniu z kompleksami miedzi(II) zawierającymi terminalne ligandy szczawianowe koordynujące w sposób chelatowy. Widma oscylacyjne związków kompleksowych $[Cu(Mebpy)(C_2O_4)(NO_3)(H_2O)_2]$, $[Cu(Mebpy)(C_2O_4)(ClO_4)(H_2O)_2]$, $[Cu(DPS)(C_2O_4)(H_2O)_2](ClO_4)_2$, w których centra miedzi(II) są połączone bis(bidentnie) mostkiem szczawianowym, wskazują, że pasmo drgań $\nu(COO^-)_{as}$ znajduje się przy około 1650cm^{-1} , podczas gdy pasmo $\nu(COO^-)_{as}$ kompleksu $[Cu(DPS)(C_2O_4)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ leży przy 1708cm^{-1} [311]. W grupie otrzymanych związków miedzi(II) nie zauważa się jednak wyraźnych różnic w położeniu pasm $\nu(COO^-)_{as}$ i $\nu(COO^-)_s$ w zależności od sposobu koordynacji $\mu_{-1,2,3}-C_2O_4$ lub $\mu_{-1,2,3,4}-C_2O_4$.

Obecność N-donorowych ligandów organicznych w sferze koordynacyjnej wszystkich związków Cu(II) potwierdzają charakterystyczne pasma absorpcyjne w zakresie liczb falowych $1502\text{--}1618\text{cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(C=C)$ i $\nu(C=N)$.

Widma IR wszystkich otrzymanych szczawianowych kompleksów miedzi(II) posiadają także szerokie charakterystyczne pasma w zakresie liczb falowych $3302\text{--}3438\text{cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających $\nu(N-H)$ i/lub $\nu(O-H)$ ligandów organicznych i/lub cząsteczek wody.

Tabela 49. Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR tiocyjanianowych kompleksów miedzi(II)

Związek	Jon szczawianowy		Ligand organiczny	
	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu(\text{C=N}), \nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-H})/\nu(\text{O-H})$
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$	1705, 1651	1302	1602	3291, 3231 3146
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$	1678	1429, 1410	1592, 1552, 1531	3437, 3312
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$	1673, 1636	1427, 1285	1595, 1578, 1502	3417, 3355, 3200, 3146
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$	1682, 1661, 1645	1414, 1297	1567, 1521	3438, 3246, 3126
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$	1670	1335, 1311	1594	3235
$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{nH}_2\text{O}$	1666	1405, 1281	1597, 1522, 1512	3473, 3137
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$	1671, 1652	1435, 1414	1607, 1571	3402, 3290, 3139
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{nH}_2\text{O}$	1676, 1649	1444, 1306, 1293	1618, 1595, 1565	3312, 3248, 3149
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	1675, 1648	1444, 1306	1595	3303, 3249, 3149

5.4.4. Spektroskopia EPR

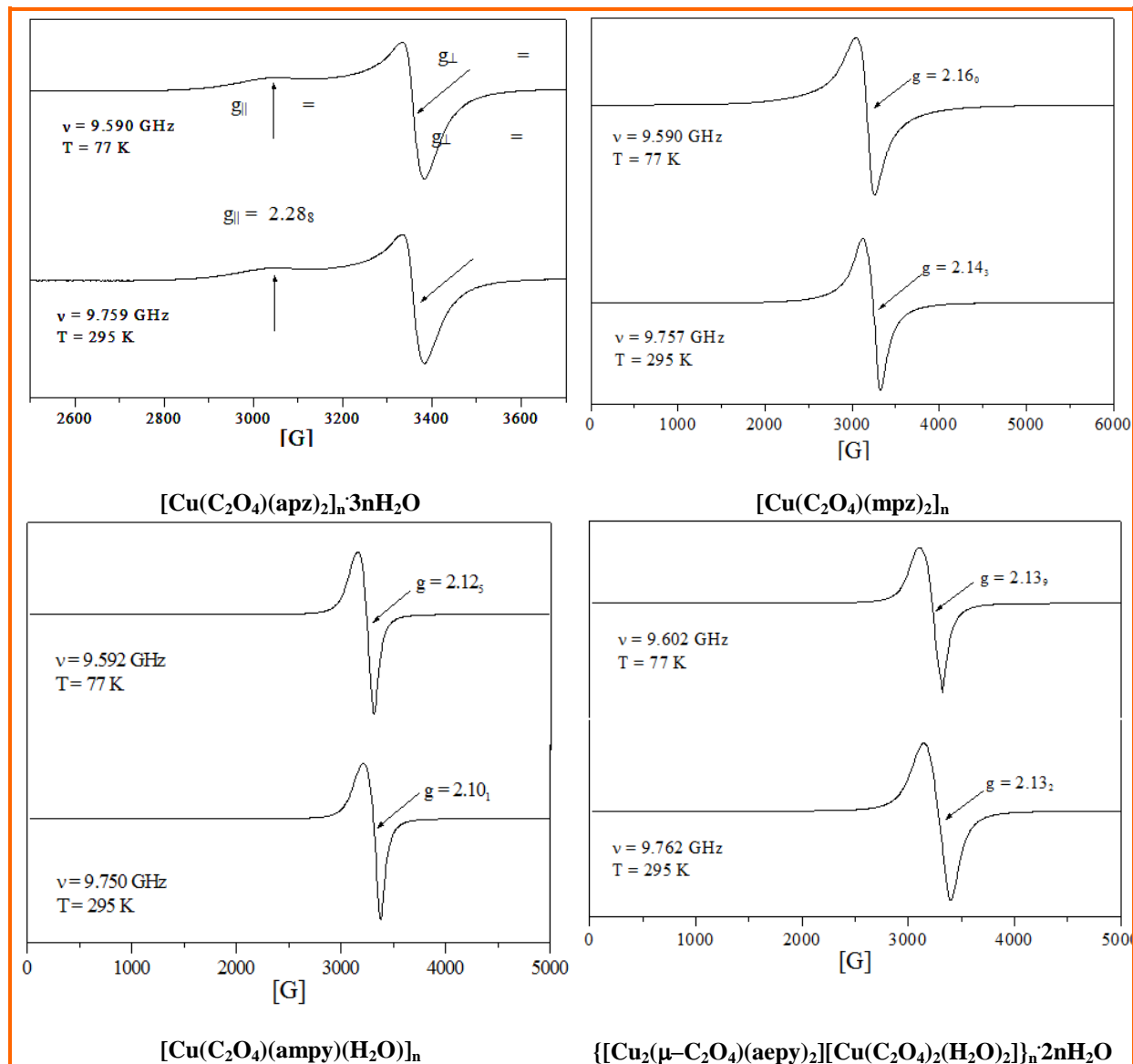
Parametry EPR badanych szczawianowych związków miedzi(II) zestawiono w Tabeli 50, a Rysunek 96 prezentuje widma EPR czterech kompleksów $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Tabela 50. Parametry EPR badanych szczawianowych kompleksów miedzi(II)

Związek	Wartość współczynnika g	
	T=77K	T=293K
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$	$g_{\perp} = 2,145$ $g_{\parallel} = 2,230$	$g_{\perp} = 2,145$ $g_{\parallel} = 2,160$
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$	$g_{\perp} = 2,073$ $g_{\parallel} = 2,293$	$g_{\perp} = 2,076$ $g_{\parallel} = 2,288$
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$	$g_1 = 2,206$ $g_2 = 2,119$ $g_3 = 2,046$	$g = 2,134$ $\delta_{\text{Hpp}} = 138\text{G}$
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$	$g = 2,160$ $\delta_{\text{Hpp}} = 215\text{G}$	$g = 2,143$ $\delta_{\text{Hpp}} = 107\text{G}$
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$	$g_{\perp} = 2,055$ $g_{\parallel} = 2,319$	$g_{\perp} = 2,077$ $g_{\parallel} = 2,322$
$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$	$g_1 = 2,318$ $g_2 = 2,081$ $g_3 = 2,036$	$g_{\perp} = 2,108$ $g_{\parallel} = 2,283$
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$	$g = 2,125$ $\delta_{\text{Hpp}} = 159\text{G}$	$g = 2,103$ $\delta_{\text{Hpp}} = 164\text{G}$
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	$g = 2,139$ $\delta_{\text{Hpp}} = 215\text{G}$	$g = 2,132$ $\delta_{\text{Hpp}} = 251\text{G}$
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$g_{\perp} = 2,040$ $g_{\parallel} = 2,304$	$g_{\perp} = 2,074$ $g_{\parallel} = 2,315$

Widma EPR polikrystalicznych próbek związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ zawierają jeden, izotropowy, szeroki lub bardzo szeroki sygnał przy g równym odpowiednio 2,160, 2,071 i 2,139. Charakter aksjalny sygnałów EPR z parametrami typowymi dla tetragonalnej geometrii kompleksu miedzi(II) ze stanem podstawowym $d_x^2 - y^2$ ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) stwierdzono w przypadku związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$ oraz

$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. Jedynie dla związku $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ sygnał EPR ma charakter rombowy z trzema wartościami współczynnika g wynoszącymi odpowiednio: $g_{\parallel}=2,318$, $g_{\perp}=2,081$ i $g_{\perp}=2,036$.



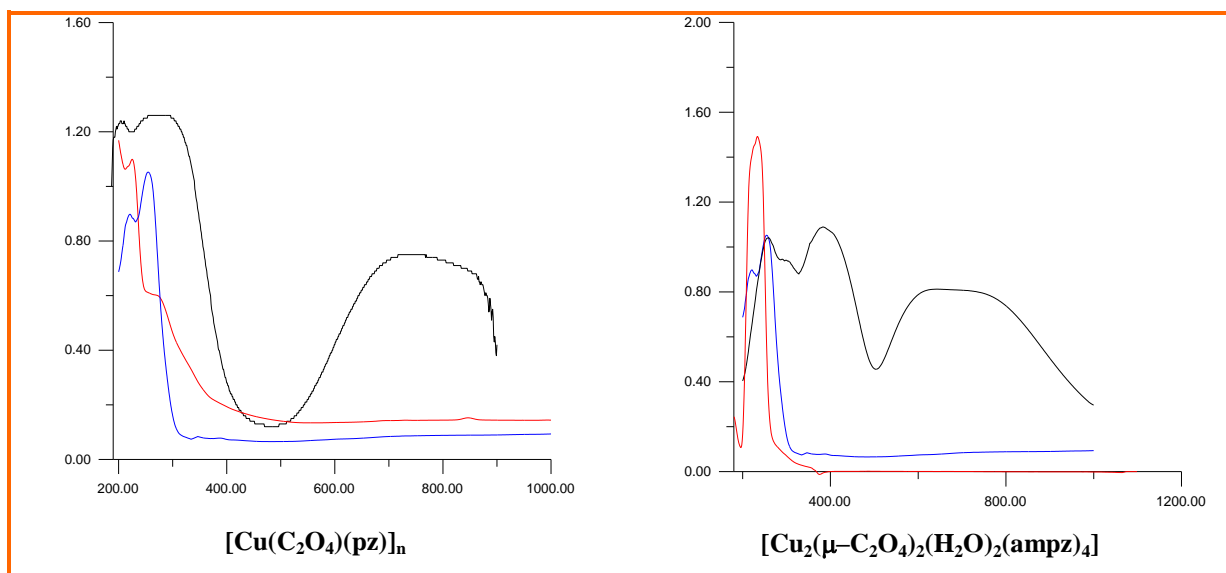
Rys. 96. Widma EPR wybranych kompleksów miedzi(II)

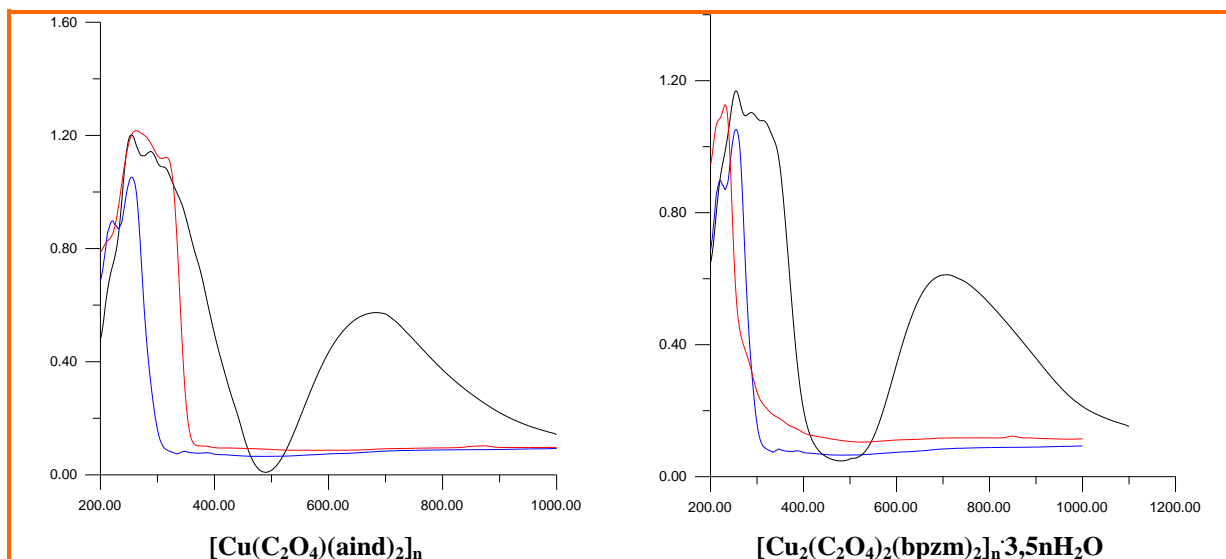
5.4.5. Spektroskopia UV–VIS

Widma elektronowe wybranych związków kompleksowych miedzi(II) wraz z widmami elektronowymi szczawianu amonu i N–donorowego liganda, zarejestrowane dla próbek stałych metoda odbiciową, prezentuje Rysunek 97. Dane spektralne dla wszystkich otrzymanych szczawianowych kompleksów miedzi(II) zostały zebrane w Tabeli 51.

Tabela 51. Dane spektralne dla szczawianowych kompleksów miedzi(II)

Związek	λ_{max} [nm]
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$	725,0; 300,5; 257,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$	680,0; 403,0; 362,5; 280,0
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$	626,0; 384,0; 294,0; 260,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$	637,0; 373,0; 316,0; 255,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$	697,5; 312,5; 288,5; 254,5
$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$	710,5; 317,0; 287,5; 255,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$	611,0; 404,5; 285,0; 251,5; 233,5
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2]$	647,0; 303,0; 256,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	679,5; 293,5; 251,5





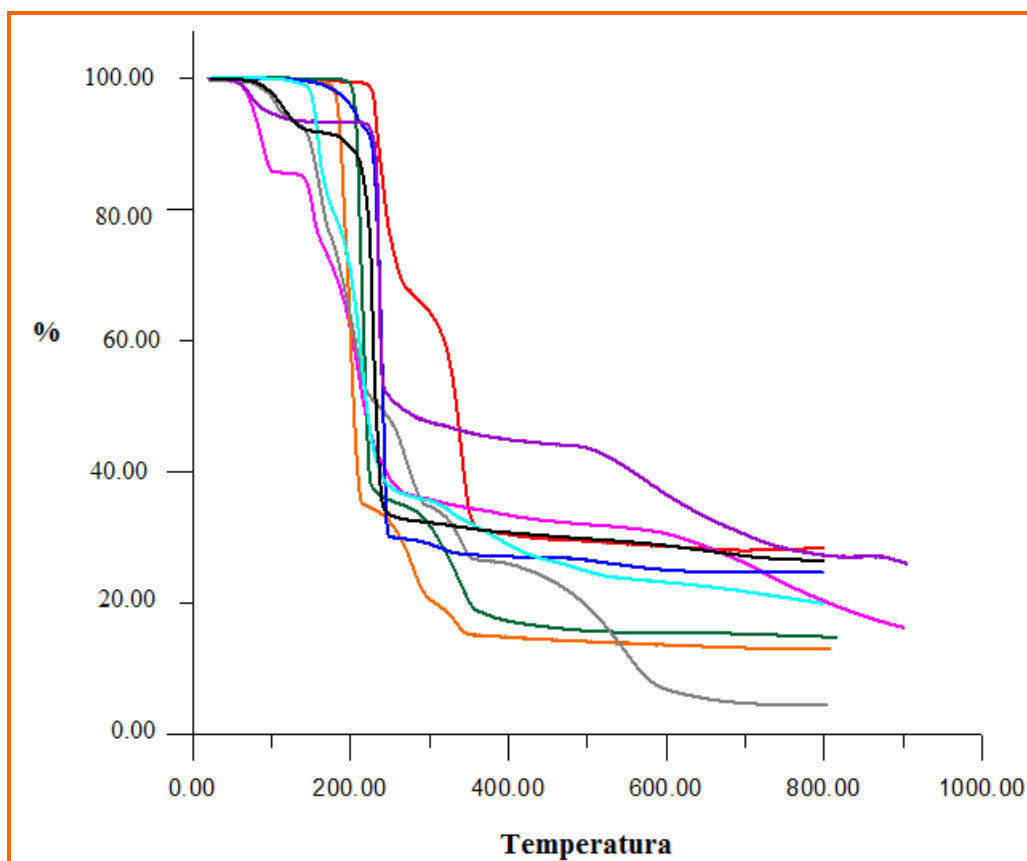
Rys. 97. Widma UV–Vis w ciele stałym dla wybranych związków miedzi(II) (kolor czarny – widmo związku Cu(II), kolor czerwony – widmo N–donorowego liganda organicznego, kolor niebieski – widmo szczawianu amonu)

Zgodnie z oczekiwaniami, w widmach UV–Vis kompleksów $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ obserwuje się szerokie, asymetryczne pasmo w zakresie od 600–1000nm, odpowiadające przejściom pomiędzy rozszczepionymi orbitalami 3d jonów miedzi(II) w tetragonalnie odkształconym oktaedrze $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{yz}, d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ i $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Podobnie jak w przypadku dyskutowanych w podrozdziale 5.2.5. dotyczącym tiocyjanianowych związków kompleksowych miedzi(II) szerokie asymetryczne pasmo nie dostarcza informacji o geometrii atomu centralnego. Zauważa się jedynie przesunięcie tego pasma w kierunku wyższych energii wraz ze wzrostem odkształcenia tetragonalnego jonu centralnego.

Maksima absorpcji widoczne w zakresie 200–350nm związane są z przejściami elektronowymi wewnątrz ligandów (IL). W porównaniu z widmami wolnych ligandów są z reguły przesunięte w kierunku niższych energii. Pasma z przeniesieniem ładunku *LMCT* lub *MLCT* występują w zakresie 360–410nm.

5.4.6. Analiza termiczna

Rysunek 98 prezentuje krzywe TG $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$ i $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Rys.98. Krzywe TG związków miedzi(II) (kolor czerwony – $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, różowy – $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot (3\text{H}_2\text{O})_n$, jasnoniebieski – $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$, pomarańczowy – $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$, ciemno zielony – $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$, jasnoszary – $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, ciemnoniebieski – $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, fioletowy – $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, czarny – $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Rozkład termiczny otrzymanych związków miedzi(II) jest procesem wieloetapowym. Zazwyczaj pierwszy etap rozkładu termicznego można przypisać procesowi dehydratacji, co znajduje potwierdzenie w krzywych TG związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5\text{nH}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2\text{nH}_2\text{O}$. Jest to dość szybki proces, który w zależności od związku rozpoczyna się w temperaturze od 50° w $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3\text{nH}_2\text{O}$ i od 165° w $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$. Utrata wody hydratacyjnej zachodzi w znacznie niższej temperaturze niż utrata cząsteczek wody skoordynowanych z centrum metalicznym.

Procentowy ubytek masy, związany z utratą wody dla związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ oraz $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ wynosi odpowiednio 14,316% (14,54%), 9,87% (9,52%), 6,5% (6,49%), 9,43% (9,35%) i 9,08% (9,65%) i następuje odpowiednio w odpowiednich zakresach temperatur 50–113°C, 80–148°C, 165–209°C, 55–229,1°C, 75–188°C. Dla związku $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ w pierwszym etapie oprócz procesu dehydratacji obserwuje się także utratę anionów Cl^- . Cząsteczki liganda N-donorowego usuwane są w zależności od związku w jednym, dwóch bądź nawet trzech etapach. Zakresy temperatur odpowiadające utracie liganda dla poszczególnych związków miedzi(II) są zawarte w Tabeli 52. W kolejnych etapach obserwuje się rozkład szczawianu.

Tabela 52. Zakresy temperatur odpowiadające utracie liganda N-donorowego w szczawianowych związkach Cu(II)

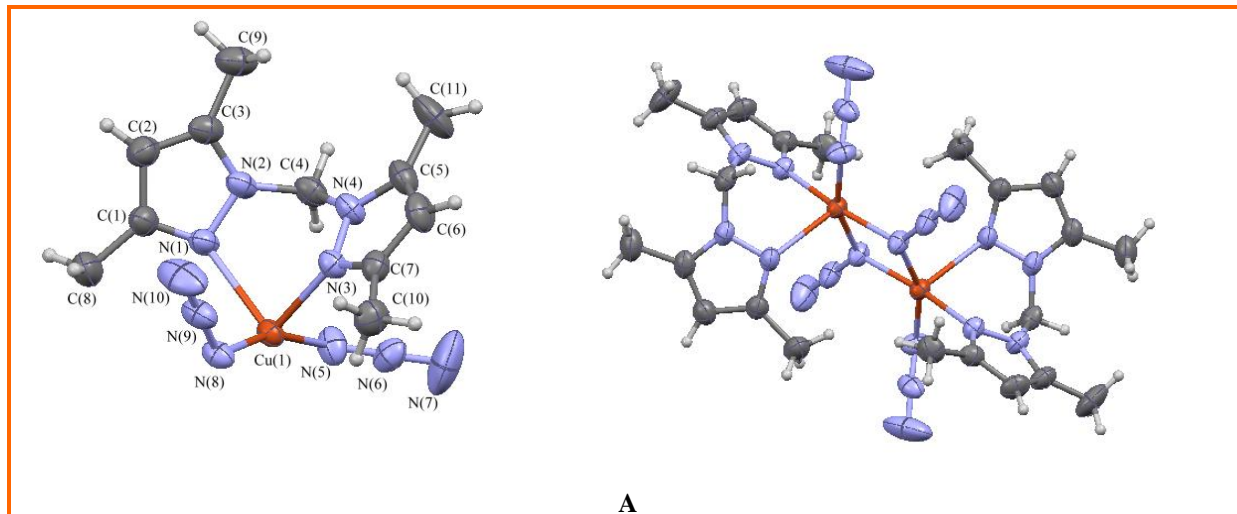
Związek	% ubytku masy wartość doświadczalna/teoretyczną	Zakres temperatur [°C]
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$	30,68 (30,99)	230–430
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$	44,91 (44,70)	130–290
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$	53,30 (53,40)	140–260
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$	51,75 (52,0)	198–334
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aind})_2]_n$	60,89 (60,92)	190–245
$[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpzm})_2]_n \cdot 3,5n\text{H}_2\text{O}$	44,72 (44,77)	165,5–
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$	37,50 (38,94)	205–289
$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$	46,15 (47,53)	202–298
$[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	50,40 (50,61)	190–245

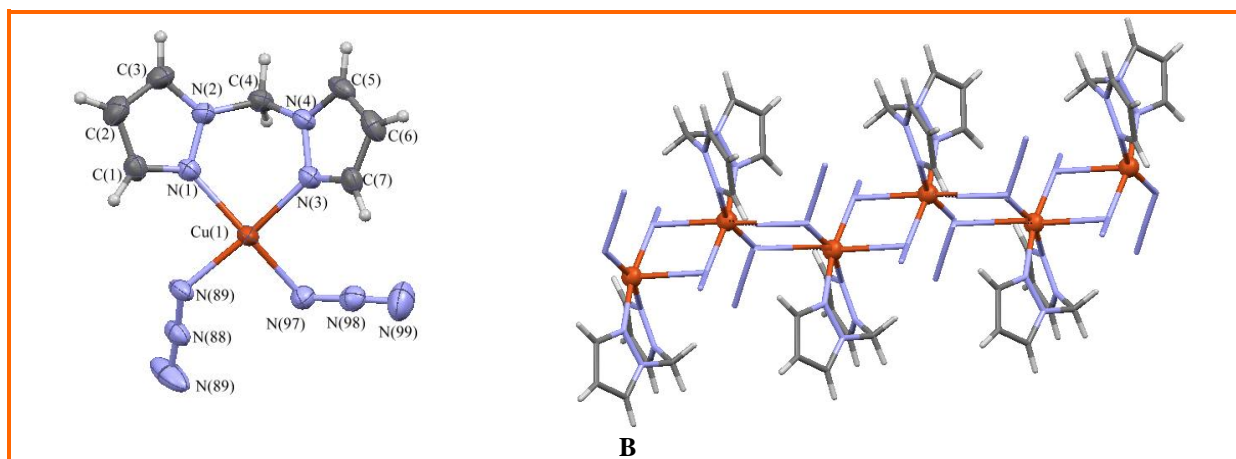
5.5. Azydkowe dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II)

5.5.1. Charakterystyka strukturalna

Struktura krystaliczna i molekularna wszystkich otrzymanych azydkowych związków koordynacyjnych miedzi(II) została w sposób jednoznaczny potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Podobnie, jak w przypadku wcześniej dyskutowanych związków koordynacyjnych miedzi(II) zawierających ligandy tiocyjanianowe lub szczawianowe, badania strukturalne potwierdziły możliwość kształtowania struktury azydkowych związków koordynacyjnych miedzi(II) poprzez odpowiedni dobór N-donorowych ligandów towarzyszących.

Ciekawym jest porównanie struktur związków $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$. Pierwszy z nich, zawierający ligand bis(3,5-dimetylopirazolillo)metan o wyraźnie większej zawadzie przestrzennej (w rezultacie wprowadzenia czterech podstawników metylowych) jest dwurdzeniowym związkiem kompleksowym (Rys.99A), podczas gdy $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ z bis(pirazolillo)metanem jako ligandem N-donorowym jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym o topologii łańcucha typu *zig-zag* (Rys.99B).



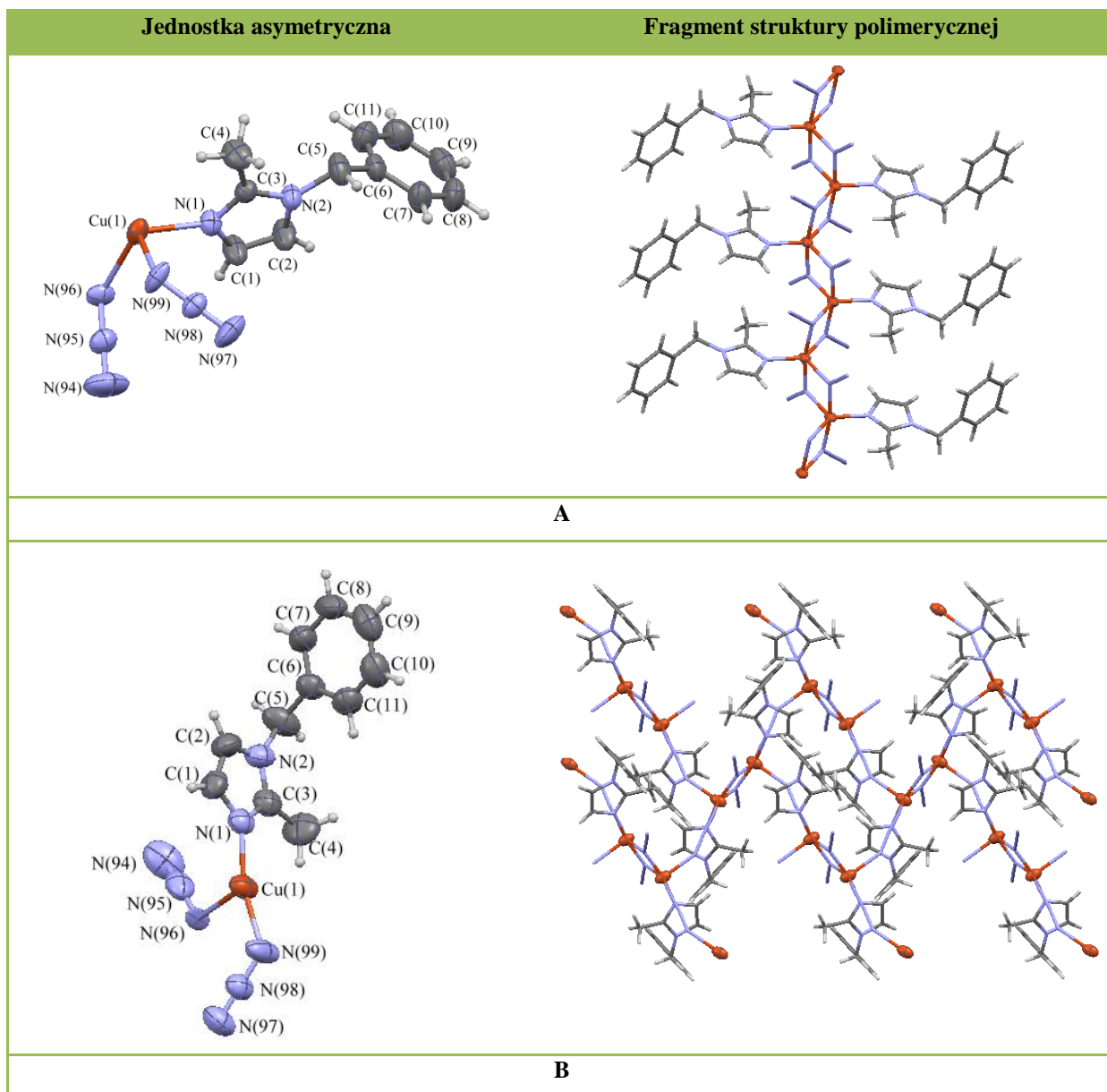


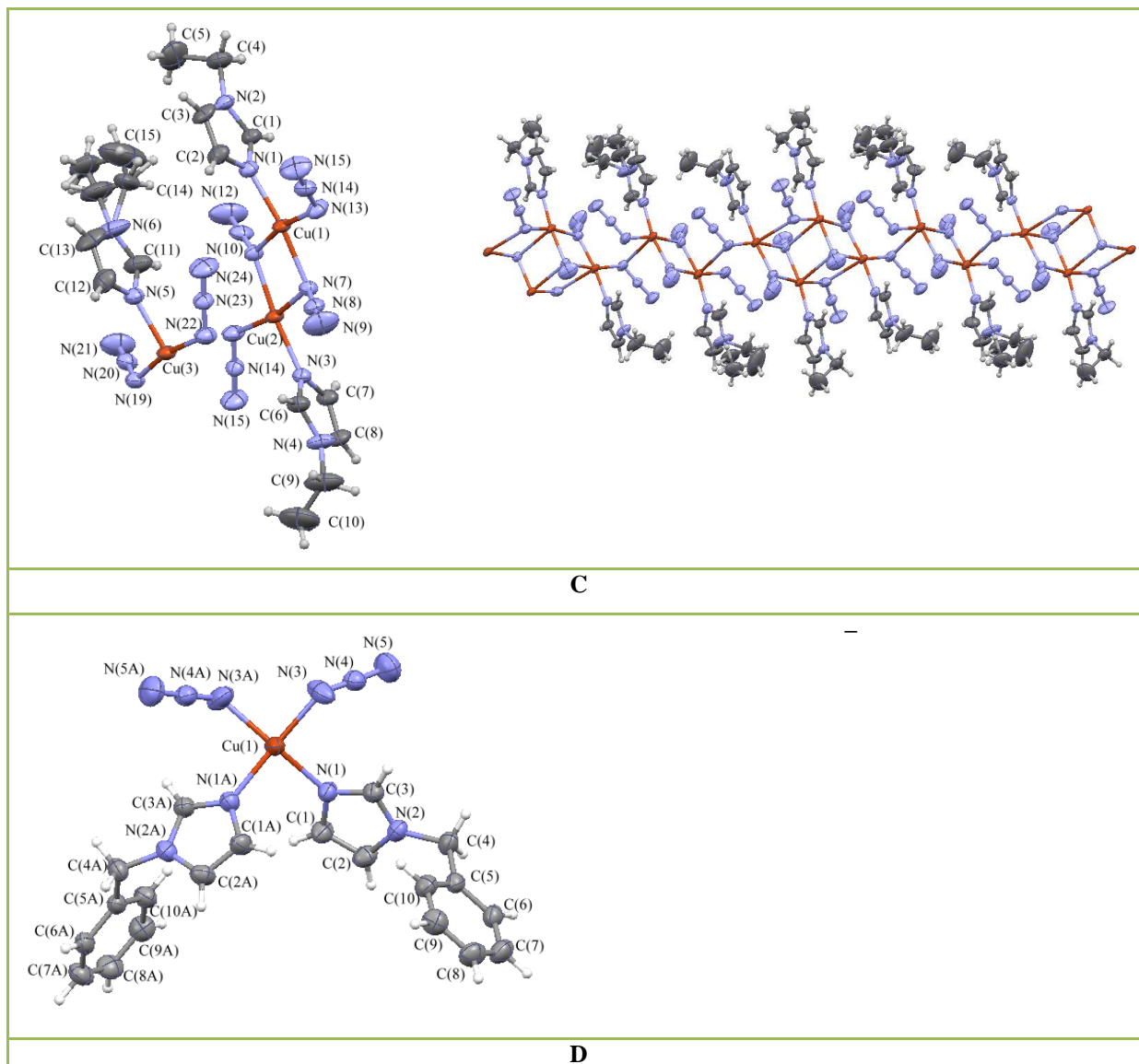
Rys.99. Jednostka asymetryczna i struktura molekularna (A) $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ (B) $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$.

W rezultacie wyraźnych różnic sterycznych pomiędzy ligandami *bdmpzm* i *bpzm* obserwuje się także różnice w geometrii centrum metalicznego związków $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$. W dimerze $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ symetrycznie równoważne (#1: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$) centra miedzi(II) są pięciokoordynacyjne i wykazują geometrię zaburzonej piramidy tetragonalnej ($\tau=0,19$) z płaszczyzną ekwatorialną wyznaczoną przez jeden atom azotu liganda *bdmpzm* i trzy atomy azotu pochodzące od jonów azydkowych (jednego anionu terminalnego i dwóch jonów mostkujących), podczas gdy jony Cu(II) jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego są sześciokoordynacyjne o geometrii tetragonalnie wydłużonego oktaedru. Płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery donorowe atomy azotu, pochodzące od liganda N–heterocyklicznego oraz dwóch jonów azydkowych, a w pozycjach aksjalnych znajdują się atomy azotu jonów azydkowych. W obydwu związkach centra metaliczne połączone są ze sobą za pomocą jonów typu $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$, ale w kompleksie dwurdzeniowym $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ jony mostkowe $\mu_{-1,1}-\text{N}_3$ łączą centra Cu(II) w sposób ekwatorialno–ekwatorialny, podczas gdy w związku $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ – w sposób ekwatorialno–aksjalny. Wprowadzenie dodatkowych grup metylowych w *bdmpzm* prowadzi także do większych odchyień jonów Cu(II) od płaszczyzny obejmującej atomy azotu liganda chelatowego N(1)/N(2)/N(3)/N(4). Jak już wcześniej opisywano (podrozdziały 5.2.1. i 5.3.1.), ligandy *bdmpzm* i *bpzm* koordynując do jonów miedzi(II), tworzą sześciocłonowe pierścienie złożone z czterech atomów azotu, jednego atomu Cu(II) oraz jednego atomu węgla. Utworzone pierścienie przyjmują konformację łódki, w której atom węgla i jon miedzi(II) znajdują się poza płaszczyzną, określoną przez atomy azotu. W kompleksie dwurdzeniowym $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ odchylenia atomów Cu(1) i C(4) od płaszczyzny N(1)/N(2)/N(3)/N(4) wynoszą odpowiednio $0,8452(28)\text{Å}$ i $0,6591(28)\text{Å}$, a $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ – $0,5961(37)\text{Å}$ i $0,6577(38)\text{Å}$. Zauważa się także różnice w odległościach $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ pomiędzy związkami

$[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ ($3,124(1)\text{\AA}$) i $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ ($3,666(1)\text{\AA}$ i $3,685(2)\text{\AA}$). Wyraźnie większe odległości pomiędzy jonami metalu w jednowymiarowym polimerze wyjaśnić można faktem, że jony $\text{Cu}(\text{II})$ łączą się ze sobą za pomocą jonów $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$ w sposób ekwatorialno-aksjalny.

Ciekawe relacje strukturalne dostrzega się również w grupie azydkowych związków koordynacyjnych miedzi(II) zawierających jako ligandy towarzyszące pochodne imidazolu: 1-benzylimidazol (*bim*), 1-benzyl-2-metyloimidazol (*bmim*), 1-etyloimidazol (*etim*). Jednostki asymetryczne związków $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$ fragmenty struktur polimerycznych $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$ prezentuje Rysunek 100.





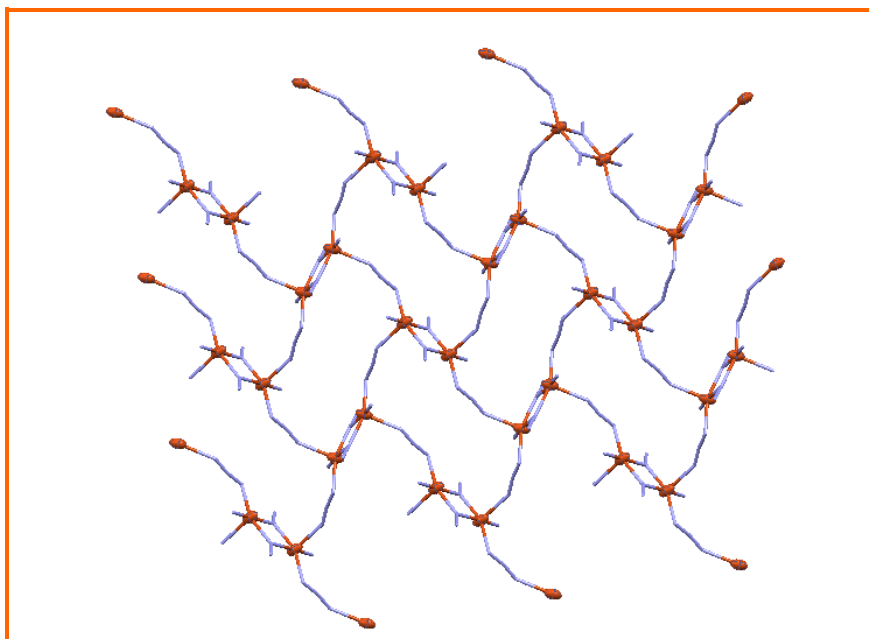
Rys.100. Jednostki asymetryczne oraz fragmenty struktur polimerycznych $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$ (A), $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$ (B), $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$ (C), $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$ (D)

Tylko w przypadku kompleksu $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$ do atomu centralnego koordynują dwie cząsteczki N-donorowego liganda towarzyszącego. W związkach $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$, pomimo prowadzenia syntez w stosunku stechiometrycznym jonu metalu do liganda 1:2, tylko jedna cząsteczka N-donorowego związku organicznego wiąże się z atomem centralnym. Koordynacja dwóch dużych objętościowo ligandów wydaje się uniemożliwiać tworzenie struktury dimerycznej lub polimerycznej i prowadzi do otrzymania jednordzeniowego kompleksu $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$.

Przy zastosowaniu liganda *bmim*, w zależności od rodzaju soli miedzi(II) użytej do syntezy, zostały otrzymane dwa związki $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$ i $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$. W pierwszym z nich pięciokoordynacyjne jony Cu(II) o geometrii pośredniej pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną ($\tau = 0,55$) łączą się ze sobą podwójnym

asymetrycznym mostkiem $\mu_{-1,1}-N_3$ w jednowymiarową strukturę koordynacyjną. Ligandy *bmim* sąsiednich atomów centralnych występują po przeciwnych stronach łańcucha. Drugi z wymienionych związków jest dwuwymiarowym polimerem koordynacyjnym. Dwurdzeniowe jednostki $[Cu_2(bmim)_2(\mu_{-1,1}-N_3)(N_2)_2]$, których jony miedzi(II) związane są podwójnym mostkiem $\mu_{-1,1}-N_3$, łączą się ze sobą w strukturę 2D za pomocą jonów $\mu_{-1,3}-N_3$. Jony centralne w $[Cu_2(bmim)_2(N_3)_4]_n$, podobnie jak i w wyżej omawianym jednowymiarowym polimerze koordynacyjnym, są pięciokoordynacyjne ale wykazują geometrię piramidy tetragonalnej, parametr strukturalny τ jest równy 0,14. Jednoczesna obecność mostków azydkowych *EO* i *EE* w strukturach wielowymiarowych należy do rzadkości. Przegląd bazy CSD (wersja 5.33) pokazał sześć kompleksów miedzi(II), w których atomy centralne są łączone mostkami $\mu_{-1,1}-N_3$ i $\mu_{-1,3}-N_3$ [219, 244, 266–268].

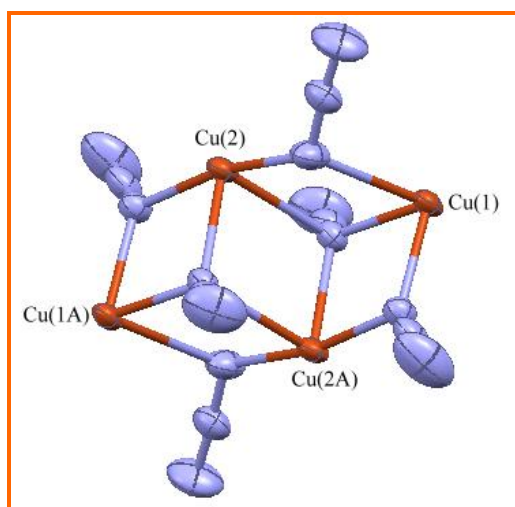
Struktura kompleksu odpowiada typowi topologicznemu *hcb* – plastra miodu (ang. *honeycomb*), opisywanej symbolem Schläfiego $\{6^3\}$ oraz symbolem punktowym [6.6.6.] (Rys.101).



Rys.101. Struktura 2D $[Cu_2(bmim)_2(N_3)_4]_n$

Dwa typy koordynacji jonów azydkowych zostały potwierdzone także w przypadku związku $[Cu_3(etim)_3(N_3)_6]_n$, będącego jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym (Rys.100). W strukturze $[Cu_3(etim)_3(N_3)_6]_n$ występują trzy krystalograficznie niezależne centra metaliczne Cu(1), Cu(2), Cu(3). Wszystkie trzy atomy centralne są pięciokoordynacyjne o geometrii piramidy o podstawie kwadratu. Parametr strukturalny τ dla atomów Cu(1), Cu(2), Cu(3) wynosi odpowiednio 0,08, 0,06, 0,02. Atomy Cu(1) i Cu(2) Cu(1A) i Cu(2A) $(1-x, 1-y, 1-z)$ są połączone ze sobą poprzez sześć anionów azydkowych (dwa $\mu_{-1,1,1}-N_3$ i cztery jony $\mu_{-1,1}-$

N₃) tworząc jednostkę o strukturze kratki (Rys.102). Czterordzeniowe jednostki łączą pojedynczym mostkiem azydkowym *EO* z atomem Cu(3).



Rys.102. Kratka w związku [Cu₃(etim)₃(N₃)₆]_n

Typ koordynacji $\mu_{-1,1,1}$ -N₃ należy do stosunkowo rzadkich mostków. Przegląd bazy danych CSD (wersja 5,33) pokazał, że istnieje jedynie siedem struktur, w których atomy centralne łączą się ze sobą poprzez mostek $\mu_{-1,1,1}$ -N₃ i są to [Cu₃(N₃)₆(DMF)₂]_n [282], [Cu₄(dafone)₄(N₃)₈] [312], [Cu₃(N₃)₆(Me₂en)]_n [313], [Cu₆(N₃)₁₂(aem)₂]_n, [Cu₆(N₃)₁₂(dmeen)₂(H₂O)₂]_n, [Cu₆(N₃)₁₂(dmen)₂]_n [314] i [Cu₆(N₃)₁₂(eten)₂]_n [284]

W strukturach związków nie występują silne i średnie mocy wiązania wodorowe i są one stabilizowane jedynie przez słabe wiązania wodorowe C-H \cdots N.

Najważniejsze parametry strukturalne azydkowych związków koordynacyjnych miedzi(II) wymienić [Cu₂(bmim)₂(N₃)₄]_n, [Cu₂(bdmpzm)₂(N₃)₄]_n, [Cu(bmim)(N₃)₂]_n, [Cu(bim)₂(N₃)₂], [Cu(bpzm)(N₃)₂]_n i [Cu₃(etim)₃(N₃)₆]_n prezentuje Tabela 53.

Tabela 53. Dane strukturalne azydkowych kompleksów miedzi(II).

Wzór	Geometria	Długości wiązań [Å]		Odległość Cu ^{...} Cu [Å]		Kąty [°]	
		Cu-N _L	Cu-N _M	–	NNN	Cu-N-Cu	Cu-N-N
[Cu ₂ (bmim) ₂ (N ₃) ₄] _n	SP	1,957(4)	2,047(4) (EO) 1,977(5) (EO) 2,151(1) (EE) 2,304(2) (EE)	3,1368(2) (EO) 5,8476(3) (EE)	178,1(7) (EO) 169,9(3) (EE)	102,4(1)	109,0(2) 147,5(3)
[Cu ₂ (bdmpzm) ₂ (N ₃) ₄] _n	SP	2,3435(17) 2,0313(16)	2,0024(17) 2,0136(16) 1,965(2)	3,124(1)	178,9(3)	102,14(7)	–
[Cu(bmim)(N ₃) ₂] _n	SP	1,991(2)	2,2030(1) 1,9570(1) 1,997(2) 2,042(2)	3,1237(2) 3,2213(2)	178,9(1)	101,3(3)	–
[Cu ₃ (etim) ₃ (N ₃) ₆] _n	SP	1,9612(1) 1,9654(1) 1,9517(1)	2,0450(1) 2,6269(3) 1,9856(1) 1,9985(1) 1,9753(1) 2,6748(3) 1,9585(1) 2,6853(3) 2,0310(1)	3,184(2) 3,4926(3) 3,4594(3) 3,4245(3)	177,58(1) 177,53(1) 176,55(3) 176,09(2) 177,28(1)	103,95(1) 100,70(3) 96,29(2) 95,96(1) 96,29(1) 93,64(2) 101,90(1) 95,06(1)	
[Cu(bpzm)(N ₃) ₂] _n	OC	2,029(2) 2,025(2)	1,968(2) 1,975(2)	3,666(1) 3,685(2)	177,6(7) 175,7(1)	100,48(10) 104,07(10)	–
[Cu(bim) ₂ (N ₃) ₂]	SP	1,994(2) 1,994(2)	1,988(2)	3,969(3)	177,2(3)	104,72(9)	–

SP–geometria piramidy o podstawie kwadratu, OC–geometria oktaedryczna

Analiza danych zawartych w Tabeli 53 potwierdza różnice w długościach wiązań Cu–N_M w zależności od położenia donorowego atomu azotu jonu azydkowego w sferze koordynacji atomu centralnego i sposobu koordynacji liganda N₃⁻. W przypadku koordynacji mostkowej, μ_{-1,1}-N₃ i μ_{-1,3}-N₃, odległości pomiędzy jonem miedzi(II) a atomem azotu liganda azydkowego zajmującego pozycję aksjalną (apikalną) są wyraźnie dłuższe (2,2030(1)–2,6853(3)Å) niż długości wiązań Cu–N z udziałem atomu azotu liganda azydkowego w położeniu ekwatorialnym (1,9570(1)–2,042(2)Å). Jony mostkowe μ_{-1,1,1}-N₃, potwierdzone w strukturze związku [Cu₃(etim)₃(N₃)₆]_n, wiążą się z jonami Cu(II) tworząc dwa krótkie wiązania Cu–N (2,0310(1)Å i 2,0450(1)Å) i jedno długie wiązanie Cu–N (2,6269(3)Å). To wyraźne wydłużenie wiązania zostało potwierdzone również w strukturach innych związków miedzi(II) zawierających, w których atomy Cu(II) łączą się poprzez mostki μ_{-1,1,1}-N₃, [Cu₃(N₃)₆(DMF)₂]_n (2,579(3)Å), Cu₄(dafone)₄(N₃)₈ (2,503(2)Å), [Cu₃(N₃)₆(Me₂en)]_n (2,667(8)Å), [Cu₆(N₃)₁₂(aem)₂]_n (2,6655(13)Å), [Cu₆(N₃)₁₂(dmeen)₂(H₂O)₂]_n (2,661(4)Å), [Cu₆(N₃)₁₂(dmen)₂]_n (2,782(3)Å), [Cu₆(N₃)₁₂(eten)₂]_n (2,330(5)Å).

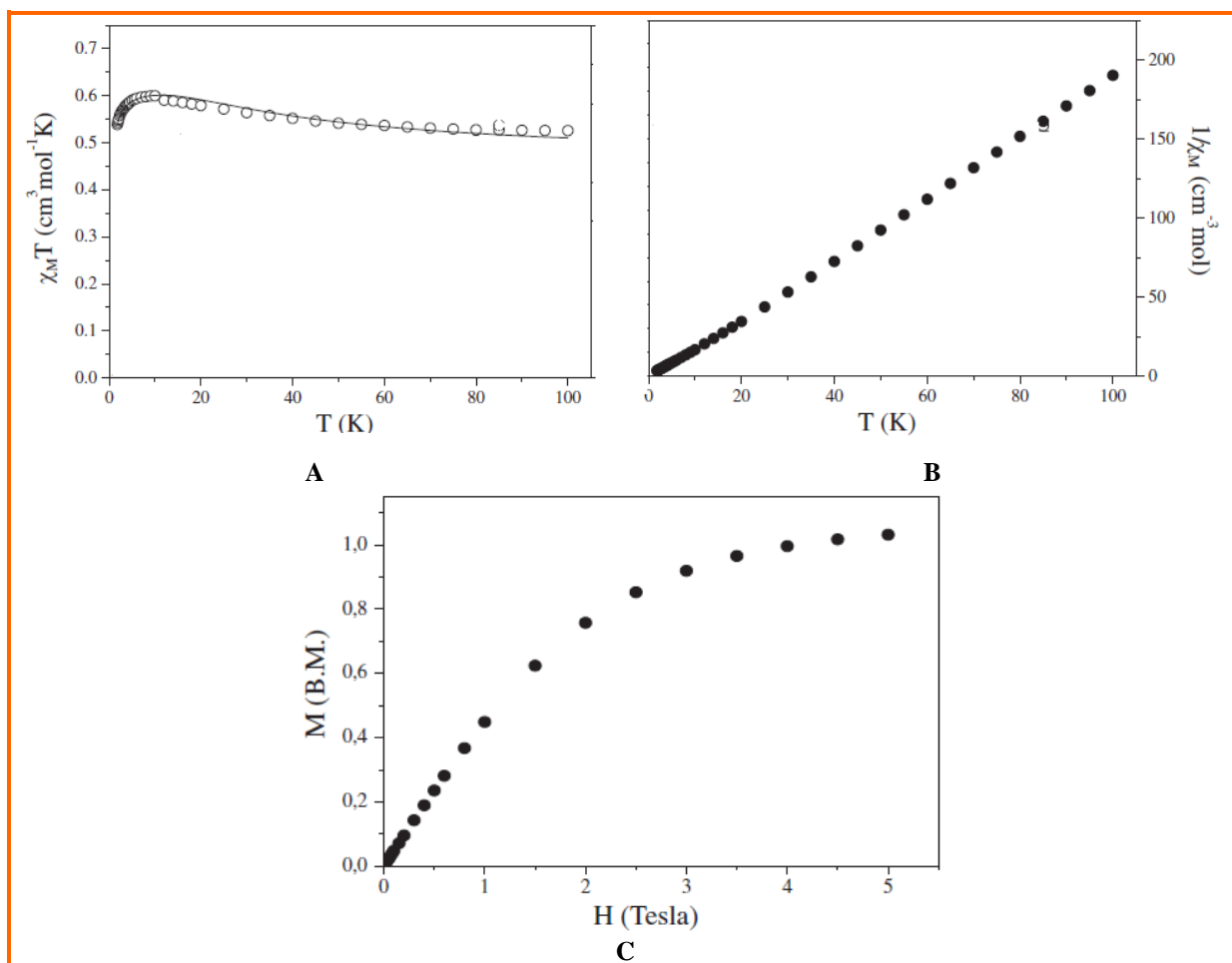
Wśród długości wiązań Cu–N_L również obserwuje się zależność od położenia donorowego atomu azotu liganda organicznego w sferze koordynacji atomu centralnego. W przypadku gdy atom azotu liganda organicznego zajmuje położenie aksjalne (apikalne), w rezultacie silnego efektu Jahna–Teller, obserwuje się wydłużenia wiązania Cu–N_L. Dobrze te zależności ilustruje kompleks [Cu₂(bdmpzm)₂(N₃)₄], w którym atomy azotu liganda chelatowego zajmują zarówno położenie ekwatorialne jak i aksjalne, a długości wiązań Cu–N_L wynoszą odpowiednio 2,0313(16)Å i 2,3435(17)Å. W pozostałych związkach atomy azotu ligandów organicznych znajdują się w płaszczyźnie ekwatorialnej, a długości wiązań zmieniają się w stosunkowo wąskim zakresie 1,9517(1)–2,0313(16)Å.

We wszystkich otrzymanych azydkowych związkach koordynacyjnych miedzi(II) jony azydkowe koordynują w sposób liniowy. Największe odchylenia od liniowości stwierdzono w przypadku [Cu₂(bmim)₂(N₃)₄]_n, w którym kąt N–N–N dla jednego z jonów azydkowych wynosi 169,9(3)°. W pozostałych związkach kąty N–N–N przyjmują wartości z przedziału 175,7(1)–178,9(3)°. Odległości pomiędzy atomami centralnymi, rozdzielonymi mostkiem azydkowym μ_{-1,1}-N₃ wynoszą od 3,1237(2) do 3,969(3)Å, a kąty Cu(1)–N–Cu(2) wahają się w granicach 100,48(10)–104,07(10)°. W przypadku związku [Cu₂(bmim)₂(N₃)₄]_n odległości pomiędzy jonami Cu(II) połączonymi jonami moskowymi wynoszą 5,8476(3)Å.

Wszystkie wartości dobrze korelują z wartościami literaturowymi dla analogicznych związków miedzi(II) opartych na mostku azydkowym.

5.5.2. Badania magnetyczne

Badania zależności podatności magnetycznej od temperatury (1,8–300K) zostały do chwili obecnej przeprowadzone jedynie dla związku $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$. Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury, wykres odwrotności podatności magnetycznej od temperatury oraz krzywe zależności magnetyzacji od natężenia pola H w temperaturze 1,8K dla $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$ przedstawia Rysunek 103.



Rys.103. A) Przebieg iloczynu $\chi_M T$ w zależności od temperatury, B) wykres odwrotności podatności magnetycznej od temperatury, C) krzywa zależności magnetyzacji od natężenia pola magnetycznego w temperaturze 1,8K.

Molowa podatność skorygowana na diamagnetyzm [298] i paramagnetyzm niezależny od temperatury [299] i w podanym zakresie temperatur prawo Curie–Weissa. Wartość efektywnego momentu magnetycznego w temperaturze pokojowej, wyznaczona na podstawie poniższego wzoru

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83(\chi_M T)^{1/2} [\text{M.B.}]$$

wynosi 2,01M.B. i jest wyższa w porównaniu do wartości efektywnego momentu magnetycznego nieoddziałujących spinów $\frac{1}{2}$. Odchylenie to wiąże się z faktem, że wartość czynnika g dla jonów Cu(II) jest większa niż 2, wskutek oddziaływania spinowo-orbitalnego [53]. Wartości magnetyzacji w polu 5 Tesli dla kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$ równa się 1,02M.B.

Jak demonstruje Rys.103A w zakresie 50–100K wartości iloczynu $\lambda_M T$ zmieniają się w niewielkim stopniu. Wraz ze spadkiem temperatury obserwuje się wzrost wartości iloczynu $\lambda_M T$, który osiąga maksimum w temperaturze 11K.

Aby wyznaczyć parametr wymiany J oraz międzycząsteczkowy parametr wymiany zJ' został zastosowany izotropowy model Heisenberga, który jest opisany równaniem Bleaney–Bowersa (1)

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

gdzie: N–liczba Avogadro, g– współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, β – magneton Bohra, k – stała Boltzmanna, T– temperatura, J – parametr wymiany.

W celu uwzględnienia oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami miedzi(II) sąsiadujących dimerów wykorzystano model pola molekularnego opisany zależnością (2):

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

gdzie: zJ' – międzycząsteczkowy parametr wymiany, z – liczba najbliższych sąsiadów centrum Cu(II).

Dopasowanie danych eksperymentalnych zostało oparte na metodzie najmniejszych kwadratów (3):

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2} (\chi_i^{\text{exp}} - \chi_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\chi_i^{\text{exp}})^2}}} \quad (3)$$

Dla kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$ wyznaczone wartości parametrów J i zJ' oraz współczynnika R wynoszą odpowiednio $16,2\text{cm}^{-1}$, $-0,27\text{cm}^{-1}$ oraz $1,52 \cdot 10^{-4}$.

5.5.3. Spektroskopia IR

Widma oscylacyjne związków $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$ potwierdzają obecność w sferze koordynacji N-donorowego liganda heterocyklicznego oraz jonów azydkowych.

Położenia charakterystycznych pasm drgań ligandów heterocyklicznych oraz jonów N_3^- w widmach IR otrzymanych azydkowych związków kompleksowych miedzi(II) zestawiono w Tabeli 54.

Pasma absorpcyjne w zakresie liczb falowych $1513\text{--}1600\text{cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$, potwierdzają obecność N-donorowych ligandów organicznych w sferze koordynacyjnej związków Cu(II).

Obecność jonów azydkowych w związkach $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$ potwierdzają intensywne pasma absorpcyjne w zakresach $2030\text{--}2125\text{cm}^{-1}$ oraz $1292\text{--}1382\text{cm}^{-1}$, które są przypisywane odpowiednio asymetrycznym $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ i symetrycznym $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ drganiom rozciągającym jonów azydkowych. Drgań zginających $\delta(\text{N}_3)$ oczekuje się w zakresie $600\text{--}622\text{cm}^{-1}$. W przedziale tym obserwuje się też drgania pierścieni aromatycznych ligandów N-heterocyklicznych, dlatego też jednoznaczna identyfikacja drgań zginających $\delta(\text{N}_3)$ jonu szczawianego w tego typu połączeniach jest bardzo trudna.

Wyniki badań Cortesa i współpracowników wskazują na występowanie zależności pomiędzy położeniem pasma $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ a sposobem koordynacji jonów azydkowych. Z reguły pasma drgań $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ tworzących mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$ leżą przy wyższych częstościach niż pasma jonów azydkowych, które tworzą mostki $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Natomiast pasma drgań $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ odpowiadające terminalnym ligandom azydkowym pojawiają się przy jeszcze niższych częstościach w porównaniu z jonami tworzącymi mostki $\mu_{-1,3}\text{-N}_3$. Położenie pasm $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ligandów azydkowych w większości przypadków zmienia się w szeregu:



Autorzy prac [315,316] wskazują natomiast na występowanie korelacji pomiędzy położeniem pasma $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ a wartością parametru $\Delta d'$, definiowanego jako różnica pomiędzy długościami wiązań N(1)–N(2) i N(2)–N(3) mostkowego jonu azydkowego N(1)–N(2)–N(3).

Im większy jest parametr $\Delta d'$, tym pasmo $\nu_{as}(N_3)$ przesuwa się ku wyższym częstościom. Stwierdzono również, że w przypadku kompleksów, w których mostek azydkowy łączy centra metaliczne w sposób ekwatorialno–aksjalny, parametr $\Delta d'$ przyjmuje mniejsze wartości niż dla kompleksów, których centra metaliczne są połączone w sposób ekwatorialno–ekwatorialny. Wobec tego pasmo $\nu_{as}(N_3)$, w których jon azydkowy koordynuje w sposób ekwatorialno–aksjalny pojawia się przy niższych częstościach. W kompleksach, w których jon azydkowy łączy centra miedzi(II) w sposób mostkowy, bardzo często obserwuje się rozszczepienie pasma.

Analizując położenia pasm pochodzących od symetrycznych drgań rozciągających jonu N_3^- , można zauważyć, że pasmo to występuje około 1300cm^{-1} w kompleksach, których potwierdzono występowanie mostka $\mu_{-1,1}-N_3$. W związkach, w których jon azydkowy koordynuje w sposób $\mu_{-1,3}-N_3$, pasmo to nie występuje lub jest bardzo słabe [317].

Na położenie pasm drgań jonów azydkowych ma wpływ wiele czynników takich jak jon metalu i jego ładunek lub liczba jonów azydkowych obecnych w sferze koordynacyjnej centrum metalicznego. Wobec tego prezentowane w Tabeli położenia pasm absorpcyjnych należy traktować jako wskazówki w interpretacji widm IR.

W grupie badanych kompleksów dostrzega się korelacje analogiczne do wyników Cortesa i współpracowników pomiędzy położeniem pasma a sposobem koordynacji jonów. Obecność pojedynczego pasma w widmie IR kompleksu $[Cu(bim)_2(N_3)_2]$ przy stosunkowo niskiej częstości odpowiada terminalnej grupie azydkowej, potwierdzonej metodami dyfrakcyjnymi. W widmie IR kompleksu $[Cu_2(bmim)_2(N_3)_4]_n$ położenie pasm drgań $\nu_{as}(N_3)$ leżących przy 2068cm^{-1} i 2125cm^{-1} , potwierdza występowanie dwóch typów mostków *EE* i *EO*. W widmach oscylacyjnych kompleksów $[Cu_2(bmim)_2(N_3)_4]_n$, $[Cu_2(bdmpzm)_2(N_3)_4]_n$, $[Cu(bmim)(N_3)_2]_n$, $[Cu(bpzm)(N_3)_2]_n$ i $[Cu_3(etim)_3(N_3)_6]_n$, dla których badania strukturalne potwierdziły obecność mostka $\mu_{-1,1}-N_3$, pasma drgań rozciągających $\nu_{as}(N_3)$, występują w zakresie $2053-2080\text{cm}^{-1}$.

We wszystkich kompleksach obserwuje się pasma $\nu_s(N_3)$, co jednoznacznie potwierdza obecność mostków $\mu_{-1,1}-N_3^-$. Pasma drgań symetrycznych jonu azydkowego w widmach kompleksów miedzi(II) leżą w zakresie $1293-1382\text{cm}^{-1}$.

Tabela 54. Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR azydkowych kompleksów miedzi(II)

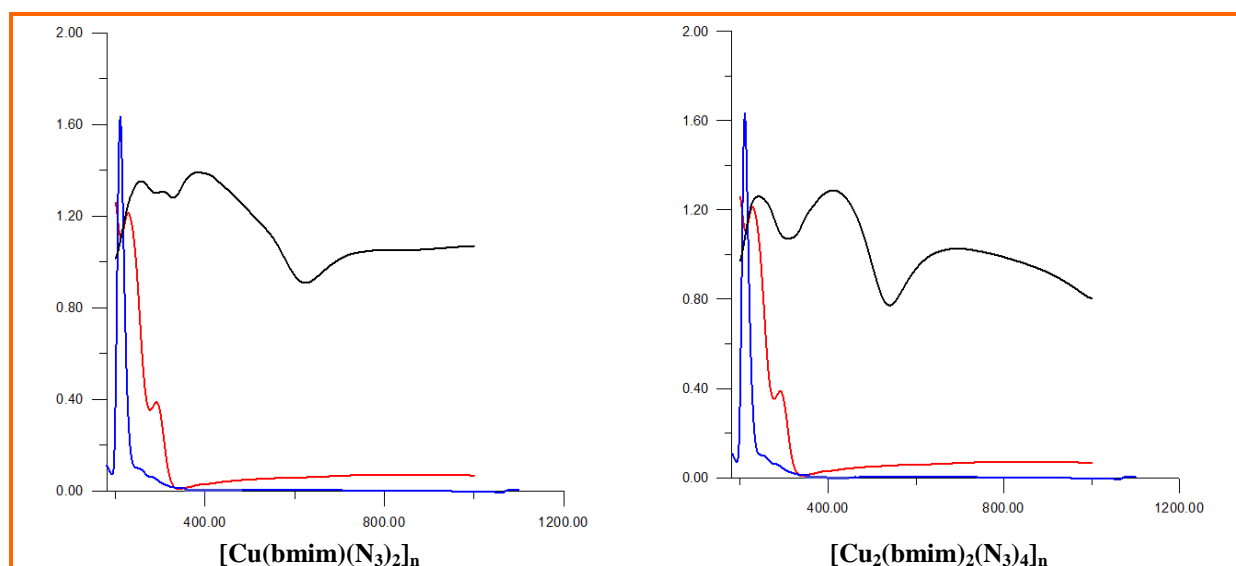
Związek	Jon azydkowy		N-donorowy ligand organiczny
	$\nu_{as}(\text{N}_3)$	$\nu_s(\text{N}_3)$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$
$[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$	2125, 2068	1302	1585, 1546
$[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$	2053, 2030	1382	1560
$[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$	2080, 2041	1293	1617, 1537
$[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$	2044	1343	1530, 1513
$[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$	2053, 2030	1342	1518
$[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$	2062, 2031	1292	1600, 1524

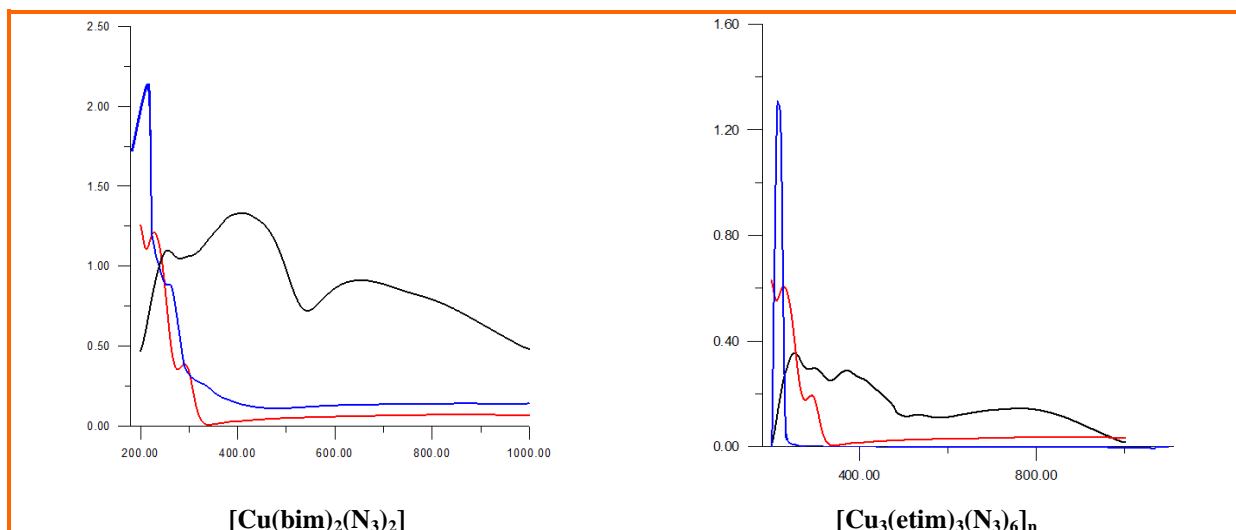
5.5.4. Spektroskopia UV–VIS

Dla $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$ i $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$ widma elektronowe zostały zarejestrowane metodę odbiciową dla próbek stałych, natomiast w przypadku pozostałych dwóch związków $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ widma elektronowe zarejestrowano metodą transmisyjną w alkoholu metylowym. Tabela 55 zawiera dane spektralne badanych kompleksów miedzi(II). Rysunki 104 i 105 przedstawiają widma UV–Vis dla wybranych azydkowych związków kompleksowych miedzi(II).

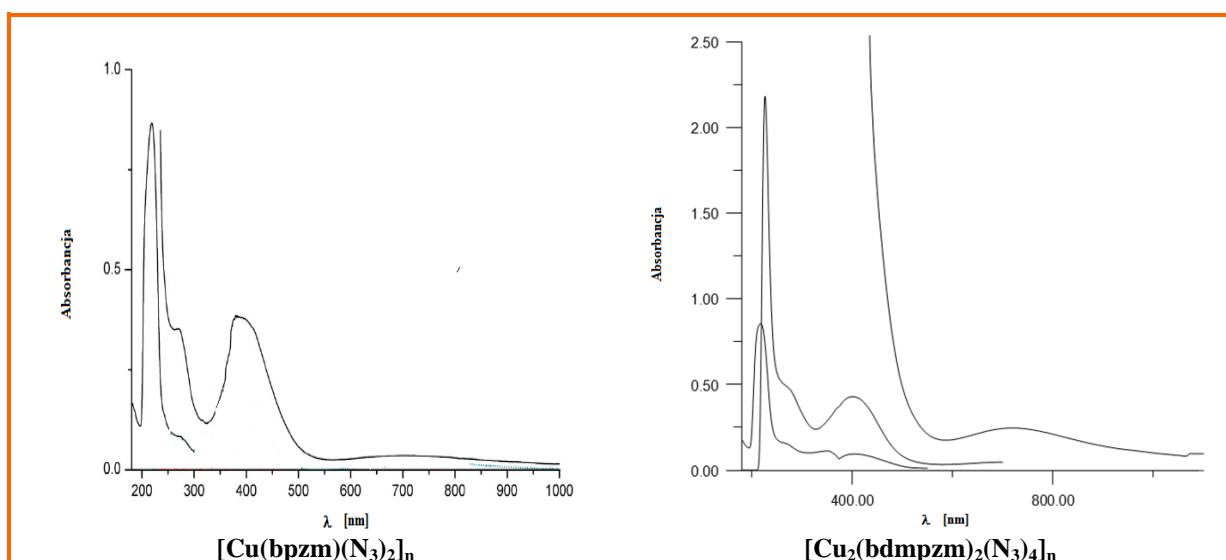
Tabela 55. Maksima widm UV–Vis azydkowych związków kompleksowych miedzi(II)

Związek	λ_{max} [nm]
$[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$	691, 411, 242
$[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$	740, 405, 307, 220
$[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$	737, 384, 309, 258
$[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$	653, 407, 255
$[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$	720, 403, 370, 227
$[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$	758, 368, 298, 251





Rys. 104. Widma UV–Vis w ciele stałym dla azydkowych kompleksów miedzi(II) linia czerwona– azydek sodu, linia niebieska–N–donorowy związek organiczny, linia czarna– azydkowy kompleks miedzi(II)



Rys. 105. Widma UV–Vis w ciele stałym dla azydkowych kompleksów miedzi(II)

Podobnie jak w przypadku wcześniej diskutowanych tiocyjanianowych i szczawianowych związków koordynacyjnych miedzi(II), w widmach UV–Vis związków $[\text{Cu}_2(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_4]_n$, $[\text{Cu}(\text{bmim})(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Cu}_3(\text{etim})_3(\text{N}_3)_6]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$ obserwuje się w zakresie widzialnym szerokie pasmo, odpowiadające przejściom pomiędzy rozczepionymi w polu ligandów orbitalami d jonów miedzi(II) $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{yz}, d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ i $d_z \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Zgodnie z oczekiwaniami dla czterokoordinacyjnego związku $[\text{Cu}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]$ maksimum absorpcji jest przesunięte ku niższym długościom fali i leży przy 653nm. Maksyma absorpcji widoczne w zakresie 368–411nm związane są z przejściami przeniesienia ładunku *LMCT* lub *MLCT*. Natomiast pasma odpowiadające związane z przejściami elektronowymi wewnątrz ligandów (*IL*), które mieszczą się one w zakresie 220–309nm.

6. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiłam wyniki moich badań nad dimerami i polimerami koordynacyjnymi miedzi(II), opartymi na mostkach tiocyjanianowym, szczawianowym i azydkowym.

W rezultacie przeprowadzonych prac otrzymałam i zbadałam 12 tiocyjanianowych połączeń koordynacyjnych, 10 heterobimetalicznych związków Cu/Hg, 9 związków miedzi(II) opartych na jonie szczawianowym oraz 6 azydkowych kompleksów Cu(II) i na tej podstawie przedyskutowałam korelacje magneto–strukturalne dla otrzymanych związków.

Badania pokazały, że metoda samoorganizacji (*ang.* „*self-assembly*”), wymagająca często jedynie prostych, komercyjnie dostępnych substratów, daje bardzo dobre rezultaty w syntezie tiocyjanianowych, szczawianowych i azydkowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II). Co ważne, prawie wszystkie syntezy prowadziły do otrzymania jednego produktu reakcji, a wydajność związku koordynacyjnego miedzi(II) była wysoka i wahała się w granicach 55–80%. W swoich badaniach wykazałam, że do pewnego stopnia proces samoorganizacji może być „sterowany” poprzez modyfikację warunków syntezy, w tym rodzaj soli miedzi(II) czy stosunek stechiometryczny liganda organicznego do jonu metalu. Badania nad tiocyjanianowymi związkami koordynacyjnymi miedzi(II) potwierdziły dodatkowo możliwość redukcji jonów Cu(II) do Cu(I) w trakcie prostej syntezy poprzez zmieszanie wodnego roztworu NH_4SCN z metanolem roztworem soli miedzi(II) i N–donorowego liganda organicznego.

Dla wszystkich otrzymanych kompleksów w sposób jednoznaczny wyznaczyłam strukturę molekularną i krystaliczną za pomocą metody rentgenowskiej analizy strukturalnej, a wyniki badań strukturalnych przedyskutowałam w połączeniu z rezultatami badań spektroskopowych i magnetycznych, uzyskując pełną charakterystykę prawie wszystkich otrzymanych kompleksów. Dzięki zastosowaniu szerokiej gamy ligandów N–donorowych opartych na pierścieniu pirazolowym, pirydynowym i imidazolowym oraz otrzymaniu stosunkowo dużej liczby tiocyjanianowych, szczawianowych i azydkowych dimerów i polimerów koordynacyjnych miedzi(II) stało się możliwym określenie wpływu warunków syntezy i rodzaju N–donorowego liganda towarzyszącego na strukturę i topologię badanych związków oraz ich właściwości magnetyczne.

Badania nad tiocyjanianowymi związkami koordynacyjnymi Cu(II) pokazały, że ligandy monodentne pirazol (*pz*), 3–metylopirazol (*mpz*), indazol (*ind*), 4–cyjanopirydyna (*4-cpy*) sprzyjają powstawaniu jednowymiarowych struktur polimerów koordynacyjnych

zawierających jony Cu(II) o geometrii tetragonalnie odkształconego oktaedru, połączonych ze sobą za pomocą podwójnych mostków $\mu_{-1,3}$ -NCS. Wyjątkiem jest związek $[\text{Cu}(4\text{-apy})_2(\text{SCN})_2]_n$ z pięciokoordynacyjnymi jonami Cu(II) o geometrii piramidy tetragonalnej. Za jego strukturę i topologię wydają się odpowiadać silne wiązania wodorowe $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ powstające z udziałem atomów wodoru grup aminowych liganda 4-aminopirydyny (4-apy). N-donorowe ligandy bidentne tj. bis(pirazolillo)metan (*bpzm*), bis(3,5-dimetylopirazolillo)metan (*bdmpzm*), 2,2'-dipirydyloamina (*dpa*), 2-aminoetylopirydyna (*aepy*), 2-aminometylobenzimidazol (*ambzim*), 2-(2-pirydylo)benzimidazol (*pybzim*) sprzyjają powstawaniu dimerów i jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych zawierających pięciokoordynacyjne jony Cu(II) najczęściej o geometrii piramidy o podstawie kwadratu. Struktura dwuwymiarowa $\{[(\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{SCN}))][\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{MeOH})][\text{Cu}(\text{SCN})_4]\}_n$ uwarunkowana jest obecnością jonów miedzi(I). Za duże osiągnięcie w tym zakresie uważam otrzymanie związku $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]_n$, w strukturze którego występują jednocześnie dwa typy koordynacji mostkowej jonów tiocyjanianowych tj. $\mu_{-1,1}$ -NCS oraz $\mu_{-1,3}$ -NCS. Koordynacja $\mu_{-1,1}$ -NCS występująca w jednostkach dwurdzeniowych $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]$ jest wyjątkowo rzadko spotykana, a jednoczesna obecność różnych koordynacji jonów SCN^- w strukturze jest atrakcyjna z punktu widzenia oddziaływań magnetycznych paramagnetycznych jonów Cu(II).

W badaniach nad heterobimetalicznymi (Cu/Hg) związkami koordynacyjnymi opartymi na łączniku tiocyjanianowym wykazałam, że koordynacja czterech monodentnych lub dwóch bidentnych ligandów do centrum metalicznego prowadzi do otrzymania jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych, w których jon $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ wykorzystuje do utworzenia mostków tylko dwa z czterech jonów SCN^- . Tworzenie polimerycznych łańcuchów zaobserwowano jednak jedynie w przypadku ligandów o stosunkowo małej zawadzie przestrzennej takich jak pirazol (*pz*) i bis(pirazolillo)metan (*bpzm*). W polimerach dwuwymiarowych trzy jony tiocyjanianowe tetraedrycznego łącznika $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ są zaangażowane w tworzenie mostków i powstanie tego typu struktur jest możliwe jedynie w przypadku, gdy do jonu Cu(II) koordynują dwa monodentne ligandy lub jeden bidentny. Co ciekawe, we wszystkich otrzymanych dwuwymiarowych polimerach koordynacyjnych jony miedzi(II) wykazywały geometrię piramidy tetragonalnej. Powstanie struktury trójwymiarowej wymaga, aby wszystkie jony tiocyjanianowe tetraedrycznego jonu $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ były zaangażowane w tworzenie mostków. Struktury tego typu obserwuje się stosunkowo rzadko. Dużym sukcesem było więc otrzymanie dwóch trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych o wzorach $[\text{Cu}(\text{pyCN})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ i $[\text{Cu}(\text{bpzm})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$.

Ciekawych zależności strukturalnych w zależności od zastosowanego liganda N-donorowego dowiodłam prowadząc badania nad szczawianowymi dimerami i polimerami koordynacyjnymi miedzi(II). Wykazałam, że wprowadzenie podstawników alkilowych i aminowych do pierścienia pirazolowego (grupy aminowej w 2-aminopirazolu (*apz*), grupy metylowej w 3-metylopirazolu (*mpz*) oraz grup metylowej i aminowej w 3-amino-5-metylopirazolu (*ampz*) zwiększa wprawdzie właściwości kompleksacyjne, w rezultacie czego do centrum metalicznego koordynują dwie cząsteczki liganda N-heterocyklicznego, ale z drugiej strony prowadzi to do obniżenia wymiarowości finalnej struktury, 2D dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, 1D dla $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{apz})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{mpz})_2]_n$ i 0D dla $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$. Tworzenie dwurdzeniowego kompleksu $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ampz})_4]$ wyjaśnić można dużą zawadą steryczną liganda *ampz*, wynikającą z obecności dwóch podstawników, grupy metylowej i aminowej. Zaobserwowałam także, że wprowadzanie dodatkowych podstawników do pierścienia pirazolowego sprzyja powstawaniu stosunkowo rzadko spotykanej koordynacji $\mu\text{-}_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4$. Za duże osiągnięcie w tym zakresie uważam otrzymanie i zbadanie $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{pz})]_n$, związku zawierającego bardzo rzadką koordynację jonów szczawianowych $\mu\text{-}_{1,1,2,3,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4$. Ciekawym jest także porównanie struktur związków $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{ampy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Cu}_4(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3(\text{aepy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ i $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{aepy})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, otrzymanych przy zastosowaniu 2-aminometylopirydyny (*ampy*) i 2-aminoetylopirydyny (*aepy*). Wprowadzenie dodatkowej grupy metylenowej skutkuje obniżeniem liczby koordynacji centrum metalicznego i prowadzi do wystąpienia dwóch nierównocennych krystalograficznie jonów miedzi(II).

W grupie azydkowych związków koordynacyjnych również potwierdziłam silny wpływ warunków reakcji i rodzaju liganda N-donorowego. Koordynacja dwóch cząsteczek 1-benzyloimidazolu (*bim*) uniemożliwia powstawanie struktur polimerów koordynacyjnych czy dimerów. Tworzenie się wielowymiarowych struktur koordynacyjnych potwierdzono tylko w przypadku koordynacji jednej cząsteczki liganda N-donorowego opartego na pierścieniu imidazolowym (1-benzylo-2-metyloimidazolu (*bmim*) i 1-etyloimidazolu (*etim*). Obniżenie wymiarowości związku $[\text{Cu}_2(\text{bdmpzm})_2(\text{N}_3)_4]$ (0D) w porównaniu z $[\text{Cu}(\text{bpzm})(\text{N}_3)_2]_n$ (1D) również można wyjaśnić dużą zawadą steryczną liganda bis(3,5-dimetylopirazolillo)metan (*bdmpzm*), w rezultacie wprowadzenia czterech podstawników metylowych, w porównaniu z bis(pirazolillo)metanem (*bpzm*).

Korelacja badań strukturalno-magnetycznych potwierdziła silny wpływ geometrii mostka na typ i wielkość oddziaływań magnetycznych centrów paramagnetycznych w dimerach i strukturach wielowymiarowych. Tiocyjanianowe i heterobimetaliczne polimery

koordynacyjne miedzi(II) przejawiają właściwości magnetyczne typowe dla izolowanych jonów miedzi(II) lub wykazują słabe oddziaływania antyferromagnetyczne jedynie w zakresie niskich temperatur. Słabe oddziaływania magnetyczne pomiędzy jonami miedzi(II) w grupie tiocyjanianowych dimerów i polimerów koordynacyjnych przypisać można ekwatorialno–aksjalnej koordynacji mostkowych jonów tiocyjanianowych. Ciekawym związkiem okazał $[\text{Cu}_2(\mu\text{-SCN})_2(\text{SCN})_2(\text{aepy})_2]$, dla którego badania strukturalne potwierdziły dwa typy koordynacji jonów tiocyjanianowych $\mu_{-1,1}\text{-NCS}$ oraz $\mu_{-1,3}\text{-NCS}$ a badania magnetyczne wykazały istnienie antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy jonami miedzi(II) w jednostkach dimerycznych ($J = -1,3\text{cm}^{-1}$) oraz silniejszych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy dimerami ($ZJ' = -4,9\text{cm}^{-1}$).

W grupie szczawianowych dimerów i polimerów koordynacyjnych najsilniejsze oddziaływania magnetyczne pomiędzy paramagnetycznymi jonami Cu(II) zostały potwierdzone dla dwuwymiarowego polimeru $[\text{Cu}(\text{pz})(\text{C}_2\text{O}_4)_n]$. Za silne oddziaływania antyferromagnetyczne odpowiada bis(bidentna) ekwatorialno–ekwatorialna koordynacja jonu szczawianowego z czterema krótkimi wiązaniami Cu–O, dzięki której orbitale magnetyczne jonów miedzi(II) skutecznie nakładają się z orbitalami mostka szczawianowego. Koordynacja bis(bidentna) jonów szczawianowych, które łączą centra miedzi(II) w sposób ekwatorialno–aksjalny, z reguły prowadzi do słabych oddziaływań ferro– lub antyferromagnetycznych.

Badania w zakresie właściwości magnetycznych azydkowych polimerów koordynacyjnych miedzi(II) będą kontynuowane w ramach projektu badawczego drugiej edycji konkursu PRELUDIUM finansowanego przez NCN.

7. LITERATURA

1. J.C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React.* 1 (1964) 1]
2. S. R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner; "Coordination Polymers, Design, Analysis and Application", The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK 2009
3. T. Cook, Y. Zheng, P.J. Stang, *Chem. Rev.* 2013, 113, 734
- 4 A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.*, 222 (2001) 155.
5. S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.*, 224 (2002) 11.
6. C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003) 2781.
7. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003) 276.
8. S. Noro, S. Kitagawa, *Progress in Polymer Science*; 34 (2009) 240
9. A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2127
10. W. Lee Leong, J.J. Vittal, *Chem. Rev.* 2011, 111, 688
11. B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1629
12. S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, School of Chemistry, Monash University, Victoria, Australia, 2009
13. K. Uemuraa, R. Matsudab, S. Kitagawa, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 2420
14. S.Noro, S.Kitagawa, M.Kondo, K.Seki, *Angew.Chem.Int. Ed.*2000, 39, 2082–2084
15. Noro, S.; Kitaura, R.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 2568
16. Blake, A. J.; Hill, S. J.; Hubberstey, P.; Li, W. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997), 913
17. R. Kitaura, K. Fujimoto, S.I. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Ed. Engl.* 41 (2002) 133.
18. Hoskins, B. F.; Robson, R. J. *Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 1546
19. O. M. Yaghi, Hailian Li, *J. Am. Chem. Soc.* 1995,117, 10401
20. E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem.* 2001,113, 413 – 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001), 40, 399
21. P. Phuengphai, S. Youngme, I. Mutikainen, P. Gamez, J. Reedijk, *Polyhedron* 42 (2012) 10
22. J. Geng, L. Qin, C. He, G. Cui, *Transition Met Chem* (2012) 37,579
23. K. Sinzger, S.Hunig, M. Jopp, D. Bauer, W. Beitsch, C.H. Wolf, R.K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S.I. Khan, A. Lindbaum, C.L. Lengauer, E. Tillmanns, *J. Am. Chem. Soc.* (1993), 115, 7696

24. M. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M., *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 170
25. Z.F. Chen, R.G. Xiong, J. Zhang, J.L. Zuo, X.Z. You, C.M. Che, H.K. Fun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000), 4010
26. J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R. J. Wang and J. Li, *Inorg. Chem.*, (1999), 38, 4608
27. S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, S. Iwabuchi, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta*, (1998), 267, 143
28. J. Pospisil, I. Jess, C. Nather, M. Necasa, P. Taborsky, *New J. Chem.*, (2011), 35, 861
29. C. Nather, I. Jess, *Monatsh. Chem.*, 2001, 132, 897
30. B. Staliński, *Magnetochemia*, PWN, Warszawa, 1966
31. R. Podgajny, B. Siklucka, *Funkcjonalne materiały molekularne – wielordzeniowe związki koordynacyjne z mostkami cyjanowymi*, *Wiadomości Chemiczne - Chemia koordynacyjna w Polsce cz. II*, (2008), 547
32. J. Paharová, J. Černák, Z. Žák, *Acta Universitatis Palackianae Olomouensis Facultas Rerum Naturalium* (2005), 83
33. R. Podgajny, T. Korzeniak, K. Stadnicka, Y. Dromzée, N. W. Alcock, W. Errington, K. Kruczała, M. Bałanda, T. J. Kemp, M. Verdager, B. Sieklucka, *Dalton Trans.* (2003), 3458.
34. J. H. Lim, Y. S. You, H. S. Yoo, J. H. Yoon, J. I. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 10578.
35. J. H. Lim, J. S. Kang, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7821.
36. Y. S. You, J. H. Yoon, J. H. Lim, H. C. Kim, C. S. Hong, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7063.
37. D. Li, S. Gao, L. Zheng, K. Yuc, W. Tang, *New J. Chem.* 26 (2002) 1190.
38. Z.X. Wang, P. Zhang, X.-F. Shen, Y. Song, X.-Z. You, K. Hashimoto, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 2457.
39. D.F. Li, S. Gao, L.-M. Zheng, W.Y. Sun, T. Okamura, N. Ueyama, W.X. Tang, *New J. Chem.* 26 (2002) 485.
40. V. Videnova-Adrabińska, *Wiadomości Chemiczne*, 49 (1997), 547.
41. J.M. Lehn, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1347.
42. J.M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91.
43. M. Pietraszkiewicz, *Wiadomości Chemiczne* (1997), 189.
44. A. Escuer, R. Vicente, M.S. El Fallah, M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4466
45. A. Escuer, R. Vicente, M.S. El Fallah, M.A.S. Goher, F.A. Mautner, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4466

46. M.A.S. Goher, A. Escuer, M.A.M. Abu-Youssef, F.A. Mautner, *Polyhedron* 17 (1998) 4265.
47. Y.T. Yang, F. Luo, Y.X. Che, J.-M. Zheng, *J. Mol. Struct.* 888 (2008) 253.
48. J.J. Liu, X. He, M. Shao, M.X. Li, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 189.
49. S.F.A Kettle, *Fizyczna chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo PWN 1999.
50. N.W Isaacs, C.H.L. Kennard, *J. Chem Soc. A* (1969) 386.
51. D.L. Cullen E.C.Lingafelter *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1264.
52. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedjik, J. van Rijn, C.G. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
53. B. Hathaway, *Copper*, University College, Cork, Republic of Ireland, Vol. 53 534.
54. Adhikary Ch., Koner S, *Coordination Chem. Rev.* 254 (2010) 2933.
55. A. Morsali, M. Y. Masoomi, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1882.
56. S.A. Barnett, A.J. Blake, N.R. Champness, C. Wilson, *Chem. Commun.* (2002) 1640.
57. Y. Ling, L. Zhang, J. Li, S.-S. Fan, M. Du, *Cryst. Eng. Commun.* 12 (2010) 604.
58. B. Ding, Y.Q. Huang, Y.Y. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 7.
59. A. P. Gingsberg, R.L. Martin, R. Brooks, R.C. Sherwood, *Inorg.Chem.* 11 (1972) 2884.
60. G.Wrzeszcz, rozprawa habilitacyjna p.t. „Heterobimetaliczne związki koordynacyjne wybranych metali 3d elektronowych otrzymywane w oparciu o tris(szczawiano)chromian(III), tris(histaminiano)kobalt(III) i heksa(tiocyjaniano-N)chromian(III), Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 2005.
61. M. Hernandez-Molina, P.A.Lorenzo-Luisb, C.Ruiz-Perez, *CrystEngComm.* 16 (2001) 1.
62. Y. Bai, G. Zheng, D. Dang, Y. Zheng, P.Ma, *Spectrochimica Acta Part A* 79 (2011) 1338
63. K.Pannersevam, TH.Lu, T.Y. Chi, F.L.Liao,Ch. Chung, *Analytical Sciences* 16 (200) 441
64. Franz A. Mautner a, Ramon Vicente b, Salah S. Massoud, *Polyhedron* 25 (2006) 1673
65. Z.L. You, *Acta Cryst.* (2005). C61, m466
66. X. Lia, Y. Qiu, *Acta Cryst.* (2008). E64, m218
67. P. Zhang, *Acta Cryst.* (2007). E63, m3041
68. H. Grove, M. Julve, F. Lloret, P. E. Kruger, K. W. Tornroos, J. Sletten, *Inorg. Chim. Acta* 325 (2001) 115
69. J G. Haasnoot, W. Driessen, J. Reejdik, *Inorg. Chem.* (1984, 23, 2803
70. S.S. Massoud, F. A. Mautner, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3334
71. G. A. Bogdanovic, ZK. Jacimovic, V. M. Leovac, *Acta Cryst.* (2005). C61, m376
72. R.Vicente, A. Escuer, E. Penalba, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* 255 (1997) 7

73. P.C. Christidis, C.A. Bolos, G. Bauer, G. Will, N.S. Trendafilova G.St. Nikolov, *Inorganica Chimica Acta* 228 (1995) 173
74. G. L. Breneman, S. L. Aubol O. Parker, *Acta Cryst.* (2001). E57, m288
75. Y. Wei, F. Wang, Q. Zhu, *Acta Cryst.* (2007). E63, m2629
76. N. Wang, R. Xue, Bo Li, Y. Yang, M. Cao, *Acta Cryst.* (2010). E66, m601
77. Z. Youa, H.L Zhu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 2754
78. Jose L. Mesa, Teofilo Rojo, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 53.
79. J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* 28 (2009) 2249
80. S. Youngme, J. Phatchimkun, U. Suksangpanya, C. Pakawatchai, G. van Albada, M. Quesada, Jan Reedijk, *Inorg. Chem Commun.* 9 (2006) 242
81. J. Klingele, D. Kaase, J. Hilgert, G. Steinfeld, M.H. Klingelea, J. Lach, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 4495
82. L. Li, Daizheng Liao, S. Liu, Z. Jiang 1, S. Yan, *Inorg. Chem. Commun* 6 (2003) 225
83. Y. Jiang, H.Z. Kou, F. Gao R. Wang, *Acta Cryst.* (2004). C60, m261
84. C. Wang, *Acta Cryst.* (2007). E63, m832
85. N. Kumar Karan, S. Mitra, T. Matsushita, V. Gramlich, G. Rosair, *Inorg. Chim. Acta* 332 (2002) 87
86. L. Wang, L Li, *Acta Cryst.* (2007). E63, m1214
87. Z. E. Serna, R. Cortes, M. Karmele Urriaga, M. Gotzone Barandika, Luis Lezama, M. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 865
88. M. Julve, M. Verdaguer, G. Bruno, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 795
89. P. Gómez-Saiz, R. Gil-García, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, J. Pizarro, M. Arriortúa, M. González-Álvarez, J. Borrás, V. Díez-Gómez, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 373
90. C. Diaz, Joan Ribas, Nuria Sanz, Xavier Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* 286 (1999) 169
91. G. Chen, Zhi-Ping Bai, Sheng-Ju Qu, *Acta Cryst.* (2005). E61, m2718
92. Jorge A. R. Navarro, I. M. Angustias Romero, I. Juan M. Salas, I. Miguel Quiro's, I. a, Edward R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4988
93. G. Liu, H. Chen, F. Liu, S. Huang, S. Xiang Li, W. Li, *J Chem Crystallogr* (2008) 38, 631
94. G. Li, X. Liu, X. Peng C. Lu, *Acta Cryst.* (2006) E62, m259
95. H. Biea, J. Yua, J. Xua, J. Jing Lua, Yong Lia, X. Cuia, X. Zhanga, Y. Suna, L. Pan, *Journal of Molecular Structure* 660 (2003) 107

96. J. Lu, H. Liu, D. Wang, X. Zhang, D. Li, J. Dou, *Journal of Molecular Structure* 938 (2009) 299
97. B. Ding, L. Yi, H. Gao, P. Cheng, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, *Inorganic Chemistry Communications* 8 (2005) 102
98. B. Ding, Y. Q. Huang, Y. Liu, W. Shi, Peng Cheng, *Inorg. Chem. Commun* 10 (2007) 7
99. A. O. Legendre, A. E. Mauro, J. G. Inorg. Chem. Commun 10 (2007) 815
100. W. Luo, Ming-Ming Yu, Lei Zheng, Ai-Li Cui and Hui-Zhong Kou, *Acta Cryst.* (2006). E62, m2532
101. P. Liu, Y. Wang, C. Tian, H. Peng, E. Gao, *J. of Mol. Struct.* 920 (2009) 459
102. K. L. Zhang, W. Chen, Y. Xu, Z. Wang, Z. J. Zhong, X. Z. You, *Polyhedron* 20 (2001) 2033
103. J. Mrozinski, J. Kłak, R. Kruszynski, *Polyhedron* 27 (2008) 1401.
104. A. M. Madalan, V. Ch. Kravtsov, D. Pajic, K. Zadro, Y. A. Simonov, N. Stanica, L. Ouahab, J. Lipkowski, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 4151.
105. A. Bienko, J. Kłak, Jerzy Mrozinski, R. Boca, I. Brudgam, H. Hartl, *Dalton Trans.* 2007, 2681
106. D. V. Shevchenko, S. R. Petrusenko, V. N. Kokozay, M. V. Zhigalko, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, B. W. Skelton, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3889.
107. A. Skorupa, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Mrozinski, *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001) 286.
108. G. Francese, S. Ferlay, H. W. Schmalle, S. Decurtins, *New J. Chem.*, 1999, 267.
109. O. V. Pryma, S. R. Petrusenko, V. N. Kokozay, B. W. Skelton, O. V. Shishkin, T. S. Teplytska, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1426.
110. A. Bienko, J. Kłak, J. Mrozinski, S. Domagała, B. Korybut-Daszkiewicz, K. Wozniak, *Polyhedron* 26 (2007) 5030.
111. D. Bose, G. Mostafa, R. D. Bailey Walsh, M. J. Zaworotko, B. K. Ghosh, *Polyhedron* 25 (2006) 1477.
112. A. A. Khandar, A. Klein, A. Bakhtiari, A. R. Mahjoub, R. W. H. Pohl, *Inorg. Chim. Acta* 366 (2011) 184
113. F. F. Jian, H. L. Xiao, F. Q. Liu, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3695.
114. R. Kruszynski, B. Machura, M. Wolff, J. Kusz, J. Mrozinski, A. Bienko, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1369.
115. C. George, A. Purdy, *Acta Cryst.* (1992). C48, 155
116. Jose A. Real, J. Burros, X. Solans, M. Font-Altaba, *Trans. Met. Chem.*, 12 (1987) 254
117. L. Li, L. Bai, Z. Jiang, S. Yan, *J. Mol. Struct.* 569 (2001), 179

118. A. Cheansirisomboon, S. Youngme, C. Pakawatchaib, N. Chaichi, *Mendeleev Commun.*, (2010), 20, 109.
119. A. M. Thomas, G. Neelakanta, S. Mahadevan, M. Nethaji, Akhil R. Chakravarty, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 2720.
120. A. M. Thomas, G. C. M, S. K. Tiwary, R. K. Rath, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000), 1395
121. M. Du, Y.M. Guo, X.Bu, *Inorg. Chim. Acta* 335 (2002) 136
122. B. Kozlevcar, T. Pregeljrej Pevec, N. Kitanovski, J. Sánchez Costa, G. van Albada, P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 4977
123. X. Zhang, Z. Zhao, J.Sun, Y. Maa, M.Zhu, *Acta Cryst.* (2005). E61, m2643
124. H. Wang, Y. Zhou, H. He, X.Tub, L. Zhu, *Acta Cryst.* (2006). E62, m1081
125. S. Reinoso, P. Vitoria, L. San Felices, L. Lezama, J. M. Gutierrez-Zorrilla, *Acta Cryst.* (2005), E61, m1677
126. A. Bencini, A, C. Fabretti, C. Zanchini, P. Zannini, *Inorg. Chem.* (1987) 26 1445
127. J. L. Shaw, G. T. Yee, G. Wang, D. E. Benson, C. Gokdemir, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* (2005), 44, 5060
128. S. Ch, J.Ribas, E. Zangr, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2589
129. M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, O. Kahn, *Inorg. Chem.* (1984) 23, 3808.
130. L. Soto, J. Garcia, E. Escriva, J.-P. Legros, J.-P. Tuchagues, F. Dahan, *Inorg. Chem.* (1989), 28, 3378
131. S. Youngme, A. Cheansirisomboon, C. Danvirutai, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G. A. van Albada, J. Reedijk, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 973
132. Y. Akhriff, J. Server-Carrio, A. Sancho, J. Garcia-Lozano, E. Escriva, J. V. Folgado, L. Soto, *Inorg. Chem.* (1999), 38, 1174
133. W. Huang, T. Ogawa, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 3877–3880
134. D. M. de Faria, M.Yoshida, C. B. Pinheiro, K. Jose Guedes, K. Krambrock, R. Diniz, L. Fern, C. de Oliveira a, Flavia C. Machado, *Polyhedron* 26 (2007) 4525
135. S. Youngme, G. A. van Albada, N. Chaichit, P. Gunnasoot, P. Kongsaree, I. Mutikainen, O. Roubeau, J, Reedijk, U. Turpeinen, *Inorg. Chim. Acta* 353 (2003) 119
136. A. Castineirasa,, S. Balboaa, R. Carballob, J. Maria Gonzalez-Perez ,J. Niclos-Gutierrez, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2007), 633, 717
137. A. Recio, J. Server-Carri, E. Escriva, R. Acerete, J.Garcia-Lozano, A. Sancho, L. Soto, *CrysGrowth&Des.* (2008) 8, 4075

138. O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Roman, *Polyhedron* 18 (1999) 1235
139. G. Zhang, Y. Li, Z. Wu, *Acta Cryst.* (2006). E62, m1175
140. J. Tanga, E. Gaoa, W. Bub, D. Liaoa,, S. Yana, Z. Jianga, G. Wang, *J.Mol. Struc.* 525 (2000) 271
141. S. Youngme, P. Gunnasoot, *Trans. Met. Chem.* 29 (2004) 840
142. J. Carranza, H. Grove, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, P. E. Kruger, C. Eller, D. Rillema, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4836
143. L. Zhang, W. Bu, S. Yan, Z. Jiang, D. Liao G. Wang, *Polyhedron* 19 (2000) 1105
144. L. Soto, J. Garcia-Lozano, E. Escriva Monto, M. Beneto Borja, F. Dahan, J.P.Tuchagues, J.P. Legros, *J. Chem. Soc. Dalton trans.* (1991), 2619
145. J. Sun, H. Xu, *Molecules* (2010), 15, 8349
146. H. Bian, J. Tian, Z. Liua, W. Gua, J. Xua, S. Yan, D. Liao, Z.Hui Jiang, P. Cheng, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 327_330
147. F. A. Mautner, F. R. Louka, S. S. Massoud, *J. of Mol. Struct.* 921 (2009) 333–340
148. P. Gomez-Saiz, J. Garcia-Tojal, M. Maestro, J. Mahia, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2123
149. O. Castillo, I. Muga, A. Luque, Juan M. Gutierrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Roman, *Polyhedron* 18 (1999) 1235–1245
150. Neil F. Curtis, R. N. McCormick, T. N. Waters, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973), 1537
151. F. Tuna, G. Ionut Pascu, J. Sutter, M. Andruh, S. Golhen, J. Guillevic, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* 342 (2003) 131_/138
152. B. Bag, N. Mondal, S. Mitra, V. Gramlich, J. Ribas, M.S. El Fallah, *Polyhedron* 20 (2001) 2113–2116
153. R. Li, P. Zhao, Y. Zhu, W. Zhang, H. Wang, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4081
154. T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1077
155. M. Wang, B. Hu, X. Deng, C. Wang, *Acta Cryst.* (2007). E63, m710–m711
156. Y. Lee, JaJ.ck M. Harrowfield, J. S. Kim, Y. Kim, M.H. Lee,c W. T. Lim, Y. C. Parka, P. Thuery, *Dalton Trans.*, 2009, 443
157. M. Luisa Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 300–302 (2000) 846
158. D. Cangussu, H. O. Stumpf, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2292–2302

159. T.F. Liu, *Acta Cryst.* (2007). E63, m1856–m1858
160. A.N. Boyko, M. Haukka, I. A. Golenya, S V. Pavlova, N I. Usenko, *Acta Cryst.* (2010). E66, m1101
161. H.Grove, J.Sletten, M.Julve, F.Lloret, L.Lezama, J.Carranza, S.Parsons, P.Rillema, *J.Mol.Struct.* 606 (2002) 253
162. H. Nunez, J. Timor, J.Carrio, L.Soto, E. Escriva, *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 8
163. H. Bian, W. Gu, J. Xu, F. Bian, S.P. Yan, D. Liao, Z. Jiang, P. Cheng, *Inorg. Chem.* (2003), 42, 4265
164. C. Yuste, L. Canadillas-Delgado, A. Labrador, F. S. Delgado,§ C. Ruiz-Perez,F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* (2009) 48, 6630
163. Q. Xu, *Acta Cryst.* (2011). E67, m1585
16. U. García-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, J. P. García-Terán, G. Beobide, P. Román, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 4280
165. O Castillo, A. Luque, P. Roman, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5526
166. J. J. Girerd, O. Kahn, M. Verdager, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 274
167. T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. S. Patrickios, A. J. Tasiopoulos, A. K. Boudalis, *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 402
168. R. Carballo, B. Covelo, N. Fernandez-Hermida, E. M. Vazquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 1787
169. J. Suarez-Varela, J. M. Dominguez-Vera, E. Colacio, J. C. Avila-Roson, M. A. Hidalgo, D. Martin-Ramos, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* 1995, 2143
170. J. Jaskova, D. Miklos, P. Segla, R. Sillanp, J. Moncol. *Acta Cryst.* (2007). E63, m910
171. O. Castillo, A. Luque,, P. Roman, Francesc Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5526
172. O. Castillo, A. Luque, M. Julve, Francesc Lloret, P. Roman, *Inorganica Chimica Acta* 315 (2001) 9
173. H. Biana, J. Tiana, Z. Liua, W. Gua, J. Xua, S. Yan, D. Liaoa, Z. Jianga, P. Cheng, Z. Anorg. Allg. Chem. (2004), 630, 327
174. S. Pérez-Yáñez, O. Castillo, J. Cepeda, J. P. García-Terán, A. Luque, P. Román, *Inorganica Chimica Acta* 365 (2011) 211
176. O.Castillo, A. Luque, F. Lloret, P.Roman, *Inorg. Chem.Commun.* 4 (2001), 350
177. J. Luo, M. Hong, Y. Liang R. Cao, *Acta Cryst.* (2001). E57, m361
178. H. Oshiot , U. Nagashima, *Inorg. Chem.* (1992), 31, 3295

179. M. Afzaal, E. Flynn, M. A. Malik, Paul O'Brien, M. Motevalli, *Polyhedron* 24 (2005) 1101
180. J. Wang, Y. Houa Z. Fang, *Acta Cryst.* (2010). E66, m1229
181. A. Castineirasa,, S. Balboaa, R.Carballo, J. Gonzalez-Perez, J. Niclos-Gutierrez, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 717
182. W. Fitzgerald, J. Foley, D. McSweeney, Noel Ray, D. Sheahan, S. Tyagi, B. Hathaway, *J. Chem. Dalton Trans.* (1982), 1117.
183. J. Ferjani, M. Graia, T.Jouini, *Acta Cryst.* (2005). C61, m237
184. C. Hong , J. Yoon, Y.S. You, *Inorganic Chemistry Communications* 8 (2005) 310
185. J. Kim, U. Lee, B, Koo, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, Vol. 31, No. 2 487
186. P.S. Mukherjee, S. Konar, E. Zangro, C. Diaz, J.Ribas, N. Ray Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3471
187. J.Kim, H. Park, J.C. Kim, A. J. Lough, S. Yong Pyun, J. Roh, B. Min Lee, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 2087
188. O. Castillo, A. Luque, J. Sertucha, P. Roman, F. Lloret, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 6142
189. X. Song, L. Li, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *CrystalGrowth&Design*(2007) 7 1220
190. O.Castillo, A.Luque, S.Iglesias, C. Guzman-Miralles, P.Roman, *Inorg. Chem. Commun*, 4(2001) 640
191. A. Castineirasa, S. Balboaa, R. Carballob, J. Niclos, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 2353
192. A. Castininras, S. Balboaa, R. Carballo, J.Niclos, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 2353
193. O. Castillo, A. Luque, F. Lloret, P. Roman, *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001) 141
194. M, Hernandez-Molina, P,A. Lorenzo-Luis, C. Ruiz-Perez, *CrystEngComm* (2001), 16, 1
195. U. Garcia-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, J. P. Garcia-Teran, G. Beobide, P. Roman, *CrystalGrowth&Des.* (2006), 6, 1839
196. T. D. Keene, H. R. Ogilvie, M. B. Hursthouse,D. J. Price, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004), 1007
197. S. Kitagawa,T. Okubo S. Kawata Mitsuru Kondo M. Katada, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* (1995) ,34, 4790
198. M. Du, Z. Zhang, C. Li, J. Ribas, A. Nuria, J. Ribas, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6850–6852
199. G. Wen, Y. Wang, W. Zhang, C. Ren, R. Liu, Q. Shi, *CrystEngComm*, 2010, 12, 1238–1251
200. P. Chaudhuri, K.Oder,K. Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2818.

201. J. Comarmond, P. Plumeré, J.M. Lehn, I. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6330.
202. Y. Agnus, R. Louis, J.P. Gisselbrecht, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 93.
203. P. Manikandan, R. Muthukumar, K.R. Justin Thomas, B. Varghese, G.V.R. Chandramouli, P.T. Monoharan, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2378.
204. A. Escuer, M.Font-Bardia, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* 298 (2000) 195.
205. G. Chastanet, B.L. Guennic, C. Aronica, G. Pilet, D. Luneau, M.-L. Bonnet, V. Robert, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3847
206. S. Shit, P. Talukder, J. Chakraborty, G.M.S. Pilet, E.I. Fallah, J. Ribas, S. Mitra, *Polyhedron* 26 (2007) 1357
207. I. Bkouche-Waksman, S. Sikorav, O. Kahn, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* 13 (1983) 303.
208. A. Escuer, M. Font-Bardia, S.S. Massoud, F.A. Mautner, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *New J. Chem.* 28 (2004) 681.
209. T.R. Felthouse, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 444.
210. P.S. Mukherjee, S. Dalai, G. Mostafa, T.-H. Lu, E. Rentschler, N.R. Chaudhuri, *New J. Chem.* 25 (2001) 1203.
211. M.A. Aebersold, M. Gillon, O. Plantevin, L. Pardi, O. Kahn, P. Bergerat, I.V. Seggern, F. Tucek, L. Öhrström, A. Grand, E. Lelièvre-Berne, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5238.
212. S. Sikorav, I. Bkouche-Waksman, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 490.
213. B. Graham, M.T.W. Hearn, P.C. Junk, C.M. Kepert, F.E. Mabbs, B. Moubaraki, K.S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1536.
214. S.S. Tandon, L.K. Thompson, M.E. Manuel, J.N. Bridson, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5555
215. G.A. van Albada, M.T. Lakin, N. Veldman, A.L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4910.
216. Q.L. Wang, X.Q. Jia, D.Z. Liao, S.P. Yan, P. Cheng, G.M. Yang, H.X. Ren, Z.H. Jiang, *Trans. Met. Chem.* 31 (2006) 434.
217. S. Youngme, T. Chotkhun, S. Leelasubcharoen, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G.A. van Albada, J. Reedijk, *Polyhedron* 26 (2007) 725.
218. J.D. Woodward, R.V. Backov, K.A. Abboud, D. Dai, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, M.W. Meisel, D.R. Talham, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 638.
219. A. Escuer, M.A.S. Goher, F.A. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2107.
220. W.W. Sun, X.-B. Qian, C.-Y. Tian, E.-Q. Gao, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 2744

221. S. Saha, S. Koner, J.P. Tuchagues, A.K. Boudalis, K.-I. Okamoto, S. Banerjee, D. Mal, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6379.
222. A. Escuer, M. Font-Bardia, S.S. Massoud, F.A. Mautner, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *New J. Chem.* 28(2004)681.
223. M.S. Ray, A. Ghosh, R. Bhattacharya, G. Mukhopadhyay, M.G.B. Drew, J. Ribas, *Dalton Trans.* (2004) 252.
224. L.L. Ni, Z.L. You, L. Zhang, C. Wang, K. Li, *Trans. Met. Chem.* (2009) doi:10.1007/s11243-009-9289-6.
225. S.-Q. Bai, E.-Q. Gao, Z. He, C.-J. Fang, C.-H. Yan, *New J. Chem.* 29 (2005) 935.
226. R. Li, B. Moubaraki, K.S. Murray, S. Brooker, *Dalton Trans.* (2008) 6014.
227. P. Mukherjee, O. Sengupta, M.G.B. Drew, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 3285.
228. K. Matsumoto, S. Ooi, K. Nakatsura, W. Mori, S. Suzuki, A. Nakahara, Y. Nakao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 2095.
229. M. Zbiri, S. Saha, C. Adhikary, S. Chaudhuri, C. Daul, S. Koner, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 1193
230. M.S. Ray, A. Ghosh, S. Chaudhuri, M.G.B. Drew, J. Ribas, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3110
231. Y.S. You, C.S. Hong, K.M. Kim, *Polyhedron* 24 (2005) 249.
232. S. Koner, S. Saha, T. Mallah, K.I. Okamoto, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 840.
233. J.P. Costés, F. Dahan, J. Ruiz, J.P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta* 239 (1995) 53.
234. J. Lin, Z. Shen, Y. Song, H.J. Xu, Y.Z. Li, X.Z. You, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1963.
235. S. Sen, S. Mitra, D.L. Hughes, G. Rosair, C. Desplanches, *Polyhedron* 26 (2007) 1740.
236. S.Q. Bai, E.Q. Gao, Z. He, C.-J. Fang, C.H. Yan, *New J. Chem.* 29 (2005) 935.
237. S. Sarkar, A. Mondal, J. Ribas, M.G.B. Drew, K. Pramanik, K.K. Rajak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4633.
238. C. Adhikary, D. Mal, R. Sen, A. Bhattacharjee, P. Gülich, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron* 26 (2007) 1658
239. R. Cortés, M.K. Urtiaga, L. Lezama, J.I.R. Larramendi, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3685.
240. T.C. Stamatatos, G.S. Papaefstathiou, L.R. MacGillivray, A. Escuer, R. Vicente, E. Ruiz, S.P. Perlepes, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8843.
241. J. Luo, X.G. Zhong, S. Gao, L.-H. Weng, Z.-H. Shao, C.-M. Zhang, Y.-R. Li, J. Zhang, R.-F. Cai, *Polyhedron* 23 (2004) 1243

242. S. Youngme, T. Chotkhun, S. Leelasubcharoen, N. Chaichit, G.A. van Albada, M. Viciano-Chumillas, J. Reedijk, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 109
243. J.-C. Liu, D.-G. Fu, J.-Z. Zhuang, C.-Y. Duan, X.-Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 14 (1999) 2337.
244. Y. Song, C. Massera, M. Quesada, A.M.M. Lanfredi, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1171.
245. M.H.W. Lam, Y.Y. Tang, K.M. Fung, X.Z. You, W.T. Wong, *Chem. Commun.* (1997) 957.
246. S. Saha, S. Koner, J.-P. Tuchagues, A.K. Boudalis, K.-I. Okamoto, S. Banerjee, D. Mal, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6379.
247. Y.-B. Jiang, H.-Z. Kou, R.-J. Wang, A.-L. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4608.
248. S.S. Tandon, L.K. Thompson, D.O. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1907.
249. C.L. Sheppard, S.S. Tandon, L.K. Thompson, J.N. Bridson, D.O. Miller, M. Handa, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta* 250 (1996) 227
250. Z.L. You, H.L. Zhu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 140.
251. S. Koner, S. Saha, K.-I. Okamoto, J.P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 4668
252. J.H. Satcher, M.W. Droege, T.J.R. Weakley, R.T. Taylor, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3317.
253. A.M. Madalan, M. Noltemeyer, M. Neculai, H.W. Roesky, M. Schmidtman, A. Muller, Y. Journaux, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 459.
254. Z.-S. Meng, L. Yun, W.-X. Zhang, C.-G. Hong, R. Herchel, Y.-C. Ou, J.-D. Leng, M. Xia Peng, Z.-J. Lin, M.-L. Tong, *Dalton Trans.* (2009) 10284
255. P.K. Nanda, G. Aromí, D. Ray, *Chem. Commun.* (2006) 3181
256. S. Sarkar, A. Mondal, J. Ribas, M.G.B. Drew, K. Pramanik, K.K. Rajak, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 641.
257. G. de Munno, M.G. Lombardia, P. Paoli, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta* 282 (1998) 252.
258. P.S. Mukherjee, T.K. Maji, A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, G. Rosair, F.A. Mautner, N.R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 943.
259. S. Dalai, P.S. Mukherjee, M.G.B. Drew, T.-H. Lu, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* 335 (2002) 85;
260. C. Adhikary, D. Mal, K.-I. Okamoto, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron* 25 (2006) 2191
261. H.-R. Wen, C.-F. Wang, Y. Song, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9039.
262. K. Maji, P.S. Mukherjee, G. Mostafa, T. Mallah, J. Cano-Boquera, N.R. Chaudhuri, *Chem. Commun.* (2001) 1012.

263. H.-R. Wen, J.-L. Zuo, W. Liu, Y. Song, X.-Z. You, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2565.
264. E.-Q. Gao, Y.-F. Yue, S.-Q. Bai, Z. He, C.-H. Yan, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1119.
265. J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Mol. Struct.* 890 (2008) 31.
266. P.S. Mukherjee, T.K. Maji, G. Mostafa, T. Mallah, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5147.
267. L. Li, Z. Liu, S.S. Turner, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *New J. Chem.* 27 (2003) 752–755
268. H.-Y. Shen, W.-M. Bu, E.-Q. Gao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 396.
269. Y.S. Zhang, K.L. Yao, Z.L. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* 288 (2005) 331
270. G. de Munno, M.G. Lombardi, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* 282 (1998) 82.
271. L. Li, Z. Jiang, D. Liao, S. Yan, G. Wang, Q. Zhao, *Trans. Met. Chem.* 25 (2000) 630.
272. T.K. Maji, P.S. Mukherjee, S. Koner, G. Mostafa, J.-P. Tuchagues, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* 314 (2001) 111.
273. A. Escuer, M. Font-Bardia, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *Polyhedron* 18 (1999) 211.
274. Q.-F. Yang, Z.-G. Gu, C.-H. Li, J.-Q. Tao, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2875.
275. S.C. Manna, S. Konar, E. Zangrando, M.G.B. Drew, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1751.
276. E.-Q. Gao, Y.-X. Xu, A.-L. Cheng, M.-Y. He, C.-H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2005) 212.
277. W. Dong, Y. Ouyang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, P. Cheng, Z.-H. Jiang, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 3363.
278. G. Lazari, T.C. Stamatatos, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, M. Pissas, S.P. Perlepes, A.K. Boudalis, *Dalton Trans.* (2009) 3215.
279. J. Peng Zhao, B.-W. Hu, E.C. Sanudo, Q. Yang, Y.-F. Zeng, X.-H. Bu, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2482.
280. Z. Shen, J.-L. Zuo, S. Gao, Y. Song, C.-M. Che, H.-K. Fun, X.-Z. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3633.
281. Z.-G. Gu, Y.-F. Xu, X.-J. Yin, X.-H. Zhou, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Dalton Trans.* (2008) 5593.
282. G. Lazari, T.C. Stamatatos, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, M. Pissas, S.P. Perlepes, A.K. Boudalis, *Dalton Trans.* (2009) 3215.

283. J. Peng Zhao, B.-W. Hu, E.C. Sanudo, Q. Yang, Y.-F. Zeng, X.-H. Bu, *Inorg.Chem.* 48 (2009) 2482.
284. Z.-G. Gu, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Dalton Trans.* (2007) 4067.
285. F.-C.Liu, Y.-F.Zeng, J.-P.Zhao, B.-W.Hu, E.C. Sanudo, J.Ribas, X.-H.Bu, *Inorg. Chem.* 1(2007) 7698
286. J.-J. Liu, X. He, M. Shao, M.-X. Li, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 189.
287. S. Julia, P. Sala, J. del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J.P. Fayet, M.C. Vertut, *J. Heterocyclic Chem.* 19 (1982) 1141.
288. G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
289. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64 (2008) 112
290. Macrae, C.F.; Bruno, I.J.; Chisholm, J.A.; Edfifnton, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P.A. *J.Appl.Crystallogr.* 2008, 41, 466–470.
291. B. Machura, A. Świtlicka a, M. Penkala, *Polyhedron* 45 (2012) 221–228
292. J. G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, *Struct Chem* (2011) 22:77–87
293. B. Machura, A.Świtlicka, J. Palion, R. Kruszynski, *Struct Chem* (2013) 24:89–96
294. B. Machura, A. Świtlicka-Olszewska, R. Kruszyński,T.Gron, M.Oboz, H.Duda *Polyhedron*, Volume 62, 2013, 158-168
295. Yaghi O.M, Li H., *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 10401.
296. J.Y. Lu, B. R. Cabrera, R-J. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4480
297. C.M. Jin, Z.Zhu, M-X. Yao, X-G. Meng, *CrystEngComm*, 12 (2010) 358
298. Konig G., *Magnetic properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Springer–Verlag, Berlin 1966.
299. Figgis B.N., Lewij J., *Progr. Inorg. Chem.*, 4 (1964) 37
300. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., J. Wiley, New York 1986.
301. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic, Spectroscopy*, Wiley 2006
302. M. Kabesova, R. Boca, M. Melnik, D. Valigura, M. Dunaj-Jurco, *Coord. Chem. Rev.* 140 (1995) 115
303. Bailey R. A., Kozak S.L., Michelsen T.W., Mills W.N., *Coord. Chem. Rev.* 6 (1971) 407.
304. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, V.N. Serezhkin, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1193.

305. 182. Miao Du, Zhi-Hui Zhang, Cheng-Peng Li, Jordi Ribas-Ariño, Nuria Aliaga-Alcalde, Joan Ribas, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6850–6852
306. Gui-Lin Wen, Yao-Yu Wang, Wei-Hong Zhang, Chen Ren, Rui-Ting Liu and Qi-Zhen Shi, *CrystEngComm*, 2010, 12, 1238–1251
307. Partha Sarathi Mukherjee,^a Sanjit Konar,^a Ennio Zangrando,^b Carmen Diaz,^c Joan Ribas, Nirmalendu Ray Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3471–3476
308. Tony D. Keene, Michael B. Hursthouse, Daniel J. Price, *Acta Cryst.* (2006). E62, m1373–m1375
309. L. Cavalca, A. Chiesi Villa, A. Gaetani Manfredotti, and A. Mangia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 391
310. O. Castillo, A. Luque; M. Julve, F. Lloret, P. Román, *Inorg. Chim. Acta.* 2001, 315, 9;
311. D. M. de Faria, M.I. Yoshida, Carlos B. Pinheiro, K. J. Guedes, K. Krambrock, R. Diniz, L.F. C. de Oliveira a, F. C. Machado, *Polyhedron* 26 (2007) 4525–4532
312. B. K. Babu, A. R. Biju, S. Sunkari, M. V. Rajasekharan, J. P. Tuchagues, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 1444
313. A. Chakraborty, L. Srinivasa Rao, A. Kumar Manna, S. K. Pati, J. Ribas T. Kumar Maji, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 10707
314. S. Mukherjee, P. Sarathi Mukherjee, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 10658
315. M. Ray, A. Ghosh R. Bhattacharya, G. Mukhopadhyay, M. G. B. Drew, J. Ribas, *Dalton Trans.* 2004, 252
316. M. Ray, A. Ghosh, S. Chaudhuri, M. G. B. Drew, J. Ribas, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 3110
317. R. Cortes, M. Drillon, X. Solans, L. Lezama, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 677

8. ŻYCIORYS I DOROBEK NAUKOWY AUTORA

Dane osobowe:

Imię i nazwisko: Anna Świtlicka–Olszewska
E-mail: moonstone21@o2.pl
Data urodzenia: 4.01.1985
Miejsce urodzenia: Ruda Śląska

Wykształcenie:

Od 2009: stacjonarne czteroletnie studia doktoranckie
w Instytucie Fizyki UŚ w Katowicach
2004–2009 jednolite stacjonarne pięcioletnie studia magisterskie
na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UŚ w Katowicach
kierunek chemia ogólna
specjalizacja fizykochemia faz skondensowanych
2000–2004 I Liceum Ogólnokształcące im. Adama Mickiewicza
w Rudzie Śląskiej)

Staż zagraniczne:

01.09.2013–30.09.2013 prof. Migiel Julve
Molecular Science Institute
Coordination Chemistry Group
University of Valencia
22.05.2011–29.05.2011 Program Erasmus
University of Granada, Department of Inorganic Chemistry
Prof. Juan Niclos Gutierrez
31.08.2010–29.10.2010 Stypendium Agendy Rządu Fińskiego, CIMO Fellowship
Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Helsinki
Prof. Markku Leskela

Staż krajowy:

2.07.2012–31.07.2012 Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice
Dr. Grzegorz Benke

Znajomość języków obcych:

język angielski – poziom bardzo dobry (znajomość biegła w mowie i piśmie).

Dorobek naukowy:**1. Publikacje****2014**

1. **A. Świtlicka-Olszewska**, B. Machura, J. Mroziński, Synthesis, magnetic behavior and structural characterization of novel one-dimensional copper(II) coordination polymer based on azide and oxalate bridges, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 43, 2014, 86-89

2013

2. B. Machura, **A. Świtlicka-Olszewska**, R. Kruszynski, T. Groń, M. Oboz, H. Duda, Synthesis, structural and magnetic characterization of oxalate copper(II) complexes of phthalazine, 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and 6,7-dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline. Supramolecular architectures stabilized by hydrogen bonding, *Polyhedron*, Vol. 62, 2013, 158-168

3. B. Machura, **A. Świtlicka**, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski, Structural diversity and magnetic properties of thiocyanate copper(II) complexes, *Polyhedron*, Vol. 52, 2013, 1276-1286

4. B. Machura, **A. Świtlicka**, P. Zwoliński, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski, Novel bimetallic thiocyanate-bridged Cu(II)–Hg(II) compounds—synthesis, X-Ray studies and magnetic properties, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 197, 2013, 218-227

2012

5. B. Machura, **A. Świtlicka**, J. Palion and R. Kruszynski, Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure, and DFT calculations of [Cu(tppz)(SCN)₂], *Structural Chemistry*, DOI: 10.1007/s11224-012-0016-0

6. Stanisław Cudziło, Marcin Nita, Artur Chołuj, Mateusz Szala, Witod Danikiewicz, Grzegorz Spólnik, Stanisław Krompiec, Sławomir Michalik, Michał Krompiec, **Anna Świtlicka**, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 37, 2012, 261–266.

7. B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, J. Mroziński, R. Kruszynski, Novel copper complexes based on the thiocyanate bridge – Synthesis, X-ray studies and magnetic properties, *Polyhedron*, 2012, Vol. 30, Iss 5, 832-840
8. B. Machura, J.G. Małecki, A. Świtlicka, I. Nawrot, R. Kruszynski, Copper(II) complexes of bis(pyrazol-1-yl)methane – Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations, *Polyhedron*, Vol. 30, Iss. 5, 2012, 864-872
9. J.G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, T. Groń, M. Bałanda, Thiocyanate manganese(II) complexes with pyridine and its derivatives ligands, *Polyhedron*, Vol. 30, Iss 5, 2012, 746-753

2011

10. J.G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, J. Kusz, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 2-benzoylpyridine, *Polyhedron*, Vol. 30, Iss. 2, pp. 410-418 (2011)
11. B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, J. Mroziński, K. Michalik, Cu(II), Cd(II) and Ni(II) azide complexes incorporating bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane – synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray studies and magnetic properties, *Polyhedron*, Vol.30. 2011, 2815-2823
12. B. Machura, J. Palion, A. Świtlicka, J. Mroziński, R. Kruszynski, Heterobimetallic Mn(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties, *Polyhedron*, Vol.30, 2499-2504
13. B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, Novel oxorhenium complex of 4,5-diaza-fluoren-9-one-synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray structure and DFT calculations, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 14, Iss. 1, pp.17-21 (2011)
14. B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, D. Tabak, R. Musioł, J. Polański, R. Kruszynski, Novel tricarbonyl rhenium complexes of 5,8-quinolinedione derivatives – Synthesis, spectroscopic characterisation, X-ray structure and DFT calculations *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 696, Iss. 3, pp. 731-738 (2011)
15. B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, J. Palion, R. Kruszynski, Novel oxorhenium complex of 2-(2-pyridyl)-4-methylthiazole-5-carboxylic acid – Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 994, Iss. 1-3, 2011, 256-262
16. B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, I. Gryca, I. Nawrot and R. Kruszynski, Rhenium(V) oxocomplexes incorporating 2-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenolate ligand: X-

ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, Structural Chemistry Vol. 22, 765-774

17. B. Machura, M. Wolff, J. Palion, **A. Świtlicka**, I. Nawrot and K. Michalik, Cu(II), Ni(II), and Hg(II) thiocyanate complexes incorporating 4,5-diazafluoren-9-one: synthesis, spectroscopic characterization, X-ray studies, and magnetic properties, Structural Chemistry, Volume 22, Number 5 (2011), 1053-1064

2010

18. B. Machura, **A. Świtlicka** I. Nawrot, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz, Cu(N–N)₂Cl₂ and Cu(N–N–N)Cl₂ and HgCl₂ building blocks in the synthesis of coordination compounds—X-ray studies and magnetic properties Journal of Solid State Chemistry, Vol. 183, Iss. 9, 2012-2020 (2010)

19. B. Machura, **A. Świtlicka**, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz, Attempts of synthesis of Hg(SCN)₄-based coordination polymers in conjunction with [Cu(L–L)₂]²⁺ building blocks, Polyhedron, Vol. 29, Iss. 10, 2157-2165 (2010)

20. B. Machura, **A. Świtlicka**, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz, Heterobimetallic Cu(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing Hg(SCN)₄²⁻ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties, Polyhedron, Vol. 29, Iss. 8, 2023-2032 (2010)

21. J.G. Małecki, **A. Świtlicka**, T. Groń, M. Bałanda, Correlation between crystal symmetry and the splitting of d orbital in the thiocyanate nickel(II) complexes Polyhedron, Vol. 29, Iss. 17, 2010, 3198-3206

22. B. Machura, **A. Świtlicka**, I. Nawrot, K. Michalik, Tricarbonyl rhenium complex of 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) — Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations, Inorganic Chemistry Communications, Volume 13, Issue 11, 2010 1317-1320

23. B. Machura, M. Wolff, **A. Świtlicka**, I. Gryca, p-Tolylimido rhenium(V) complexes – Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations , Polyhedron, Vol. 29, Iss. 12, 2381-2392

24. B. Machura, **A. Świtlicka**, M. Wolf, R. Kruszyński, Novel rhenium oxocomplexes of indazole-3-carboxylic acid - Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, Polyhedron, Vol. 29, Iss. 9, 2061-2069

25. B. Machura, M. Wolff, **A. Świtlicka**, R. Kruszynski, J. Mroziński, Synthesis, X-ray studies, spectroscopic investigation, and DFT calculations of $[\text{ReBr}_3(\text{dppt})(\text{OPPh}_3)]$, Struct. Chem., 2010, Vol. 21, 761-769
26. J.E. Nycz, G. Malecki, M. Morag, G. Nowak, Ł. Ponikiewski, J. Kusz, **A. Świtlicka**, Arbutin: isolation, X-ray structure and computational studies, Journal of Molecular Structure 2010, Vol. 980 Iss.1-3, pp. 13-17

2009

27. B. Machura, M. Wolff, **A. Świtlicka**, R. Kruszynski, J. Kusz, Nucleophilic addition of water to 1-isoquinolinyl phenyl ketone. The synthesis, spectroscopic investigation, crystal and molecular structure and DFT calculations of $[\text{ReOBr}_2(\text{iquinpk-OH})(\text{PPh}_3)]$ Inorganic Chemistry Communications, Vol. 12, Iss. 8, 2009, pp. 789-792
28. B. Machura, **A. Świtlicka**, J. Mroziński, J. Kłak, R. Kruszynski, J. Kusz, D. Tabak, Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and magnetic properties of $[\text{Cu}(\text{hmquin-7-COOH})_2(\text{MeOH})]$ complex, Polyhedron, Vol. 28, Iss. 17, 2009, 3774-3780
29. B. Machura, **A. Świtlicka**, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski Mono- and di-nuclear oxorhenium(V) complexes of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline Polyhedron, Vol. 28, Iss. 18, 2009, 3999-4009
30. B. Machura, **A. Świtlicka**, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski, Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of copper(II) complex with 2-(2-pyridyl)benzimidazole, Polyhedron, Vol. 28, Iss. 7, 2009, 1348-1354
31. B. Machura., **A. Świtlicka.**, Wolff, M., Kusz, J., Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of $[\text{ReOCl}_2(8\text{-Sqn})(\text{OPPh}_3)]$, Struct. Chem., Vol. 20, 2009, 911-918
32. Machura, B., **A. Świtlicka**, Wolff, M., Kusz, J., Kruszynski, R., Reactivity of $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{ReOX}_3(\text{AsPh}_3)_2]$ towards 2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole: Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations for $[\text{ReOX}_2(\text{hpb})(\text{EPh}_3)]$ and $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpb})_2]\cdot\text{MeCN}$, Polyhedron, Vol. 28, 2009, 2949-2964

2008

33. B. Machura, **A. Świtlicka**, R. Kruszynski, J. Kusz, R. Penczek, Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of five-coordinated chlorocopper(II) complex with bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane Polyhedron, Vol.27, 2008, 2513-2518

34. B. Machura, **A. Świtlicka**, R. Kruszynski, J. Mroziński, J. Kłak, J. Kusz, Coordination studies of 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine towards Cu^{2+} cation. X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, Polyhedron, Vol. 27, , 10 2008, 2959-2967

2. Udział w konferencjach naukowych

Konferencje międzynarodowe:

1. **A. Świtlicka**, B.Machura. J. Mroziński, „Novel oxalate copper(ii) complexes – synthesis, x-ray studies, spectroscopic and magnetic properties” XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, Słowacja, 2–7.06.2013

2. **A.Świtlicka**, B.Machura. J. Mroziński, „Structural diversity and magnetic properties of thiocyanate copper(II) complexes”, XVIIIth international Winter School on coordination Chemistry, Karpacz.

3. **A. Świtlicka**, B.Machura, M.Wolff, I.Gryca, I.Nawrot, T.Flak, ”Novel tricarbonyl rhenium(I) complexes – synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray structure and DFT calculations”

XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Poland, 6-10 December, 2010

4. **A. Świtlicka**, B. Machura, I. Nawrot, T.Flak, J.Mroziński: “Complexes based on the azido bridge–synthesis,X-Ray studies and magnetic properties”

XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Poland, 6-10 December, 2010

Konferencje krajowe

1. **A. Świtlicka**, B.Machura, R.Kruszyński, Synthesis,spectroscopic characterization, X-Ray studies and magnetic properties of N- and S-bonded thiocyanate copper(II) complexes
54 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 5-7.07 2012

2. **A. Świtlicka**, B.Machura, R.Kruszyński, Synthesis, crystal structure of novel copper(II) complexes incorporating thiocyanate ion
53 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 30.06 - 2.07 2011

3. **A. Świtlicka**, B.Machura, R.Kruszyński, Synthesis, X-Ray studiem of heterobimetallic Cu(II)-Hg(II) polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$
53 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 30.06 - 2.07 2011

4. **A. Świtlicka**, B.Machura, I.Nawrot, R.Kruszyński, J.Mroziński, J.Kusz, Cu(N-N)₂Cl₂ and Cu(N-N-N)Cl₂ and HgCl₂ building block in the synthesis of coordination compounds – X-Ray studies and magnetic properties

52 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 24-26 VI 2010

5. **A. Świtlicka**, B.Machura, R.Kruszyński, J.Mroziński, J.Kusz, Synthesis, X-ray studies and magnetic properties of heterobimetallic Cu(II)-Hg(II) polynuclear complexes containing Hg(SCN)₄²⁻ unit

52 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 24-26 VI 2010

6. **A. Świtlicka**, B.Machura, J.Mroziński, R.Kruszyński, ” Nowe kompleksy miedzi(II) z mostkującym ligandem SCN⁻ – synteza, badania strukturalne i magnetyczne”

53 Zjazd PTChem i SITPtchem, Gliwice, 14-18 IX 2010

7. B.Machura, **A.Świtlicka**, M.Wolff, R.Kruszyński, J.Kusz, Synteza, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa [Cu(pybzim)₂(NO₃)](NO₃)

51 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 25-27 VI 2009

8. B.Machura, **A.Świtlicka**, R.Kruszyński, J.Kusz, Synthesis, spectroscopic characterization and X-Ray structure of [Cu(hmquin-7-COOH)₂(MeOH)]

51 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 25-27 VI 2009