

**XXXI. Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013**

**Meridionális ligandumok hatása karboxilátoréz(II) komplexek
szupramolekuláris és redox tulajdonságaira**

Készítette: Szilvási Dávid Szilvió (vegyész szak, VII. évf.)

Témavezetők: Dr. Pap József Sándor (adjunktus),

Dr. Kaizer József (egyetemi tanár)

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Szerves Kémia Intézeti Tanszék, 2011

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	- 3 -
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	- 4 -
2.1. Karboxilát csoport, mint komplexképző ligandum	- 4 -
2.2. Izoindolinok bemutatása	- 5 -
2.2.1. Szerkezet, előállítás	- 5 -
2.2.2. Alkalmazások	- 6 -
2.2.3. Vegyesligandumú rézkomplexek karboxilát ligandumokkal	- 7 -
2.2.4. Az általunk alkalmazott ligandumok	- 8 -
2.3. Röviden a szupramolekuláris kémiáról	- 9 -
3. CÉLKITŰZÉSEK	- 9 -
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK [17]	- 10 -
4.1. Komplexek előállítása	- 10 -
4.2. Komplexek szerkezeti és spektroszkópai jellemzése	- 10 -
4.2.1. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)(\text{pga})]$ (1) komplex jellemzése	- 10 -
4.2.2. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{pga})]$ (2) komplex jellemzése	- 14 -
4.2.3. A $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(4\text{R-ba})]$ komplex (4) jellemzése	- 16 -
4.3. Elektrokémiai vizsgálatok	- 19 -
5. ÖSSZEFOGLALÁS	- 21 -
6. KÍSÉRLETI RÉSZ	- 22 -
7. IRODALOMJEGYZÉK	- 24 -

RÖVIDÍTÉSEK

SOD	szuperoxid dizmutáz
DMF	<i>N,N</i> -dimetil-formamid
Et ₃ N	trietyl-amin
FTIR	infravörös spektroszkópia
UV-vis	ultraibolya-látható spektroszkópia
CV	ciklikus voltammetria
L	deprotonált ligandum (általánosan)
HL	protonált semleges ligandum (általánosan)
KBr	kálium-bromid
ν	hullámszám (cm ⁻¹)
λ	hullámhossz (nm)
ϵ	moláris abszorpció együttható (M ⁻¹ cm ⁻¹)
ML	fém-ligandum komplex (általánosan)
-OAc	acetát csoport
pgaH	fenilglioilsav
baH	benzoesav

1. BEVEZETÉS

A karboxilát ligandumot tartalmazó, vegyesligandumú rézkomplexek iránt töretlen érdeklődés mutatkozik a szerkezeti, a gyógyszer-, a katalitikus és a bioszervetlen kémiában. Talán a legnagyobb figyelem a biológiailag fontosabb karboxilátokkal képzett rézkomplexek gyógyászati alkalmazásaira irányul [1]. A szalicilsav és származékai (pl. az acetyl-szalicilsav) régóta alkalmazott nem szteroid gyulladáscsökkentők, fájdalomcsillapítók. Ezek rézkomplexei sokkal hatékonyabb gyulladáscsökkentő hatással bírnak, mint maguk a ligandumok. De nemcsak ezek, hanem más, egyszerű karbonsavak (pl. benzoésav, fenil-glioxilsav) rézkomplexei is rendelkeznek különböző biológiai aktivitással. Megfigyelték, hogy ha az ilyen komplexeket további N-donor ligandumokkal módosítják (ezek általában imidazol, diimin és piridin származékok), az így keletkezett vegyületek sokkal hatékonyabb és változatosabb farmakológiai hatást fejtenek ki. Számos közülük nagyon erős gyulladáscsökkentő, görcsoldó, vagy akár rákellenes aktivitással rendelkezik.

Vegyesligandumú réz(II)komplexeket a merev szerkezetű, három nitrogén donoratomot tartalmazó 1,3-bis(2-piridil-imino)-izoindolinnal is előállítottak és szerkezetileg jellemezték, mint a megfelelő réz(II) flavonolát és metil-kromonát komplexek oxigénezési termékeit [2-3]. Ezek a vegyületek funkcionális modellként szolgálnak a réztartalmú flavonol 2,4-dioxigenáz enzimre [4]. Egyéb háromfogú izoindolin származékokkal készített réz(II) acetát komplexeket vizsgáltak katalizátorként olefinek szelektív peroxidációjában [5].

Érdekes, hogy az utóbbi vegyületekben a karboxilát kivétel nélkül egyfogú ligandumként koordinál a merev N_3 -ligandum mellett, holott más kelátképzők esetében az izoindolin által hagyott szabad helyeken a kétfogú koordinációs módra is van példa: a flavonol és metil-kromon esetében is egy kvázi ekvatoriális és egy apikális pozícióit foglalnak el az oxigénatomok, síknégyszetes piramisos szerkezetben, de két izoindolin is tud koordinálni [6] oktaéderes, bisz-kelát réz(II)komplexet alkotva. Munkánk során arra kerestük a választ, hogy a karbonsav és az izoindolin egység szisztematikus változtatása képes-e befolyásolni ezt a tipikus koordinációs geometriát, és hogyan változik eközben a rézcentrum redox stabilitása. Ezek megértése fontos lehet további alkalmazások tervezésénél.

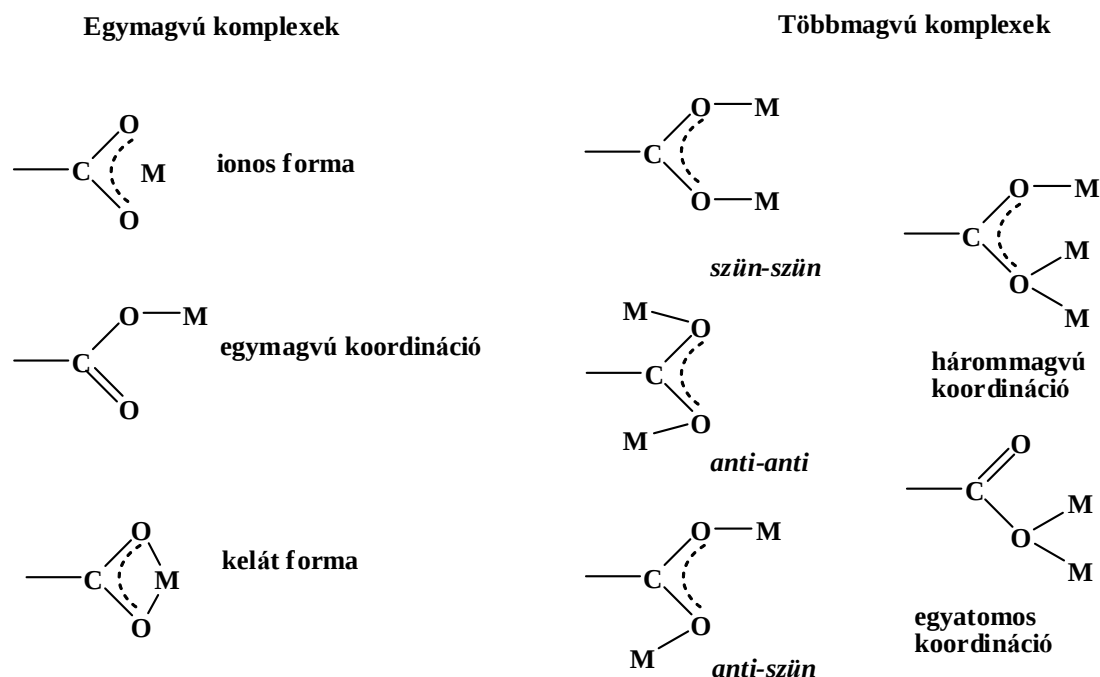
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Karboxilát csoport, mint komplexképző ligandum

A karboxilát ligandumokat érdekes topológiai és geometriai tulajdonságai tették hasznossá komplexkémiában. A ligandumok könnyen elérhetők, sokuk rendelkezik biológiai aktivitással, így széleskörű alkalmazásuk a gyógyászatban, a bioszervetlen kémiában [7] és az iparban [8] nem meglepő.

A karbonsavak változatos kötési módok kialakítására képesek, épp ezért kiválóan alkalmazhatóak fémkomplexek polinukleáris és multi-dimenzionális hálózataiban kapcsolóelemként [9].

Ligandumként alkalmazva a legtöbb esetben a karboxilát csoport, mint egy negatív töltésű oxigén donor viselkedik, ennek megfelelően inkább a hard fémionokat kedveli. Azonban van néhány példa a sav funkció fémorganikus viselkedésére is, vagyis a szénatomon keresztül történő koordinációra, ez azonban rendkívül ritka. Alapvetően három lehetőség áll fenn a karboxilát csoport oxigénatomjainak koordinációjára. (1. ábra) [10].



1. ábra. A karboxilát ligandum koordinációs módjai.

A fémkomplexek geometriája természetesen nagyban függ a fémion által preferált módoktól, azonban elmondható, hogy egymagvú komplexekben messze a két leggyakoribb kötési mód az aszimmetrikus kelát és az egyfogú koordináció. Többmagvú komplexekben a karbonsav elsősorban hídligandumként szerepel, ritkábban terminális helyzetben. A vegyületek szerkezetének kialakításában nagyon fontos

szerepet töltenek be a savcsoport oxigénjei és más molekularészek közötti másodlagos kötéserők, legfőképpen a hidrogén hidas kölcsönhatások.

Említést érdemelnek végül azok a ligandumok, melyek a karbonsav mellett extra nitrogén, vagy oxigén donoratomot tartalmaznak (pl. az aminosavak, vagy a glioxilsavak). Ezek egyrészt nagyobb eséllyel alakítanak ki kelátkötést a fémmeel, másrészt tovább bővül az elképzelhető kötésváltozatok sora. Újabban különös figyelmet kapnak a heterociklusos N-donor funkcióval rendelkező változataik, melyek rendkívül jó kelátképzők [11].

2.2. Izoindolinok bemutatása

2.2.1. Szerkezet, előállítás

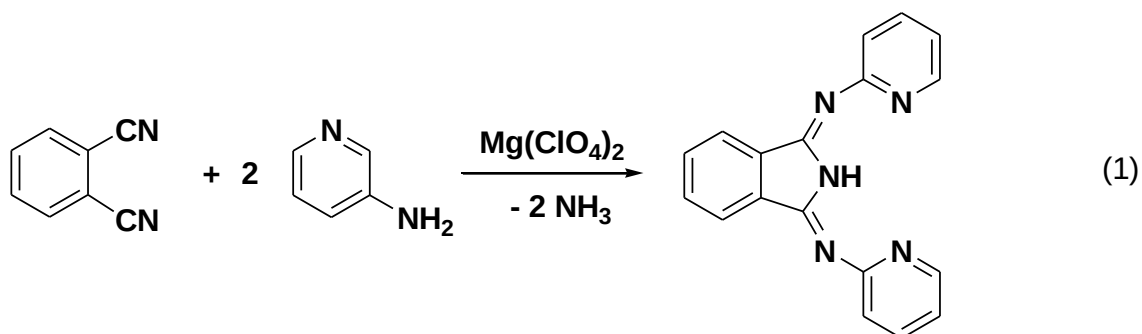
Maga az izoindolin (2. ábra) egy aromás heterociklust tartalmazó szerves vegyület, mely C_8H_9N összegképlettel adható meg. Egy hattagú benzol- valamint egy öttagú- nitrogént tartalmazó gyűrűből áll. Szerkezete hasonló az indolinéhoz azzal az eltéréssel, hogy míg előbbi a 2. utóbbi pedig az 1. helyen tartalmazza öttagú gyűrűjén a nitrogént. Az IUPAC nevezéktan alapján 2,3-dihidro-1-*H*-izoindolin a pontos megnevezése.



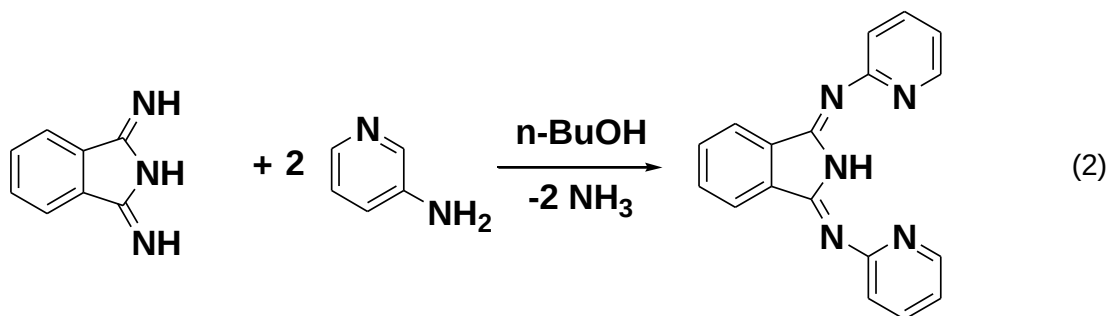
2. ábra. Az izoindolin alapváz szerkezete.

Az 1-es és 3-as helyen szubsztituált származékainak előállítása alapvetően két úton lehetséges [12]. Siegl és munkatársai 1,2-diciano-benzolból kiinduló olvadákfázisú-, és az 1,3-diimino-izoindolinból kiinduló folyadákfázisú reakciót alkalmazták.

Az olvadákfázisú reakciót alkáliföldfém-sók ($CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$, MgI_2), mint Lewis-sav katalizátorok jelenlétében végezték (1). A fenti reakciók magas hőmérsékleten (180-220 °C) mennek végbe, így a reakció 8-19 óra alatt lezajlik. A reakciók befejeződését a kilépő ammónia képződésének vége jelzi [13].



A másik lehetőség egy, az 1,3-diimino-izoidolinból kiinduló folyadékfázisú reakció, mely mechanizmusát tekintve nukleofil addíció (2) [13]. A bemutatott reakciókban általában n-butanolt alkalmaztak oldószerként. A kezdeti szintézisek során szubsztituált 2-amino-piridin-származékokból indultak ki, amelyek esetében a heteroatomok és a szubsztituensek elektronküldő vagy elektronszívó sajátsága nagymértékben meghatározta a reakciók sebességét, hozamát.

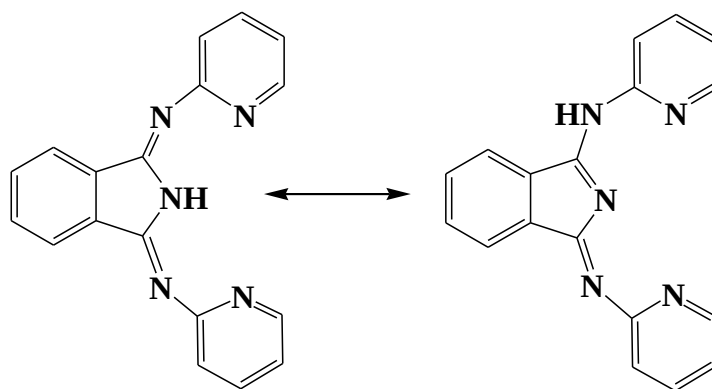


2.2.2. Alkalmazások

Enzimek funkcionális és szerkezeti modellezésében igen gyakran használatosak ligandumként, jó komplexképző sajátságaiknak, egyszerű előállíthatóságuknak, valamint oldalkarjaik széles spektrumú variálhatóságának köszönhetően. További érdekes tulajdonságuk, hogy tautóméria révén (5. ábra) mind anionos, mind pedig semleges formában képesek a fémionokhoz kapcsolódni. A semleges formában kötődő ligandum azután bázis jelenlétében protont veszít, az anionos forma pedig savval protonálható. Ez igen változatos oldatbeli viselkedéshez vezethet, továbbá jelentős hatással van a komplex spektroszkópiai tulajdonságaira [6]. A nem koordinált imin nitrogének protonkötő képessége kamatoztatható katalitikus folyamatokat kísérő protontranszfer meggyorsításában.

Ismertek dioxigenáz, kataláz valamint SOD utánpótló enzimmodellek, melyekhez nitrogén donor atomot ill. atomokat tartalmazó, különböző módokon szubsztituált izoidolin származékokat használtak fel komplexképző ligandumként [2, 3, 6].

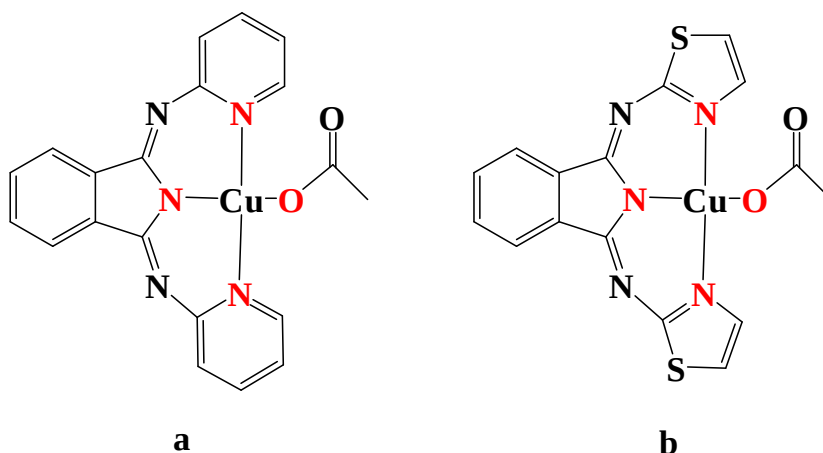
Flavonol 2,4-dioxigenáz modell előállítására is használták például az 1,3-bis(2-piridilimino)izindolint (3. ábra) [2]. A szerkezetileg jellemzett komplexek közös tulajdonsága, hogy az izoidolin ligandum kivétel nélkül meridionálisan koordinál a fémhez és a nitrogén donoratomok a fémhez közel egy síkban helyezkednek el.



3. ábra. 1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolin tautomer formái.

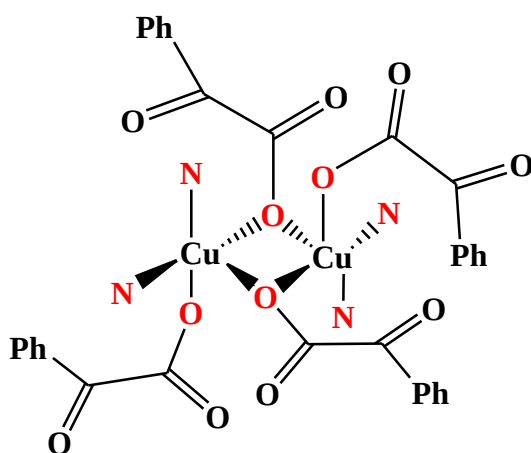
2.2.3. Vegyesligandumú rézkomplexek karboxilát ligandumokkal

Az irodalomban találunk példát olyan réz(II) acetát vegyületekre melyeket szelektív katalizátorként alkalmaztak ciklohexén peroxidációjában és ko-ligandumként három nitrogén donorral rendelkező 1,3-bisz(2-piridil-imino)-izoindolint (4.a ábra) illetve 1,3-bisz(2-tiazolil-imino)-izoindolint (4.b ábra) tartalmaznak [5]. A fent említett esetekben a réz a háromfogú izoindolin ligandum három nitrogénjéhez, valamint a karboxilát egy oxigénatomjához koordinálódik. A koordinációs övezet torzult síknégyszetes geometriával írható le, ahol kvázi-apikális pozícióban a karboxilát második oxigénatomja foglal helyet a fémtől nagyjából 2,7 Å távolságra. Szilárd fázisban fontos szerepet játszanak a diszkrét molekulák között kialakuló π - π kötőerők, az ún. stacking kölcsönhatások. Érdekes még megemlíteni, hogy az oldalkar kisebb gyűrűtagszáma a tiazol helyettesítés esetében a síknégyszetes geometria kisebb torzulásához vezet. Ez azért érdekes, mert általában a fémion preferenciája szabja meg a komplex geometriáját, és nem a ligandumé. Az ilyen merev szerkezetű ligandumok azonban ezt az általános szabályt felülírhatják, és ezért a fémionra a számára kedvezőtlenebb geometriát is ráerőltethetik. Ilyen rögzített geometriával enzimek aktív helyén is találkozhatunk. A biológiai rendszerekben ennek szerepe többnyire a kötött fém redox sajátságainak befolyásolása, egy magasabb energiájú, vagyis reaktívabb, ún. entatikus állapot elérése.



4. ábra. Az 1,3-bisz(2-piridil-imino)-izindolin (a) illetve 1,3-bisz(2-tiazolil-imino)-izoindolin (b).

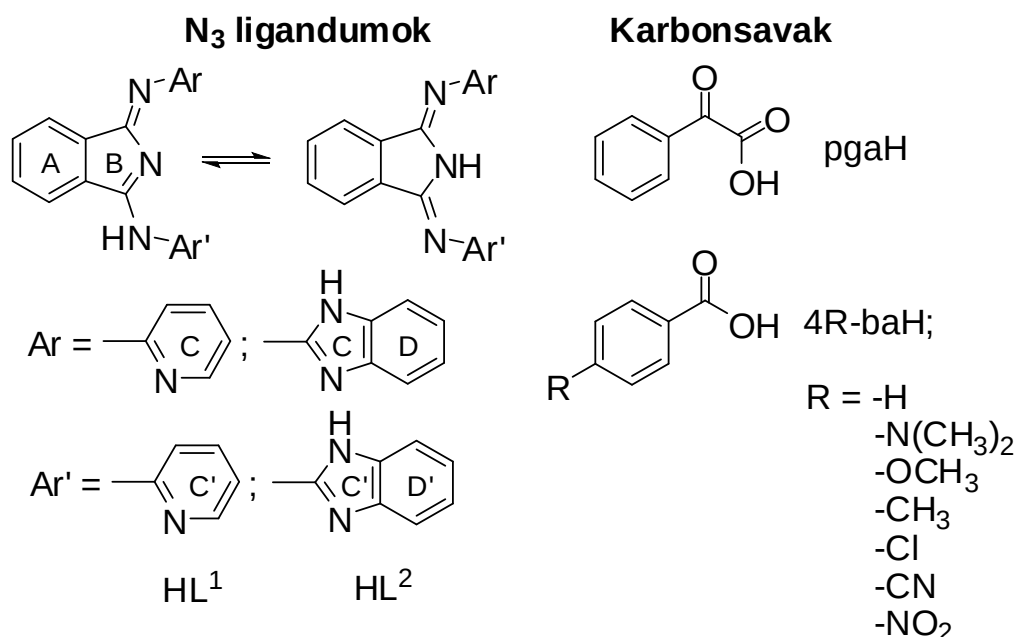
Számos fenilglioxilát és benzoát ligandummal képzett rézkomplexet is találhatunk az irodalomban, melyek mellett N-donor ko-ligandumok találhatók. A csoportban korábban kataláz aktivitást mutató, vegyesligandumú rézkomplexekeket vizsgáltak fenilglioxalát és benzoát ligandumokkal. Ezek kétmagvú réz(II) modellvegyületek voltak. Szerkezeti felépítésük egyszerre kiváló példa az egyfogú, terminális és két központi fémcentrumot hídként összekötő karboxilát koordinációra is (5. ábra) [14]. Ebből a példából jól látható, hogy amint csökken a nitrogén donoratomok száma, a réz esetében is jellemzővé válik a karboxiláthidas szerkezet. Egyfogú nitrogéndonorok jelenlétében (pl. piridin, *N*-metil-imidazol) a jellegzetes lapátkerékszerkezet figyelhető meg, ahol a diréz(II) centrumot négy ekvatoriális helyzetű karboxilát híd kapcsolja össze, axiális pozícióban pedig az N-donoratom található [15-16].



5. ábra. A kétmagvú réz(II) fenil-glioxilát komplex szerkezete.

2.2.4. Az általunk alkalmazott ligandumok

A szintézisekhez felhasznált 1,3-bis(2'-piridil-imino)-izoindolint (HL^1) és 1,3-bis(2'-benzimidazolil-imino)-izoindolint (HL^2) (6. ábra) az irodalomban leírt módon állítottuk elő [12, 13]. A karbonsavak közül a benzoésavat és a fenil-glioxilsavat alkalmaztuk. A benzoésav előnye, hogy számos, az aromás gyűrű 4-es pozíciójában szubsztituált származéka elérhető. A fenil-glioxilsav a karboxilcsoport mellett még egy plusz karbonilcsoportot tartalmaz, ezáltal nő a várható koordinációs variációk száma.



6. ábra. A felhasznált ligandumok és az izoindolinban található heterociklusok általunk alkalmazott jelölése.

2.3. Röviden a szupramolekuláris kémiáról

A molekuláris önszerveződés jelenségével a kémia foglalkozik. Az önszerveződő molekuláris halmazok - szupramolekulák - szerkezetét az azokat létrehozó molekulák szerkezete, alakja és a kapcsolatokat kialakító erők határozzák meg. Molekuláris kristályok képződése, kolloidok és lipidmembránok, fázis-szeperált polimerek vagy önszerveződött molekuláris monorétegek létezése ugyanolyan jól ismert, mint a polipeptid-láncok csavarodása a proteinekben. A szupramolekuláris egységet szintonnak is szokás nevezni.

Az intermolekuláris kapcsolat kialakításában fontos szerepe van a magános elektronpárokkal rendelkező nitrogén-, oxigén- és kénatomoknak. A magános elektronpárok erős kölcsönhatást képesek kialakítani más molekulák nitrogén-, oxigén- vagy kénatomjaihoz kapcsolódó hidrogén atomokkal, illetve fématomokkal vagy fémionokkal. Az első esetben hidrogénhídról, a másodikban datív vagy koordinációs kötésről van szó. A kötések kialakításában elektronpárral részt vevő atomok az elektrondonorok, az azt befogadók az elektron akceptorok. A szupramolekulák alakjának kialakításában szerepe van még a gyenge, van der Waals-féle vonzó és taszító erőknek is, ezen belül a stacking kölcsönhatásoknak. Az általunk vizsgált komplexek esetében mindegyik kölcsönhatásra találhatunk példát.

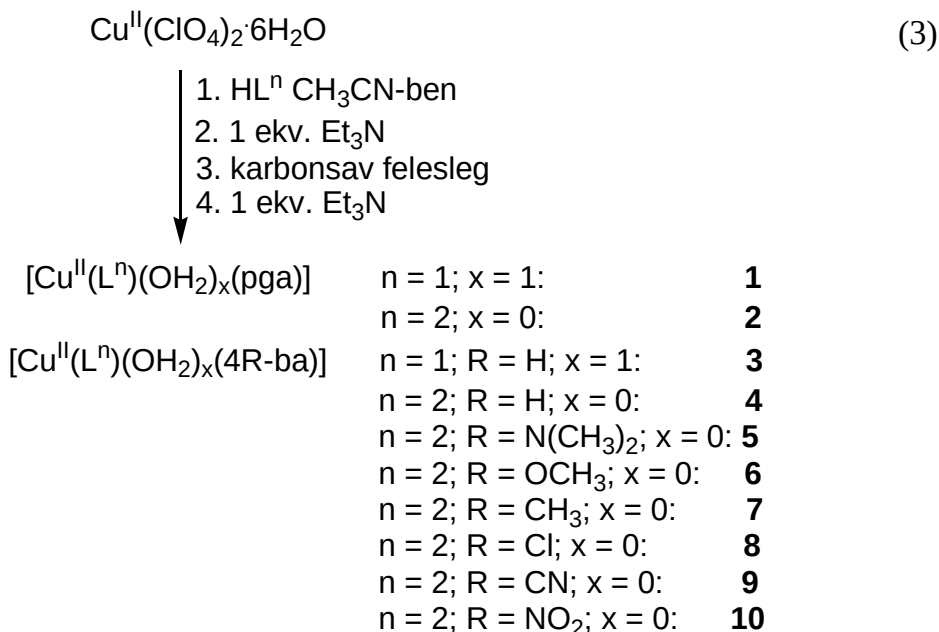
3. CÉLKITŰZÉSEK

Munkánk célja az volt, hogy a két különböző oldalkarú származékot, az 1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolint (HL¹) és az 1,3-bisz(2'-benzimidazolil-imino)-izoindolint (HL²) rézkomplexekben alkalmazva a két karboxilát ligandum mellett (fenil-glioxilsav és helyettesített benzoésavak) befolyásolni tudjuk a belső koordinációs szférát, valamint a réz(II) centrum stabilitását. Ezt a ligandumok szterikus hatásában és donorerősségében meglévő különbségekkel, valamint a fenil-glioxilsav esetében a plusz ketocsoport jelenlétével szeretnénk elérni.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK [17]

4.1. Komplexek előállítása

Komplexeink előállításához két izoindolin származékot, az 1,3-bisz(2'-piridil-imino)-izoindolint (HL^1) és 1,3-bisz(2'-benzimidazolil-imino)-izoindolint (6. ábra) használtuk ko-ligandumként, valamint a megfelelő karboxilsavakat (6. ábra). Az előállításukra alkalmazott általános módszert a (3) egyenlet mutatja.



Első lépésben a ligandumot ekvivalens mennyiségű réz-perkloráttal reagáltattuk acetonitrilben. Ezután a bázis hozzáadása után jelentős színváltozást tapasztaltunk, ami az izoindolin deprotonálódását jelezte. A továbbiakban, 3-4-szeres feleslegben karbonsavat adtunk az oldathoz, majd további bázist. Ennek hatására csapadékképződés indult meg. Ezzel a módszerrel tíz különböző terméket sikerült előállítanunk (továbbiakban **1-10**). A karbonsav feleslegére a reakció teljessé tételéhez volt szükség, mivel bázis hozzáadásakor könnyen keletkezhet a $Cu(L)_2$ összetételű komplex.

4.2. Komplexek szerkezeti és spektroszkópai jellemzése

A termékek szerkezetét IR spektroszkópai módszerrel azonosítottuk valamint elvégeztük UV-vis spektroszkópai vizsgálatukat. Az **1**, **2** és **4** vegyületekől DMF-ből történő átkristályosítással egykristályokhoz jutottunk, melyek alkalmasnak bizonyultak röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat elvégzésére. A komplexek összetételét C, H, N analízissel is meghatároztuk.

4.2.1. $[Cu^{II}(L^1)(OH_2)(pga)]$ (**1**) komplex jellemzése

Az **1** komplex torzult SPY-5 geometriával rendelkezik, a bázissíkot az L^1 három nitrogénatomja (N1, N3 és N5) és a pga egy karboxilát oxigénatomja (O1) alkotja. A rézatom 0,128 Å-mel kilóg a N1, N3, N5 által meghatározott síkból. A sztérikus igénye miatt az L^1 ligandum két piridil karja kiszorítja az O1 atomot a negyedik ekvatoriális

pozícióból, ami a geometria torzulását eredményezi a *TBPY*-5 (a τ -érték [18] 0,21) irányába. Az apikális pozíciót egy vízmolekula oxigénje foglalja el. A pga O2 atomja és a Cu(II) centrum közötti távolság (2,993 Å) kizárja kötés kialakulását, így a karboxilát egyfogú ligandumként koordinál a fémhez. Az infravörös szinkép hasznos információt nyújt a karboxilát kötési módokról. A ν_{as} és ν_s vibrációs frekvenciák közötti (Δ -val jelölt) nagy különbség egyfogú, vagy torzult kelát koordinációra utal, míg a kis frekvenciakülönbség a kelátkötést valószínűsíti. Az **1**-es komplex FTIR spektrumában a karboxilát csoport ν_{as} és ν_s vibrációs frekvenciái közötti energiakülönbség $\Delta = 184 \text{ cm}^{-1}$ volt megfigyelhető (7. ábra) ami egyfogú koordinációs módra utal. Ez összhangban áll a röntgendiffrakciós vizsgálatból nyert szerkezeti információkkal. Az előállított komplexek főbb vegyértékrezgéseit az 1. táblázat tartalmazza. A $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)(\text{pga})]$ komplex (**1**) röntgenkristallográfiai adatait a 2. táblázat tartalmazza, röntgen szerkezeti képét pedig a 8.a ábra mutatja be.

1. táblázat. Az **1-10** komplexek fontosabb vegyértékrezgései.

Komplex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
FTIR (KBr, cm^{-1})										
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$									2233	
$\nu(\text{CH}_3)$					2894	2950	2969			
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3420		3394							
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1615	1618								
$\nu_{as}(\text{CO}_2)$	1580	1559	1577	1554	1555	1548	1551	1550	1552	1555
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1529	1525	1529	1511	1505	1505	1506	1508	1507	1506
$\nu_s(\text{CO}_2)$	1396	1388	1392	1392	1389	1393	1392	1399	1398	1407
$\nu_s(\text{NO}_2)$										1345

2. táblázat. Az **1**, **2**·2DMF és **4**·DMF krisztallográfiai adatai.

	1	2 ·2DMF	4 ·DMF
Összegképlet	C ₂₆ H ₁₉ Cu ₁ N ₅ O ₄	C ₃₆ H ₃₃ Cu ₁ N ₉ O ₅	C ₃₂ H ₂₆ Cu ₁ N ₈ O ₃
Moláris tömeg	529	735.25	634.15
Tér csoport	Triklin, P-1	Monoklin, P 21/c	Monoklin, P
<i>a</i> , Å	7.3155(5)	17.4399(2)	12.0436(3)
<i>b</i> , Å	12.1916(7)	7.4101(1)	19.3649(4)
<i>c</i> , Å	12.998(1)	27.4511(5)	12.3094(3)
α , deg	87.143(2)	90	90
β , deg	82.728(2)	107.985(1)	89.976(1)
γ , deg	76.259(6)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1116.79(13)	3374.20(9)	2870.1(2)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> _{calc} , Mg m ⁻³	1.573	1.447	1.467
Hőmérséklet, K	203(2)	203(2)	293(2)
Egyedi reflexiók	4139	8053	7137
adat>2 σ /param./korl.	3184/325/2	5587/464/0	4008/397/0
R1 ^a [<i>F</i> 2 > 2 σ (<i>F</i> 2)], wR2 ^b	0.0653, 0.1192	0.0526, 0.1234	0.0598, 0.1360
Illesztés minősége	1.131	1.128	1.040

(^aR1 = $\Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$, ^bwR2 = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = 1/\sigma^2(F_o)^2 + (AP)^2 + BP$, ahol $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$; A = 0, 0.0767 és 0.0645, B = 2.8639, 1.5110 és 3.4907 sorrendben az **1**, **2**·2DMF és **4**·DMF komplexre).

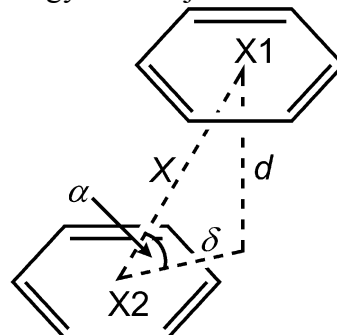
Ligandumként a víz jelenléte, a karboxilát és karbonil oxigén atomok és az L¹-ben lévő exociklusos imin nitrogének hidrogénhidak kialakulásához vezethetnek. Ezek a kölcsönhatások az **1** komplex kristályszerkezetében valóban megfigyelhetők. A 8.b ábrán ezt jelezzik a szaggatott vonalak. Az áttekinthetőség kedvéért az elemi cella két egyedi molekulájából csak az egyik esetében tüntettük fel a hidrogénhidakat. Minden mononukleáris komplex három szomszédjához kapcsolódik, négy darab, két típusba tartozó intermolekuláris hidrogénhiddal: O2'...H2w–O4 és N4'...H1w–O4. A kötéstávolságok és szögek (a 8. ábra felirata) alapján a kötési energiák hasonlóak és a közepes erősségű kategóriába tartoznak [18]. Ezek a kölcsönhatások játszanak szerepet az **1** komplexből felépülő kettős láncú hálózat kialakulásában, melyek létrejöttét tovább segítik az L¹ ligandum A és C, illetve C' heterociklusos származékai (8. ábra) között fellépő π - π kölcsönhatások. Az **1**, **2**·2DMF és **4**·DMF komplexek aromás fragmentumai között fellépő π - π kölcsönhatásokat leíró geometriai paramétereket a 3. táblázat tartalmazza. Hasonló adatokról számoltak be a [Cu(4'-MeL¹(H₂O)₂)₂]⁺ komplex (4'-MeL¹=1,3-bisz{2-(4-metilpiridil)-imino}-izoinolin) esetében is, ami TPBY-5 geometriával rendelkezik [19]. Az **1** komplex esetében még egy további rétegződés figyelhető meg (10.c ábra). A láncokat horgonyszerűen kötik a pga ligandum

benzolgyűrűi közötti π - π kölcsönhatások, ami egy jól szervezett szupramolekuláris szerkezet kialakulásához vezet.

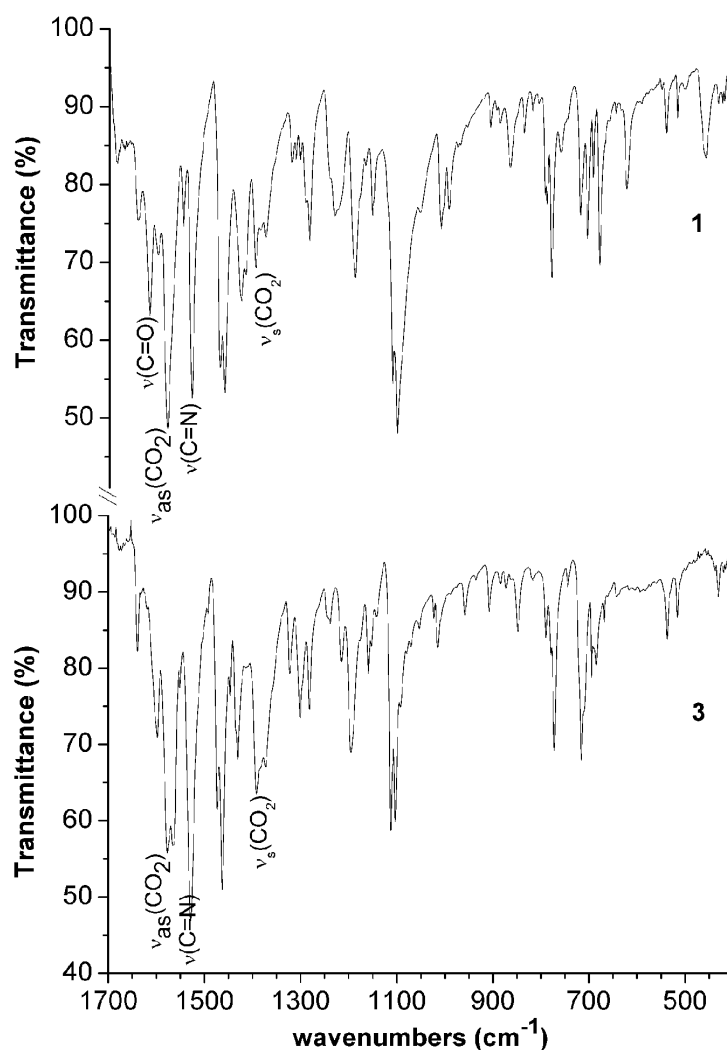
3. táblázat. A 1, 2·2DMF és 4·DMF intermolekuláris π -stacking kölcsönhatásainak paraméterei.

	1		2·2DMF	4·DMF
	L^1	pga	L^2	L^2
X (Å)	3.65	3.70	3.68	3.67
	3.95	3.67	4.29	3.97
d (Å)	3.51	3.35	3.34	3.52
	3.52	3.38	3.46	3.66
δ (Å)	1.00	1.57	1.54	1.04
	1.79	1.43	2.53	1.54
α (°)	74.1	64.9	65.2	73.6
	63.0	67.1	53.8	67.2
β (°)	8.1	0	0.8	4.1
				9.1

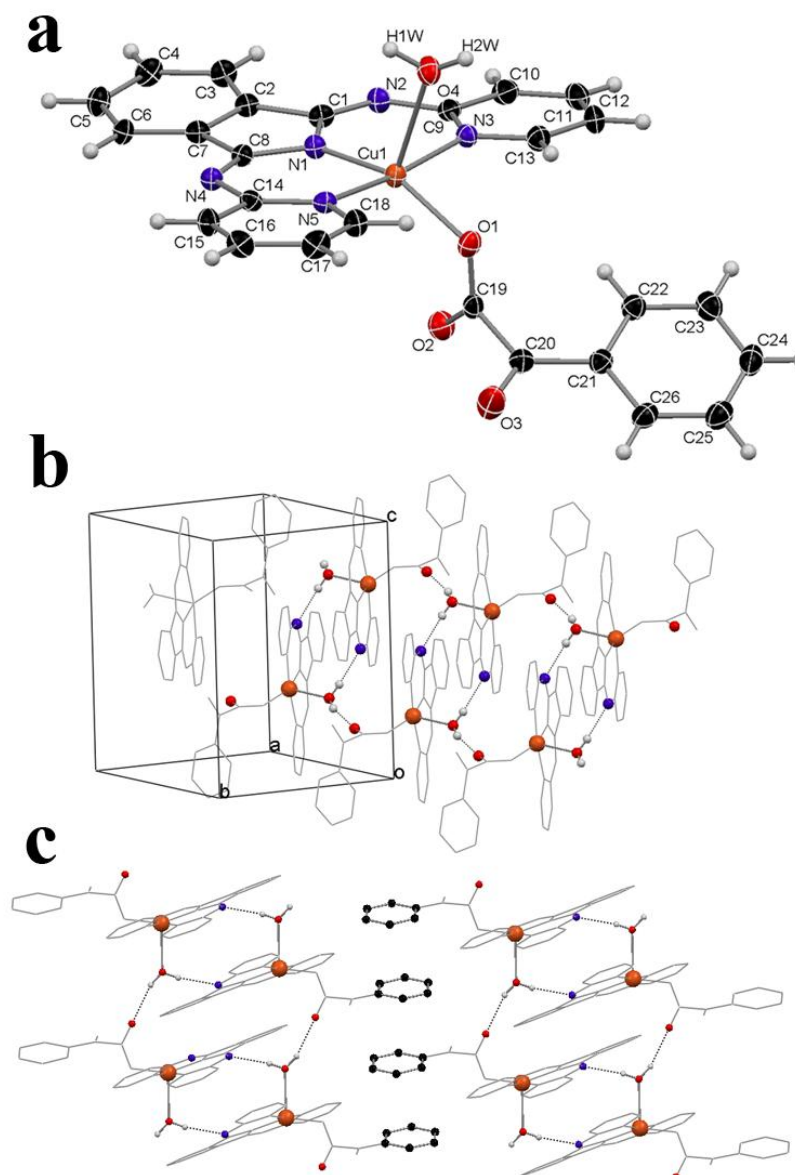
Magyarázat a jelölésekhez:



továbbá β jelöli az aromás rendszerek síkjai által bezárt diéderes szöveget.



7. ábra. Az 1-es és 3-as komplexek FTIR spektrumai az 1700-400 cm^{-1} tartományban.

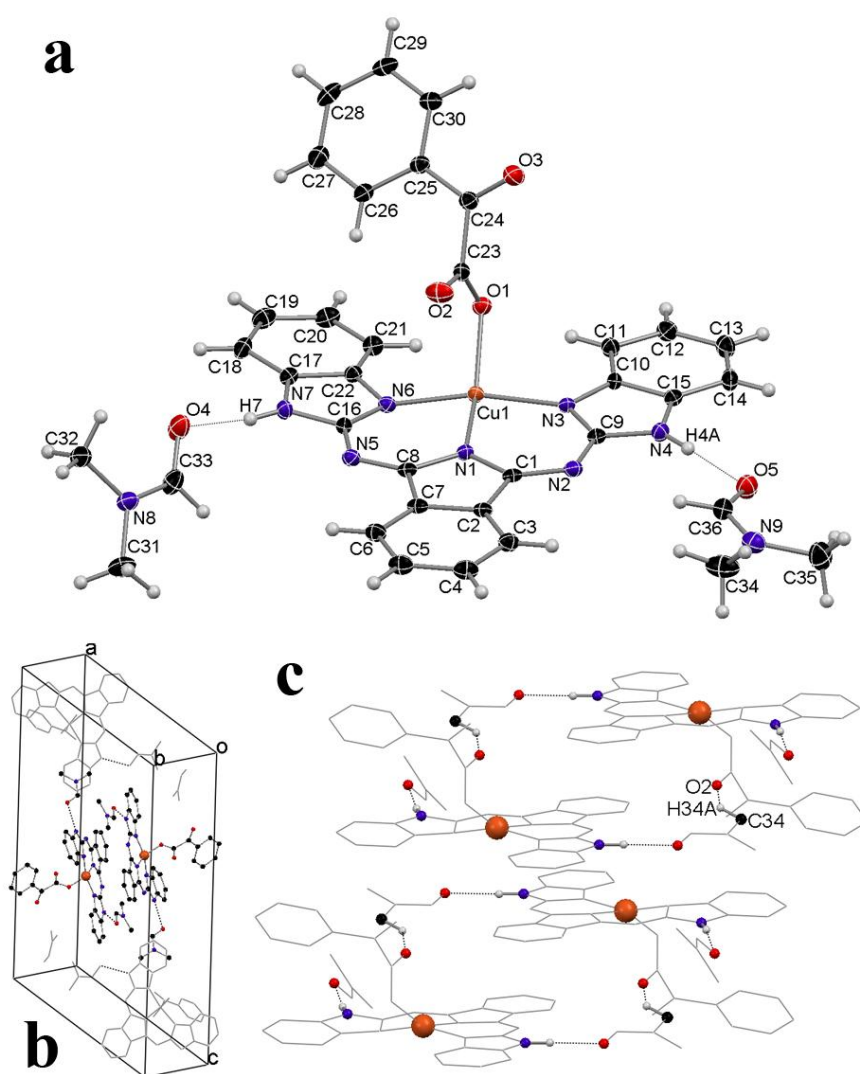


8. ábra. Az **1**-es komplex röntgenszerkezeti képe (a), a kristály elemi cellája és a komplex molekulák elrendeződése kettős láncba (b), a kettős láncok további síkbeli elrendeződése (c). A megfelelő kötés távolságok (Å) és szögek (°): Cu1–O1 1.986 (3), Cu1–N1 1.901 (4), Cu1–N3 2.023(4), Cu1–N5 2.029 (4), Cu1–O4 2.399 (3), O4–H1W 0.8499, O4–H2W 0.846. N1–Cu1–O1 155.58 (15), O1–Cu1–O4 97.23 (13), N3–Cu1–N5 172.68 (16), O1–Cu1–N3 91.95 (14). Kötéstávolságok (Å) és szögek (°) a hidrogénhidakban: O2 (···H2W)–O4 2.931, 162.95; O4(···H1W)–N4 2.921, 171.63.

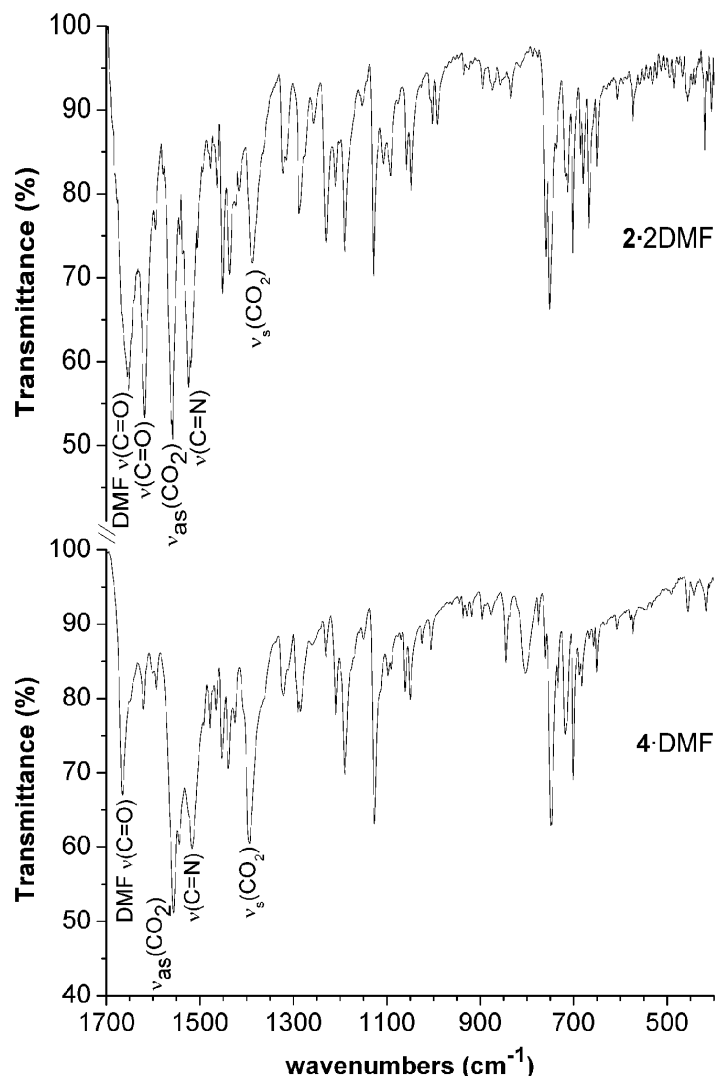
4.2.2. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{pga})]$ (**2**) komplex jellemzése

A **2** komplex esetében a DMF-ből nyert egykristály torzult *SP-4* geometriával rendelkezik, amely három nitrogénatom és egy oxigénatom veszi körül a réz(II) centrumot (9. a ábra). Utóbbi az N1, N3, N5 síkon kívül foglal helyet (0,293 Å-mel a sík fölött). A pga ligandum oxigénatomja (O2) és a Cu(II) központ közötti 2,616 Å távolságból adódóan nem alakít ki koordinációs kötetést. A $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ érték az FTIR adatok alapján kisebb (171 cm^{-1}) (10. ábra), ami összhangban van a **2** esetében megfigyelt kisebb Cu–O2 távolsággal.

Az **1** komplexhez viszonyítva a **2** komplex estében az L^2 ligandumban az NH csoport jelenléte, valamint a víz hiánya változásokat eredményez az intermolekuláris kapcsolatokban. Az N4-és N7 atomok közel lineáris hidrogénhidakat alakítanak ki a DMF két O-atomjával (O4 és O5) (8. a ábra). Az L^2 származékai esetében az A és C, vagy C' gyűrűk eredményezik két 2·2DMF molekula között fellépő eltolódott π -stacking kölcsönhatásokat. A paramétereket a 3. táblázat tartalmazza, a kialakuló szupramolekuláris egységet a 9. b ábrán mutatjuk be. Az ilyen kölcsönhatások felelősek királis információ intermolekuláris átadásáért Pd-komplexek szupramolekuláris dimerejei között, melyek királis β -pinént tartalmazó izoindolinokból állnak [20]. Továbbá gyenge kölcsönhatások lépnek fel a DMF molekulák metiles hidrogénatomja és a szomszédos karboxilát O2 atomja között, amelyek a dimer egységek láncba rendeződését eredményezik (9. c ábra). Ebben az antiparalell térállású L^2 ligandumok között erősen eltolódott π - π kölcsönhatásban van.



9. ábra. A 2·2DMF komplex röntgenszerkezeti képe (a), a kristály elemi cellája, a molekulák (b), a dimer egységek lánc (c). A megfelelő kötés távolságok (Å) és szögek (°): Cu1–O1 2.015 (2), Cu1–N1 1.934 (3), Cu1–N3 1.941 (2), Cu1–N6 1.953 (2), N1–Cu1–O1 151.61 (10), N1–Cu1–N6 90.58 (10), O1–Cu1–N3 93.80 (10). Kötéstávolságok (Å) és szögek (°) a hidrogénhidakban: N4–(H4A $\cdots$)O5 2.705, 163.46; N7–(H7 $\cdots$)O4 2.743, 169.58.

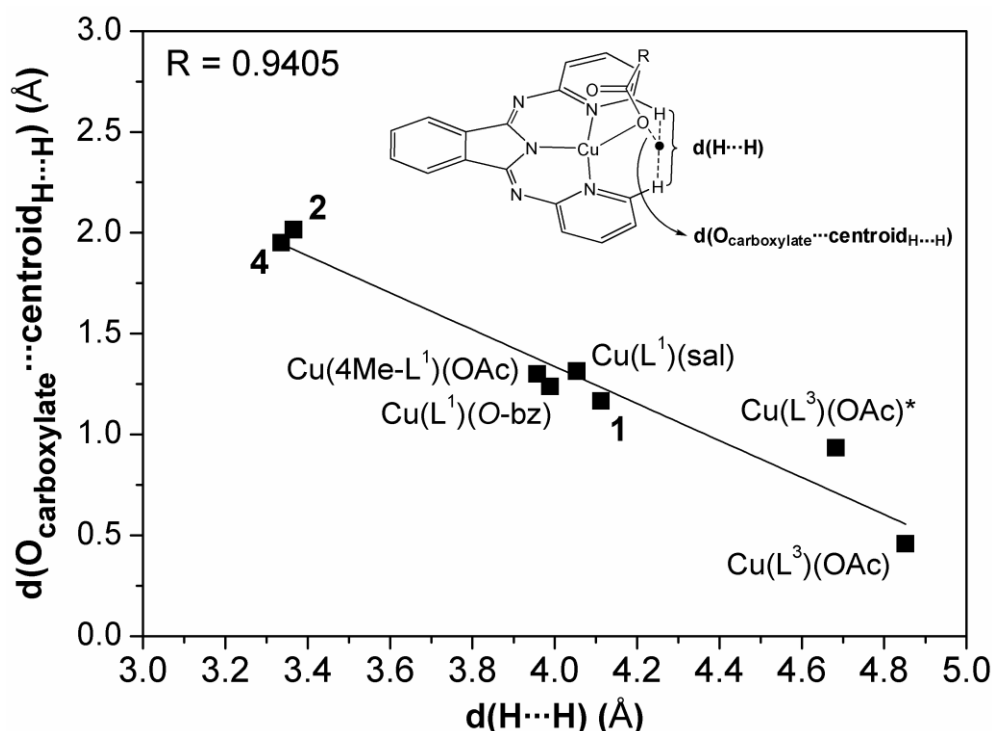


10. ábra. A 2·2DMF és 4·DMF FTIR felvétele 1700-400cm⁻¹ tartományban.

4.2.3. A [Cu^{II}(L²)(4R-ba)] komplex (4) jellemzése

A Cu(II) központ négyes koordinációjú, körülötte három nitrogén donoratom és egy karboxilátos oxigénatom található. A geometria torzult síknégyszetes, ahol az O1 kifelé mutat a síkból az L² ligandum nagy szterikus igénye miatt (C21 és C15 hidrogénatomjai). Ahhoz, hogy bemutassuk, hogy a SP-4 geometria főleg a két említett hidrogénatom szterikus igénye miatt alakul ki, rövid strukturális elemzést végeztünk az L¹ [2], 4Me-L¹ [5], L², és az 1,3-bisz(2-tiazolil-imino)-izoindolint (L³) [5] tartalmazó karboxilát-komplexeiken. Az L¹, L² és L³ ligandumok az azonos síkban tartalmazott H···H távolságai 3,33 és 4,85 Å közötti tartományba esnek (4. táblázat). Fordított arányosságot találtunk a kvázi-ekvatoriális pozíciójú karboxilát O-atom pályái és az egy

síkban lévő H-atomok távolsága, valamint a H...H távolságok között (11. ábra), a példának okáért a legkevésbé torzult $SP-4$ geometriát az L^3 ligandummal képzett komplex mutatja, ahol a H...H távolság a leghosszabb.



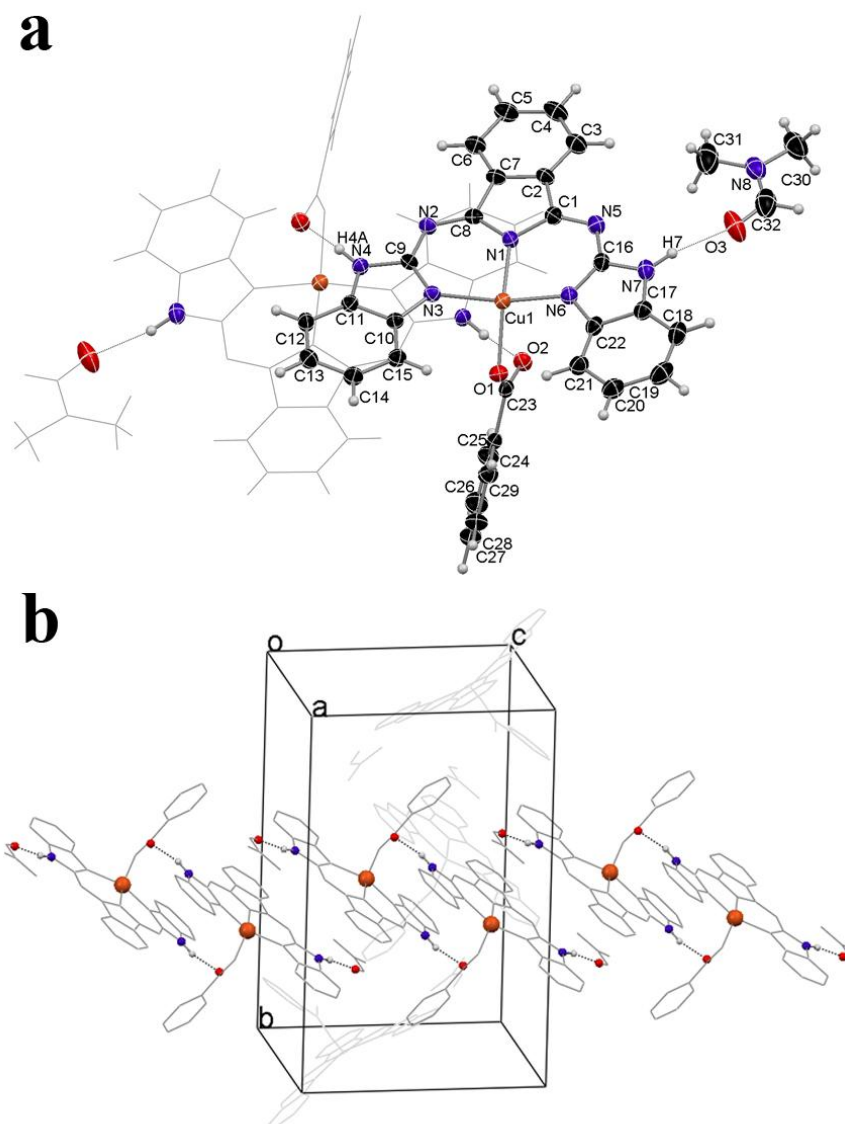
11. ábra. A $d(O_{\text{karboxilát}} \cdots \text{centroid}_{H \cdots H})$ távolság függése a $d(H \cdots H)$ távolságoktól (L^3 = 1,3-bisz(2-tiazolil-imino)-izoindolinát, OAc = acetát, O-bz = O-benzoilszalicilát, sal = szalicilát). A $Cu(L^3)(OAc)^*$ a $Cu(L^3)(OAc)$ egy különböző módon kristályosított változata (az [5] hiv. alapján). Az ábrán feltüntetett példa a geometriai paraméterek meghatározásának módját szemlélteti a $Cu(L^1)(RCO_2)$ komplex esetében.

4. táblázat. A 11. ábrán feltüntetett távolságok Å-ben megadva.

Komplex	$d(H \cdots H)$	$d(O_{\text{karboxilát}} \cdots \text{centroid}_{H \cdots H})$
2	3.336	1.950
4	3.366	2.015
1	3.958	1.299
$Cu(4Me-L^1)(OAc)$	3.989	1.237
$Cu(L^1)(O-bz)$	4.054	1.313
$Cu(L^1)(sal)$	4.113	1.165
$Cu(L^3)(OAc)^*$	4.683	0.933
$Cu(L^3)(OAc)$	4.852	0.457

A Cu-atom a **4** komplexben az N1, N3, N5 sík felett van 0,361 Å távolságban. A nagy Cu1-O2 távolság (2,614 Å) jelzi a benzoát ligandum egymagvú koordinációját. Itt jegyezzük meg, hogy a $\Delta = \nu_{\text{as}}(CO_2) - \nu_s(CO_2)$ érték az FTIR spektrum alapján (10. ábra) 162 cm^{-1} , szokatlanul módon kisebb, mint általában az egymagvú karboxilát koordinációra jellemző esetekben. Ugyanakkor a **4**·DMF dimerek közötti (N4-H4A...O2) hidrogénhidak viszonylag erősnek mondhatóak, a távolságok és a lineáris elrendeződés miatt (12. ábra felirata). Ez a kölcsönhatás okozza a várhatónál kisebb Δ

értéket. Az L^2 ligandumok a szupramolekuláris dimerekben antiparallel elrendeződésűek, az A és D gyűrűk (6. ábra) között csak gyenge eltolódott π -stacking kölcsönhatások lépnek fel, a paramétereket a 3. táblázat mutatja. Az előbbieket alapján elmondható, hogy a szintonokban fellépő fő intermolekuláris kötőerők, melyek a 4·DMF dimereket összetartják a hidrogénhidak. A dimerek között fennálló további eltolódott π -stacking kölcsönhatás azok láncba rendeződéséhez vezet, úgy, hogy a láncban egymást követő dimerek antiparalell állásúak (12. b ábra).



12. ábra. A 4·DMF komplex röntgenszerkezeti képe (a); a kettős láncok további síkbeli elrendeződése (b). A megfelelő kötéstávolságok (Å) és szögek (°): Cu1–O1 1.988 (3), Cu1–N1 1.931 (3), Cu1–N3 1.954 (3), Cu1–N6 1.946 (3). N1–Cu1–O1 156.07 (12), N1–Cu1–N6 97.23 (13), O1–Cu1–N3 92.43 (12). Kötéstávolságok (Å) és szögek (°) a hidrogénhidakban: N4–(H4A $\cdots$)O2' 2.754, 177.92; N7–(H7 $\cdots$)O3 2.718, 170.28.

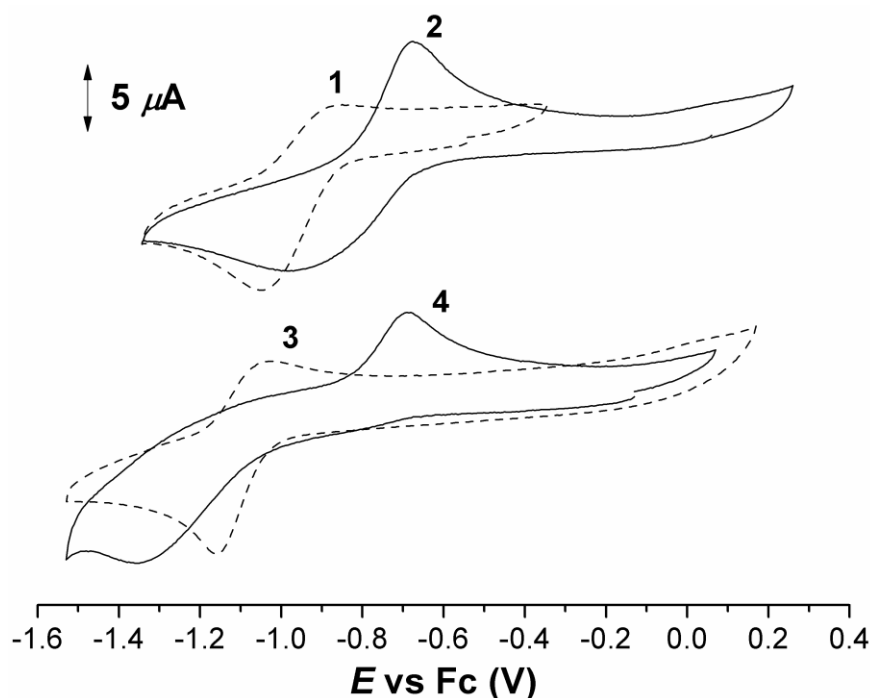
4.3. Elektrokémiai vizsgálatok

A komplexek redox sajátosságait ciklikus voltametriás módszerrel vizsgáltuk, hogy láthassuk a ligandumok rézcentrumra kifejtett elektronikus hatását. A mérési eredményekből jól látszik, hogy a redox átmenetek erősen függenek a ligandumok minőségétől. A redukciós és oxidációs áramcsúcsokhoz tartozó potenciálokat (E_{pc} és E_{pa}) az 5. táblázat tartalmazza, négy jellegzetes CV spektrumot pedig a 13. ábrán mutatunk be.

5. táblázat. A komplexek (1-10) redukciós és oxidációs áramcsúcsokhoz tartozó potenciáljai ferrocén belső standard mellett.

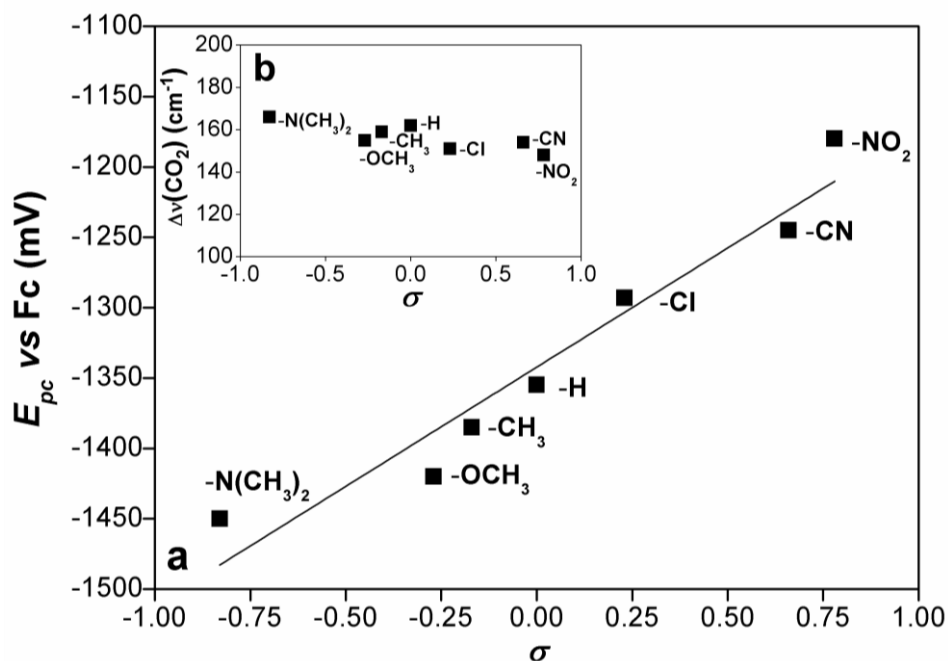
complex	E_{pc}	E_{pa}
1	-1.050	-0.862
2	-0.980	-0.675
3	-1.158	-1.030
4	-1.355	
5	-1.450	
6	-1.420	
7	-1.385	
8	-1.293	
9	-1.245	
10	-1.180	

^a±10 mV, átlagos érték 4-10 komplexek esetében az E_{pa} potenciálban



13. ábra. 1–4 komplexek ciklikus voltamogramja DMF-ben ($c = 1 \text{ mM}$, $0,1 \text{ M TBAP}$, Pt külső elektród, üveges szén munkaelektrod, Ag/AgCl referencia elektród, 100 mVs^{-1} polarizációs sebesség. A potenciál skálát a belső standard ferrocén redoxpotenciáljával szemben ábrázoltuk).

Az L^1 -tartalmú komplexek (1 és 3) kvázi-irreverzibilis átmenetet ($i_p < i_{pc}$) mutatnak, ami a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ redoxátmenethez rendelhető. Az L^2 ligandumot tartalmazó komplexek redukciója ezzel szemben irreverzibilis, amely egyrészt az áramcsúcs nem exponenciális alakjából látszik, másrészt az oxidációs potenciálok jóval pozitívabb értékéből is következik. Figyelemre méltó, hogy a 2 és 4–10 komplexek oxidációja nagyon hasonló potenciálon, kb. -0.69 V -nál következik be, bár a redukciós potenciáluk érzékeny a karboxilát ligandum minőségére. Ezért úgy gondoljuk, hogy a redukció után ezek komplexek elveszítik karboxilát ligandumukat és a vissza-oxidáció során már a disszociált komplex adja az áramcsúcsot. Annak ellenére, hogy az L^2 -tartalmú komplexeknél az átmenet irreverzibilis, a 4-R csoportok jelenlétére érzékeny redukciós potenciál értékes információt hordoz. Látszik, hogy elektronküldő szubsztituensek hatására az átmenet negatívabb potenciálok felé tolódik, ugyanígy, elektronszívó helyettesítés a redukciós potenciál növekedésével jár. Ha az egyes komplexekre vonatkozó redukciós potenciált a 4-R csoportra vonatkozó Hammett-féle σ -érték függvényében ábrázoljuk, a pontokra egyenes illeszthető (14. a ábra), melynek meredeksége megadja, hogy σ -egységenként a potenciál változása $170 \pm 20 \text{ mV}$. Ugyanakkor, ha a karboxilát vegyértékrezgésre vonatkozó (korábban leírt) D értéket ábrázoljuk hasonló módon (14. b ábra), látható, hogy az értékek egy szűk tartományon belül szórnak. Ez azt jelzi, hogy a karboxilát minden esetben egyfogú ligandumként koordinál.



14. ábra. A redukciós áramcsúcsokhoz tartozó potenciálok függése a Hammett σ -konstansoktól a **4-10** komplexek esetében (a), a karboxilát koordinációs módra jellemző $\Delta\nu(CO_2)$ értékek a Hammett σ -konstans függvényében (b).

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A tíz különböző karboxilátkomplexben felhasznált ligandumok kiválasztásánál szem előtt tartottuk, hogy minél nagyobb mértékben befolyásolják a karboxilátok koordinációját. Az ismert σ -konstansok lehetővé tették az elektronikus hatások kvantifikációját. Elmondhatjuk tehát, hogy a vizsgált ligandum-kombinációkkal a karboxilát kötésmódja nem változtatható jelentősen. Ez a belső koordinációs szféra relatív állandóságát eredményezi, ugyanakkor a ligandumok nem koordinált aromás egységei, és a változatos hidrogénhidas kölcsönhatások sokoldalú szupramolekuláris szerveződést tesznek lehetővé, melyben a réz(II) centrumok elektrokémiai tulajdonságai finomhangolhatók a különböző ligandumok elektronikus effektusai révén.

6. KÍSÉRLETI RÉSZ

A felhasznált oldószereket tisztítottuk és argon alatt tároltuk.

A műszeres vizsgálatokhoz alkalmazott készülékek:

Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR,
Agilent 8453 diódasoros UV-Vis spektrofotométer
VoltaLab 10 potenciosztát VoltaMaster 4 szoftverrel

A ligandumok és komplexek előállításához felhasznált kiindulási anyagok kereskedelmi termékek voltak, a preparatív munka a leírtak szerint történt.

[Cu^{II}(Lⁿ)(OH)₂]_x(pga)], valamint [Cu^{II}(Lⁿ)(OH)₂]_x(4R-ba)] komplexek előállítása:

A különböző ligandum környezetű Cu(II) komplexeinket (**1-10**) azonos módokon állítottuk elő (3). Mindegyik esetben Cu^{II}(ClO₄)₂·6H₂O-t (0,185 g, 0,5 mmol) valamint HLⁿ (0,150 g, n = 1, ill. 0,188 g, n = 2 esetén, 0,5 mmol) oldottunk acetonitrilben (30mL), ezután 1 ekvivalens trietil-amint (0,5 mmol, 70 μL) adtunk az elegyhez, 30 percen keresztül kevertettük szobahőmérsékleten. Végül a megfelelő karboxilsav (2,0 mmol) hozzáadását követően ismét trietilamint (0,5 mmol, 70 μL) csepegtetve az oldathoz még 3 órán keresztül kevertettük. A kivált szilárd anyagot levegőn szűrtük, acetonitrillel mostuk és vákuum alatt szárítottuk.

Kitermelés, jellemző UV-vis, FTIR adatok:

1: Kitermelés: 0.21 g (80 %). C, H, N analízis: C₂₆H₁₉CuN₅O₅: C, 59.0 (59.2); H, 3.6 (3.7); N, 13.2 (13.4). FTIR (KBr, cm⁻¹) 3420 ν(H₂O), 1615 ν(C=O), 1580 ν_{as}(CO₂), 1529 ν(C=N), 1396 ν_s(CO₂). UV-vis (DMF) [λ_{max}, nm (log ε)] 681 (1.98), 448 (4.27), 423 (4.35), 403 (4.19), 352 (4.10), 336 (4.27), 321 (4.25), 311 (4.27). A DMF-ből nyert egykristálya alkalmas volt röntgendiffrakciós mérésre.

2: Kitermelés: 0.25 g (85 %). C, H, N analízis: C₃₀H₁₉CuN₇O₃: C, 61.2 (61.1); H, 3.3 (3.2); N, 16.6 (16.8). FTIR (KBr, cm⁻¹) 1618 ν(C=O), 1559 ν_{as}(CO₂), 1525 ν(C=N), 1388 ν_s(CO₂). UV-vis (DMF) [λ_{max}, nm (log ε)] 670 (1.96), 480 (4.15), 449 (4.32), 424 (4.28), 383 (4.10), 364 (4.32), 349 (4.29), 294 (4.16). A DMF-ből nyert egykristálya alkalmas volt röntgendiffrakciós mérésre.

3: Kitermelés: 0.23 g (92 %). C, H, N analízis: C₂₅H₁₉CuN₅O₃: C, 59.9 (60.2); H, 3.8 (3.8); N, 14.0 (14.1). FTIR (KBr, cm⁻¹) 3394 ν(H₂O), 1577 ν_{as}(CO₂), 1529 ν(C=N), 1392 ν_s(CO₂). UV-vis (DMF) [λ_{max}, nm (log ε)] 641 (1.96), 448 (4.27), 423 (4.35), 403 (4.19), 352 (4.10), 336 (4.27), 321 (4.25), 311 (4.27).

4: Kitermelés: 0.22 g (78 %). C, H, N analízis: C₂₉H₁₉CuN₇O₂: C, 62.1 (61.9); H, 3.4 (3.5); N, 17.5 (17.7). FTIR (KBr, cm⁻¹) 1554 ν_{as}(CO₂), 1511 ν(C=N), 1392 ν_s(CO₂). UV-vis (DMF) [λ_{max}, nm (log ε)] 590 (2.06), 480 (4.15), 449 (4.32), 424 (4.28), 383 (4.10), 364 (4.32), 349 (4.29), 294 (4.16). A DMF-ből nyert egykristálya alkalmas volt röntgendiffrakciós mérésre.

5: Kitermelés: 0.26 g (87 %). C, H, N analízis: $C_{31}H_{24}CuN_8O_2$: C, 61.6 (61.4); H, 4.0 (3.9); N, 18.6 (18.8). FTIR (KBr, cm^{-1}) 2894 $\nu(CH_3)$, 1555 $\nu_{as}(CO_2)$, 1505 $\nu(C=N)$, 1389 $\nu_s(CO_2)$.

6: Kitermelés: 0.21 g (71 %). C, H, N analízis: $C_{30}H_{21}CuN_7O_3$: C, 61.0 (60.5); H, 3.6 (3.7); N, 16.6 (16.8). FTIR (KBr, cm^{-1}) 2950 $\nu(CH_3)$, 1548 $\nu_{as}(CO_2)$, 1505 $\nu(C=N)$, 1393 $\nu_s(CO_2)$.

7: Kitermelés: 0.20 g (70 %). C, H, N analízis: for $C_{30}H_{21}CuN_7O_2$: C, 62.7 (62.6); H, 3.7 (3.9); N, 17.1 (17.0). FTIR (KBr, cm^{-1}) 2969 $\nu(CH_3)$, 1551 $\nu_{as}(CO_2)$, 1506 $\nu(C=N)$, 1392 $\nu_s(CO_2)$.

8: Kitermelés: 0.26 g (87 %). C, H, N analízis: $C_{29}H_{18}ClCuN_7O_2$: C, 58.5 (58.9); H, 3.1 (3.2); N, 16.5 (16.4). FTIR (KBr, cm^{-1}) 1550 $\nu_{as}(CO_2)$, 1508 $\nu(C=N)$, 1399 $\nu_s(CO_2)$.

9: Kitermelés: 0.20 g (69 %). C, H, N analízis: for $C_{30}H_{18}CuN_8O_2$: C, 61.5 (61.2); H, 3.1 (3.2); N, 19.1 (18.7). FTIR (KBr, cm^{-1}) 2233 ($C\equiv N$), 1552 $\nu_{as}(CO_2)$, 1507 $\nu(C=N)$, 1398 $\nu_s(CO_2)$.

10: Kitermelés: 0.25 g (82 %). C, H, N analízis: $C_{29}H_{18}CuN_8O_4$: C, 57.5 (57.3); H, 3.0 (3.1); N, 18.5 (18.6). FTIR (KBr, cm^{-1}) 1555 $\nu_{as}(CO_2)$, 1506 $\nu(C=N)$, 1407 $\nu_s(CO_2)$, 1345 $\nu(NO_2)$.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] A. F. Abuhijleh, *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 759.
- [2] É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner, A. Jacobi, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 4224.
- [3] J. Kaizer, J. Pap, G. Speier, M. Reglier, M. Giorgi, *Transit. Metal Chem.* **29** (2004) 630.
- [4] R. A. Steiner, K. H. Kalk, B. W. Dijkstra, *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2002) 16625.
- [5] M. B. Meder, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2716-2722.
- [6] J. S. Pap, B. Kripli, V. Bányai, M. Giorgi, L. Korecz, T. Gajda, D. Árus, J. Kaizer, G. Speier, *Inorg. Chim. Acta*, doi: 10.1016/j.ica.2011.06.001.
- [7] B. I. Chen, M. Eddaoudi, S.T. Hyde, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **291** (2001) 1021.
- [8] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1284.
- [9] D. T. Tran, D. Chu, A. G. Oliver, S. R. J. Oliver, *Inorg. Chem. Commun.* **12** (2009) 351.
- [10] G. Wilkinson *Comprehensive coordination chemistry*, Vol.2, Pergamon Press, Oxford (1987) 436-437.
- [11] F. A. Mautner, J. H. Albering, M. Corbella, S. S. Massoud, *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 702-705.
- [12] R. R Gagne, D. N Marks, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 6514.
- [13] C. A Tolman, J D Druliner, P J Krusic, M J Nappa, W C Seidel, I D Williams, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **48** (1988) 129.
- [14] J. Kaizer, R. Csonka, G. Speier, M. Giorgi, M. Réglér, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **236** (2005) 12–17.
- [15] S. Takamizawa, E. Nakata, T. Saito, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2003) 1.
- [16] L. F. Marques, M. V. Marinho, C. C. Correa, N. L. Speziali, R. Diniz, F. C. Machado, *Inorg. Chim. Acta* **368** (2011) 242.
- [17] J. S. Pap, V. Bányai, D. S. Szilvási, J. Kaizer, G. Speier, M. Giorgi, *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 1767.
- [18] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, New York, Oxford, Univ. Press, USA, (1997).
- [19] O. P. Anderson, A. la Cour, A. Dodd, A. D. Garrett, M. Wicholas, *Inorg. Chem. Commun.* **42** (2003) 122.
- [20] M. Bröring, C. Kleeberg, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 1065.