

Karolina Dorota Kałduńska

**SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE
BIOMIMETYCZNYCH KOMPLEKSÓW ŻELAZA(III)
I MIEDZI(II)**

Promotor:

Prof. dr hab. Andrzej Wojtczak

Promotor pomocniczy:

dr Anna Kozakiewicz-Piekarz

Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii
Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Toruń 2024

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDIES OF
BIOMIMETIC IRON(III) AND COPPER(II) COMPLEXES

**Panu Prof. dr hab. Andrzejowi Wojtczakowi
składam serdeczne podziękowania za opiekę naukową,
cenne wskazówki, dyskusje i nieocenioną pomoc okazaną
podczas realizowania niniejszej pracy.**

**Serdeczne podziękowania składam
Dr hab. Annie Katafias prof. UMK
za możliwość prowadzenia badań w jej laboratorium.**

**Podziękowania składam również
Dr. Tadeuszowi Muziołowi i Dr Annie Kozakiewicz-Piekarz
za wsparcie, cenne rady i merytoryczne dyskusje.**

Pracę dedykuję Najbliższym
Mamo, Tato, Marcin - dziękuję

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów:	13
Nazwy otrzymanych zasad Schiffa:	14
Część literaturowa	15
1. Katechole – aromatyczne ksenobiotyki	17
2. Dioksygenazy katecholowe	18
2.1 Dioksygenazy intradiolowe	19
2.2 Dioksygenazy ekstradiolowe	21
3. Kompleksy żelaza jako biomimetyki dioksygenaz katecholowych	23
3.1 Ligandy czterokleszczowe	26
3.2 Ligandy trójkleszczowe	37
3.3 Ligandy pięciokleszczowe	51
4. Oksydazy katecholowe	53
5. Kompleksy miedzi jako biomimetyki oksydazy katecholowej	57
5.1 Ligandy N/O-donorowe	59
5.2 Ligandy N-donorowe	68
6. Kompleksy żelaza jako biomimetyki oksydazy katecholowej	75
7. Cel pracy.....	79
Część eksperymentalna	81
8. Odczynniki	83
9. Stosowana aparatura oraz metodyka badań.....	84
9.1 Analiza elementarna CHN	84
9.2 Spektroskopia rezonansu magnetycznego	84
9.3 Spektroskopia w podczerwieni	84
9.4 Pomiary dyfraktometryczne, rozwiązanie oraz udokładnienie struktury .	84
9.5 Spektroskopia UV-Vis i określenie aktywności katalitycznej.....	85

10.	Synteza kompleksów żelaza(III) z ligandami N ₂ O ₂ -donorowymi	85
10.1	MB1-Fe.....	86
10.2	MB1-diFe.....	86
10.3	MB2-Fe.....	87
10.4	MB2-diFe.....	87
11.	Synteza zasad Schiffa	87
11.1	Iminy pochodne 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy.....	88
11.2	Iminy pochodne 2-(dimetyloamino)etyloaminy	94
11.3	Iminy pochodne 2-(dietyloamino)etyloaminy	99
12.	Synteza kompleksów żelaza(III) z zasadami Schiffa.....	105
12.1	S17-Fe.....	106
12.2	S19-Fe.....	106
12.3	S29-Fe.....	106
13.	Synteza kompleksów żelaza(III) z katecholem i z zasadami Schiffa	107
13.1	S7-Fe-CAT	107
13.2	S9-Fe-CAT	107
13.3	S17-Fe-CAT	108
13.4	S18-Fe-CAT	108
13.5	S27-Fe-CAT-H ₂ O.....	108
13.6	S27-Fe-CAT-MeOH.....	109
13.7	S28-Fe-CAT	109
14.	Synteza kompleksów miedzi(II) z zasadami Schiffa	110
14.1	S6-Cu.....	110
14.2	S7-Cu.....	110
14.3	S8-Cu.....	110
14.4	S9-Cu.....	111
14.5	S22-Cu.....	111

14.6	S26-Cu.....	111
14.7	S27-Cu.....	112
14.8	S28-Cu.....	112
14.9	S29-Cu.....	112
14.10	S31-Cu.....	113
14.11	S32-Cu.....	113
14.12	S33-Cu.....	113
14.13	S34-Cu.....	114
15.	Badania aktywności kompleksów żelaza(III) i miedzi(II)	114
Wyniki i dyskusja.....		115
16.	Synteza kompleksów żelaza(III) z ligandami N ₂ O ₂ -donorowymi	117
16.1	Badania strukturalne kompleksów żelaza(III) z ligandami N ₂ O ₂ -donorowymi i ich aktywność wobec 3,5-DTBC	117
17.	Synteza zasad Schiffa	136
17.1	Badania strukturalne otrzymanych zasad Schiffa	142
18.	Synteza kompleksów żelaza(III)	162
18.1	Badania strukturalne kompleksów żelaza(III).	163
19.	Synteza kompleksów żelaza(III) z katecholem i z zasadami Schiffa.....	176
19.1	Badania strukturalne kompleksów żelaza(III) z katecholem i zasadami Schiffa	177
20.	Synteza kompleksów miedzi(II) z zasadami Schiffa.....	199
20.1	Badania strukturalne kompleksów miedzi(II) z zasadami Schiffa.....	200
21.	Podsumowanie badań strukturalnych ligandów N ₂ O oraz kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z tymi ligandami.....	236
22.	Aktywność kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z ligandami N ₂ O-donorowymi wobec 3,5-di- <i>tert</i> -butyloKatecholu	239
22.1	Badania strukturalne monokryształów uzyskanych z mieszaniny poreakcyjnej	255

23. Wnioski	264
24. Streszczenie.....	266
25. Abstract	268
26. Spis tabel	270
27. Spis rysunków	273
28. Bibliografia	280
Wykaz publikacji	291

Wykaz stosowanych skrótów:

1,2-CD	1,2-dioksygenaza katecholowa
2,3-CD	2,3-dioksygenaza katecholowa
CO	oksydaza katecholowa
CAT²⁻	anion katecholanowy
3,5-DTBC	3,5-di- <i>tert</i> -butylokatechol
3,5-DTBQ	3,5-di- <i>tert</i> -butylochinon
DBC²⁻	anion 3,5-di- <i>tert</i> -butylo-katecholanowy
His	histydyna
Tyr	tyrozyna
Glu	kwas glutaminowy
LMCT	przejście ligand-metal charge transfer
DFT	Teoria Funkcjonałów Gęstości (Density Functional Theory)
DMF	dimetyloformamid
Et₃N	trietyloamina
TCC	anion 3,4,5,6-tetrachlorokatecholanowy
TBC	anion 3,4,5,6-tetrabromokatecholanowy
SDS	laurylosiarczan sodu
CTAB	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
THF	tetrahydrofuran
PDB	baza danych Protein Data Bank
CSD	baza związków małocząsteczkowych

Nazwy otrzymanych zasad Schiffa:

S6	4-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)benzeno-1,3-diol
S7	2,4-dichloro-6-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S8	2,4-dibromo-6-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S9	2,4-di- <i>tert</i> -butylo-6-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S10	5-metoksy-2-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S11	5-dietyloamino-2-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S12	4-metylo-6-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S13	4-chloro-6-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S14	4-bromo-6-((3-(dimetyloamino)propyloimino)metylo)fenol
S16	4-((2-(dimetyloamino)etyloimino)metylo)benzeno-1,3-diol
S17	2,4-dichloro-6-((2-(dimetyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S18	2,4-dibromo-6-((2-(dimetyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S19	2,4-di- <i>tert</i> -butylo-6-((2-(dimetylamino)etyloimino)metylo)fenol
S20	5-metoksy-2-((2-(dimetyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S21	5-dietyloamino-2-((2-(dimetyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S22	4-metylo-6-((2-(dimetylamino)etyloimino)metylo)fenol
S23	4-chloro-6-((2-(dimetylamino)etyloimino)metylo)fenol
S24	4-bromo-6-((2-(dimetylamino)etyloimino)metylo)fenol
S26	4-((2-(dietyloamino)etyloimino)metylo)benzeno-1,3-diol
S27	2,4-dichloro-6-((2-(dietyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S28	2,4-dibromo-6-((2-(dietyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S29	2,4-di- <i>tert</i> -butylo-6-((2-(dietylamino)etyloimino)metylo)fenol
S30	5-metoksy-2-((2-(dietyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S31	5-dietyloamino-2-((2-(dietyloamino)etyloimino)metylo)fenol
S32	4-metylo-6-((2-(dietylamino)etyloimino)metylo)fenol
S33	4-chloro-6-((2-(dietylamino)etyloimino)metylo)fenol
S34	4-bromo-6-((2-(dietylamino)etyloimino)metylo)fenol

Część literaturowa

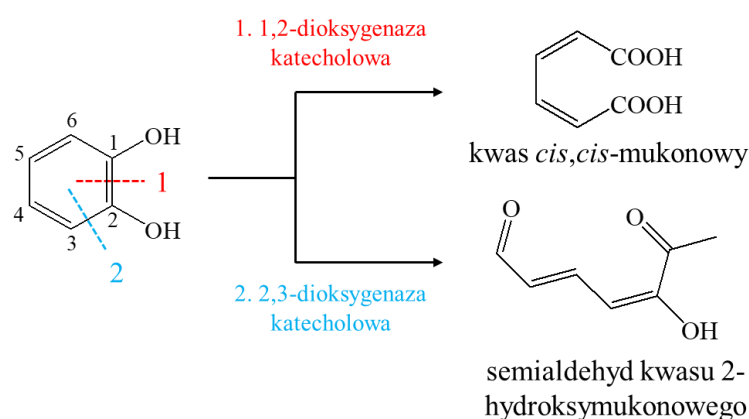
1. Katechole – aromatyczne ksenobiotyki

Katechol (benzeno-1,2-diol, pirokatechina) należy do grupy toksycznych polifenoli, w których dwie grupy hydroksylowe połączone są z sąsiednimi atomami węgla pierścienia aromatycznego. Jego niewielkie ilości występują naturalnie w owocach i warzywach, a pochodne pirokatechiny są szeroko rozpowszechnione w naturze, między innymi wśród substancji czynnych biologicznie, takich jak dopamina. Pirokatechina stanowi istotną część naturalnego obiegu węgla w przyrodzie, tak jak inne pochodne związków aromatycznych. Wzrost antropogenicznej działalności człowieka oraz ciągły rozwój przemysłu związany jest z obecnością coraz większych ilości bardziej stabilnych związków aromatycznych, w tym ksenobiotyków trafiających do środowiska. Ostatnie dekady ukazują silny trend w rozwoju badań nad związkami o właściwościach biomimetycznych, między innymi kompleksami metali d-elektronowych, które wykazują zdolności do utleniającej konwersji polifenoli [1,2].

Degradacją związków aromatycznych w naturze zajmują się mikroorganizmy w warunkach aerobowych (tlenowych) i anaerobowych (beztlenowych). Tlenowa konwersja obejmuje utlenienie związków aromatycznych do pochodnych dihydroksybenzenu, po którym następuje utleniające rozszczepienie pierścieni aromatycznych. W warunkach beztlenowych związki aromatyczne są redukowane do pochodnych cykloheksanu, które kolejno ulegają fragmentacji [3]. Przykładami metaloenzymów przekształcających polifenole z wykorzystaniem tlenu cząsteczkowego, są 1,2-dioksygenazy katecholowe (**1,2-CD**, EC 1.13.11.1), 2,3-dioksygenazy katecholowe (**2,3-CD**, EC 1.13.11.2) i oksydazy katecholowe (**OC**, EC 1.10.3.1 [4,5]. Enzymy te przekształcają katechole zgodnie z różnymi mechanizmami. 1,2-dioksygenazy katecholowe zawierające jako kofaktor jony żelaza(II) przekształcają katechol do kwasu *cis,cis*-mukonowego, podczas gdy produktem konwersji katalizowanej przez 2,3-dioksygenazy zawierające jony Fe(III) jest semialdehyd kwasu 2-hydroksymukonowego. Oksydazy katecholowe zawierające jako kofaktor jony miedzi(II) utleniają katechole do 1,2-benzochinonów.

2. Dioksygenazy katecholowe

Dioksygenazy katecholowe, w zależności od mechanizmu konwersji substratu, można podzielić na dioksygenazy intradiolowe i ekstradiolowe. Do dioksygenaz działających zgodnie z mechanizmem intradiolowym należy 1,2-dioksygenaza katecholowa, podczas gdy 2,3-dioksygenaza katecholowa katalizuje utlenianie katecholu zgodnie z mechanizmem ekstradiolowym [4,5]. Niezależnie od drogi konwersji mechanizm działania dioksygenaz katecholowych obejmuje utleniające rozszczepienie wiązania C-C w pierścieniu aromatycznym (**Rysunek 1**).



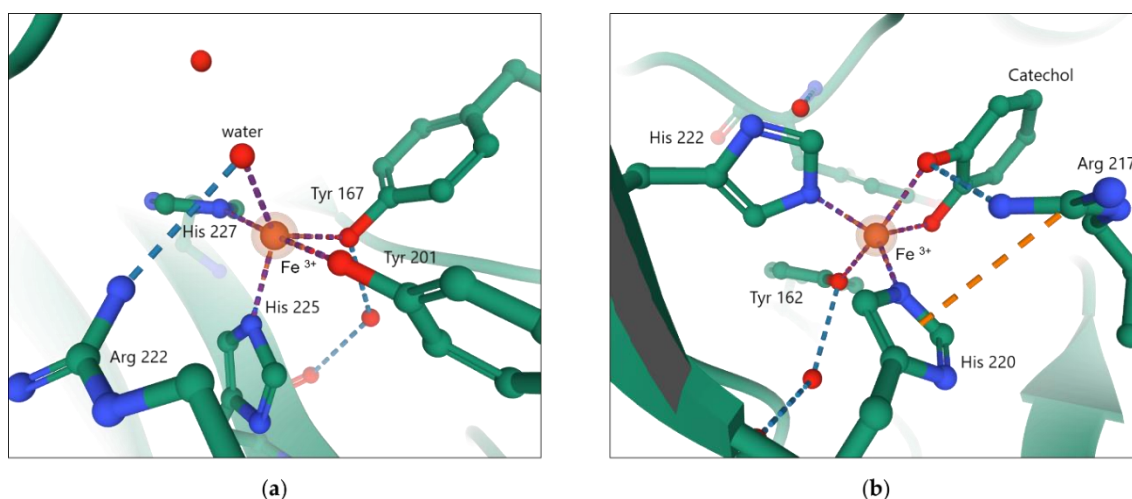
Rysunek 1. Produkty utleniania katecholu przez intra- i ekstradiolowe dioksygenazy katecholowe. Cyfrą 1 oznaczono rozszczepienie katalizowane przez 1,2-CD, a cyfrą 2 rozszczepienie katalizowane przez 2,3-CD.

Dioksygenazy intradiolowe katalizują rozszczepienie pomiędzy pierwszym a drugim atomem węgla w pierścieniu aromatycznym, a głównym produktem jest kwas *cis,cis*-mukonowy. W przypadku mechanizmu ekstradiolowego rozszczepienie następuje pomiędzy atomami C2 i C3 pierścienia aromatycznego, a produktem jest semialdehyd kwasu 2-hydroksymukonowego [6,7]. Odmienny mechanizm działania jest uzależniony od właściwości redoks kationów żelaza związanych w centrum aktywnym dioksygenazy. Kationy Fe^{3+} pełnią rolę kofaktora w centrum aktywnym 1,2-CD, a zredukowane jony Fe^{2+} są odpowiedzialne za aktywność 2,3-CD [8].

2.1 Dioksygenazy intradiolowe

Jak już wcześniej wspomniano mechanizm intradiolowy obejmuje rozszczepienie wiązania węgiel-węgiel w pierścieniu aromatycznym pomiędzy grupami hydroksylowymi w położeniu *orto* (**Rysunek 1**), które następnie są utleniane do grup karbonylowych [7,9].

Najczęściej 1,2-CD występują w postaci homodimerów. W bazie PDB (Protein Data Bank) zostały zdeponowane 23 struktury dioksygenaz katecholowych (stan na dzień 21.08.2024), część z nich to natywne enzymy bez skoordynowanego substratu, gdzie jego miejsce zajmują cząsteczki wody, natomiast 12 to struktury kompleksów enzym-substrat. **Rysunek 2** przedstawia centrum aktywne bez i z związaną cząsteczką substratu – katecholu.

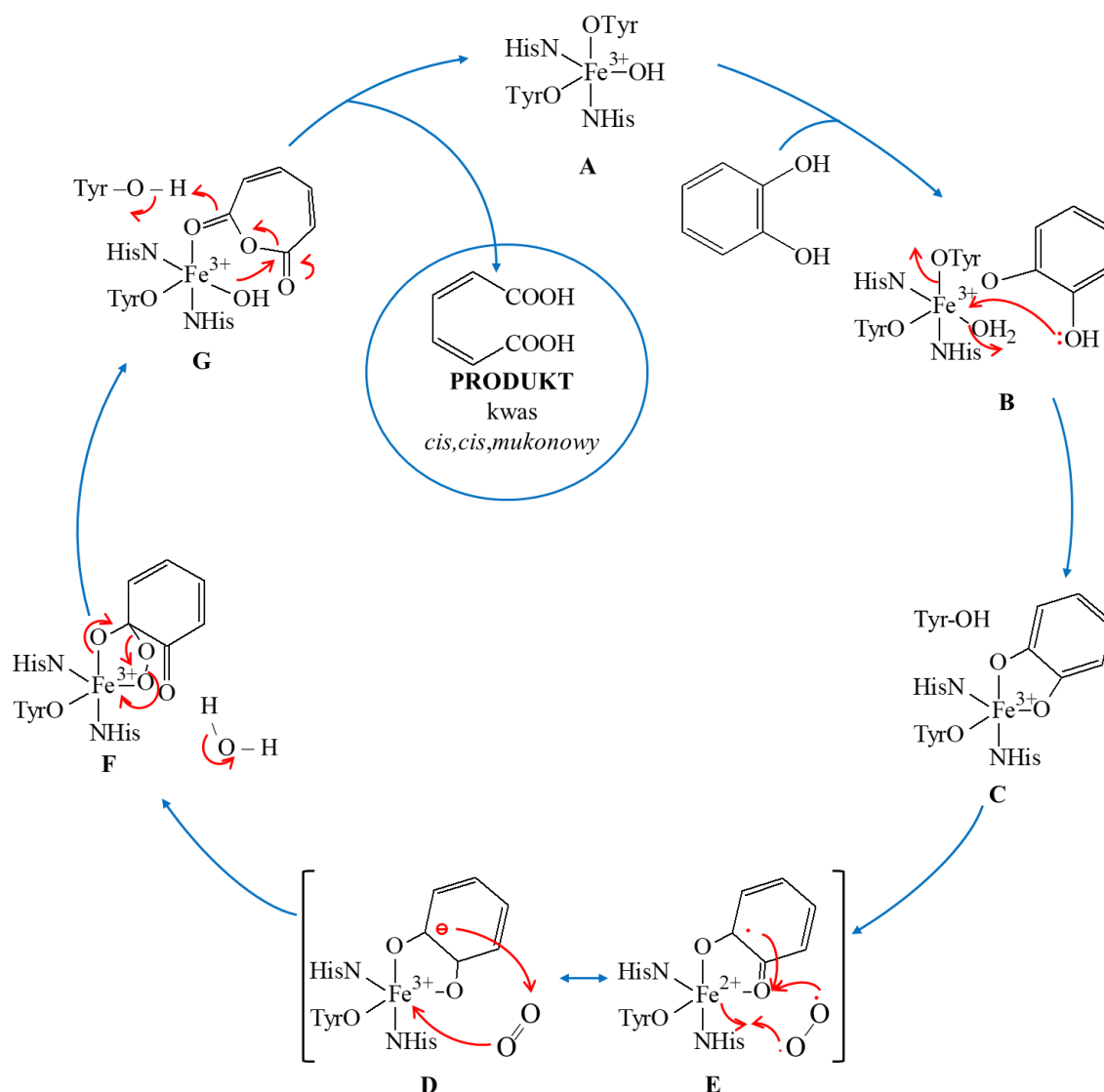


Rysunek 2. Centrum aktywne 1,2-dioksygenazy katecholowej: (a) ze związaną cząsteczką wody (PDB-2XSR) i (b) ze związaną cząsteczką substratu – katecholu (PDB-3HHY).

Analiza struktury dioksygenazy katecholowej pochodzącej z *Acinetobacter radioresistens* [PDB-2XSR] wskazuje, że kofaktor (kation Fe^{3+}) jest stabilizowany dwoma wiązaniami Fe-O z resztami tyrozyny, oraz dwoma wiązaniami Fe-N z resztami histydyny [10] (**Rysunek 2a**). W sferze koordynacyjnej, piątym ligandem połączonym z jonem Fe jest cząsteczka wody [11,12]. W intradiolowych dioksygenazach jon żelaza(III) posiada sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. Podstawa piramidy utworzona jest przez dwie reszty aminokwasowe: Tyr-167, His-225 i cząsteczkę wody, natomiast reszty His-227 i Tyr-201 związane są aksjalnie. Na **Rysunku 2b** przedstawiono strukturę 1,2-CD pochodzącą

z *Rhodococcus opacus*, ze związaną molekułą substratu [PBD-3HHY). W obecności katecholu, który jest związany dwukleszczowo, jon żelaza(III) stabilizują dwa wiązania Fe-N z resztami His-222 i His-220 oraz jedno wiązanie Fe-O z resztą tyrozyny Tyr-162.

Rysunek 3 przedstawia ogólny mechanizm utleniającego rozszczepienie katecholu przez dioksygenazy intradiolowe. W obecności cząsteczki substratu bądź pochodnej katecholu, aksjalnie związana reszta tyrozyny i ekwatorialnie związana grupa hydroksylowa opuszczają sferę koordynacyjną jonu Fe(III) (**A**). Następnie anionowa forma substratu zostaje związana dwukleszczowo we wcześniej zwolnione miejsca w sferze Fe^{3+} (**B**), w której wciąż pozostaje wolna przestrzeń do związania i aktywacji cząsteczki O_2 (**C**). Tlen cząsteczkowy zostaje aktywowany przez transfer elektronu pochodzący ze związanego substratu, co skutkuje jego przekształceniem do jednej z reaktywnych form – anionorodnika ponadtlenkowego O_2^- tworzącego nadtlenu-żelazowe formy (**D**, **E**). Katechol jest związany w centrum aktywnym enzymu z żelazem(III) mostkiem nadtlenukowym, związana w ten sposób molekuła substratu wykazuje zdolność do zmiany sposobu koordynacji z metalem (**F**). Kolejno, w wyniku wewnątrzcząsteczkowego transferu elektronu, jedna z grup hydroksylowych zostaje utleniona do grupy karbonylowej, co umożliwia wcześniej zdysocjowanej reszcie tyrozyny ponowne połączenie z kofaktorem w sposób anionowy. Powstały zdysocjowany kation H^+ może się połączyć z jednym z atomów tlenu mostku nadtlenukowego, stabilizując kation Fe^{3+} (**F**). W kolejnym etapie, wiązanie łączące mostkujące atomy tlenu ulega rozerwaniu, grupa hydroksylowa i utleniony bezwodnik kwasu mukonowego nie są już ze sobą połączone (**G**). Ostatni etap katalizy obejmuje uwolnienie powstałego produktu, kwasu *cis,cis*-mukonowego wraz z jednoczesnym odtworzeniem stanu początkowego miejsca aktywnego 1,2-CD (**A**).



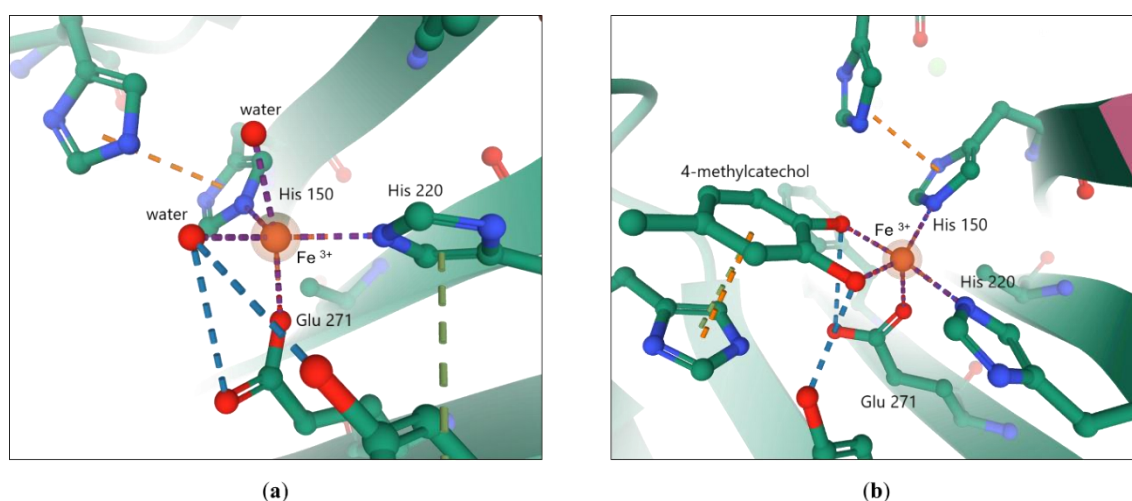
Rysunek 3. Mechanizm utleniania katecholu przez dioksygenazy intradiolowe.

2.2 Dioksygenazy ekstradiolowe

2,3-dioksygenazy katecholowe katalizują utleniające rozszczepienie wiązania pomiędzy atomami C2-C3 w pierścieniu aromatycznym katecholu lub jego pochodnych (**Rysunek 1**). Jedna z grup hydroksylowych substratu związana z atomem węgla C2 jest utleniana do grupy karboksylowej, podczas gdy druga grupa -OH połączona z węglem C3 jest przekształcana do grupy karbonylowej. Produktem utleniania katecholu jest semialdehyd kwasu 2-hydroksymukonowego [5].

W bazie PDB zdeponowanych zostało 11 struktur 2,3-CD (stan na 21.08.2024), wśród których 4 to struktury kompleksów enzym-substrat. **Rysunek 4** przedstawia centrum

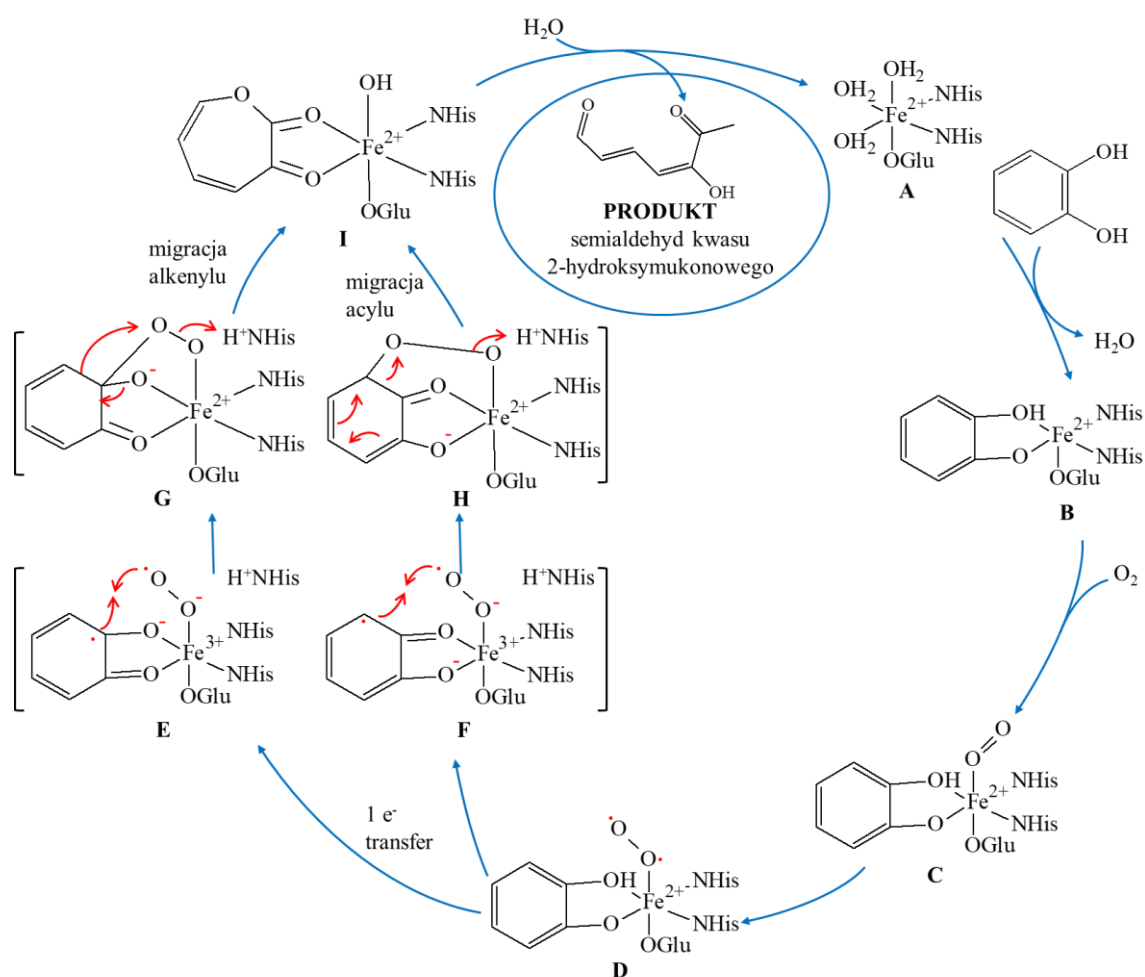
aktywne 2,3-CD bez i z związaną cząsteczką substratu – katecholu. Analiza struktur 2,3-dioksygenazy katecholowej pochodzącej z *Diaphorobacter sp. DS2* [PBD-5ZSZ i 5ZNH] wskazuje, że kofaktor jest stabilizowany dwoma wiązaniami Fe-N z resztami histydyny i wiązaniem Fe-O z resztą kwasu glutaminowego (**Rysunek 4a i 4b**). W powyższych strukturach w centrum aktywnym 2,3-CD rolę kofaktora pełni kation Fe(III), związany w pięcio- bądź sześciokoordynacyjne układy, w których dwie reszty histydynowe (His-150 i His-220) związane są ekwatorialnie, a reszta kwasu glutaminowego Glu-271 jest związana aksjalnie. Na **Rysunku 4b** przedstawiono strukturę 2,3-CD z dwukleszczowo związaną molekułą substratu, która zastępuje wcześniej oddysocjowane cząsteczki wody.



Rysunek 4. Centrum aktywne 2,3-dioksygenazy katecholowej (a) ze związanymi cząsteczkami wody (PDB-5ZSZ) i (b) ze związaną cząsteczką substratu 4-metylokatecholu (PDB-5ZNH).

Rysunek 5 przedstawia mechanizm ekstradiolowy utleniającego rozszczepienia katecholu. Początkowo kofaktor Fe²⁺ w miejscu aktywnym stabilizowany jest dwoma wiązaniami Fe-N z resztami histydynowymi, wiązaniem Fe-O z resztą kwasu glutaminowego, oraz wiązaniami z trzema skoordynowanymi cząsteczkami wody (**A**). W obecności substratu, związane cząsteczki wody zostają oddysocjowane i zastąpione przez dwukleszczowo skoordynowany substrat w formie monoanionu w pozycji ekwatorialnej (**B**). Tlen cząsteczkowy zostaje związany z metalem w wolnej pozycji aksjalnej i przekształcony do aktywnych form ponadtlenkowych (**C**, **D**). Następnie w wyniku wewnątrzcząsteczkowego transferu elektronu z metalu do związanej molekuly O₂, kofaktor zostaje utleniony do Fe³⁺. Redukcja żelaza(III) do żelaza(II) zachodzi z wykorzystaniem elektronu pochodzącego ze związanego anionu katecholanowego, z jednoczesnym utworzeniem ponadtlenkowych związków pośrednich

semichinonu-Fe(II) (**E**, **F**). W kolejnym etapie produkty ponadtlenkowe są zredukowane do odpowiednich mostkujących form nadtlenkowych (**G**, **H**), w obrębie których dochodzi do przegrupowania Criegee, czego wynikiem jest utworzenia laktonu (**I**). W wyniku hydrolizy laktonu, w której pośredniczy skoordynowana przez jon Fe^{2+} grupa wodorotlenkowa, zostaje utworzony i uwolniony semialdehyd kwasu 2-hydroksymukonowego, a centrum aktywne enzymu ulega odtworzeniu do stanu początkowego [3].



Rysunek 5. Mechanizm utleniania katecholu przez dioksygenazy ekstradiolowe.

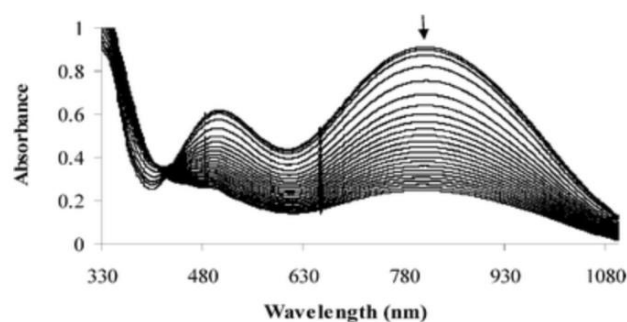
3. Kompleksy żelaza jako biomimetyki dioksygenaz katecholowych

Żelazo jest czwartym najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej. W związkach kompleksowych może występować na różnych stopniach utlenienia, od 0 do +VI, jednakże najbardziej typowymi stopniami utlenienia są +II

i +III. Związki żelaza na najwyższym stopniu utleniania odznaczają się niską trwałością, w przeciwieństwie do związków kompleksowych na niższych stopniach utleniania, a szczególnie na +III stopniu. Tlen atmosferyczny wykazuje zdolność do utleniania żelaza(II) do żelaza(III). Większość kompleksów żelaza(II) i żelaza(III) wykazuje oktaedryczną sferę koordynacyjną.

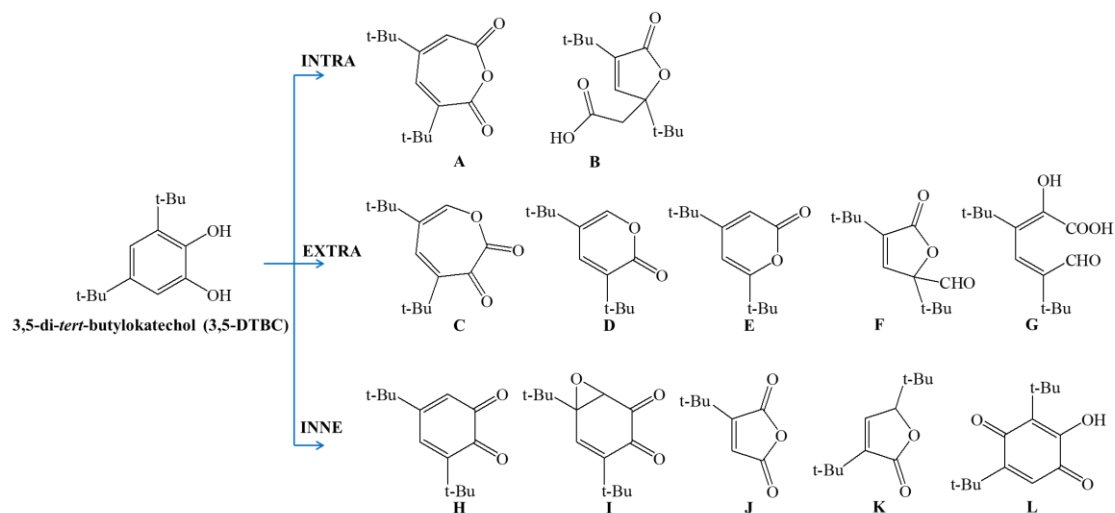
Otrzymanie biomimetycznych kompleksów metali d-elektronowych związane jest z zaprojektowaniem ich sfery koordynacyjnej w taki sposób, aby naśladowała ona budowę miejsca aktywnego enzymu. Biomimetyki dioksygenazy katecholowej to najczęściej kompleksy żelaza zawierające skoordynowane ligandy N,O-donorowe [13]. W literaturze są doniesienia wskazujące, że oprócz jonów żelaza, które występują naturalnie jako kofaktor dioksygenaz, również kompleksy Cu, Mn, V oraz Ni mogą pełnić rolę biomimetyków dioksygenazy katecholowej [14–19].

Badania aktywności katalitycznej kompleksów metali d-elektronowych najczęściej prowadzi się wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu (3,5-DTBC) jako substratu modelowego. Na elektronowym widmie absorpcyjnym adduktów Fe(III)-3,5-DTBC, zazwyczaj obserwuje się dwa pasma odpowiadające przeniesieniu ładunku z ligandu (anionu 3,5-di-*tert*-butylokatecholanowego) do metalu (LMCT, ang. ligand-to-metal charge transfer). Podczas reakcji konwersji 3,5-DTBC monitorowany jest zanik charakterystycznego niskoenergetycznego pasma LMCT przesuniętego w kierunku fali czerwonych [8]. **Rysunek 6** przedstawia przykładowe zmiany spektralne otrzymane podczas prowadzenia reakcji konwersji 3,5-di-*tert*-butylokatecholu przez związek kompleksowy żelaza(III) z trójkleszczowym ligandem N,N-Dimetylo-N'-(1-metylo-1H-imidazol-2-ylmetylo)etano-1,2-diaminą, który wymieniony został w późniejszym rozdziale 3.2 jako ligand **L116**.



Rysunek 6. Zmiany spektralne zarejestrowane podczas reakcji kompleksu żelaza(III) z **L116** wobec 3,5-DTBC [20].

Określenie mechanizmu konwersji jest możliwe poprzez detekcję produktów reakcji, którą wykonuje się najczęściej z wykorzystaniem spektrometrii mas oraz analizy widm NMR. **Rysunek 7** przedstawia najczęściej powstające produkty konwersji 3,5-DTBC, podzielone zgodnie z mechanizmami reakcji [2].



Rysunek 7. Produkty konwersji 3,5-DTBC [2].

Pierwsze prace dotyczące związków wykazujących aktywność dioksygenazy katecholowej pojawiły się latach 80. ubiegłego wieku. T. Funabiki i współpracownicy, otrzymali kompleks żelaza(II) z 2,2'-bipirydylem, który wykazał zdolność do konwersji 3,5-DTBC. W wyniku prowadzonej reakcji otrzymano mieszaninę zawierającą produkty **B** i **H** powstające, zgodnie z mechanizmami działania dioksygenaz i oksydaz katecholowych (**Rysunek 7**) [21]. Stwierdzono, że 3,5-di-tert-butylochinon (związek **H**) był głównym produktem reakcji, a produktów intradiolowych (**A**, **B**) było więcej niż produktu ekstradiolowego (**F**) [22,23]. Ta sama grupa otrzymała dijadrowy kompleks żelaza(III) z katecholanami i anionami chlorkowymi w sferze koordynacyjnej, nie zawierający atomów azotu. Wykazano, że nowo otrzymany kompleks jest zbyt stabilny i nie reaguje z tlenem cząsteczkowym. Wprowadzenie ligandu N-donorowego jakim jest pirydyna i zastąpienie przez nią anionów chlorkowych spowodowało aktywację kompleksu [24]. Istotną częścią wkładu w poznanie natury biomimetyków były także liczne dowody na korelację charakterystycznych pasm LMCT z adduktami żelazowo-katecholanowymi [18,25,26].

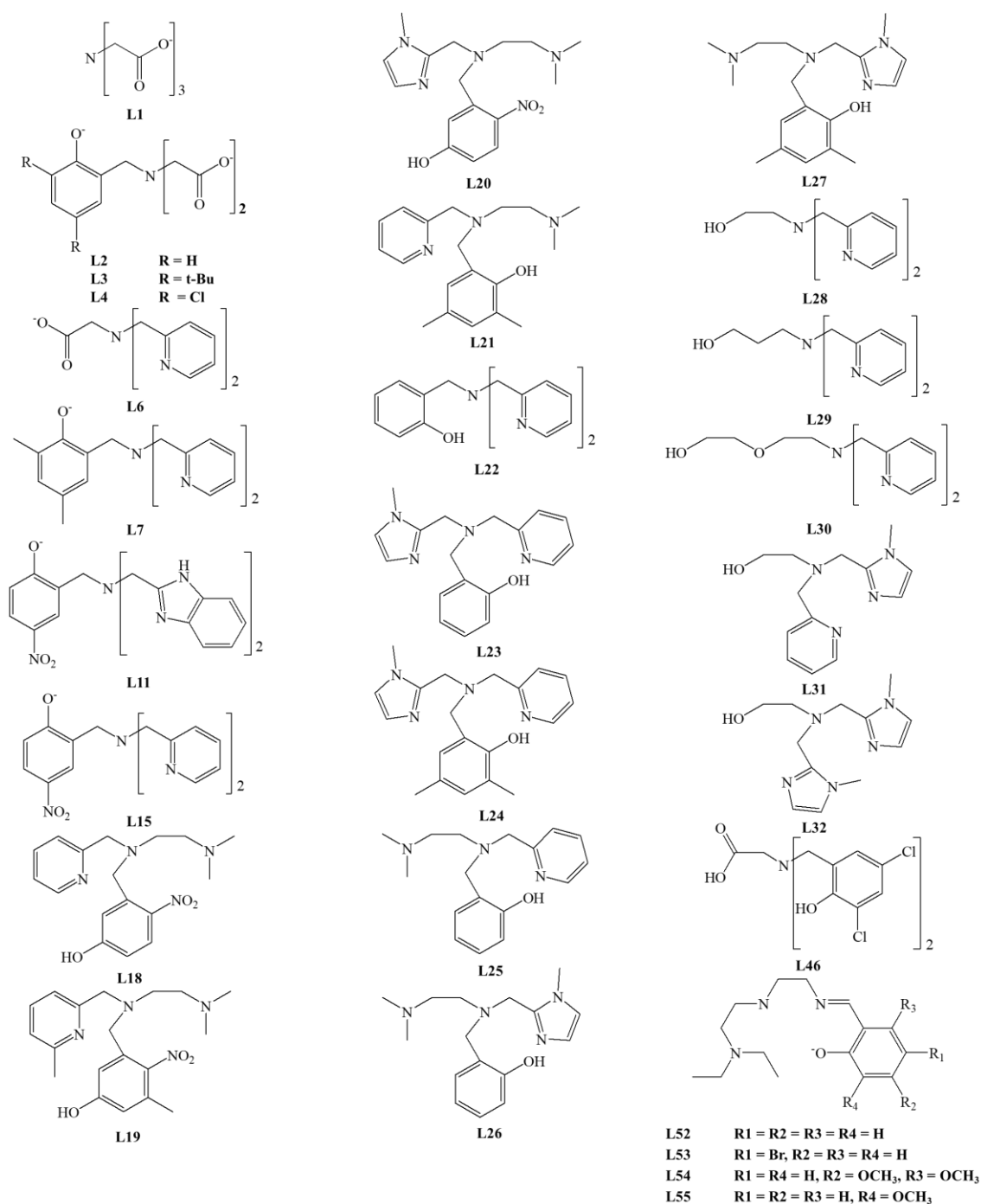
Biomimetyczne kompleksy metali d-elektronowych, które są zdolne do konwersji katecholi analogicznie do mechanizmów 2,3-CD i 1,2-CD, można podzielić ze względu

na sposób koordynacji liganda do jonu centralnego: (1) czterokleszczowe: liniowe, planarne, tripodalne, makrocycliczne; (2) trójkleszczowe: ligandy związane w izomerach *fac* i *mer*; i (3) pięciokleszczowe.

3.1 Ligandy czterokleszczowe

Kompleksy Fe (III) z czterokleszczowymi ligandami (N_4 -, NO_3 -, N_2O_2 - oraz N_3O -donorowymi) są najlepiej przebadaną grupą związków wśród biomimetyków dioksygenaz katecholowych [8, 27-56]. Czterokleszczowa natura ligandów stwarza dogodne warunki do dobrej koordynacji z metalicznym centrum, pozostawiając jednocześnie wolną przestrzeń w sferze koordynacyjnej do związania substratu i tlenu cząsteczkowego.

Pierwszy biomimetyczny kompleks żelaza(III) z ligandem czterokleszczowym został opisany w 1982 roku przez grupę badawczą M.G. Wellera, którzy wykazali aktywność katalityczną kompleksu żelaza(III) z ligandem NO_3 -donorowym **L1** (**Rysunek 8**). Reakcję rozszczepienia pierścienia aromatycznego 3,5-DTBC prowadzono w obecności tlenu cząsteczkowego w roztworze wodnym buforu boranowego o pH 8,5, z dodatkiem DMF (dimetyloformamidu) lub CH_3OH . Stwierdzono, że badany kompleks żelaza(III) z **L1** daje konwersję 3,5-DTBC w 80%, a produktami według mechanizmu intradiolowego są związki **A** i **B** (**Rysunek 7**) [27]. Dwa lata później White i współpracownicy. opublikowali badania strukturalne kompleksu żelaza(III) z tym samym ligandem. W otrzymanym anionie kompleksowym $[Fe(L1)DBC]^{2-}$ jon żelaza(III) charakteryzował się oktaedryczną sferą koordynacyjną, w której 4 pozycje zajmował ligand **L1**, a pozostałe dwie związane anion 2,5-di-tert-butylo-katecholanowy (DBC^{2-}). Na podstawie badań strukturalnych Autorzy zaproponowali mechanizm tlenowej konwersji polifenoli, w którym metaliczne centrum - żelazo(III) bierze udział w całym procesie utleniania, a nie tylko w aktywacji tlenu [28].

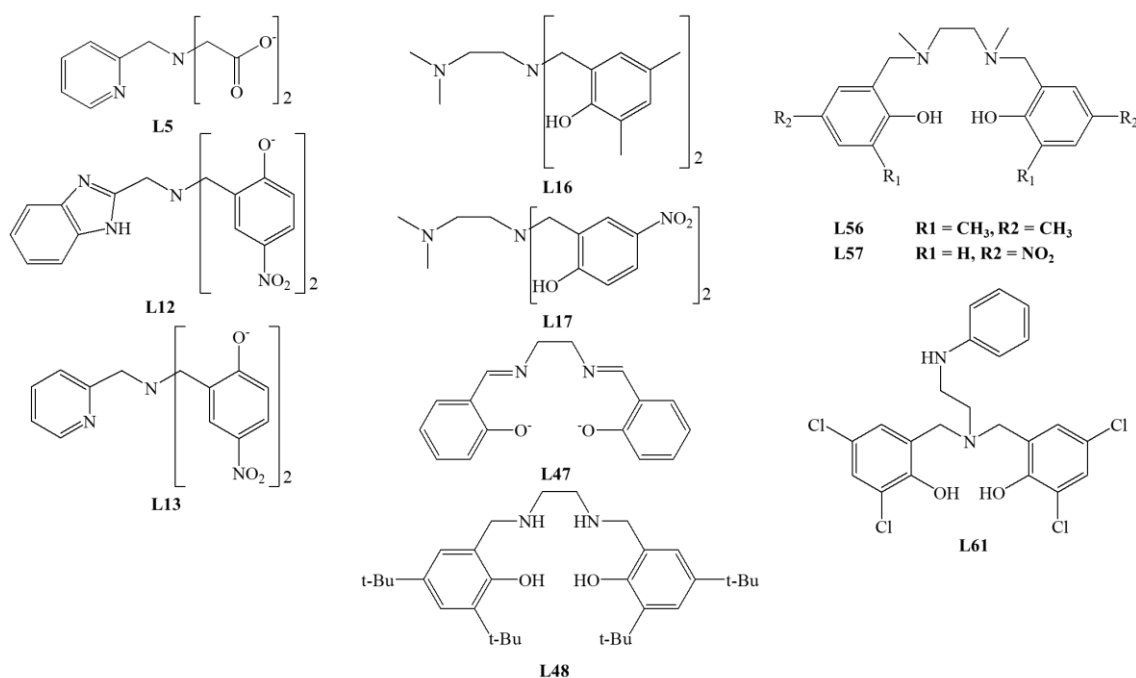


Rysunek 8. Czterokleszczowe ligandy N_3O - i NO_3 -donorowe [2].

W kolejnych latach Que i in. opublikowali wyniki badań dotyczących konwersji 3,5-DTBC przez 8 nowych biomimetycznych kompleksów żelaza(III) z ligandami będącymi pochodnymi **L1**. W zaprojektowanych związkach zastąpili jedną (**L2-L5**), dwie (**L6**) lub trzy (**L7-L9**) reszty kwasu octowego w **L1** grupami N-donorowymi (**Rysunek 7, 8 i 9**) [29–32]. Dla wszystkich badanych związków kompleksowych udało się zidentyfikować produkty rozpadu zachodzącego zgodnie z mechanizmem intradiolowym. Uzyskane wyniki wskazują, że wydajność procesu jest zależna od mocy

zasady Lewisa (ligandu), która wpływa na kwasowość metalu - żelaza(III). Wraz ze wzrostem kwasowości Lewisa centrum metalicznego wzrasta siła wiązania koordynacyjnego katecholanów. Najlepsze wyniki, ponad 90% konwersji uzyskano dla biomimetyków z ligandami **L5** (N_2O_2 -donorowy), **L7** (N_3O -donorowy) i **L9** (N_4 -donorowy).

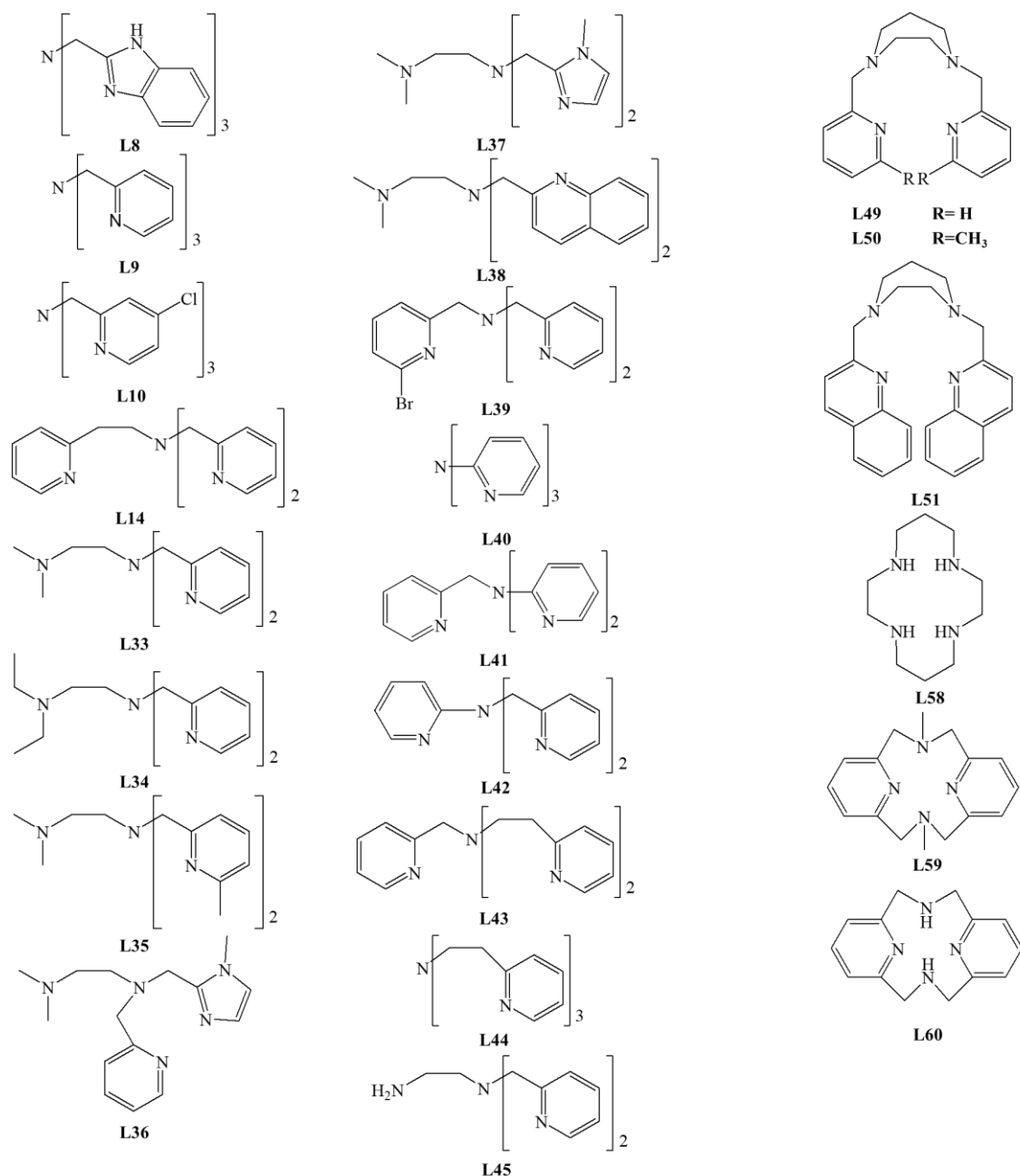
Budowa kompleksów z ligandami **L6** [29] i **L9** [31] została potwierdzona badaniami strukturalnymi. Trójnożne ligandy są związane czterokleszczowo w obu oktaedrycznych kompleksach, pozostawiając dwie dostępne pozycje: ekwatorialną i aksjalną dla anionu DBC^{2-} [29,31]. Kompleks żelaza(III) ze związanym ligandem **L9** został także wykorzystany w reakcji innych pochodnych katecholu. Autorzy wykazali liniową korelację między przesunięciem batochromowym niskoenergetycznego pasma LMCT a rosnącą wartością logarytmu stałej szybkości procesu utleniania [8].



Rysunek 9. Czterokleszczowe ligandy N_2O_2 -donorowe [2].

Kolejne badania eksperymentalne kompleksów żelaza(III) z ligandem **L9** i jego chloropochodną **L10** (**Rysunek 10**) oraz obliczenia metodą DFT (Density Functional Theory) pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu, w którym substrat wiąże się jednokleszczowo, a w sferze koordynacyjnej tworzą się luki umożliwiające związanie tlenu cząsteczkowego. Jako etap limitujący szybkość wskazano proces tworzenia się wiązania węgiel-tlen [33]. Ponadto Autorzy opisali

zastosowanie kompleksu żelaza(III) z ligandem **L9** do endoenergetycznej produkcji adypinianu dimetylu z wydajnością 60% [34].



Rysunek 10. Czterokleszczowe ligandy N_4 -donorowe [2].

Kolejne badania nad nową grupą trójnożnych ligandów zawierających pochodne pirydyny i o-nitrofenol (**L8**, **L9**, **L11–L15** - **Rysunek 8**, **9** i **10**) potwierdziły zależność między kwasowością Lewisa metalu a zdolnością konwersji polifenoli. Reakcję prowadzono zgodnie ze standardowymi procedurami, dodając znaczny nadmiar substratu 3,5-DTBC do odpowiednich kompleksów żelaza(III). Detekcja produktów

konwersji wykazała, że głównym mechanizmem działania katalizatorów jest mechanizm intradiolowy, a dla kompleksów z ligandami **L11–L13** uzyskano najlepsze wyniki, odpowiednio 59%, 50% i 56% produktu **G** (**Rysunek 7**) [35]. Warto zaznaczyć, że otrzymana ilość produktu intradiolowego dla kompleksu z ligandem **L9** była o połowę mniejsza niż ta, którą zaraportowali Jang i współpracownicy [31]. Dla kompleksu żelaza(III) z ligandem **L15**, uzyskano monokryształy, dzięki czemu jego budowa została potwierdzona badaniami strukturalnymi. Kompleks żelaza(III) charakteryzował się oktaedryczną sferą koordynacyjną, w której czterokleszczowo związany był ligand **L9**, a pozostałe miejsca w sferze koordynacyjnej zajmowały aniony Cl^- [35].

Badania aktywności katalitycznej kompleksów z ligandami **L16** i **L17** (**Rysunek 9**) przeprowadzono z dodatkiem piperydyny jako zewnętrznej zasady deprotonującej, z wykorzystaniem tlenu atmosferycznego i 3,5-DTBC. Dla kompleksu żelaza(III) z **L17** wśród produktów zidentyfikowano 86% produktów intradiolowych i 14% produktu ekstradiolowego **E** (**Rysunek 7**). W kompleksie $[\text{Fe}(\text{L16})\text{Cl}]$ jon $\text{Fe}(\text{III})$ ma pięciokoordynacyjną sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej utworzoną przez N_2O_2 -donorowy ligand **L16** i anion Cl^- . Natomiast w kompleksie $[\text{Fe}(\text{L17})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ sfera koordynacyjna jonu $\text{Fe}(\text{III})$ ma kształt zdeformowanego oktaedru, w którym oprócz N_2O_2 -donorowego ligandu **L17**, w pozycjach *cis* są związane anion chlorkowy i cząsteczka wody. Sfera koordynacyjna obu otrzymanych kompleksów żelaza(III) jest analogiczna do dioksygenaz katecholowych, [36].

Kolejne modyfikacje ligandu **L9**, w których pierścień pirydynowy zamieniono na grupę $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, pierścień N-metyloimidazolowy lub pochodne fenolowe pozwoliły na otrzymanie ligandów **L18**, **L19**, **L20** i **L17** (**Rysunek 8 i 9**). Nowo otrzymane ligandy po związaniu w kompleksy żelaza(III) stworzyły aktywne katalitycznie biomimetyki [37,38]. Najlepsze wyniki osiągnięto dla kompleksu żelaza (III) z ligandem **L18** (około 75–80% produktów intradiolowych). Dla kompleksów z ligandem N_2O_2 -donorowym **L17** i N_3O -donorowym **L18** otrzymano monokryształy. W obu kompleksach $[\text{Fe}(\text{L17})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ i $[\text{Fe}(\text{L18})\text{Cl}_2]$ jony $\text{Fe}(\text{III})$ posiadały sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru, w której aniony Cl^- i cząsteczka wody były związane w pozycjach *cis*. Analiza strukturalna otrzymanych kompleksów $\text{Fe}(\text{III})$ wykazała, że odpowiednio dobrane ligandy fenolowe z zawadą przestrzenną mogą stabilizować centrum metaliczne, a w rezultacie kompleks może naśladować centrum

katalityczne 1,2-CD. Co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi dla kompleksów żelaza z **L16** i **L18** [36].

Kolejnym otrzymanym związkiem był trójnożny N₃O-donorowy ligand **L21** (**Rysunek 8**). Na podstawie badań aktywności katalitycznej kompleksu żelaza(III) z **L21**, Autorzy stwierdzili, że obecność w ligandzie podstawników metylowych wpływających na kwasowość Lewisa centrum metalicznego determinowała powstawanie produktów ekstradiolowych. Dla biomimetyku z ligandem **L21** zbadano wpływ warunków reakcji na konwersję substratu 3,5-DTBC. Stwierdzono, że mechanizm konwersji i rodzaj produktów zależy od zastosowanego rozpuszczalnika (CH₃OH, CH₃CN, DMF), zewnętrznej zasady deprotonującej (Et₃N, piperidyna) oraz obecności jonów chlorkowych. zmieniło nie tylko mechanizm konwersji ale także rodzaj powstających produktów. Analiza strukturalna kompleksu [Fe(L21)Cl₂] dowodzi, że jon Fe(III) posiada zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną, w której dwa jony Cl⁻ związane są w pozycjach *cis*. Bazując na wynikach badań, Autorzy zapostulowali, że obecność zawady sterycznej (-N(CH₃)₂) w podstawnikach ligandu wpływa na jednokleszczowe wiązanie anionu DBC²⁻, a zastosowanie silniejszej deprotonującej zasady (piperidyny) po wcześniejszym usunięciu jonów Cl⁻ zmieniło sposób koordynacji na dwukleszczowy. Wykazano, że architektura kompleksów żelaza(III) wpływała również na efektywność reakcji i specyficzność otrzymanych produktów [39].

Kolejną grupę zbadanych ligandów: **L22–L27** (**Rysunek 8**) tworzyły związki których architektura oparta była na ugrupowaniach fenolowych, pirydynowych, trimetyloaminowych i N-metyloimidazolowych. Reakcję konwersji polifenoli przeprowadzono dla 3,5-DTBC w metanolu. Dla kompleksów żelaza(III) z ligandami **L24** i **L27** otrzymano monokryształy, w których jony żelaza(III) posiadały oktaedryczną zdeformowaną sferę koordynacyjną, a budowa związków została potwierdzona badaniami strukturalnymi. W kompleksach [Fe(L24)Cl₂] i [Fe(L27)Cl₂] oprócz ligandów N₃O-donorowych związane były aniony Cl⁻ w pozycjach *cis*. Autorzy wykazali, że zmiana zasady Lewisa w ligandzie na mocniejszą (pirydyna na N-metyloimidazol) prowadzi do obniżenia kwasowości żelaza(III), co skutkuje obniżeniem konwersji zgodnie z mechanizmem intradiolowym i wzrostem reaktywności wobec przekształcenia ekstradiolowego. Obecność ugrupowania N-metyloimidazolu zmniejsza zawadę steryczną i wzmacnia wiązanie substratu z żelazem(III), a wprowadzenie pochodnej

trimetyloaminy zwiększa kowalencyjność wiązania Fe-katecholan, wpływając tym samym na kwasowość Lewisa jonu Fe(III) [40].

Powyższe wyniki badań zwiększyły zainteresowania ligandami zawierającymi pirydynę, N-metyloimidazol i ugrupowanie $-\text{CH}_2\text{OH}$ (**L28–L32**, **Rysunek 8**). Zbadano aktywność katalityczną otrzymanych biomimetyków wobec 3,5-DTBC jako substratu i z dodatkiem różnych ilości deprotonującej piperydyny. Dla kompleksów z ligandami **L28–L32** mieszanina poreakcyjna zawierała znacznie większe ilości produktów intradiolowych, niż produktów ekstradiolowych. Analiza strukturalna kompleksów $[\text{Fe}(\text{L28})\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{H}(\text{L30}))\text{Cl}_3]$ wskazała, że jony żelaza(III) posiadały sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru z jonami Cl^- zajmującymi wolne miejsca w sferze. W kationie kompleksowym $[(\text{Fe}(\text{L31})\text{Cl})_2]^{2+}$ jony żelaza(III) są połączone mostkującymi atomami tlenu grup etoksyłowych i także odznaczają się zdeformowanym oktaedrycznym otoczeniem. Dla kompleksów zawierających **L31** i **L32** procent produktów intradiolowych zmniejszył się niezależnie od zawartości piperydyny w porównaniu do kompleksów z ligandami **L28–L32**. Zwiększenie ilości piperydyny skutkowało zwiększeniem udziału produktów chinonowych w mieszaninie poreakcyjnej [41]. Inna grupa badawcza uzyskała dwujądrowy kompleks żelaza(III) z ligandem **L28**, który wykazał zdolność do przekształcania 3,5-DTBC zgodnie z mechanizmem intradiolowym. W kationie kompleksowym $[(\text{Fe}(\text{L28})\text{NO}_3)_2]^{2+}$ jony żelaza(III) są połączone mostkującymi atomami tlenu grup etoksyłowych i podobnie jak do wyżej wspomnianych kompleksów także odznaczają się zdeformowaną sferą koordynacyjną w kształcie oktaedru. W badaniach aktywności katalitycznej zastosowano niewielki dodatek piperydyny, ponieważ biomimetyczny kompleks zawierał zasadę wewnętrzną – ugrupowanie etoksyłowe. Grupa ta wykazuje zdolność do przyjmowania protonów, czym skutecznie naśladuje resztę tyrozyny obecną w centrum katalitycznym dioksygenazy [42].

Obiecujące wyniki dla kompleksów z ligandami, pochodnymi **L9**, zainspirowały badaczy do zaprojektowania nowej grupy trójnożnych N_4 -donorowych ligandów **L33–L38** (**Rysunek 10**). W ligandzie **L33** obecne były dwa ugrupowanie pirydynowe oraz grupa $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Analiza strukturalna monokryształów zawierających kation kompleksowy $[\text{Fe}(\text{L33})\text{Cl}_3]^+$ wskazała, że otoczenie jonu Fe(III) przyjmuje kształt zdeformowanego oktaedru. Dla kompleksu Fe(III) z **L33** zbadano aktywność katalityczną wobec substratu 3,5-DTBC z dodatkiem trimetyloaminy (Et_3N). Analiza mieszaniny poreakcyjnej wskazała powstawanie produktów zgodnie z mechanizmami intradiolowym

(24–73% produktów), jak i ekstradiolowym (8–55% produktów). Obecność w ligandzie ugrupowania o właściwościach zasady (N-metyloimidazolu) zmniejsza kwasowość Lewisa jonu metalu i sprzyja rozszczepianiu intradiolowemu. Dla badanych układów etapem determinującym powstawanie produktów ekstradiolowych jest dysocjacja słabo skoordynowanej grupy NMe_2 , która skutkuje pojawieniem się wolnego miejsca w sferze koordynacyjnej semichinonowego produktu pośredniego. Stosunek produktów intra- do ekstradiolowych zależy od właściwości i natury grup użytych w trójnożnych ligandach [43].

W ligandzie N_4 -donorowym **L39** (**Rysunek 10**) zmodyfikowano jeden z pierścieni pirydynowych w tripodalnej tris(2-pirydylo-metylo)aminie (**L9**), przez podstawienie bromu w pozycji 6 w tym pierścieniu. Dla **L39** otrzymano 6 związków kompleksowych Fe(III) wśród których 5 to kompleksy zawierające aniony katecholanowe, a sfera koordynacyjna jonów żelaza(III) ma kształt zdeformowanego oktaedru. Przeprowadzone badania strukturalne otrzymanych kompleksów żelaza(III) z **L39**, wykazały że podstawiony pierścień pirydyny (zasada wewnętrzna) nie był bezpośrednio związany z centrum metalicznym w żadnym z tych kompleksów. Analiza składu mieszanin poreakcyjnych po konwersji 3,5-DTBC przez kompleks z **L39** wykazała, że produkty konwersji powstają zgodnie z mechanizmem intradiolowym. Budowa biomimetyku, oraz skład mieszaniny poreakcyjnej sugerują dobrą mimikrę 1,2-CD [44].

Nowa grupa ligandów będących również pochodnymi **L9** powstała przez skrócenie długości ramienia o jeden atom węgla odpowiednio w jednym, dwóch i trzech ramionach (**L42**, **L41**, **L40** - **Rysunek 10**). Natomiast ligandy **L14**, **L43**, **L44** (**Rysunek 10**) uzyskano poprzez sekwencyjne wydłużenie ramienia o jeden atom węgla w porównaniu do **L9**. Badania kinetyczne wykazały, że modyfikacje wielkości pierścieni chelatowych w utworzonym kompleksie zmniejszały aktywność kompleksu biomimetycznego w porównaniu z **L9**. Dla ligandów **L42**, **L14** i **L43** otrzymano kryształy, których analiza strukturalna wykazała, że jony żelaza(III) charakteryzowały się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną, a oprócz ligandów w sferze są obecne jony Cl^- lub Br^- . Dijądrowy kompleks z ligandem **L42**, zawierał mostkujący atom tlenu [45].

Badania aktywności katalitycznej kompleksu żelaza(III) z ligandem N_4 -donorowym **L45** wobec 3,5-DTBC wykazały, że jest on mniej aktywny niż kompleks z **L9**. W strukturze kationu kompleksowego $[\text{Fe}(\text{L45})\text{Cl}_2]^+$ jon żelaza(III) ma sferę

w kształcie zdeformowanego oktaedru, a jony Cl^- są związane w płaszczyźnie ekwatorialnej [46].

Kompleks Fe(III) zawierający trójnożny ligand **L46** (**Rysunek 8**) – pochodną glicyny, wykazał wysoką skuteczność w przekształcaniu katecholi. Badania aktywności prowadzono w warunkach tlenowych, w różnych rozpuszczalnikach z wykorzystaniem trietyloaminy jako zewnętrznej zasady deprotonującej. Badania strukturalne kompleksu $[\text{Fe(L46)H}_2\text{O}]$ wskazują, że jon żelaza(III) posiada sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy tetragonalnej, z aksjalnie związanym atomem azotu. W mieszaninie poreakcyjnej uzyskanej po reakcji wobec 3,5-DTBC zidentyfikowano ponad 98% produktów konwersji [47].

Kompleksy metali d-elektronowych z skoordynowanym salenem (disalicylaloetylenodiaminą, **L47**, **Rysunek 9**) wzbudziły duże zainteresowanie ze względu na ich zdolność do wiązania tlenu cząsteczkowego. Badania strukturalne ujawniły, że w kompleksie Fe(III) z **L47**, jon żelaza(III) charakteryzuje się oktaedryczną zdeformowaną sferą koordynacyjną, w której oprócz ligandu N_2O_2 -donorowego związane są jeszcze jony szczawianowe. Biomimetyczny kompleks żelaza(III) z **L47** wykazał aktywność wobec 3,5-DTBC w warunkach tlenowych, a analiza składników mieszaniny poreakcyjnej wskazała furanon (**B**, **Rysunek 7**) jako główny produkt [30,48]. Powyższe wyniki różniły się od tych opublikowanych przez grupę badawczą Que, w których główny produkt **B** stanowił 35% mieszaniny poreakcyjnej [30]. Nowo otrzymany kompleks żelaza(III) z difenolowym ligandem N_2O_2 -donorowym **L48** wykazał zdolność do konwersji 3,5-DTBC. Analiza produktów w mieszaninie poreakcyjnej wykazała, że kompleks jest bardziej selektywny w stosunku do mechanizmu ekstradiolowego (74% produktów) [49].

Badania kompleksów żelaza(III) z czterokleszczowymi ligandami N_4 -donorowymi **L49–L51** (**Rysunek 10**) wykazały ich wysoką skuteczność wobec katalizy konwersji 3,5-DTBC. Autorzy zbadali wpływ rozpuszczalnika i zewnętrznej zasady deprotonującej na skład mieszaniny poreakcyjnej. Dla kompleksów z **L49–L51** uzyskano konwersję do produktów ekstradiolowych w zakresie od 34,6% do 85,5% (**Rysunek 7**, produkty **D**, **E**), co dowodzi, że molekuły katecholu wiążą się z jonem Fe(III) przez jeden atom tlenu. Kompleks żelaza(III) z ligandem **L50** wykazał selektywność w kierunku konwersji ekstradiolowej, a stosunek ilości produktów ekstradiolowych do intradiolowych (E/I) wynosi 181. Dla biomimetyków zawierających ligandy **L49** i **L51** stosunek ten był równy odpowiednio 57 i 9. W przypadku dwukleszczowego sposobu wiązania katecholanów,

zmiana zasady deprotonującej z trietyloaminy na piperydynę zmieniła typ reakcji w kierunku rozszczepienia intradiolowego. Podwojenie stężenia trietyloaminy skutkowało kilkakrotnie większą ilością produktów intradiolowych niż ekstradiolowych. W przypadku reakcji prowadzonej w DMF (N,N-dimetyloformamid) ilość produktów ekstradiolowych była niewielka. Natomiast w procesach w których zastosowano acetonitryl jako rozpuszczalnik, kompleksy żelaza(III) w większości działały selektywnie zgodnie z mechanizmem ekstradiolowym. Analiza strukturalna kompleksu [Fe(L49)TCC] wskazuje na oktaedryczną zdeformowaną sferę koordynacyjną, w której oprócz ligandu N₄-donorowego związany był anion 3,4,5,6-tetrachlorokatecholanowy (TCC) [50].

Badania kompleksów żelaza(III) zawierających czterokleszczowe ligandy będące pochodnymi salicyloamidu **L52–L55 (Rysunek 8)** wykazały, że działają one zgodnie z mechanizmem intradiolowym. Szybkość reakcji rozszczepienia była najwyższa dla kompleksu z ligandem **L53**, a najniższa dla związku z **L54**, co jest związane ze wzrostem kwasowości Lewisa centrum żelaza(III). Kompleks z **L53** wykazał najwyższy procent konwersji substratu do produktów intradiolowych, wynoszącą około 70–80%. Wyniki te są zgodne z innymi doniesieniami literaturowymi i potwierdzają wpływ podstawników w pierścieniach ligandu na reaktywność kompleksu. Istotne są nie tylko właściwości elektrochemiczne, ale również efekty steryczne podstawników [51].

M. Velusamy i współpracownicy przedstawili kompleksy żelaza(III) z czterokleszczowymi liniowymi ligandami **L56 i L57 (Rysunek 9)**, które są pochodnymi ligandu **L48**. Selektywność kompleksu żelaza(III) z **L57** i szybkość reakcji były bardzo wysokie, a w mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano wyłącznie produkt intradiolowy **A (Rysunek 7)**. Porównanie wyników badań konwersji 3,5-DTBC dla kompleksów żelaza(III) z **L57** i tripodalnym ligandem N₂O₂-donorowym **L17**, wskazuje, że kompleks z liniowym ligandem **L57** działa znacznie szybciej. Efekt ten jest interesujący, ponieważ wprowadzenie N₂O₂-donorowego ligandu **L57** do kompleksu zmniejsza kwasowość Lewisa centrum koordynacyjnego, można więc oczekiwać odwrotnego efektu - szybkości reakcji niższej niż dla kompleksu Fe(III) z **L17** [36].

Warto podkreślić, że odpowiednia architektura pierwszej sfery koordynacyjnej i pożądane właściwości elektrochemiczne kompleksu nie zawsze zapewniają zdolność do konwersji polifenoli. Związki z makrocyclicznymi ligandami N₄-donorowymi, np. **L58 (Rysunek 10)**, nie wykazują aktywności katalitycznej pomimo dobrych

właściwości elektrochemicznych. Ligand **L58** jest czterokleszczowym ligandem makrocyklicznym, a po jego związaniu w kompleks żelaza(III) luka w sferze koordynacyjnej jest zbyt mała, aby wiązać substraty [52]. Koch i współpracownicy potwierdzili, że ligandy makrocykliczne mogą tworzyć aktywne katalitycznie kompleksy żelaza(III) [53]. Dla biomimetyku Fe(III) z ligandem **L59** (**Rysunek 10**), zbadano aktywność katalityczną uzyskując wysoki współczynnik konwersji oraz 70% produktu intradiolowego **A** (**Rysunek 7**). Analiza strukturalna wskazała, że ligand **L59** tworzy z jonem Fe(III) oktaedryczne kationy kompleksowe $[\text{Fe}(\text{L59})(\text{katecholan})]^+$, w których dwie pozycje są dostępne do związania jonów katecholanowych. Sprzeczne wyniki badań dla kompleksów **L58** i **L59** wskazują, że istotnym etapem pośrednim jest wiązanie tlenu do związanego substratu [52,53].

Makrocykliczny ligand N_4 -donorowy **L60** (**Rysunek 10**), różniący się od **L59** brakiem grup metylowych na mostkujących atomach azotu, po związaniu w kompleks żelaza(III) wykazał aktywność wobec 3,5-DTBC. Po raz pierwszy stwierdzono, że kompleks z czterokleszczowym makrocyklicznym ligandem **L60** był zdolny do konwersji 3,5-DTBC zgodnie z mechanizmem zarówno ekstradiolowym, jak i intradiolowym. Analiza strukturalna wskazała, że ligand **L60**, analogicznie do ligandu **L59** tworzy z jonem Fe(III) oktaedryczne kationy kompleksowe $[\text{Fe}(\text{L60})\text{Cl}_2]^+$, w których dwie pozycje są zajmowane przez aniony Cl^- [54]. Stepanović i współpracownicy przeprowadzili obliczenia DFT dla kompleksów żelaza(III) z **L59** i **L60**, które wskazują, że konwersja przebiega zgodnie z obydwoma mechanizmami, ale to proces intradiolowy jest korzystniejszy termodynamicznie. Analiza wyników obliczeń DTF wskazuje, że kluczowym elementem w budowie obu ligandów jest obecność atomu wodoru na mostkującym atomie azotu zdolnego do tworzenia wiązań wodorowych, co wpływa na stabilizację tlenu cząsteczkowego w etapie pośrednim [55].

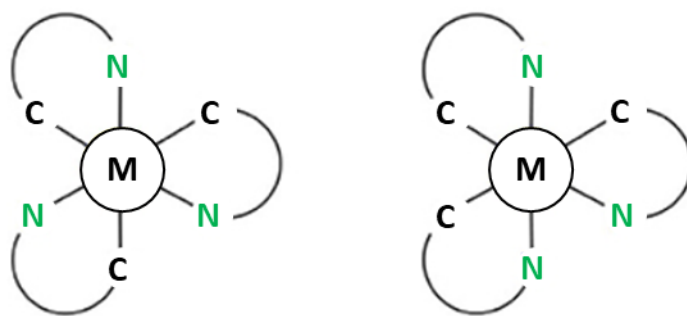
Jak wcześniej wspomniano, związki kompleksowe żelaza(III) z tripodalnymi ligandami czterokleszczowymi katalizują zazwyczaj konwersję katecholu zgodnie z mechanizmem intradiolowym. Jednak kompleks żelaza(III) z ligandem N_2O_2 -donorowym **L61** (**Rysunek 9**) przekształca 3,5-DTBC w produkty ekstradiolowe z wysokim stopniem konwersji wynoszącym 99,6%. Ponad 50% otrzymanych produktów powstało w wyniku rozerwania wiązania C2–C3, a tylko 16% w wyniku rozerwania wiązania C1–C2, natomiast głównym produktem konwersji był produkt **E** (35,2%, **Rysunek 7**). Analiza wyników wskazuje, że podstawienie pierścienia

aromatycznego ligandu atomami chloru może być kluczowym elementem decydującym o właściwościach biomimetycznych i mechanizmie katalizy analogicznym do aktywności enzymatycznej dioksygenaz katecholowych [56].

Wysoka selektywność w stosunku do mechanizmu intradiolowego jest niezaprzeczną zaletą biomimetyków z ligandami czterokleszczowymi, niezależnie od ilości i typu atomów donorowych w ligandzie. Zdecydowana większość przebadanych ligandów ma tripodalną budowę opartą na aromatycznych pierścieniach zawierających atomy azotu (pirydyna i imidazol), które wpływają na kwasowość Lewisa jonu centralnego Fe(III). Jednak w przypadku N₄-donorowych ligandów makrocyclicznych, możliwy jest również mechanizm ekstradiolowy, zwłaszcza dla tych o stosunkowo niższej zasadowości Lewisa atomów donorowych. Dla większości kompleksów żelaza(III) z mieszanymi ligandami N/O-donorowymi obserwuje się dominację produktów zgodnych z mechanizmem intradiolowym. Natomiast dla kompleksów z trójnożnymi ligandami zawierającymi ugrupowania tworzące zawadę steryczną, można uzyskać także produkty ekstradiolowe. Zaobserwowano także, wpływ rodzaju rozpuszczalnika na regioselektywność otrzymanych biomimetyków.

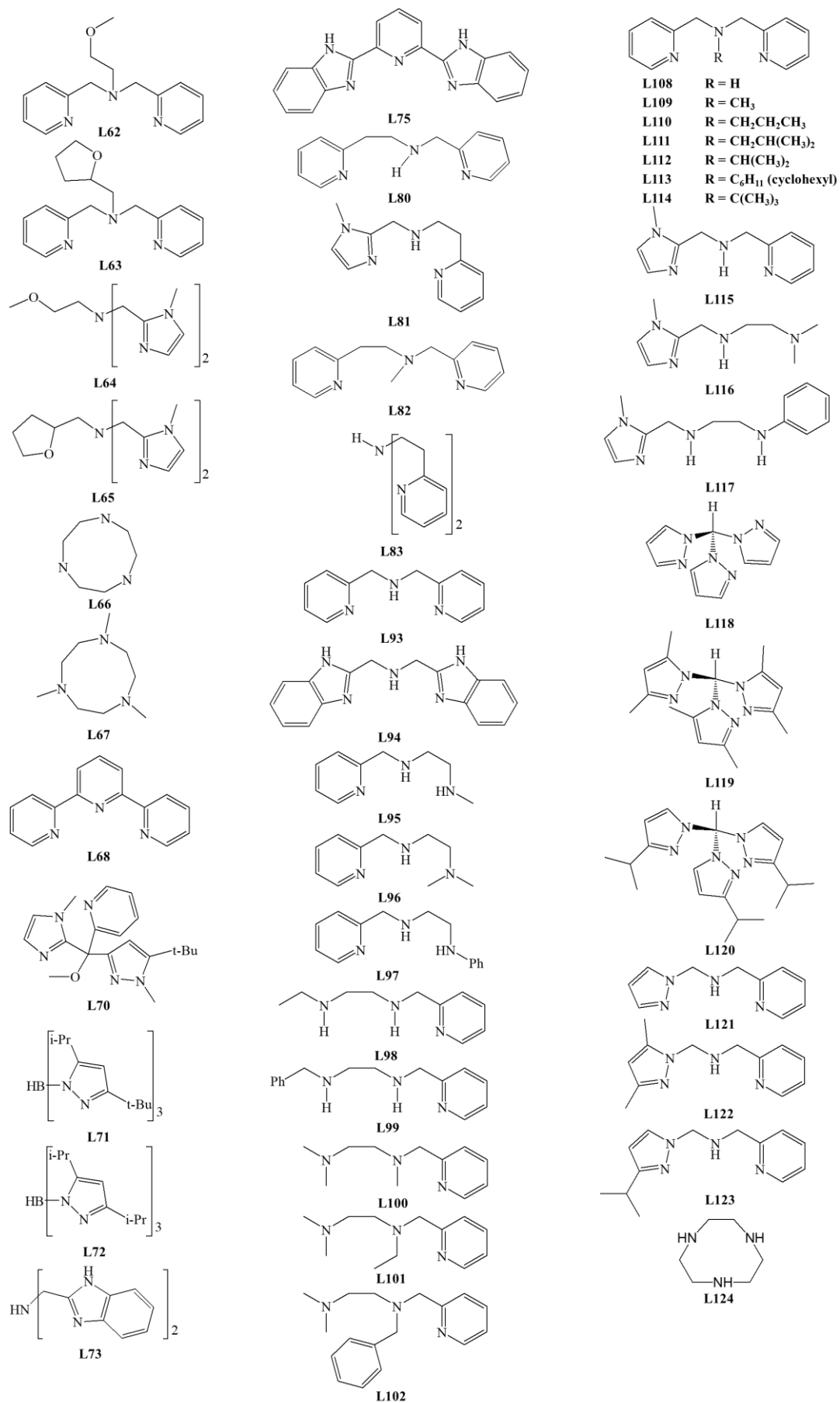
3.2 Ligandy trójkleszczowe

Poza ligandami czterokleszczowymi opisanymi w rozdziale 3.1, trójkleszczowe ligandy (N₃-, N₂O- i NO₂-donorowe) związane w kompleksy żelaza znalazły zastosowanie jako biomimetyki dioksygenaz katecholowych. Utworzone kompleksy z tymi ligandami (w stosunku molowym metalu do liganda 1:1) wykazują izomerie *fac* i *mer*, a pozostałe miejsca w sferze koordynacyjnej są dostępne dla anionów katecholanowych (**Rysunek 11**). Związki kompleksowe żelaza(III) z ligandami związanymi w konfiguracji facialnej, wykazują selektywność w kierunku mechanizmu konwersji analogicznego do dioksygenazy ekstradiolowej. Natomiast kompleksy z ligandami związanymi merydionalnie przekształcają substraty głównie przez mechanizm intradiolowy (analogicznie do 1,2-CD) i utlenianie (analogicznie do oksydazy katecholowej).



Rysunek 11. Izomeria *fac* (z lewej) i izomeria *mer* (z prawej) kompleksów metali o oktaedrycznej sferze koordynacyjnej.

Kompleks żelaza(III) z tripodalnym czterokleszczowym ligandem **L21** (**Rysunek 8**) nie jest jedynym, który wykazuje selektywność do konwersji 3,5-DTBC zgodnie z mechanizmem ekstradiolowym. Sundaravel i współpracownicy wykazali, że kompleksy Fe(III) z ligandami N₃-donorowymi **L62** – **L65** (**Rysunek 12**) mogą przekształcać polifenole analogicznie do dioksygenaz katecholowych. Analiza strukturalna ujawniła, że ligandy **L62** i **L63** wiążą się z jonami Fe(III) w izomery *fac*. Dla związku żelaza(III) z ligandem **L62** otrzymano monokryształy kompleksu [Fe(L62)(TCC)Cl], w którym jon Fe(III) posiada oktaedryczną zdeformowaną sferę koordynacyjną. W tym kompleksie oprócz ligandu N₃-donorowego, w płaszczyźnie ekwatorialnej związany był anion 3,4,5,6-tetrachlorokatecholanowy (TCC), natomiast anion Cl⁻ związany był w pozycji aksjalnej. Dla ligandu **L63** otrzymano trzy rodzaje monokryształów, w których związany ligand w każdym przypadku tworzył izomery *fac*. W kompleksach [Fe(L63)Cl₃], [Fe(L63)(TCC)Br] oraz w kationie kompleksowym [(Fe(L63)Cl)₂O]²⁺, jony żelaza(III) charakteryzują się oktaedryczną zdeformowaną sferą koordynacyjną. Najwyższy stosunek ilości produktów ekstradiolowych do produktów intradiolowych (E/I) uzyskano dla kompleksu ze związanym ligandem **L64** (E/I = 2,3). Badania aktywności katalitycznej dowiodły, że kompleksy z ligandami **L62** i **L65** wykazują selektywność w kierunku mechanizmu ekstradiolowego, podczas gdy kompleks z N₃-donorowym ligandem **L63** preferował mechanizm intradiolowy. Uzyskane wyniki wskazują, że istotnym elementem w budowie ligandu wpływającym na zwiększenie szybkości konwersji jest atom tlenu grupy eterowej [57].

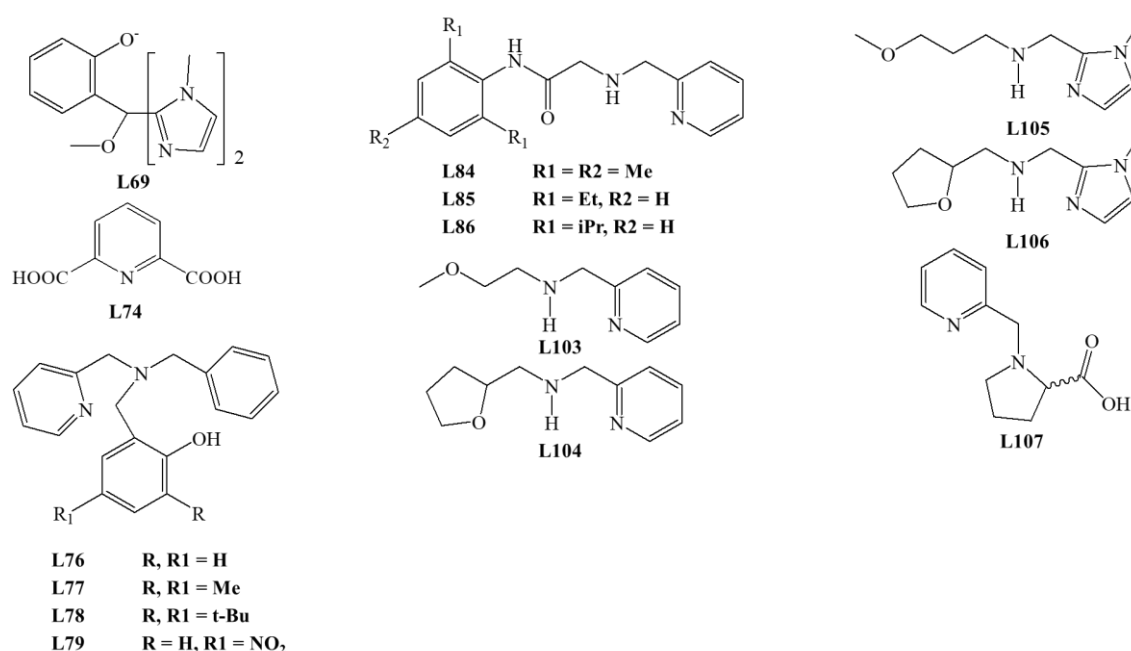


Rysunek 12. Trójkleszczowe ligandy N₃-donorowe [2].

Wśród badanych N₃-donorowych ligandów makrocyklicznych, znalazł się trójkleszczowy ligand **L66** (**Rysunek 12**), którego kompleks Fe(III) wykazał aktywność wobec 3,5-DTBC. Badania aktywności przeprowadzone w różnych rozpuszczalnikach (DMF, CH₂Cl₂ i CH₃OH) wykazały, że w mieszaninie poreakcyjnej zawartość produktów ekstradiolowych mieści się w przedziale od 35% do 70%. Produkty intradiolowe zidentyfikowano tylko w reakcjach prowadzonych w metanolu, podczas gdy w przypadku reakcji prowadzonej w DMF głównym produktem była pochodna chinonowa **H** (**Rysunek 7**). Wyniki powyższych badań dostarczają dowodów na to, że polarność rozpuszczalnika istotnie wpływa na mechanizm reakcji konwersji 3,5-DTBC [52]. Wpływ ten został także potwierdzony badaniami prowadzonymi przez dwie inne grupy badawcze. Przetestowano reaktywność kompleksu żelaza(III) z ligandem **L66** wobec podstawionych pochodnych katecholu. Uzyskane wyniki wskazują, że preferowanym mechanizmem konwersji jest mechanizm ekstradiolowy. Badania potwierdziły także wpływ polarności rozpuszczalnika i dodatku zasady deprotonującej (pochodnej piperydyny lub imidazolu) na aktywność katalityczną biomimetyku [58,59].

D.-H. Jo i współpracownicy zbadali aktywność kompleksów żelaza(III) ze związanymi w izomery *fac* i *mer* trójkleszczowymi ligandami N₃-donorowymi (**L67** i **L68**, **Rysunek 12**). Ligand **L67**, cykliczna pochodna 1,4,7-triazacyklononanu (TACN, **L66**), utworzył kompleks, w którym został związany facjalnie z centrum metalicznym, natomiast ligand **L68** (2,2',6',2''-terpirydyna) został związany merydionalnie. Badania strukturalne potwierdziły architekturę biomimetyków i wskazały, że w kompleksach jony żelaza(III) charakteryzowały się oktaedryczną zdeformowaną sferą koordynacyjną. W [Fe(L67)(DBC)Cl], anion DBC²⁻ związany był w płaszczyźnie ekwatorialnej, a anion Cl⁻ zajmował pozycję aksjalną. Natomiast w kompleksie [Fe(L68)(DBC)Cl] oba aniony DBC²⁻ i Cl⁻ związane były w płaszczyźnie ekwatorialnej. Dla kompleksu z ligandem **L67** ilość uzyskanych produktów ekstradiolowych wyniosła 97%, natomiast dla kompleksu z **L68** wykazano 20% produktów intradiolowych oraz 78% produktów chinonowych. Uzyskane wyniki wskazują, że sposób koordynacji ligandów trójkleszczowych ma istotny wpływ na mechanizm konwersji polifenoli [60]. Dla biomimetyku z ligandem N₂O-donorowym **L69** (**Rysunek 13**) potwierdzono aktywność katalityczną wobec 3,5-DTBC. Badania strukturalne ujawniły, że trójkleszczowy ligand **L69** wiąże się z centrum metalicznym tworząc izomery *fac*. Kation kompleksowy [Fe(L69)₂]⁺

i związek $[\text{Fe}(\text{L69})(\text{TCC})(\text{H}_2\text{O})]$, charakteryzują się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną jonów żelaza(III). Anion TCC^{2-} jest związany w płaszczyźnie ekwatorialnej, a cząsteczka wody zajmuje pozycję aksjalną. Wyniki badań wskazały, że konwersja przebiegała wolno i po około dwóch tygodniach tylko 60% substratu uległo przekształceniu. W mieszaninie poreakcyjnej stosunek ilości produktów intradiolowych do ekstradiolowych był bliski 1, co potwierdza fakt, że skład pierwszej sfery koordynacyjnej nie determinuje mechanizmu reakcji [61].



Rysunek 13. Trójkleszczowe ligandy N/O-donorowe [2]

Bogactwo centrów aktywnych dioksygenaz katecholowych w reszty histydynowe, stało się inspiracją do zaprojektowania ligandu N₃-donorowego **L70** (**Rysunek 12**), który jest strukturalnie podobny do wcześniej omawianego ligandu **L69**. W wyniku prowadzonych syntez z użyciem FeCl_2 , FeCl_3 i **L70** otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne: 5 z otrzymanych związków to kompleksy żelaza(II) podczas gdy ostatni jest strukturą krystaliczną kompleksu żelaza(III). Analiza strukturalna dla $[\text{Fe}(\text{L70})\text{Cl}_3]$ potwierdziła, że ligand wiążąc się z jonem żelaza(III) tworzy kompleksy o izomerii fac, a centrum metaliczne posiada zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną, w której trzy miejsca są zajęte przez aniony Cl^- . W związkach żelaza(II) ligand związał się tworząc kation kompleksowy $[\text{Fe}(\text{L70})_2]^{2+}$ charakteryzujący się oktaedryczną zdeformowaną sferą koordynacyjną,

oraz kompleks $[\text{Fe}(\text{L70})\text{Cl}_2]$, w którym sfera koordynacyjna żelaza(II) miała kształt zdeformowanego tetraedru, a **L70** związany był dwukleszczowo. W wyniku próby syntezy kompleksu zawierającego **L70** i substrat 3,5-DTBC otrzymano parę jonową. Ligand ten był związany w oktaedryczne kationy kompleksowe żelaza(II) $[\text{Fe}(\text{L70})_2]^{2+}$, a jony DBC^{2-} związane były w aniony kompleksowe żelaza(III) $[(\text{Fe}(\text{DBC})\text{Cl}_2)_2]^{2-}$, w których jony $\text{Fe}(\text{III})$ posiadały otoczenie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. Autorzy zbadali wpływ rozpuszczalnika (CH_3CN , CH_2Cl_2), czasu prowadzenia reakcji (od 0.5 do 72 godzin) oraz dodatku NaBPh_4 na aktywność katalityczną i procent konwersji 3,5-DTBC. Wyniki wykazały, że w ciągu 6 godzin możliwe jest uzyskanie konwersji substratu na poziomie 77–85%, niezależnie od warunków prowadzenia procesu. Ponadto ilość produktu intradiolowego **A** (**Rysunek 7**) oscylowała w granicach 20–30%, natomiast zmieniał się stosunek pomiędzy ilością produktów ekstradiolowych **E**, **D** i chinonowego związku **H** (**Rysunek 7**) w zależności od warunków reakcji [62].

Wśród przebadanych ligandów trójkleszczowych znalazły się N_3 -donorowe związki zawierające heteroatom – bor (**L71**, **L72**, **Rysunek 12**). W ligandach pierścienie pirazolowe są inaczej podstawione: **L71** ma podstawnik *tert*-butylowy i izopropylowy, podczas gdy **L72** ma w tych samych pozycjach podstawione dwie grupy izopropylowe. Badania strukturalne kompleksów żelaza(III) i żelaza(II) z **L71** i **L72** dowodzą, że ligandy wiążą się tworząc izomery *fac*. W tetraedrycznym kompleksie żelaza(II) $[\text{Fe}(\text{L71})(\text{DBCH})]$, oprócz ligandu **L71** związany był jednokleszczowo monoanion 3,5-di-*tert*-butylo-katecholanowy (DBCH). Natomiast w kompleksie żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{L71})(\text{DBC})]$, jon metalu miał otoczenie w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. Ligand **L72** został związany w kompleks żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{L72})(\text{DBC})(\text{CH}_3\text{CN})]$, w którym obecne są także aniony DBC^{2-} i cząsteczka acetonitrylu. Dla ligandu **L72** otrzymano kompleks $[(\text{Fe}(\text{L72}))_2\text{DBC}]$, w którym był związany mostkujący jon DBC^{2-} . Jeden z jonów żelaza(II) posiadał sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego tetraedru, a drugi w kształcie bipiramidy trygonalnej. Pomimo posiadania pięciokoordynacyjnej sfery, kompleks żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{L71})(\text{DBC})]$ nie wykazał aktywności w konwersji polifenoli. Natomiast kompleks żelaza(III) $[\text{Fe}(\text{L72})(\text{DBC})(\text{CH}_3\text{CN})]$ wykazał aktywność katalityczną wobec 3,5-DTBC w 85% zgodnie z mechanizmem ekstradiolowym. Analiza produktów w mieszaninie poreakcyjnej wykazała prawie dwukrotną przewagę produktów ekstradiolowych nad produktami intradiolowymi. Uzyskane wyniki dowiodły, że efekty steryczne

podstawników w ligandach stanowią istotny element budowy, determinujący faworyzowany ekstradiolowy mechanizm reakcji dla tego typu kompleksów [63].

Trójkleszczowy N_3 -donorowy ligand **L73** (**Rysunek 12**) został związany w kompleksy żelaza(III) dla których wykazano aktywność wobec 3,5-DTBC. W mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano produkty powstające zgodnie z mechanizmami intra- i ekstradiolowymi. Autorzy zapostulowali, że efekty steryczne podstawników benzytowych odgrywają większą rolę w mechanizmie konwersji katecholi niż efekty elektronowe podstawników [64].

T. Dhanalakshmi i współpracownicy, przeprowadzili badania z wykorzystaniem wcześniej opisanego N_3 -donorowego ligandu **L68**, oraz nowych ligandów **L74** (**Rysunek 13**) i **L75** (**Rysunek 12**). Dla otrzymanych kompleksów żelaza(III), nie uzyskano monokryształów, których badania strukturalne potwierdziłyby budowę biomimetyków. Autorzy, bazując na budowie ligandów i ich niewielkiej zdolności do swobody konformacyjnej założyli, że ligandy wiążą się w kompleksach w sposób merydionalny. Dla kompleksu z ligandem NO_2 -donorowym **L74** głównym produktem konwersji 3,5-DTBC jest pochodna produktu **B** (57%, **Rysunek 7**), natomiast dla kompleksu z ligandem N_3 -donorowym **L75** zidentyfikowano tylko 9.7% różnych produktów intradiolowych. Kompleks żelaza(III) z ligandem **L68**, także wykazał aktywność wobec 3,5-DTBC, a produktem głównym był chinon **L** (78%, **Rysunek 7**) [65]. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniej opublikowanymi wynikami Jo i współpracowników, którzy donieśli, że związki z merydionalnie związanymi ligandami trójkleszczowymi działają zgodnie z mechanizmem intradiolowym lub innym (ale nie będącym mechanizmem ekstradiolowym) [60,65].

Wcześniejsze doniesienia literaturowe wskazywały, że izomery *fac* kompleksów żelaza(III) z ligandami trójkleszczowymi są zdolne do przekształcania katecholi zgodnie z mechanizmem analogicznym do ekstradiolowych 2,3-dioksygenaz katecholowych. Zainspirowało to K. Visvaganesan'a i współpracowników do zaprojektowania nowej grupy ligandów N_2O -donorowych zawierających pierścień fenolowy z różnymi podstawnikami (**L76**, **L77**, **L78** i **L79**, **Rysunek 13**). Związki kompleksowe żelaza(III) z tymi ligandami i anionem DBC^{2-} poddano działaniu tlenu i uzyskano około 80–90% konwersji 3,5-DTBC. Jedynie dla kompleksu z ligandem **L79** zawierającym grupę $-NO_2$, ilość produktów ekstradiolowych była większa niż ilość produktów intradiolowych ($E/I = 1,9$). Spośród badanych ligandów tylko **L79** zawierał elektronoakceptorową grupę nitrową, która wpływała na zmniejszenie gęstości elektronowej wokół jonu żelaza(III).

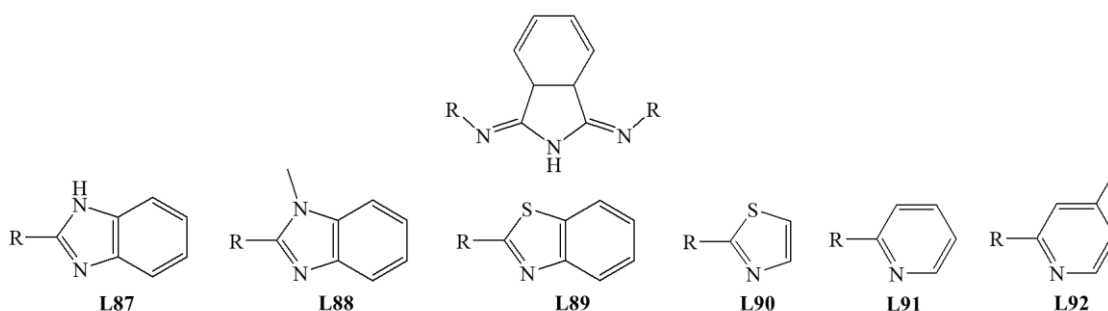
Autorzy zapostulowali, że zmiana gęstości elektronowej, a w konsekwencji wzrost kwasowości jonu metalu, ułatwia atak tlenu cząsteczkowego, który jest kluczowym etapem w mechanizmie ekstradiolowym. Wyniki te potwierdzają istotny wpływ ligandu - zasady Lewisa oraz sposobu jego koordynacji na aktywność otrzymanych biomimetyków [66].

Trójkleszczowe ligandy N₃-donorowe, zawierające pierścienie pirydynowe (**L80** - **L83**, **Rysunek 12**) zostały zaprojektowane i związane w kompleksy żelaza(III) jako nowa grupa biomimetyków dioksygenaz katecholowych. Dla związków żelaza(III) z **L80** i **L81** otrzymano monokryształy, których analiza strukturalna wykazała że w kompleksach [Fe(L80)Cl₃] i [Fe(L81)Cl₃] ligandy są związane w sposób merydionalny. Jony żelaza(III) w otrzymanych strukturach charakteryzowały się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną, w której poza ligandem były związane trzy aniony Cl⁻. Bazując na budowie ligandów i doniesieniach literaturowych Autorzy założyli, że ligandy **L82** i **L83**, łącząc się z jonami metali (w stosunku molowym 1:1) tworzą izomery *fac*, a pozostałe miejsca w sferze koordynacyjnej są zajęte przez aniony Cl⁻. Dla otrzymanych związków kompleksowych określono aktywność wobec 3,5-DTBC oraz wpływ rozpuszczalnika na skład mieszaniny poreakcyjnej. Analiza powstających produktów wskazała, że mechanizm intradiolowy dominował dla kompleksów żelaza z **L80**, **L83** i **L81** podczas reakcji prowadzonej w CH₂Cl₂, H₂O, a także w micelarnych mediach: SDS (laurylosiarczan sodu) i CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy). Dla kompleksów z **L80** i **L83** największą ilość produktów intradiolowych uzyskano prowadząc reakcję w CH₂Cl₂ i SDS, a dla związku z **L81** w roztworze wodnym (**Rysunek 7**). Dla kompleksu żelaza(III) z ligandem **L82** powstało więcej produktów ekstradiolowych niż intradiolowych szczególnie w roztworze SDS, natomiast produktem głównym był związek **E** (**Rysunek 7**). W przypadku ligandów związanych facjalnie w mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano produkty będące wynikiem konwersji zgodnym z innym mechanizmem działania, nie będącym mechanizmem dioksygenaz katecholowych. Po raz kolejny, badania te dowodzą, że wydajność konwersji i przebieg reakcji zależą od środowiska reakcji, kwasowości Lewisa żelaza(III) oraz wielkości zawady sterycznej podstawników w zastosowanym ligandzie [67].

Panda i współpracownicy opisali serię trójkleszczowych ligandów N₂O-donorowych **L84-L86** (**Rysunek 13**), które zawierały pierścień pirydynowy. Analiza strukturalna kompleksów żelaza(III) z tymi ligandami wskazała, że w [Fe(L84)Cl₃], [Fe(L84)Cl₃]

i [Fe(L84)Cl₃] ligandy związane zostały w izomery fac, a trzy miejsca w zdeformowanej oktaedrycznej sferze jonów Fe³⁺ zajmowały aniony Cl⁻. Otrzymane kompleksy wykazywały wysoką selektywność w konwersji 3,5-DTBC w kierunku mechanizmu intradiolowego. W mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano ponad 80% produktów intradiolowych i tylko 3% produktów ekstradiolowych. Obliczenia DFT wykonane dla badanych eksperymentalnie układów potwierdzają, że konwersja następuje wraz z utworzeniem pośredniego nadtlenku żelaza(III), co jest zgodne z mechanizmem działania dioksygenaz intradiolowych [68].

Nowa grupa ligandów, pochodnych izoindoliny **L87–L92** (**Rysunek 14**), została zaprojektowana i otrzymana przez grupę badawczą Váradi’ego. Otrzymane ligandy związane w sześć kompleksów żelaza(III), a dla dwóch z nich otrzymano monokryształy, które poddano pomiarom dyfraktometrycznym. Analiza strukturalna wskazuje, że w kompleksach [Fe(L90)Cl₂] i [Fe(L92)Cl₂] jony żelaza(III) posiadały sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, a ligandy były związane merydionalnie. Autorzy bazując na podobieństwie strukturalnym ligandów i na analizie powyższych struktur monokrystalicznych założyli że wszystkie N₃-donorowe ligandy **L87–L92** są związane z centrum metalicznym w sposób merydionalny. Zgodnie z oczekiwaniami głównymi produktami dla wszystkich badanych biomimetyków były produkty intradiolowe (70%). Obecność większych podstawników w ligandach opartych na izoindolinie związana jest z zwiększoną selektywnością reakcji w kierunku mechanizmu intradiolowego [69].



Rysunek 14. Trójkleszczowe ligandy N₃-donorowe – pochodne izoindoliny [2].

Nowa seria liniowych ligandów N₃-donorowych **L93–L97** (**Rysunek 12**) zawierających heterocykliczne i alifatyczne aminy, które są donorami azotu wykazała wysoką selektywność jako biomimetyki 1,2-CD. Analiza strukturalna oktaedrycznego kompleksu [Fe(L96)Cl₃] wskazała, że ligand **L96** wiąże się z jonami Fe(III) tworząc

izomer *fac*, a pozostałe miejsca w sferze koordynacyjnej zajmują jony Cl^- . Dla kompleksów żelaza(III) z ligandami **L93-L97**, przeprowadzono badania aktywności katalitycznej wobec 3,5-DTBC, w rozpuszczalniku jakim był DMF z dodatkiem deprotonującej piperydyny, uzyskując ponad 85% konwersji substratu. W mieszaninach poreakcyjnych zidentyfikowano od 88 do 90% produktów intradiolowych, wśród których głównym produktem była pochodna związku **B** (**Rysunek 7**) [70]. Kolejne badania dla kompleksu żelaza(III) z **L93**, obejmowały wpływ zmiany charakteru rozpuszczalnika (np. zastosowanie rozpuszczalników micelarnych) na selektywność konwersji 3,5-DTBC. Stosując micelarny SDS jako rozpuszczalnik, otrzymano 93,7% ekstradiolowych produktów **D, E** (**Rysunek 7**), natomiast w reakcji prowadzonej w roztworze wodnym z otrzymano 48,8% tych produktów w mieszaninie poreakcyjnej. W wyniku oddziaływania kationowego kompleksu $[\text{Fe}(\text{L93})(\text{DBC})\text{Cl}]$ z anionowym medium SDS możliwe jest zastąpienie anionu Cl^- przez labilne cząsteczki wody. Stwarza to dogodne warunki do związania tlenu cząsteczkowego z jonem żelaza(III) i naśladowania centrum katalitycznego enzymów. Podsumowując, oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy rozpuszczalnikiem a kationem kompleksowym może zmienić dominujący mechanizm konwersji z intradiolowego na ekstradiolowy [26].

Bazując na wcześniej opublikowanych wynikach otrzymanych dla kompleksów z trójkleszczowymi N_3 -donorowymi ligandami, zaprojektowano i otrzymano związki **L98** i **L99** (pochodne **L95**) i ligandy **L100-L102** (pochodne **L96**) (**Rysunek 12**). Analiza strukturalna kompleksów $[\text{Fe}(\text{L98})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{L99})\text{Cl}_3]$ i $[\text{Fe}(\text{L102})\text{Cl}_3]$ wskazała, że jony żelaza(III) posiadają oktaedryczną zdeformowaną sferę koordynacyjną, w której ligandy związane są w sposób facjalny [71]. Warto przypomnieć, że wcześniejsze badania kompleksów żelaza(III) z ligandami **L95** i **L96**, prowadzone w DMF z dodatkiem deprotonującej piperydyny potwierdziły, że głównym mechanizmem konwersji 3,5-DTBC przez te kompleksy jest mechanizm intradiolowy. Badania te były prowadzone dla kompleksów, które jako dodatkowe ligandy zawierały jony chlorkowe, a ich architektura mogła zostać opisana jako $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_3]$ [70]. Kompleksy o budowie $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Sol})]^{3+}$, gdzie Sol oznacza cząsteczkę rozpuszczalnika, otrzymano przez usunięcie jonów Cl^- z kompleksów $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_3]$. Dla tak otrzymanych biomimetyków z ligandami **L95, L96, L98-L102** wykonano testy aktywności katalitycznej wobec konwersji 3,5-DTBC. Wyniki wskazały, że wszystkie kompleksy $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Sol})]^{3+}$ z powyższymi ligandami przekształcają substrat zgodnie z mechanizmami intradiolowym i ekstradiolowym. Największą ilość produktów powstających zgodnie z mechanizmem

intradiolowym otrzymano dla kompleksów zawierających ligandy **L96** i **L102**, ale tylko w reakcjach prowadzonych w DMF (N,N-dimetyloformamid), odpowiednio 60.5% i 58.2% produktów intradiolowych. Zmiana rozpuszczalnika na dichlorometan spowodowała zmianę głównego mechanizmu reakcji na ekstradiolowy i otrzymano odpowiednio 38.9% i 75.4% produktów ekstradiolowych. Największą ilość produktów ekstradiolowych otrzymano dla związku z ligandem **L98** (87.7% produktów) w reakcji prowadzonej w dichlorometanie. Dla tego kompleksu zmiana rozpuszczalnika na DMF spowodowała porównywalną konkurencyjność mechanizmów intradiolowego i ekstradiolowego. Największą selektywność, określoną przez stosunek produktów ekstradiolowych do intradiolowych (E/I) w kierunku mechanizmu ekstradiolowego otrzymano dla kompleksu z **L96** (E/I=18.5) podczas reakcji prowadzonej w dichlorometanie. Zmiana rozpuszczalnika na dichlorometan spowodowała, że kompleks żelaza(III) z **L96** wykazał największą selektywność wobec mechanizmu intradiolowego (E/I=0.6) [71]. Podsumowując najwyższą zawartość produktów ekstradiolowych wykryto dla reakcji prowadzonej w dichlorometanie (stosunek E/I od 7,2 do 18,5). Stosunek ilości produktów E/I mniejszy od jedności charakteryzował jedynie procesy prowadzone w DMF, a powyższa selektywność konwersji wzrastała wraz ze zmianą ugrupowania pirydylometyloвого na grupy CH₂NHR, ale wprowadzenie podstawników N-alkilowych na środkowym atomie azotu w ligandzie powodowało obniżenie regioselektywności [71]. Obecność jonów Cl⁻ w sferze koordynacyjnej zwiększa selektywność dla mechanizmu intradiolowego, skutkując wytworzeniem zaledwie kilku procent produktów ekstradiolowych [70].

Sundaravel i współpracownicy otrzymali grupę N₂O-donorowych ligandów **L103-L106** (*Rysunek 13*) zawierających pierścienie pirydynowe lub N-metyloimidazolowe. Analiza strukturalna kompleksu [Fe(L104)Cl₃] wskazuje, że jon żelaza(III) posiada oktaedryczną zdeformowaną sferę koordynacyjną, a ligand **L104** związany jest facjalnie. Podobieństwo w budowie związków wraz z wynikami analizy strukturalnej dla powyższego kompleksu stanowiły podstawę do postawienia tezy, że trójkleszczowo ligandy **L103-L106** po związaniu w kompleksy żelaza(III) utworzyły izomery *fac*. Dla otrzymanych biomimetyków wykonano badania aktywności katalitycznej wobec 3,5-DTBC, które wskazały, że kompleksy żelaza(III) przekształcały substrat zgodnie z mechanizmami intradiolowym i ekstradiolowym. W wszystkich mieszaninach poreakcyjnych zidentyfikowano ponad dwukrotny nadmiar produktów ekstradiolowych, nad produktami intradiolowymi. Największą selektywność względem

mechanizmu ekstradiolowego dla kompleksu żelaza(III) z **L104** (71% produktów ekstradiolowych). Porównując uzyskane rezultaty z wynikami badań uzyskanymi dla trójkleszczowych ligandów N₃-donorowych **L62-L65**, stwierdza się, że kompleksy z tripodalnymi ligandami **L62-L65** działały z szybkością ponad 10-krotnie wyższą. Autorzy w swojej pracy dowiedli po raz kolejny, że obecność podstawników w pierścieniach ligandu, ich charakter oraz efekty steryczne istotnie wpływają na kwasowość żelaza(III), co z kolei determinuje selektywność reakcji konwersji 3,5-DTBC [57].

Kompleks żelaza(III) z trójkleszczowym ligandem N₂O-donorowym - **L107** (**Rysunek 13**), będącym pochodną L-proliny, został przebadany jako potencjalny biomimetyk dioksygenaz katecholowych. Sposób koordynacji z jonami żelaza(III) został potwierdzony badaniami strukturalnymi. W wyniku rekrytalizacji otrzymano kompleks zawierający 4 rdzenie metaliczne: 3 jony żelaza (III) i kation sodu. Jony Fe³⁺ charakteryzowały się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru, w której ligand **L107** związany był w sposób facjalny, a pozostałe miejsca w sferze zajmował anion DBC²⁻ i mostkujący atom tlenu drugiego ligandu **L107**. Analiza składu mieszaniny poreakcyjnej wykazała, że otrzymany kompleks żelaza(III) przekształcał 3,5-DTBC z wydajnością wynoszącą około 80–90%. Nie zauważono zmiany selektywności związanej z zmianą rozpuszczalnika (dichlorometan na acetonitryl), w obu procesach stosunek produktów E/I jest bliski 1. Ilości produktów uzyskane w reakcji prowadzonej w acetonitrylu były prawie dwukrotnie większe w porównaniu z reakcją prowadzoną w dichlorometanie. Analiza składu mieszaniny poreakcyjnej wskazała, że zastosowanie acetonitrylu jako rozpuszczalnika skutecznie zapobiega konwersji substratu przez inne mechanizmy, na przykład autoutlenianie do produktów chinonowych [72].

Trójkleszczowe ligandy N₃-donorowe zawierające N-alkilo-podstawioną bis(piryd-2-ylometylo)aminę **L108-L114** (**Rysunek 12**) związane w kompleksy żelaza(III), które przetestowano jako biomimetyki dioksygenaz katecholowych. Badania strukturalne monokryształów biomimetyków żelazowych z ligandami **L109**, **L110** i **L112** wykazały, że liniowe ligandy wiążą się facjalnie z centrum metalicznym. W kompleksach [Fe(L109)Cl₃] i [Fe(L110)Cl₃] w oktaedrycznej zdeformowanej sferze koordynacyjnej oprócz jonów Fe(III) obecne były aniony Cl⁻. Natomiast w oktaedrycznym kompleksie [Fe(L112)(TCC)(NO₃)], anion TCC²⁻ związany był ekwatorialnie, a jon NO₃⁻ aksjalnie. Kompleksy żelaza(III) z ligandami **L108-L114**

wykazywały aktywność katalityczną wobec 3,5-DTBC w atmosferze tlenowej, przy jednoczesnym usunięciu anionów Cl⁻. Dla związku żelaza(III) z trójkleszczowym **L109** stosunek ilości produktów ekstradiolowych do intradiolowych (E/I) był mniejszy niż 1, a produktem głównym był intradiolowy związek **B** (**Rysunek 7**). Dla pozostałych biomimetyków w mieszaninie poreakcyjnej zidentyfikowano nadmiar produktów ekstradiolowych. Głównym produktem reakcji był produkt **E** (**Rysunek 7**), a jego największą zawartość odnotowano dla kompleksu z trójkleszczowym ligandem **L112** (46,1%). Najwyższe stosunki produktów ekstradiolowych do intradiolowych E/I, mieszczące się w zakresie 4.1–6.1 uzyskano dla kompleksów w których ligandy były podstawione grupami stwarzającymi znaczne zawady przestrzenne (**L110-L113**). Powyższe wyniki potwierdzają, że zmiana kwasowości żelaza(III) lub wprowadzenie grup stwarzających zawadę przestrzenną jest skutecznym sposobem zmiany selektywności działania katalizatora [73].

Do funkcjonalnie czynnych biomimetycznych kompleksów żelaza(III) należą związki z ligandami N₃-donorowymi będącymi pochodnymi imidazolu **L115–L117** (**Rysunek 12**) i pirazolu **L118–L120** (**Rysunek 12**). Badania strukturalne wykonane dla dimerycznego kompleksu [(Fe(L116)(TCC))₂O] wskazują, że jony żelaza(III) posiadają sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru, a ligandy **L116** związane są w sposób facjalny. Dla kompleksów żelaza(III) z ligandami **L115-L120** wykonano badania aktywności katalitycznej wobec 3,5-DTBC. Potwierdzono zależność pomiędzy selektywnością biomimetyku, a składem sfery koordynacyjnej w otrzymanym kompleksie. Dla żelazowych biomimetyków z ligandami **L115–L117** zamiana w sferze koordynacyjnej anionu chlorkowego na cząsteczkę rozpuszczalnika (DMF), powodowała co najmniej dwukrotny wzrost selektywności wobec mechanizmu ekstradiolowego. W mieszaninie poreakcyjnej otrzymanej po konwersji katalizowanej przez kompleksy z ligandami **L118 - L120** produktami głównymi były pochodne chinonowe [20]

Bazując na wynikach uzyskanych dla ligandu **L115**, zaprojektowano kolejną grupę trójkleszczowych ligandów N₃-donorowych (**L121–L124**, **Rysunek 12**) zawierających pierścienie pirazolowe. Analiza strukturalna kompleksu [Fe(L121)Cl₃] wskazała, że ligand N₃-donorowy wiąże się z jonem centralnym w sposób facjalny. Dla kompleksów zawierających wyżej wymienione ligandy zbadano aktywność katalityczną wobec 3,5-DTBC. Zmiana rozpuszczalnika z DMF na niekoordynujący dichlorometan zwiększyła selektywność i wydajność w kierunku mechanizmu intradiolowego. Natomiast wprowadzenie do pierścieni pirazolowych grupy stwarzającej

zawadę przestrzenną (**L122**, **L123**) spowodowało zwiększenie ilości produktów ekstradiolowych w mieszaninie poreakcyjnej. Dowiedziono, że zamiana podstawników metylowych na izopropylowe w ligandach zwiększa szybkość reakcji, a zastąpienie pierścienia pirazolowego - imidazolem obniża wydajność procesu konwersji [74].

Wcześniejsze badania wskazały selektywność wobec mechanizmu ekstradiolowego dla związków kompleksowych z ligandami **L108** i **L68** (**Rysunek 12**) [60,73]. Palaniandavar i współpracownicy zbadali wpływ micelarnych rozpuszczalników na aktywność biomimetyków wobec 3,5-DTBC, dla kompleksów żelaza(III) z trójkleszczowymi ligandami N₃-donorowymi **L68**, **L73**, **L108** i **L124** (**Rysunek 12**). W swoich badaniach autorzy stosowali rozpuszczalniki takie jak SDS (laurylosiarczan sodu), CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy), TX-100 (4-(2,4,4-trimetylopentan-2-ylo)fenoksypolietoksyetanol) i mieszaninę n-heksanu z SDS. Co ciekawe, dla kompleksu z ligandem **L68** nie zidentyfikowano żadnych produktów ekstradiolowych w mieszaninie poreakcyjnej w żadnym z testowanych rozpuszczalników, a głównymi produktami były produkty intradiolowe. Dla kompleksu z **L108** najnowsze doniesienia literaturowe są zgodne z wcześniejszymi badaniami, w których obserwowana selektywność wobec mechanizmu ekstradiolowego wzrastała wraz z wprowadzeniem rozpuszczalnika micelnego (SDS). Biomimetyk zawierający ligand **L173** nie wykazywał selektywności wobec któregośkolwiek mechanizmu, a zawartość procentowa otrzymanych produktów była podobna. W przypadku kompleksu z cyklicznym ligandem **L124** preferowany był mechanizm ekstradiolowy, a stosunek produktów ekstradiolowych do intradiolowych wynosił co najmniej 2 [25].

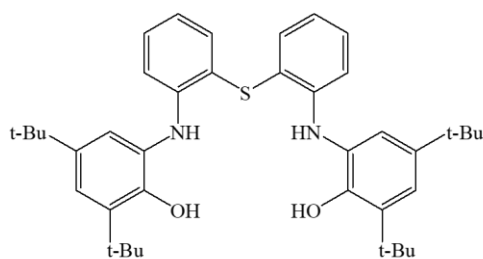
Wśród kompleksów żelaza(III) najliczniejszą grupę stanowią związki z ligandami N₃-donorowymi. Wyniki badań wskazują, że na mechanizm konwersji otrzymanych biomimetyków ma wpływ wiele czynników, z których najważniejsze to:

- izomeria *fac/mer* otrzymanych kompleksów żelaza(III),
- efekty elektronowe podstawników w ligandzie wpływające bezpośrednio na kwasowość Lewisa centralnego jonu Fe,
- obecność grup stwarzających zawadę przestrzenną wokół jonów Fe(III),
- polarność rozpuszczalnika.

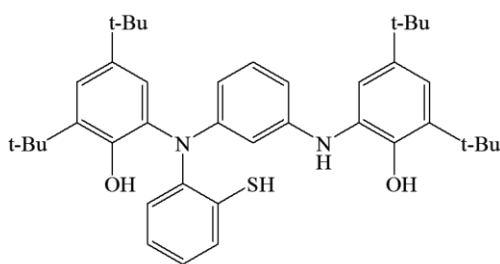
Biomimetyki żelazowe z trójkleszczowymi ligandami wydają się być cennym narzędziem dla badacza ze względu na możliwości dopasowania warunków procesu do oczekiwanych produktów.

3.3 Ligandy pięciokleszczowe

Tylko jedna grupa badaczy opublikowała badania dla unikalnych kompleksów żelaza(III) z pięciokleszczowymi ligandami N_2O_2S -donorowymi **L125** i **L126** (**Rysunek 15**). Autorzy otrzymali dwa rodzaje aktywnych kompleksów dzięki zastosowaniu różnych warunków syntezy. Pierwszy z kompleksów Fe powstał w wyniku reakcji prowadzonej z udziałem KH i $FeCl_3$, a drugi z kompleksów powstał, gdy jako substratu użyto $Fe[N(SiMe_3)_2]$. Podczas syntezy drugiego z biomimetyków wiązanie C–S w ligandzie zostało rozerwane przez utworzenie tiolanu, co skutkowało uzyskaniem przegrupowanego ligandu **L126** związanym w kompleksie żelazowym (**Rysunek 15**) [75]. Badania strukturalne potwierdziły, że w kompleksie $[Fe(L125)Cl]$ jon żelaza(III) charakteryzował się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną. Natomiast w kompleksie $[Fe(L126)]$ jon żelaza(III) posiadał otoczenie w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. Otrzymane kompleksy wykazały zdolność do konwersji 3,5-DTBC, a z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej dla kompleksu z **L125** wyizolowano znacznie więcej różnych produktów niż z mieszaniny uzyskanej po konwersji 3,5-DTBC przez kompleks z ligandem **L128**. Analiza wyników badań aktywności katalitycznej związku z **L127** wykazała, że stosując THF (tetrahydrofuran) i dichlorometan jako rozpuszczalniki, pełną konwersję osiągnięto odpowiednio po 24 i 14 h. Głównym produktem w obu reakcjach był produkt ekstradiolowy **D** (27% i 59% odpowiednio dla THF i CH_2Cl_2 , **Rysunek 7**). W przypadku związku kompleksowego z **L128** otrzymano mniejszą liczbę różnych produktów, a testy aktywności przeprowadzono w dichlorometanie. Głównym produktem konwersji (55%) był ponownie związek **D** (**Rysunek 7**), a całkowitą konwersję 3,5-DTBC osiągnięto po 14 godzinach. Należy podkreślić, że dla obu kompleksów zidentyfikowano produkty będące efektem działania zgodnie z mechanizmami intradiolowym oraz innymi mechanizmami [75].



L125



L126

Rysunek 15. Ligandy L125 i L126 [2].

Pierwsze opublikowane dane dotyczące biomimetycznych związków żelaza wskazują na silną korelację pomiędzy stopniem utleniania metalu, a proponowanym mechanizmem działania kompleksu. Rozwój badań w tej dziedzinie wskazuje, że mechanizm, jak i sama reaktywność biomimetyków zależą nie tylko od stopnia utleniania metalu, ale i od warunków prowadzenia reakcji [25,26,67]. Jednym z ważniejszych czynników, który ma znaczący wpływ na aktywność jest budowa samego kompleksu. Efekty elektronowe podstawników w ligandach wpływają na zmianę gęstości elektronowej wokół jonu żelaza (III). Podstawniki elektronoakceptorowe zwiększają kwasowość Lewisa atomu centralnego, co jest związane ze wzrostem zdolności do aktywacji ditlenu, a w konsekwencji zwiększa się aktywność katalityczna w kierunku konwersji katecholi. Nie można pominąć faktu, że poza efektami elektronowymi, zawada steryczna wokół centrum metalicznego wpływa na aktywność katalityczną biomimetyków, zmniejszając szybkość reakcji. Analiza danych literaturowych wskazuje, że w większości przypadków, aby przyspieszyć reakcję i spowodować wzrost aktywności biomimetyków niezbędny jest dodatek zewnętrznej zasady deprotonującej. Najczęściej rolę tę pełnią trietyloamina lub piperydyna mające za zadanie zdeprotonować grupy hydroksylowe polifenoli. Ponadto, aktywność kompleksów można zwiększyć poprzez usunięcie anionów Cl^- z sfery koordynacyjnej, w tym celu najczęściej stosowane są sole srebrne.

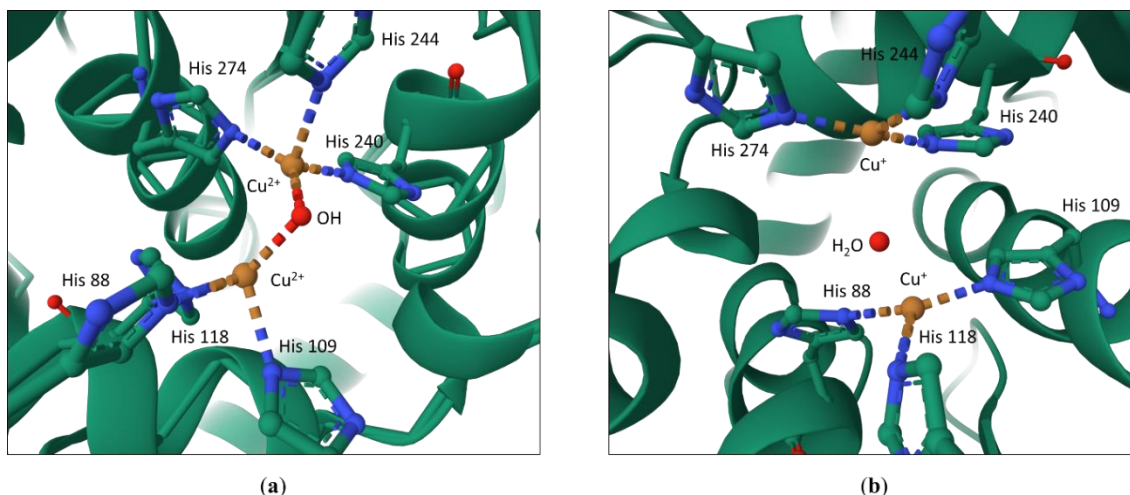
Najnowsze badania wskazują, że odpowiednie zastosowanie rozpuszczalnika pozwala na zwiększenie lub całkowitą zmianę regioselektywności biomimetyku. Nukleofilowe rozpuszczalniki zdolne do silnej koordynacji z metalem (np. DMF), nie stwarzają dogodnych warunków do wiązania tlenu cząsteczkowego. W odróżnieniu do niewiążących się mediów takich jak CH_2Cl_2 , które zwiększają selektywność kompleksu w kierunku mechanizmu ekstradiolowego. Wykazano, że anionowe

środowisko micelarne (np. SDS) może oddziaływać z dodatnio naładowanymi adduktami Fe-katechol, powodując wzrost oddziaływania z substratem i tlenem cząsteczkowym. Odwrotny efekt obserwowany jest przy zastosowaniu kationowych mediów micelarnych (np. CTAB), które obniżają zdolności do interakcji i konwersji polifenoli [2,25,50,67].

Ostatnim z czynników skorelowanych z proponowanym mechanizmem działania jest budowa i sposób koordynacji samego ligandu N,O-donorowego. Postuluje się, że podczas konwersji zgodnie z mechanizmem intradiolowym najpierw substrat związany jest z przez jeden fenolanowy atom tlenu. Następnie tlen cząsteczkowy łączy się z jonem żelaza w utworzonej wolnej kieszeni w sferze koordynacyjnej. W przeciwieństwie do mechanizmu ekstradiolowego, gdzie od początku substrat jest połączony dwukleszczowo z jonem metalu. Początkowo badano aktywność kompleksów z ligandami czterokleszczowymi, których działanie w głównej mierze opiera się na mechanizmie ekstradiolowym. Jednakże późniejsze wyniki wskazują, że biomimetyki z ligandami trójkleszczowymi są także zdolne do wydajnej konwersji katecholi. W przypadku tych ostatnich znaczącą rolę odgrywa sposób koordynacji, izomery *fac* sprzyjają konwersji ekstradiolowej, podczas gdy izomery *mer* faworyzują mechanizm intradiolowy bądź utlenianie do produktów chinonowych [2,60].

4. Oksydazy katecholowe

Oksydazy katecholowe (CO, EC 1.10.3.1) należą do grupy metaloenzymów, które w centrum katalitycznym zawierają dwa jony miedzi(II) (kofaktor 3 typu). Enzymy te występują w postaci monomerów o globularno-elipsoidalnym kształcie [76]. Oksydazy katecholowe katalizują utlenienie grup hydroksylowych katecholu do grup karbonylowych, a jedynym produktem reakcji jest chinon. W bazie PDB (Protein Data Bank) zostało zdeponowanych 10 struktur oksydaz katecholowych (stan na dzień 21.08.2024). Wśród zdeponowanych struktur jest jedna struktura apoenzymu (nie zawierająca jonów miedzi(II)) i jedna struktura zawierająca cząsteczkę analogu substratu - fenylotiokarbamidu. **Rysunek 16** przedstawia centrum aktywne oksydazy katecholowej w formie utlenionej i w formie zredukowanej.

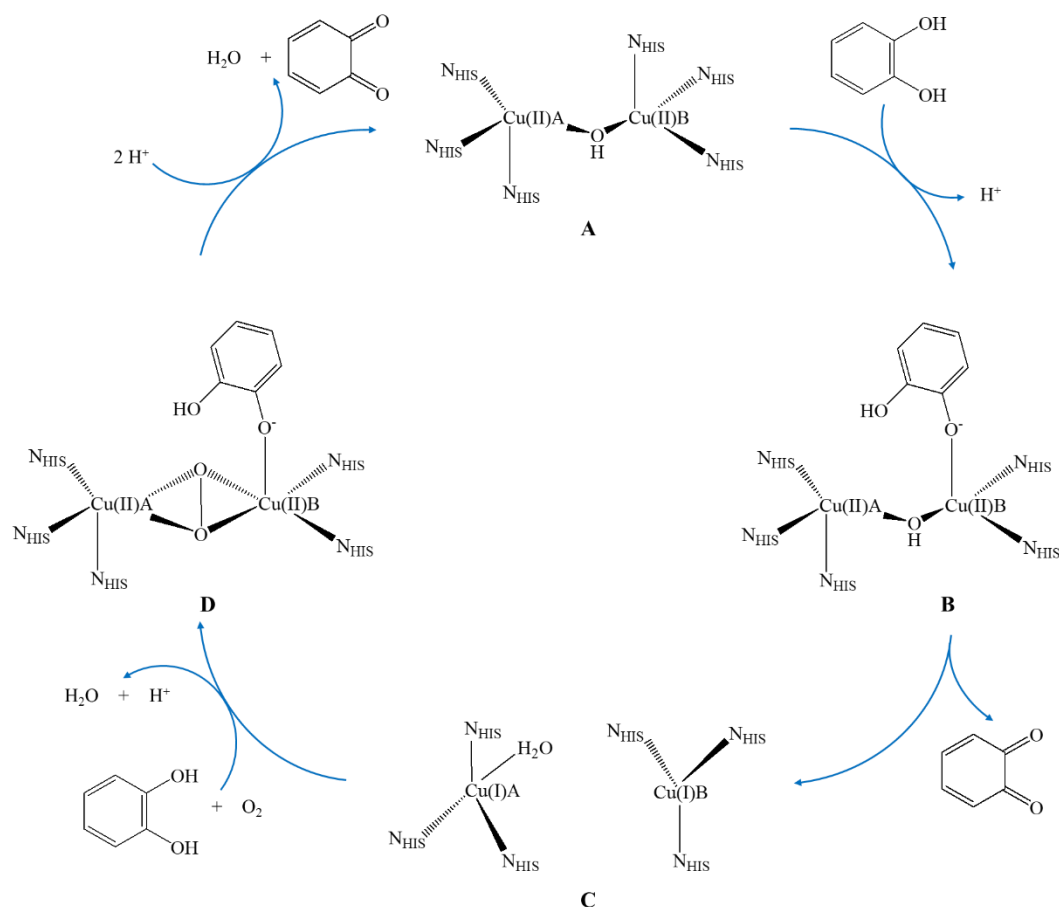


Rysunek 16. Centrum aktywne oksydazy katecholowej: (a) w natywnej utlenionej formie Cu(II)-Cu(II) (PDB-1BT1) i (b) w stanie zredukowanym Cu(I)-Cu(I) (PDB-1BT2).

Analiza struktur CO pochodzących z *Ipomoea Batatas* [PDB: 1BT1 oraz 1BT2] wskazuje, że w formie utlenionej oraz zredukowanej kationy miedzi(II) odznaczają się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy trygonalnej. Każdy jon miedzi(II) jest stabilizowany poprzez trzy wiązania z resztami histydynowymi Cu-N_{His}, tworzące podstawę piramidy oraz wiązanie z mostkującą cząsteczką wody/jonu wodorotlenowego. Pierwszy z kationów Cu²⁺_(A) wiąże się z trzema atomami azotu pochodzącymi z reszt histydynowych (His88, His109, His118), z kolei drugi (Cu²⁺_(B)) związany jest z resztami: His240, His244 oraz His274 [76]. W stanie zredukowanym, wychylenie jonu miedzi z płaszczyzny utworzonej przez atomy N_{His} jest znacznie mniejsze w porównaniu z położeniem jonu Cu(II) w stanie utlenionym. Należy podkreślić, że istotna różnica występuje w odległościach pomiędzy jonami metali, w formie utlenionej odległość Cu(II)_(A)-Cu(II)_(B) wynosi 3.3 Å, w porównaniu z odległością Cu(I)_(A)-Cu(I)_(B) wynoszącą 4.4 Å w formie zredukowanej. Oprócz najbliższego otoczenia kofaktora, ważną rolę w aktywności katalitycznej enzymów odgrywają reszty aminokwasowe w centrum aktywnym, przykładowo reszta fenyloalaniny (Phe261) blokuje możliwość koordynacji katecholi z dwoma metalami jednocześnie, odróżniając CO od tyrozynazy [76].

Pomimo określenia struktury katalitycznej enzymu CO w formie zredukowanej i utlenionej, dokładny mechanizm działania tego enzymu nie został w pełni poznany. Jako jedni z pierwszych Eicken, Krebs i Sacchettini zaproponowali mechanizm działania CO (**Rysunek 17**) zakładający formę utlenioną jako stan początkowy (A),

gdzie w centrum aktywnym atomy miedzi(II) połączone są mostkującą grupą wodorotlenową.



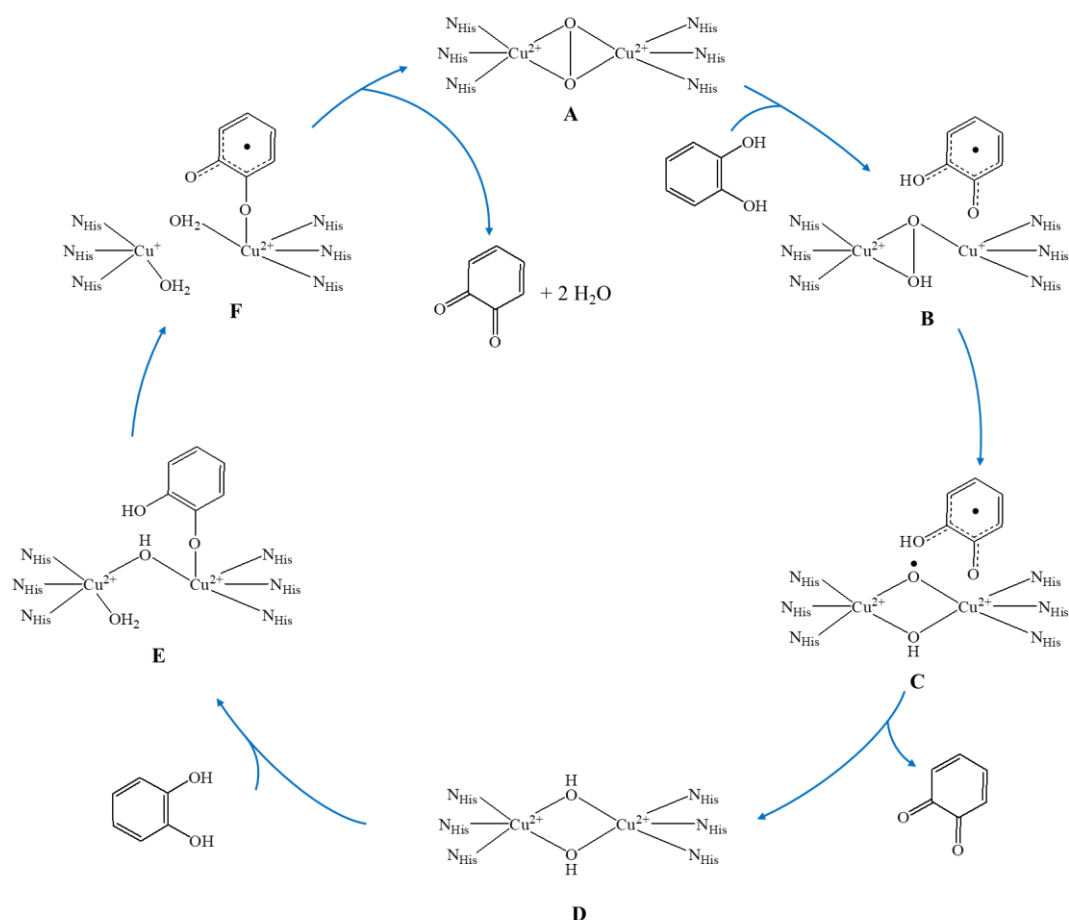
Rysunek 17. Cykl katalityczny zaproponowany przez Eickena i współpracowników na podstawie określonej struktury krystalicznej, danych spektroskopowych i biochemicznych [77].

W obecności substratu jedna ze związanych reszt histydynowych przy atomie $\text{Cu}^{2+}_{(\text{B})}$ zostaje zastąpiona przez molekułę katecholu, która łączy się z jonem metalu w sposób jednokleszczowy (**B**). Jest to związane z oderwaniem protonu od jednej grupy fenolowej katecholu. Mostkująca grupa wodorotlenowa odrywa kolejny proton z drugiej grupy fenolowej substratu, tworząc cząsteczkę wody z jednoczesnym utlenieniem substratu do produktu – orto-chinonu. Dwa elektrony pochodzące z utleniania grup fenolowych substratu są przetransportowane do centrów metalicznych, gdzie zachodzi redukcja jonów Cu(II) do Cu(I) (**C**). W formie zredukowanej jon $\text{Cu}^{+}_{(\text{A})}$ jest połączony z trzema resztami histydynowymi i nowo powstałą cząsteczką wody, a kation $\text{Cu}^{+}_{(\text{B})}$ ponownie łączy się z trzema resztami histydynowymi. W następnym etapie tlen cząsteczkowy wiąże się z atomem $\text{Cu}^{+}_{(\text{A})}$ w miejsce wypartej cząsteczki H_2O , a kolejna cząsteczka substratu w sposób jednokleszczowy łączy się z $\text{Cu}^{+}_{(\text{B})}$, wypierając jedną z reszt histydynowych

(D). Badania spektroskopowe potwierdziły, że boczny tryb wiązania tlenu O_2 , skutkuje wytworzeniem się mostkującej formy nadtlencowej O_2^{2-} , a w tym etapie utworzony zostaje kompleks enzym- O_2^{2-} -substrat. W zaproponowanym modelu jeden jon miedzi ($Cu^{2+}_{(A)}$) zachowuje wcześniejszy kształt sfery koordynacyjnej, jednakże centrum $Cu^{2+}_{(B)}$, charakteryzuje się sferą, gdzie reszty His240, His244 i mostkujący O_2^{2-} są związane w jednej płaszczyźnie, a monoanion katecholanowy jest związany aksjalnie (D). Transfer dwóch elektronów ze związanego katecholu do mostka nadtlencowego skutkuje uwolnieniem utlenionego produktu (o-chinonu) oraz utworzonej cząsteczki wody i odtworzeniem stanu początkowego (A).

Należy podkreślić, że zaproponowany cykl katalityczny (**Rysunek 17**) jest oparty na wynikach eksperymentalnych wskazujących, że stechiometryczne ilości o-chinonu tworzą się po dodaniu substratu do oksydazy katecholowej, także w warunkach beztlenowych. Dwa z przedstawionych na **Rysunku 17** stanów (A i C) zostały zidentyfikowane w strukturach krystalicznych oksydazy katecholowej z *Ipomoea batatas* (**Rysunek 16**) [76]. Istotne dla mechanizmu, odróżniające CO od tyrozynazy, jednokleszczowe wiązanie substratu z jonami miedzi znalazło potwierdzenie w strukturze krystalicznej CO związanej z fenylotiokarbamidem [PDB – 1BUG] [76]. PTU również wiąże się z centrum miedzi w sposób jednokleszczowy oraz jest jednocześnie inhibitorem i analogiem związanego substratu - katecholu.

Ważnym problemem związanym z cyklem katalitycznym oksydazy katecholowej jest założenie, że ładunek jonów miedzi tworzących kofaktor zmienia się od +1 do +3. Taka zmiana wymaga aby w pobliżu były obecne zasady zdolne do związania uwolnionych protonów. Jednakże analiza strukturalna wskazuje że w centrum katalitycznym reszty histydynowe są skoordynowane z jonami miedzi [78]. Powyższe niejasności spowodowały, że w ciągu ostatnich lat, zaproponowano inne mechanizmy działania CO. **Rysunek 18** przedstawia jeden z nich, poparty obliczeniami DFT i analizą strukturalną, które zakładają niezmienną ładunku w miejscu aktywnym przez cały cykl, co związane jest z brakiem konieczności „przechowywania” uwolnionych protonów [78,79]. Warto podkreślić, że niektóre etapy pośrednie w proponowanych mechanizmach nie są zgodne z wynikami eksperymentalnymi prób w warunkach beztlenowych, gdy mogą tworzyć się stechiometryczne ilości o-chinonu [78].



Rysunek 18. Mechanizm działania oksydazy katecholowej zaproponowany przez Siegbahn'a i Güell'a na podstawie danych eksperymentalnych i obliczeń DFT [78].

5. Kompleksy miedzi jako biomimetyki oksydazy katecholowej

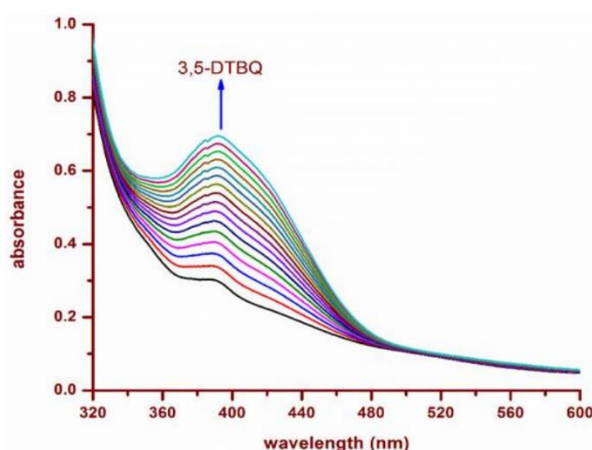
Miedź jest jednym z ważniejszych metali przejściowych, który od tysięcy lat jest wykorzystywany przez człowieka. W związkach kompleksowych występuje na stopniach utleniania od 0 do +IV. Związki miedzi na najwyższym stopniu utleniania odznaczają się niską trwałością, w przeciwieństwie do związków kompleksowych na niższych stopniach utleniania, a w szczególności na +II stopniu. W warunkach tlenowych jony miedzi(I) są utleniane przez tlen do jonów miedzi(II). W kompleksach miedzi(II), pierwsza sfera koordynacyjna przyjmuje najczęściej kształt zdeformowanego płaskiego kwadratu bądź zdeformowanego tetraedru.

Na przestrzeni lat, zaprojektowano i otrzymano szereg związków kompleksowych miedzi zdolnych do naśladowania aktywności oksydazy katecholowej wobec polifenoli. Wykorzystywane ligandy zostały zaprojektowane tak, aby sfera koordynacyjna

kompleksów odtwarzała tą w natywnej oksydazie katecholowej. Podobnie jak biomimetyki dioksygenaz katecholowych, związki mimikujące CO najczęściej zawierają skoordynowane ligandy N,O-donorowe [80,81].

Warto podkreślić, że w literaturze opisano nie tylko związki, których centrum metaliczne stanowiły jony miedzi(II) naturalnie występujące jako kofaktor, ale także związki kompleksowe innych metali d-elektronowych takich jak Mn, Zn, Co oraz Ni [82–89]. W niniejszej pracy omówione zostaną biomimetyki oksydaz katecholowych zawierające jony miedzi i żelaza. Najczęściej badaną grupą biomimetyków CO, są te zawierające dwa lub więcej jonów miedzi(II). W poniższych rozdziałach ligandy podzielono na N/O donorowe i N-donorowe.

Podobnie jak dla biomimetyków dioksygenaz katecholowych badania aktywności katalitycznej kompleksów miedzi(II) prowadzi się wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu (3,5-DTBC) jako substratu modelowego (**Rysunek 19**). Na elektronowym widmie absorpcyjnym, obserwuje się wzrost pasma w okolicy 400nm, które odpowiada tworzącemu się produktowi – pochodnej chinonowej będącej jedynym produktem reakcji utleniania [90]. **Rysunek 19** przedstawia przykładowe zmiany spektralne otrzymane podczas prowadzenia reakcji konwersji 3,5-di-*tert*-butylokatecholu przez związek kompleksowy miedzi(II) z trójkleszczowym ligandem N,N,N'-trimetylo-N'-(2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzylo)-etylenodiaminą, który wymieniony został w późniejszym rozdziale 5.1 jako ligand **L180**.



Rysunek 19. Zmiany spektralne zarejestrowane podczas reakcji kompleksu miedzi(II) z L180 wobec 3,5-DTBC [90].

Warto podkreślić, że w przypadku biomimetycznych związków żelaza, opisanych w wcześniejszych rozdziałach pracy, 3,5-di-*tert*-butylochinon był jednym z częściej

zidentyfikowanych związków w mieszaninie poreakcyjnej (produkt **H**, **Rysunek 7**) [22,23,52,62]. Zainteresowanie biomimetykami oksydaz katecholowych rozpoczęło się od zaprojektowania wielokleszczowych ligandów i związania ich w dijądrowe kompleksy miedzi(II). Multikleszczowe ligandy miały zapewnić odpowiednią odległość pomiędzy dwoma jonami miedzi(II) w kompleksie, która odpowiadałaby tej w natywnym enzymie. Kolejne prowadzone badania wskazywały, że kompleksy wielojądrowe, które zawierały od 2 do 7 jonów miedzi(II) także wykazywały zdolność do konwersji 3,5-DTBC. Warto zauważyć, że najnowsze doniesienia literaturowe wskazują na zdolność do konwersji 3,5-DTBC przez monojądrowe kompleksy miedziowe. Podczas testów aktywności katalitycznej dla biomimetyków oksydaz katecholowych najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są metanol lub acetonitryl. W badaniach tych nie sprawdzano wpływu micelarnych mediów na stopień konwersji substratu. Wśród badanych kompleksów, niektóre wykazywały lepszą aktywność w metanolu, podczas gdy ich zdolność do konwersji w acetonitrylu była niższa. W większości opublikowanych badań Autorzy próbują znaleźć korelacje pomiędzy budową biomimetyków, a ich zdolnością do przekształcania katecholi. Jednakże w przypadku związków miedzi(II) nie jest to tak proste, jak we wcześniej opisanych biomimetycznych związkach żelaza(III). Utlenianie 3,5-DTBC przez związki miedzi(II) wydaje się być mniej podatne na niewielkie zmiany strukturalne wprowadzane w budowie kompleksów. Wykazano, że w trakcie utleniania substratu tworzy się nadutlenek wodoru, analogiczne do mechanizmu działania oksydazy katecholowej.

Biomimetyczne kompleksy miedzi(II), które są zdolne do konwersji polifenoli zgodnie z mechanizmem działania oksydazy katecholowej, można podzielić ze względu na ilość atomów donorowych, bądź ze względu na typ atomów donorowych. W niniejszej pracy zastosowano podział na ligandy N/O-donorowe (1) i N-donorowe (2).

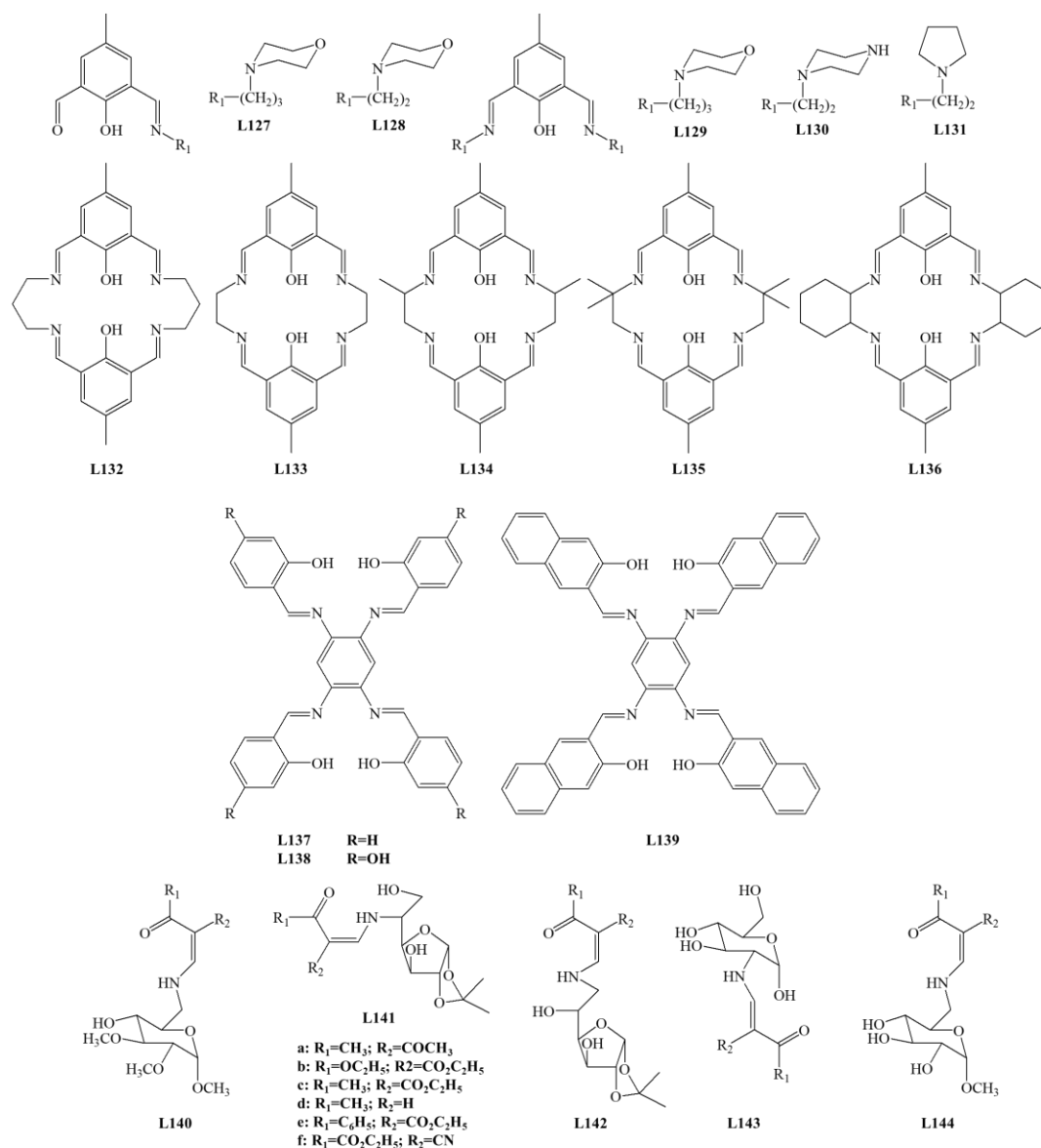
5.1 Ligandy N/O-donorowe

Kompleksy Cu(II) z ligandami N/O-donorowymi są najlepiej przebadaną grupą związków wśród biomimetyków oksydaz katecholowych [82, 91-103].

Jedną z dobrze rokujących grup ligandów N/O donorowych są rozbudowane związki **L127-L131** zawierające pierścień fenolowy (**Rysunek 20**). Autorzy związali powyższe ligandy w dwujądrowe kompleksy miedzi(II) i wykazali aktywność otrzymanych

kompleksów wobec 3,5-DTBC. Analiza strukturalna wskazała, że w kompleksie $[\text{Cu}(\text{L127})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]_2$ i w kationie kompleksowym $[\text{Cu}_2(\text{L128})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{2+}$ jony miedzi(II) charakteryzują się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru z aksjalnie związaną cząsteczką wody i anionem NO_3^- . Natomiast w kompleksie $[\text{Cu}_2(\text{L129})(\text{N}_3)_3]$ jeden z jonów miedzi(II) posiada oktaedryczne otoczenie z aksjalnie związaną cząsteczką wody i mostkującym anionem N_3^- , podczas gdy drugi z jonów $\text{Cu}(\text{II})$ charakteryzuje się płasko-kwadratową zdeformowaną sferą koordynacyjną, w której dwie pozycje zajmują aniony N_3^- . W kationie kompleksowym $[\text{Cu}_2(\text{L130})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{3+}$ oba jony miedzi(II) posiadają zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną. Pierwszy jon Cu^{2+} aksjalnie wiąże się z cząsteczką wody i mostkującym jonem NO_3^- , a drugi w pozycjach aksjalnych związane ma dwa jony NO_3^- . Ligand **L131** związany został w kation kompleksowy $[\text{Cu}_2(\text{L131})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, w którym oba jony miedzi(II) posiadają oktaedryczne otoczenie z aksjalnie związanym anionem NO_3^- i cząsteczkami wody. Najlepszą aktywność uzyskano dla związku z ligandem **L127**. Zwiększenie liczby atomów donorowych i stworzenie symetrycznych ligandów **L129-L131**, spowodowało spadek zdolności do przekształcania 3,5-DTBC. Najlepsze wyniki w tej grupie uzyskano dla związków z **L131**, podczas gdy aktywność **L129** i **L131** była porównywalna. Banu i współpracownicy wykazali również aktywność kompleksu zawierającego **L127** w stosunku do 3,4,5,6-tetrachlorokatecholu [91]. Autorzy postanowili poszerzyć wcześniejsze badania nad biomimetykami o kolejną grupę związków, tym razem z ligandami makrocyklicznymi **L132-L136** (**Rysunek 20**). Ligandy zaprojektowano tak, aby zbadać wpływ rozmiaru utworzonego pierścienia chelatowego oraz wpływ zawady sterycznej na mostku diaminowym na aktywność dijadrowych kompleksów miedzi(II) wobec 3,5-DTBC. Analiza strukturalna kompleksu $[\text{Cu}_2(\text{L132})(\text{N}_3)_2]$ wskazała, że oba jonu miedzi(II) charakteryzują się zdeformowaną sferą koordynacyjną w kształcie piramidy tetragonalnej, w której aksjalnie wiązany jest jon N_3^- . Ligand **L132** wiążąc się w biomimetyczny kompleks utworzył z jonami metalu sześcioczłonowe pierścienie chelatowe, podczas gdy **L133** po związaniu tworzył pięcioczłonowe pierścienie chelatowe. Porównanie aktywności obu biomimetyków wobec 3,5-DTBC wskazuje, że kompleks z większym pierścieniem chelatowym okazał się bardziej wydajny wobec konwersji substratu do pochodnej chinonowej. Wśród kompleksów z ligandami **L133-L136**, zdolność do konwersji 3,5-DTBC rosła wraz z zwiększeniem zawady przestrzennej na mostku aminowym, więc najlepsze wyniki uzyskano dla związku

z **L136** [92]. Kluczowe wydaje się być jednoczesne wiązanie kationów miedzi(II) do fenolanów i azotów iminowych ligandów [91,92].



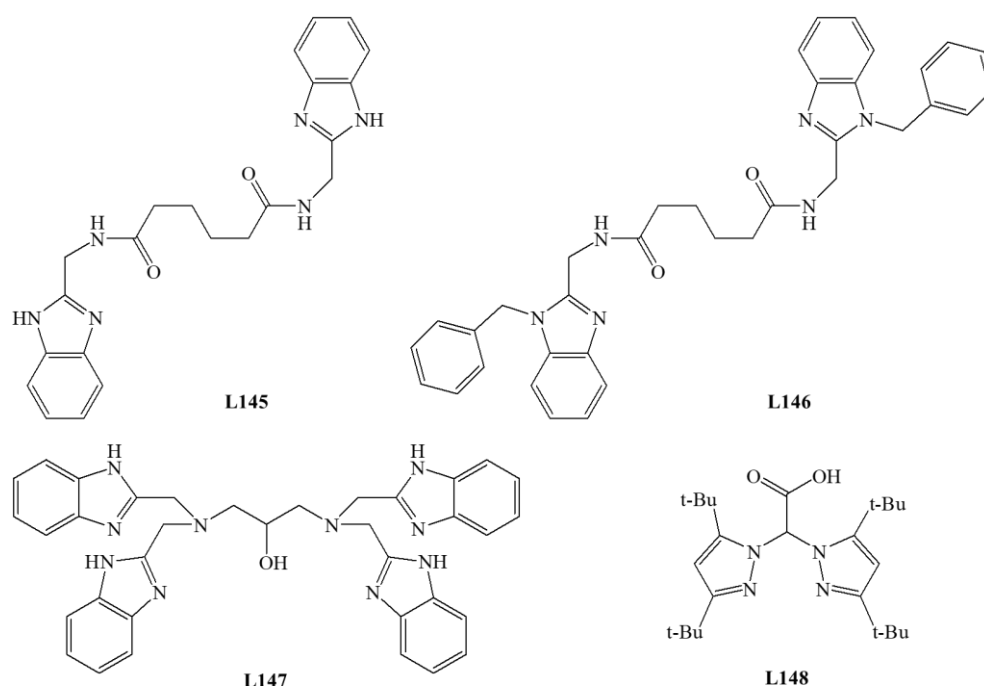
Rysunek 20. Ligandy N/O-donorowe L127 - L144.

Dla ligandów N_4O_4 -donorowych **L137-L139** (Rysunek 20) związanych w dijdrowe kompleksy miedzi(II) wykazano aktywność w środowisku metanolu wobec 3,5-DTBC. Wyniki badań wskazują, że wszystkie otrzymane kompleksy przekształcają substrat w produkt 3,5-di-*tert*-butylochinon. Obecność produktu w mieszaninie poreakcyjnej została potwierdzona wzrostem charakterystycznego pasma w okolicy 400nm, które odpowiada tworzącemu się produktowi absorbującemu promieniowanie. Dijdrowe związki miedzi(II) z ligandami **L137** i **L138** wykazują większą zdolność

do konwersji substratu niż kompleks z **L139** co jest związane z obecnością pierścieni naftalenowych stwarzających zawadę steryczną [82].

Wegner i współpracownicy otrzymali serię ligandów N/O-donorowych **L140a-f – L144a-f (Rysunek 20)**, będących pochodnymi aminowęglowodanów. Otrzymane ligandy związane w kompleksy miedzi(II) dla których zbadano aktywność wobec 3,5-DTBC. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że na aktywność biomimetyków ma wpływ nie tylko budowa ligandu, ale i architektura całego kompleksu miedzi(II). W przeprowadzonych badaniach aktywności porównano wpływ obecności jonów Cl^- i jonów octanowych w sferze koordynacyjnej. Najlepsze wyniki wśród związków zawierających jony Cl^- uzyskano dla kompleksów miedzi(II) z ligandami **L144c** i **L140d**. Dla związków zawierających aniony CH_3COO^- najlepszą konwersją 3,5-DTBC uzyskano dla kompleksów z **L142a**, **L144f** i **L140d**. W swoich badaniach, autorzy otrzymali szereg związków kompleksowych, które zawierały od 3 do 7 jonów miedzi, co dowodzi, że także większe układy wykazują zdolność do konwersji 3,5-DTBC [93].

Rozbudowany czterokleszczowy ligand N_2O_2 -donorowy **L145 (Rysunek 21)** zawierający pierścienie benzimidazolowe został związany w kompleks miedzi(II). Badania strukturalne wskazały, że w kationie kompleksowym $[\text{Cu}(\text{L145})\text{Cl}]^+$ jon miedzi(II) charakteryzuje się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. Podstawę piramidy tworzą anion Cl^- i dwa amidokarbonyłowe atomy tlenu, natomiast aksjalnie pozycje są zajmowane przez iminowe atomy azotu. Zbadano aktywność otrzymanego kompleksu wobec katecholu. Wyniki badań dowodzą, że kompleks z **L145** przekształca katechol zgodnie z mechanizmem analogicznym do oksydazy katecholowej, a produktem reakcji jest chinon [94]. R. Bakshi i współpracownicy zaprezentowali pochodną ligandu **L145**. Nowy N/O-donorowy ligand **L146 (Rysunek 21)** został związany w kompleks miedzi(II), dla którego wykonano testy aktywności katalitycznej wobec 3,5-DTBC. Analiza strukturalna kompleksów $[\text{Cu}(\text{L146})(\text{NO}_3)_2]$, wskazała, że tworzą one polimerowe łańcuchy, w których jony miedzi(II) charakteryzują się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną. Otrzymany kompleks wykazał aktywność wobec 3,5-DTBC. Istotnym elementem budowy ligandów wydają się być podstawione grupy pikolinowe. Zapostulowano, że obecność niezwiązanych aminowych atomów azotów w ligandzie **L146** zwiększa szybkość reakcji poprzez interakcje z jonami H^+ , uwalnianymi w trakcie procesu katalitycznego [95].



Rysunek 21. Ligandy N/O-donorowe L145 - L147 i O-donorowy ligand L148.

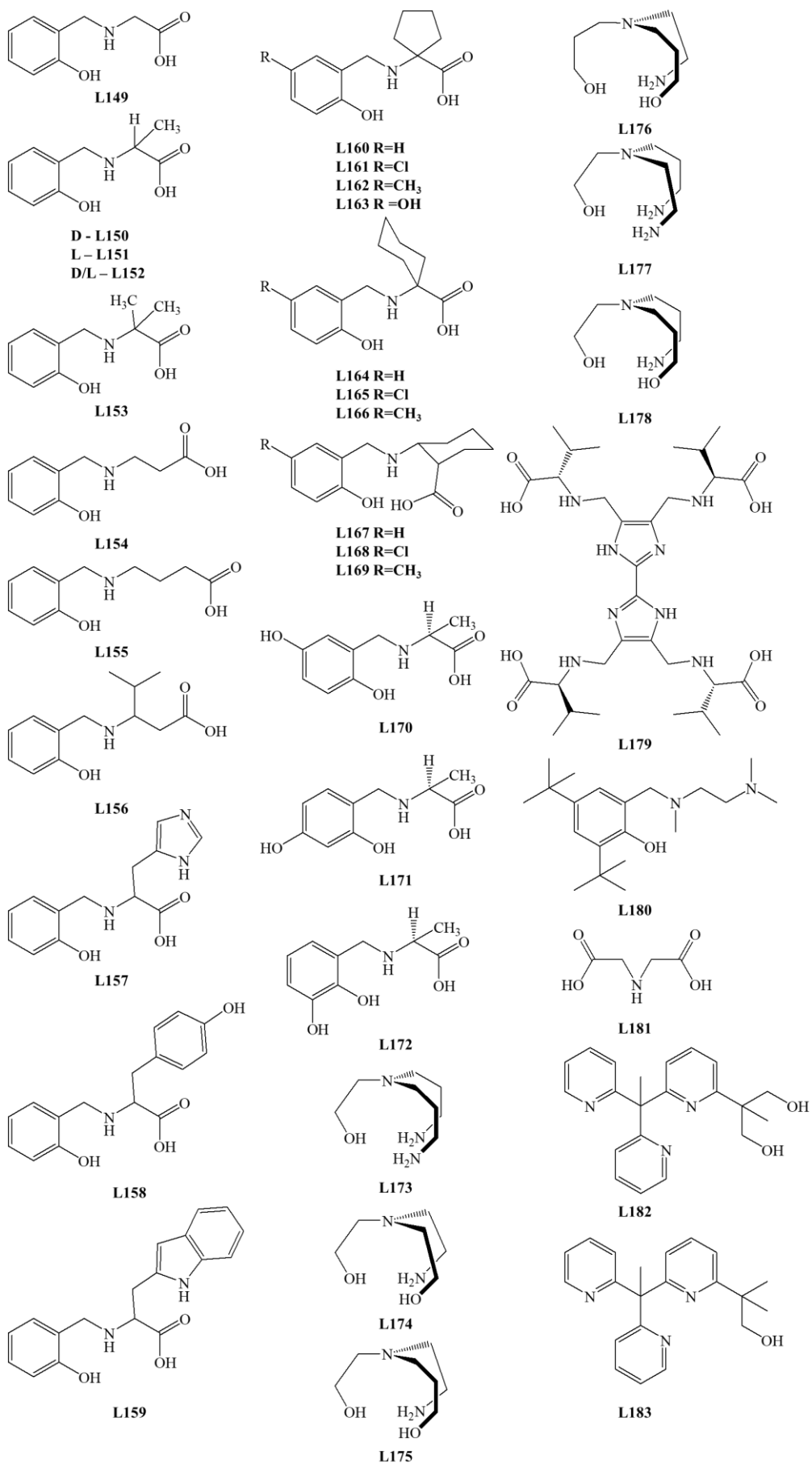
McDonald i współpracownicy zaprezentowali N₆O-donorowy ligand **L147** (**Rysunek 21**), który z jonami miedzi(II) tworzy dijądrowe kompleksy. Otrzymano dwa związki kompleksowe miedzi(II), w których dodatkowe ligandy w sferze koordynacyjnej zawierały grupę metylową lub pierścień fenyłowy. Analiza strukturalna otrzymanych związków miedzi(II) wskazała, że w kationie kompleksowym [Cu(L147)(O₂CCH₃)]²⁺ pierwszy z jonów Cu²⁺ charakteryzuje się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej, z aksjalnie związanym atomem azotu ligandu **L147**. Drugi z jonów Cu²⁺ ma otoczenie w kształcie pośrednim pomiędzy zdeformowaną piramidą kwadratową a bipiramidą trygonalną. W kationie [Cu(L147)(O₂CC₆H₅)]²⁺ jeden z jonów Cu²⁺ charakteryzuje się sferą w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, a drugi jon Cu(II) wykazuje zdeformowane otoczenie w kształcie pomiędzy piramidą kwadratową a bipiramidą trygonalną. Dla obu dwujądrowych kompleksów miedzi(II) z **L147** zbadano aktywność katalityczną wobec 3,5-DTBC w środowisku acetonitrylu. Wyniki tych badań, nie wskazują na korelację pomiędzy właściwościami redoks otrzymanych kompleksów, a aktywnością katalityczną. Związek zawierający dodatkowe grupy fenyłowe miał nieco lepszą aktywność w porównaniu z kompleksem z grupami metylowymi. Autorzy wskazują, że istotnym elementem budowy liganda są bogate w elektrony układy pierścieniowe [83].

Dla jednokleszczowego ligandu O-donorowego **L148**, zawierającego pierścienie pirazolowe otrzymano 5 różnych biomimetycznych związków miedzi(II). W otrzymanych kompleksach poza ligandem, z jonem Cu(II) połączone były dodatkowe podstawniki takie jak pirydyna (py), *tert*-butylopirydyna (t-Bupy), pirimidyna (pym), etylenodiamina (eda) i N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina (tmeda). Analiza strukturalna kompleksów [Cu(L148)₂(py)₄], [Cu(L148)₂(t-Bupy)₄], [Cu(L148)₂(pym)₂(MeOH)₂], [Cu(L148)₂(eda)₂] i [Cu(L148)₂(tmeda)(H₂O)₂] wskazuje, że jony miedzi(II) charakteryzują się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru, a ligandy **L148** są związane w pozycjach *trans*. Najlepszą aktywność uzyskano dla kompleksu, który w swojej strukturze, zawierał skoordynowane cząsteczki wody w pozycji *cis*. W czterech pozostałych związkach kompleksowych o niższej aktywności, z jonami miedzi(II) nie były związane tak labilne grupy jakimi są cząsteczki wody. Analiza wyników wskazuje, że na aktywność kompleksu wpływa obecność labilnych podstawników, które w obecności substratu są przez niego zastąpione [96].

Vittal i współpracownicy, przeprowadzili badania nad kompleksami miedzi(II) zawierającymi ligandy N/O-donorowe będące pochodnymi aminokwasów **L149-L159** (**Rysunek 22**). Wśród otrzymanych zredukowanych zasad Schiffa, ligandy **L150-L152** były czynne optycznie. Analiza strukturalna dijądrowego kompleksu [Cu₂(L152)(H₂O)₂] wskazała, że jony miedzi(II) charakteryzują się zdeformowaną sferą koordynacyjną w kształcie piramidy kwadratowej z aksjalnie związanymi cząsteczkami wody. Natomiast w kompleksie [Cu₂(L153)(H₂O)₂] oba jony Cu²⁺ posiadają płasko-kwadratowe zdeformowane otoczenie utworzone przez trójkleszczowe ligandy **L153**, w których atomy tlenu fenolanowych łączą się z oboma jonami metali. Ligandy **L158** i **L159** związane zostały w dijądrowe kompleksy miedzi(II) o budowie [Cu₂(L)₂(H₂O)], które tworzą polimeryczne łańcuchy w kształcie helisy. Badania strukturalne wskazują, że w obu kompleksach jony miedzi(II) posiadają otoczenie w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej. Pierwszy z kationów Cu(II) posiada aksjalnie związaną cząsteczkę wody, natomiast drugi jon Cu²⁺ wiąże się aksjalnie z atomem tlenu sąsiedniego dimeru tworząc helikalny polimer. Dla otrzymanych kompleksów miedzi(II) z ligandami **L149-L159** przeprowadzono badania aktywności katalitycznej wobec 3,5-DTBC. Wyniki tych badań wskazują, że aktywność biomimetyków zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości podstawników w ligandzie, stwarzających zawadę steryczną. Kolejnym z czynników obniżających aktywność jest wzrost liczby grup funkcyjnych w łańcuchach bocznych, które mogą koordynować z atomami miedzi(II).

Ponadto, w przypadku czynnych optycznie związków, wzrost aktywności zaobserwowano w szeregu: D,L < D < L (**L152**, **L150**, **L151**). Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla kompleksów miedzi(II) z ligandami **L155** i **L154** [97].

Grupa badawcza Vittal'a poszerzyła powyższe badania dotyczące poszukiwania biomimetyków oksydaz katecholowych o kompleksy miedzi(II) z ligandami będącymi pochodnymi aminokwasów i salicyloaldehydów **L160-L172** (**Rysunek 22**). Badania strukturalne dijądrowych kompleksów miedzi(II) $[\text{Cu}_2(\text{L160})_2(\text{MeOH})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{L161})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}_2(\text{L162})_2(\text{MeOH})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{L163})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Cu}_2(\text{L165})_2(\text{MeOH})_2$ i $[\text{Cu}_2(\text{L171})_2(\text{DMSO})_2]$ wskazują, że jony miedzi(II) charakteryzują się zdeformowaną sferą koordynacyjną w kształcie piramidy kwadratowej, w której aksjalną pozycję zajmują cząsteczki rozpuszczalnika. Dijądrowy kompleks miedzi(II) $[\text{Cu}_2(\text{L168})_2]$ zawiera dwa jony metalu posiadające zdeformowaną płasko-kwadratową sferę koordynacyjną utworzoną przez dwa ligandy **L168**. Ligand **L167** został związany w kompleksy $[(\text{Cu}(\text{L167})_2)_2\text{Cu}_2(\text{L167})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tworzące polimeryczne łańcuchy, w których jony miedzi(II) posiadają zdeformowaną sferę koordynacyjną w kształcie piramidy kwadratowej. W badanych kompleksach obecność podstawników elektronoakceptorowych w ligandach wpływała na zmniejszenie aktywności badanego kompleksu, w stosunku do podstawników elektronodonorowych, które zwiększają zdolności kompleksów do konwersji 3,5-DTBC. Najlepsze wyniki uzyskano dla związku kompleksowego miedzi(II) z ligandem **L163**, podczas gdy najgorsze dla kompleksu zawierającego **L172**. Warto nadmienić, że ligandy **L170-L172** różniły się położeniem podstawnika hydroksylowego w pierścieniu aromatycznym, a wśród badanych izomerów *orto* (**L170**), *meta* (**L171**), *para* (**L172**) najbardziej aktywny okazał się kompleks miedzi(II) z związanym **L172** [98].



Rysunek 22. Ligandy N/O-donorowe L149 - L183.

Hahn i współpracownicy opisali nową grupę niesymetrycznych tripodalnych ligandów N/O-donorowych **L173-L178 (Rysunek 22)** będących aminoalkoholami. Ligandy zostały związane w kompleksy miedzi(II), dla których zbadano właściwości katalityczne wobec 3,5-DTBC. Analiza strukturalna dijadrowych kationów kompleksowych miedzi(II) z ligandami **L173**, **L175**, **L177** i **L178** o architekturze $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{2+}$ wskazuje, że jony miedzi(II) charakteryzują się pięciokoordynacyjną sferą w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej lub piramidy kwadratowej. W kationie kompleksowym $[\text{Cu}_2(\text{L174})_2]^{4+}$ otoczenie jonów miedzi(II) ma kształt zdeformowanej piramidy kwadratowej. Ligand **L176** został związany w kationy kompleksowe $[\text{Cu}_2(\text{L176})_2]^{2+}$ tworzące polimeryczne łańcuchy, w których jony miedzi(II) odznaczają się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej. Autorzy sprawdzali wpływ długości ramion ligandów trójnożnych na aktywność otrzymanych kompleksów miedzi(II). Każdy z otrzymanych ligandów był ligandem N_2O_2 -donorowym. Wśród badanych układów, kompleks miedzi(II) z ligandem **L173** okazał się najbardziej wydajny, uzyskano 99% produktu 3,5-DTBQ. Dla związku z **L177** uzyskano tylko 15% konwersji do pochodnej chinonowej. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych związków, mechanizm działania kompleksów miedzi(II) jako katalizatorów wydaje się być bardziej złożony i trudno jest skorelować budowę biomimetyku z jego aktywnością [99].

Dwunastokleszczowy ligand N_8O_4 -donorowy **L179 (Rysunek 22)** został otrzymany przez grupę badawczą Gasque i związany w czterojądrowe kompleksy miedzi(II). Dla otrzymanego biomimetyku zbadano aktywność wobec 3,5-DTBC sprawdzając wpływ pH (7.5-8.5) w mieszaninach rozpuszczalników: metanol-woda i acetonitryl-woda. Wyniki badań wskazują, że w obu rozpuszczalnikach ze wzrostem pH rośnie aktywność otrzymanego biomimetyku. Najlepszą aktywność uzyskano dla reakcji prowadzonej w pH=8.5, w której użytym rozpuszczalnikiem była mieszanina metanol-woda [100].

Trójkleszczowy ligand N_2O -donorowy **L180 (Rysunek 22)** został związany w kompleksy miedzi(II). Analiza strukturalna związku $[\text{Cu}(\text{L180})\text{Cl}]$ wskazała, że jony miedzi(II) charakteryzują się zdeformowanym płasko-kwadratowym otoczeniem. Dla otrzymanego kompleksu wykazano aktywność katalityczną wobec 3,5-di-*tert*-butyloocatecholu przetestowano w środowisku metanolu [90]. Kwas iminodiocetowy (**L181**, **Rysunek 22**) wykorzystano jako ligand do otrzymania kompleksu miedzi(II) tworzącego polimeryczne łańcuchy. Analiza strukturalna

[Cu(L183)(H₂O)₂] wskazuje, że jony miedzi(II) charakteryzują się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru z aksjalnie związaną cząsteczką wody i atomem tlenu jednej z grup karboksylowych **L181**. Dla otrzymanego polimeru wykazano aktywność wobec 3,5-DTBC jako substratu [101].

N₃O₂-donorowy pięciokleszczowy ligand **L182** i czterokleszczowy N₃O-donorowy ligand **L183** zostały związane w kompleksy miedzi(II), które przetestowano jako biomimetyki oksydazy katecholowej. Analiza strukturalna monojądrowego kationu kompleksowego [Cu(L182)Cl]⁺ wskazuje, że jon miedzi(II) odznacza się zdeformowaną sferą w kształcie oktaedru, z aksjalnie związanym anionem Cl⁻. W monojądrowym kompleksie [Cu(L183)Cl₂], jon metalu posiada zdeformowaną płasko-kwadratową N₂Cl₂-donorową sferę koordynacyjną, a ligand związany został w sposób dwukleszczowy. Ligandy **L182** i **L183** zostały także związane w dijądrowe związki miedzi(II): [Cu₂(L182)₂]²⁺ i [Cu₂(L183)₂]²⁺, których analiza strukturalna wykazała, że jony miedzi(II) wskazują na sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej. Dla otrzymanych dijądrowych kompleksów zbadano aktywność wobec 3,5-DTBC, a wyniki wskazują, że oba związki odznaczały się podobną zdolnością do utleniania substratu. Co ciekawe, autorzy zbadali dwie metody dostarczania tlenu O₂ do mieszaniny reakcyjnej. W pierwszej standardowo stosowanej metodzie, składniki mieszaniny nasycą się tlenem przed reakcją i zamyka szczelnie, podczas gdy w drugiej po każdym wykonanym pomiarze próbkę przedmuchuje się nową porcją gazu. Co ciekawe zaobserwowano wzrost aktywności kompleksów w przypadku zastosowania metody drugiej [102].

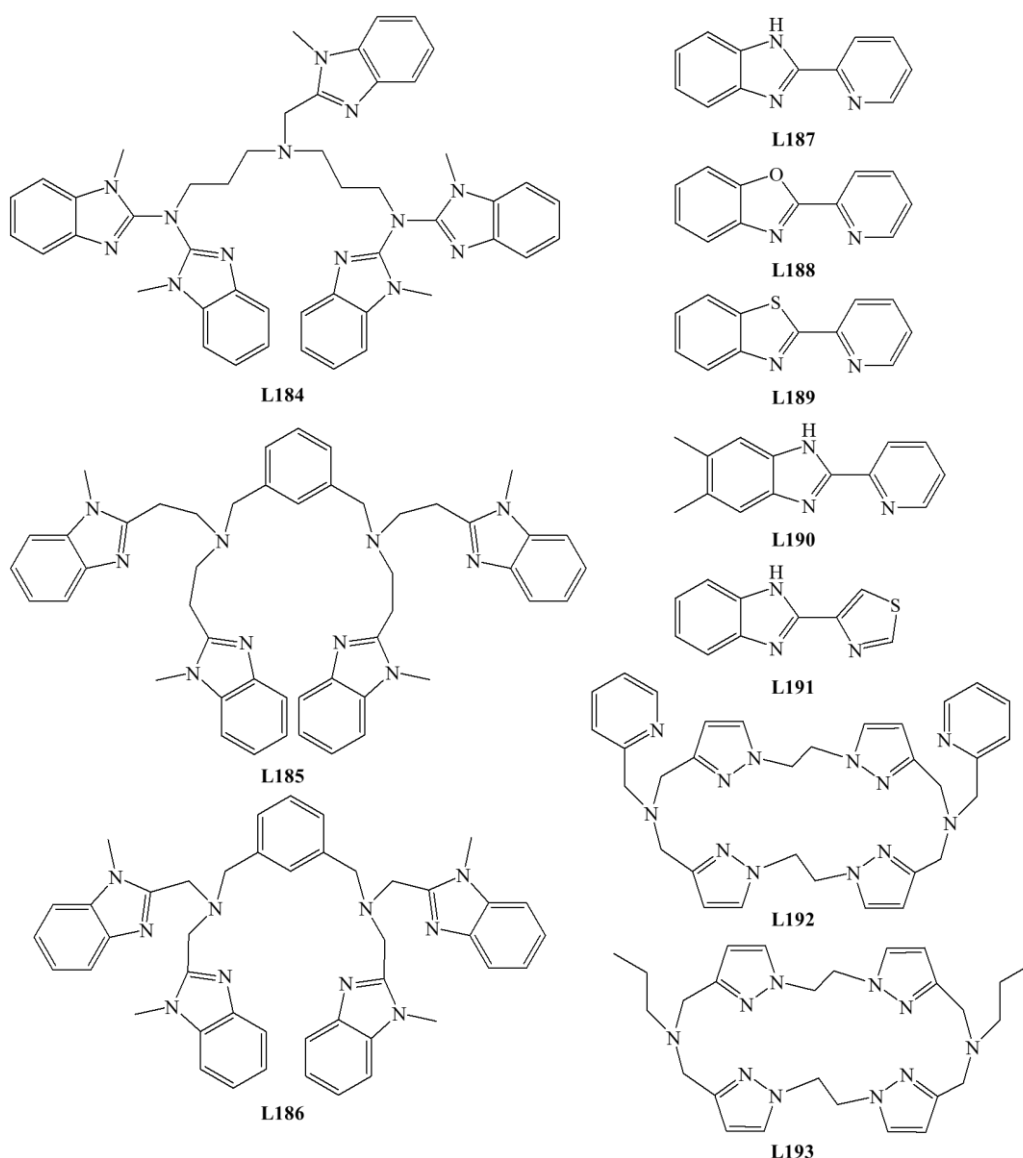
Największą grupę wśród biomimetycznych kompleksów miedzi(II) z ligandami N/O-donorowymi stanowią dijądrowe kompleksy, które swoją budową odtwarzają miejsce aktywne enzymu. Warto zauważyć, że monojądrowe kompleksy miedzi i kompleksy zawierające więcej niż dwa jony Cu²⁺ także wykazują zdolność do utleniania 3,5-DTBC.

5.2 Ligandy N-donorowe

Jedną z grup najwcześniej przebadanych związków miedzi(II) z ligandami N-donorowymi są rozbudowane przestrzennie ligandy **L184-L186** (Rysunek 23). Analiza strukturalna wskazuje, że N₈-donorowy ligand **L184** został związany

w dijądrowe kationy kompleksowe miedzi(II) $[\text{Cu}_2(\text{L184})(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Jeden z jonów miedzi(II) posiada otoczenie w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, w której wszystkie pozycje są zajęte przez atomy azotu **L184**. Natomiast drugi z jonów Cu^{2+} posiada sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej, gdzie aksjalnie związana jest cząsteczka wody, a podstawę piramidy tworzy atom tlenu drugiej cząsteczki wody i trzy atomy azotu **L184**. Dla otrzymanych dijądrowych kompleksów z ligandami **L184-L186** przeprowadzono badania aktywności wobec 3,5-DTBC. Wyniki testów wskazały, że najlepszą aktywność uzyskano dla związku z **L186**, podczas gdy dla związku z **L184** uzyskana aktywność była prawie dwukrotnie mniejsza. Dijądrowy kompleks z **L185**, praktycznie nie wykazał aktywności wobec 3,5-DTBC. Istotną wskazówką w dalszych modyfikacjach tego typu ligandów wydaje się być obecność bogatej w elektrony grupy fenyłowej [103]. Kompleksy miedzi(II) z ligandami **L185** i **L186** były wcześniej scharakteryzowane i przebadane jako analogi tyrozynazy [104].

Kaizer i współpracownicy zaproponowali grupę ligandów N_2 -donorowych **L187-L191** (Rysunek 23), dla których otrzymano związki kompleksowe miedzi(II). Struktura krystaliczna kompleksu $[\text{Cu}(\text{L191})(\text{CAT-NO}_2)(\text{MeOH})]$ ujawniła, że jon miedzi(II) charakteryzuje się otoczeniem w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej, z aksjalnie związaną cząsteczką rozpuszczalnika – metanolu. Podstawę piramidy tworzą **L191** i anion 4-nitrokatecholowy (CAT-NO_2). Dla otrzymanych kompleksów z ligandami **L187-L191** przeprowadzono badania aktywności wobec 4-nitro-katecholu. Co ciekawe, autorzy wykazali, że mechanizm konwersji zależy od użytego utleniacza. Gdy reakcja jest wspomagana tlenem cząsteczkowym O_2 , głównym produktem konwersji jest produkt reakcji otwarcia pierścienia katecholu, powstający zgodnie z mechanizmem konwersji analogicznym do mechanizmu działania dioksygenazy intradiolowej (rozdział 2.1). W przypadku procesu prowadzonego z dodatkiem sterycznie wymagającego nadtlenu di-*tert*-butylu powstaje produkt będący pochodną chinonową (analogicznie do działania oksydazy katecholowej) [105].

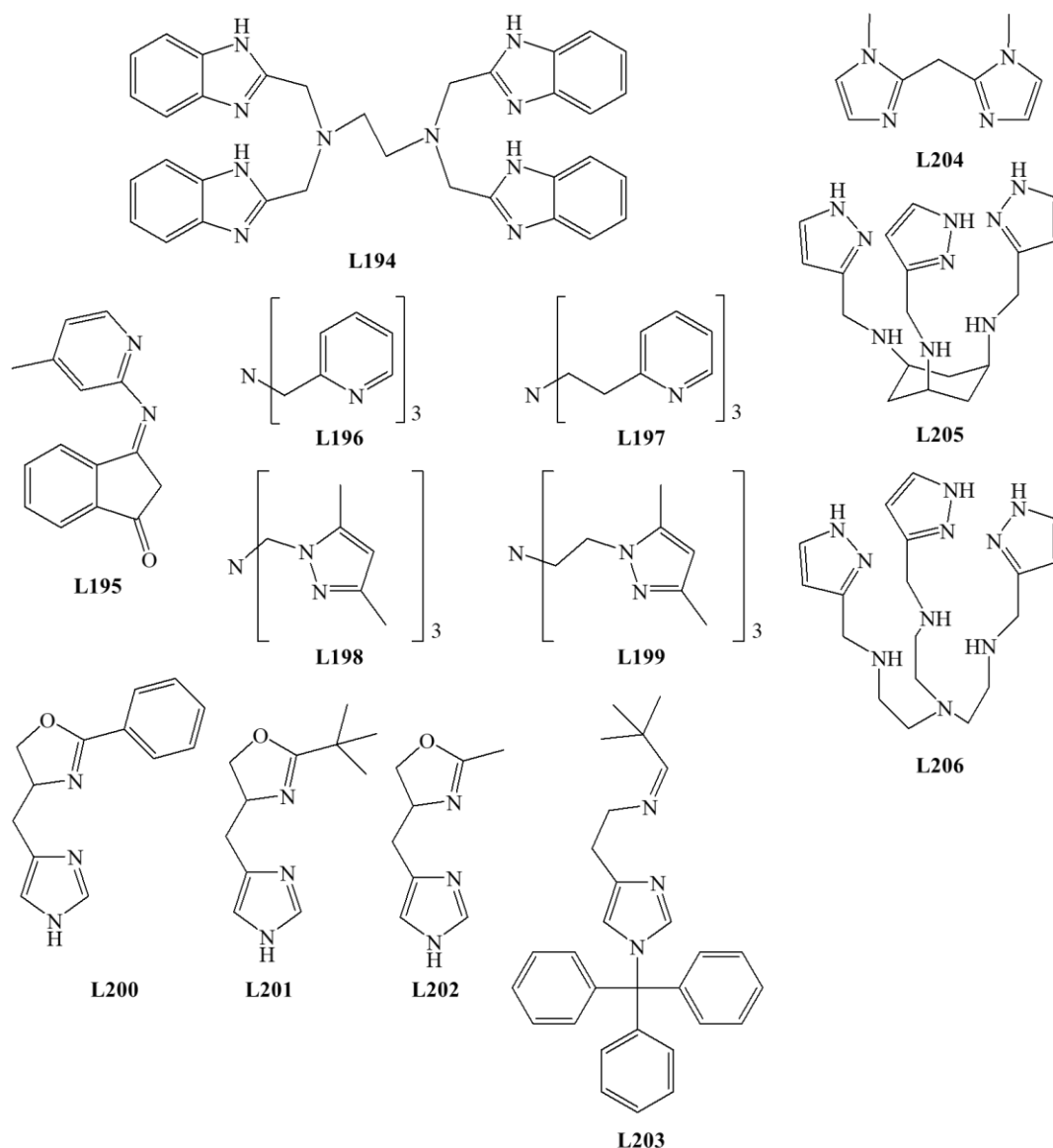


Rysunek 23. Ligandy N-donorowe L184 - L193.

Makrocycliczne ligandy N-donorowe **L192** i **L193** (**Rysunek 23**) zostały otrzymane przez Reedijk'a i współpracowników a następnie wykorzystane w syntezie kompleksów miedzi(II) [106,107]. Ligand **L192** został związany w kompleksy miedzi(II) i miedzi(I). Analiza strukturalna wskazała, że w kompleksie $[\text{Cu}_2(\text{L192})]^{2+}$ jony Cu(I) charakteryzują się płasko-kwadratową sferą koordynacyjną. Natomiast w kompleksie $[\text{Cu}_2(\text{L192})(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3]$ jony miedzi(II) posiadają otoczenie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, z aksjalnie związanym mostkującym anionem OH^- [107]. Drugi z ligandów **L193** także został związany w kompleksy miedzi(II) i miedzi(I). Analiza struktury krystalicznej kationu kompleksowego $[(\text{Cu}_2(\text{L193})(\text{CH}_3\text{CN})_2)]^{4+}$ wskazuje, że oba jony Cu(I) posiadają zdeformowane tetraedryczne otoczenie. W czterojądrowym kationie kompleksowym miedzi(II) $[(\text{Cu}_2(\text{L193})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O}))_2]^{4+}$, wszystkie centra metaliczne

posiadają sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej [106]. Dla otrzymanych kompleksów miedzi(II) zbadano w środowisku metanolu aktywność wobec 3,5-DTBC. Badania wykazały, że otrzymane biomimetyki działają zgodnie z mechanizmem analogicznym do mechanizmu działania oksydaz katecholowych, a produktem konwersji są pochodne chinonowe. Wyniki testów wskazują, że w trakcie procesu jednym z produktów ubocznych jest nadtlenuk wodoru, co także potwierdza analogie mechanizmu działania biomimetyków do oksydaz katecholowych [106,107].

Ciekawe badania przeprowadzono dla biomimetyków miedziowych z ligandem **L194** (**Rysunek 24**). Analiza strukturalna, wskazuje, że w monojądrowym oktaedrycznym kationie kompleksowym miedzi(II) $[Cu(L194)]^{2+}$ ligand **L194** wiąże się z jonem metalu przez 6 atomów azotu. Testy aktywności wobec niepodstawionego katecholu wykonano dla powyższego monojądrowego kompleksu i dla dijądrowego kompleksu miedzi(II), którego budowy nie potwierdzono strukturą krystaliczną. Wyniki badań wskazują, że konwersja katecholu zachodzi na drodze utleniania do pochodnej chinonowej. Jednakże, autorzy wykazali, że otrzymany chinon ulega dalszemu utlenianiu do produktów będących pochodnymi kwasu mukonowego. Kompleksy miedzi(II) z powyższym ligandem są pierwszym przykładem biomimetyków miedziowych, które są zdolne do konwersji katecholi zgodnie z mechanizmem analogicznym do dioksygenaz intradiolowych (rozdział 2.1) [17].



Rysunek 24. Ligandy N-donorowe L194 - L208.

Kaizer i współpracownicy zaproponowali nowy N₂-donorowy ligand **L195** będący pochodną izoindoliny (**Rysunek 24**). Analiza strukturalna wskazuje, że w kompleksie [Cu(L195)₂] jon miedzi(II) charakteryzuje się sferą koordynacyjną w kształcie zdeformowanego tetraedru, a ligandy związane są w konfiguracji trans. Dla otrzymanego kompleksu wykonano badania aktywności wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu. Autorzy podali ciekawe spostrzeżenia, odnośnie dwójakiej natury otrzymanego kompleksu. Po pierwsze są one katalizatorami procesu utleniania 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ, po drugie związane ligandy działają jako zasada deprotonująca grupy hydroksylowe substratu [108].

Ligandy tripodalne będące pochodnymi pirazyny (**L196** i **L197**) oraz pirazolu (**L198** i **L199**) związano w kompleksy miedzi(II), dla których wykonano testy aktywności

katalitycznej wobec 3,5-DTBC (**Rysunek 24**). Wyniki badań wskazują, że szybkość reakcji konwersji 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ zależy od rodzaju heterocyklicznych pierścieni obecnych w ligandzie: ich zasadowości, efektów sterycznych, rozmiaru utworzonego pierścienia chelatowego w biomimetykach miedziowych. Autorzy wskazali, że w badanych związkach zawierających pierścienie pirazyny aktywność jest znacznie wyższa, niż dla związków zawierających pochodne pirazolu. Różnica w aktywności jest wynikiem lepszego dopasowania przestrzennego i oddziaływania związanego ligandu z łączącym się substratem 3,5-DTBC [109].

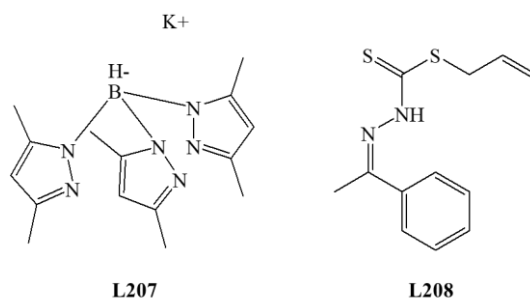
Nową grupę ligandów N-donorowych będących pochodnymi imidazolu **L200 – L204 (Rysunek 24)** związano w kompleksy miedzi(II). Nowo otrzymane związki kompleksowe zostały zaprojektowane jako potencjalne biomimetyki oksydazy katecholowej i tyrozynazy. Analiza strukturalna kationu kompleksowego $[\text{Cu}(\text{L200})]^{2+}$, wskazuje na zdeformowane płasko-kwadratowe N_4 -donorowe otoczenie jonu miedzi(II). Wyniki badań aktywnościowych wykazały, że otrzymane kompleksy miedzi(II) z ligandami **L200-L204** są zdolne do przekształcania 3,5-DTBC zgodnie z mechanizmem analogicznym do mechanizmu działania oksydazy katecholowej. Wśród badanej grupy najlepiej działającymi katalizatorami okazały się związki z ligandami **L202** i **L200**. Natomiast najmniej aktywnym kompleksem miedzi(II) był biomimetyk zawierający ligand **L203**. Ponadto, otrzymane związki miedzi(II) zostały szerzej scharakteryzowane jako analogi tyrozynazy. Analiza wyników wskazuje na istotne znaczenie czynników strukturalnych (elastyczność szkieletu ligandu i obecność sterycznie wymagających podstawników) w kontekście aktywności katalitycznej związków jako analogów tyrozynazy. Jednak nie zaobserwowano tak istotnego wpływu powyższych czynników, na aktywność kompleksów miedzi(II) z ligandami **L200-L204** jako analogami oksydazy katecholowej [110].

Dwa trójnożne ligandy **L205** [111] i **L206** [112] zawierające pochodne pirazolowe zostały związane w kompleksy miedzi(II) (**Rysunek 24**). Ligand **L205** został związany w trójjądrowe kationy kompleksowe $[\text{Cu}_3(\text{L205})_2]^{2+}$. „Skrajne” jony miedzi(II) posiadają zdeformowaną sferę koordynacyjną w kształcie piramidy kwadratowej, a „środkowy” jon Cu^{2+} charakteryzuje się sferą w kształcie zdeformowanego tetraedru [111]. Natomiast ligand **L206** związano w monojądrowy kation kompleksowy $[\text{Cu}(\text{L206})]^{2+}$, w którym jon miedzi posiada otoczenie w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej [112]. Autorzy wykazali, że oba ligandy po związaniu w biomimetyczne związki miedzi(II) wykazały aktywność wobec 3,5-DTBC. Wyniki badań wskazują,

że jednym z produktów tworzących się w trakcie konwersji pochodnej katecholu do związku zawierającego ugrupowanie chinonowe, jest nadtlenek wodoru [111,112].

Wśród N-donorowych ligandów omówionych w niniejszym rozdziale należy wyróżnić także ligand **L207** (**Rysunek 25**), którego budowa jest oparta na boranie. Kompleks miedzi(II) z **L207** wykazał aktywność wobec 3,5-DTBC, a produktem reakcji był 3,5-DTBQ. Autorzy w prowadzonych badaniach potwierdzili, że powyższy kompleks miedzi(II) charakteryzuje się właściwościami antyutleniającymi [113].

Unikalny ligand N/S-donorowy **L208** (**Rysunek 25**), został związany w kompleksy miedzi(II). Analiza strukturalna wskazuje, że w kompleksie $[\text{Cu}(\text{L208})_2]$ jon miedzi(II) posiada płasko-kwadratowe otoczenie N_2S_2 -donorowe. Warto wspomnieć, że oprócz kompleksu miedzi(II), ligand **L208** wykorzystano w syntezach kompleksów niklu(II) i cynku(II) o analogicznej budowie $[\text{Me}(\text{L208})_2]$. Uzyskane kompleksy metali d-elektronowych przebadano jako biomimetyki oksydaz katecholowych. Najlepszą skuteczność w konwersji 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ uzyskano dla kompleksu miedzi(II) [81].



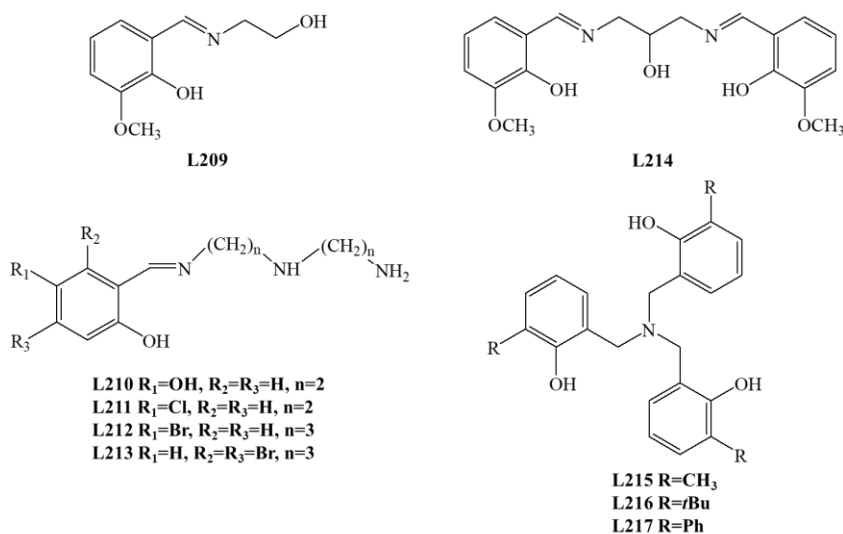
Rysunek 25. Ligandy **L207** i **L208**.

Podsumowując, doniesienia literaturowe dotyczące biomimetycznych kompleksów miedzi(II) jako analogów oksydaz katecholowych wskazują na istotne cechy ligandów, które wpływają na aktywność otrzymanego kompleksu. Po pierwsze, aktywne kompleksy miedzi(II) zawierają ligandy N/O donorowe oraz dodatkowo w sferze jest obecny labilny ligand, który w obecności substratu zostaje przez niego zastąpiony. Obecność wolnej grupy aminowej w ligandzie, zdolnej do wiązania uwolnionych protonów zwiększa efektywność biomimetyków. Kolejnym czynnikiem wpływającym na zwiększenie aktywności badanych kompleksów jest obecność w ligandzie elastycznych ugrupowań, zdolnych do zmiany konformacji podczas wiązania substratu. Co związane jest z lepszym dopasowaniem przestrzeni dostępnej dla substratu. Elektroujemne podstawniki

w pierścieniach ligandów, takie jak atomy Cl, wpływają na zmniejszenie aktywności otrzymanych kompleksów.

6. Kompleksy żelaza jako biomimetyki oksydazy katecholowej

Poza wyżej scharakteryzowanymi kompleksami miedzi(II), jako biomimetykami oksydaz katecholowych, w literaturze zaleziono tylko kilka przykładów selektywnych kompleksów żelaza(III), które wykazują aktywność wobec polifenoli analogicznie do mechanizmów CO. Warto przypomnieć, że w przypadku związków żelaza(III) opisanych w rozdziale 3, powstający produkt **H** (**Rysunek 7**), był głównym produktem konwersji dla kompleksu żelaza(III) z ligandem **L66** [52]. Produkt **H** niejednokrotnie pojawiał się w mieszaninie poreakcyjnej dla badanych biomimetyków dioksygenaz katecholowych. **Rysunek 26** przedstawia ligandy N/O-donorowe dla których otrzymano biomimetyczne kompleksy żelaza(III) jako analogi oksydaz katecholowych.



Rysunek 26. Ligandy L209 - L217.

Mal i współpracownicy, otrzymali multijądrowy kompleks żelaza(III) z 11 centrami metalicznymi. Ligand **L209** (**Rysunek 26**) odegrał ważną rolę w syntezie kompleksu żelaza(III), pomimo, że nie jest obecny w strukturze utworzonego kompleksu. Autorzy wskazują, że obecność **L209** w mieszaninie reakcyjnej, jest niezbędna do utworzenia multijądrowego kompleksu żelaza(III). Zgodnie z zaproponowanym szlakiem syntezy, **L209** początkowo wiąże się z centrami metalicznymi, a następnie

po utworzeniu multijądrowego kompleksu opuszcza sferę koordynacyjną. Analiza strukturalna tego kompleksu wskazuje, że jony żelaza(III) odznaczają się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną. Multijądrowy kompleks, składa się z rdzenia $[\text{Fe}_{11}\text{O}_{12}]$, zawierającego mostkujące aniony tlenkowe i mostkujące grupy OH, oraz połączonych z nim, piętnastu grup furoinianowych. Przeprowadzone badania aktywności wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu wskazują, że otrzymany multijądrowy kompleks żelaza(III) rozpada się w roztworze na mniejsze jednostki, które wykazują zdolność do utleniania substratu 3,5-DTBC. Postęp reakcji monitorowano poprzez detekcję pasma na widmie UV-VIS z maksimum przy długości fali około 400 nm, co wskazuje że produktem reakcji jest 3,5-DTBQ [114].

Podstawione N_3O -donorowe ligandy salicylaldiminowe **L210-L213 (Rysunek 26)** zostały związane w kompleksy żelaza(III). Analiza strukturalna kompleksów $[\text{Fe}(\text{L210})(\text{TCC})]$, $[\text{Fe}(\text{L211})(\text{TBC})]$, $[\text{Fe}(\text{L212})(\text{TBC})]$ i $[\text{Fe}(\text{L213})(\text{TCC})]$ wskazuje, że jony żelaza(III) posiadają oktaedryczne otoczenie, w którym oprócz czterokleszczowego ligandu związane zostały aniony 3,4,5,6-tetrachlorokatecholanowy (TCC) i 3,4,5,6-tetrabromokatecholanowy (TBC). Dla otrzymanych *in-situ* związków $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]$ przeprowadzono badania aktywności wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu. Postęp reakcji monitorowano przez detekcję wzrostu pasma na widmie UV-VIS z maksimum w okolicy 400nm, które odpowiada tworzącemu się produktowi 3,5-DTBQ. Największą szybkość reakcji utleniania 3,5-DTBC uzyskano dla kompleksu z **L211**, a najmniejszą dla związku z **L212** [115].

Dijądrowy kompleks żelaza(III) z pięciokleszczowym N_2O_3 -donorowym ligandem **L214 (Rysunek 26)** także wykazał zdolność do konwersji 3,5-DTBC. Analiza strukturalna kompleksu $[\text{Fe}_2(\text{L214})_2]$ wskazuje, że jony żelaza(III) posiadają sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru, a aksjalnie związanymi iminowymi atomami azotu. Wyniki badań wskazują, że powyższy kompleks wykazuje lepszą aktywność w środowisku metanolu niż w acetonitrylu, a produktem reakcji utleniania jest 3,5-DTBQ [116].

Kompleksy żelaza(III) z czterokleszczowymi N_3O -donorowymi ligandami **L215-L217 (Rysunek 26)** zostały otrzymane jako biomimetyki oksydaz katecholowych. Struktury krystaliczne $[\text{Fe}(\text{L215})(1\text{-MEIM})]$ i $[\text{Fe}(\text{L217})(1\text{-MEIM})]$ ujawniły, że jony żelaza(III) posiadają sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, z aksjalnie związaną cząsteczką 1-N-metyloimidazolu (1-MEIM). Dla otrzymanych kompleksów przeprowadzono badania aktywności katalitycznej wobec

3,5-DTBC, z dodatkiem deponującej piperydyny, a postęp reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Najlepszą aktywność uzyskano dla kompleksu z **L217**, podczas gdy aktywność związków z ligandami **L215** i **L216** była porównywalna. Wyniki wskazują, że obecność zawady sterycznej podstawników w pierścieniu aromatycznym wpływa na aktywność uzyskanych biomimetyków [117].

7. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i synteza kompleksów żelaza(III) z ligandami N_2O - i N_2O_2 -donorowymi pełniących rolę biomimetyków dioksygenaz katecholowych i kompleksów miedzi(II) z ligandami N_2O -donorowymi, które swoją budową będą naśladować architekturę miejsca aktywnego oksydazy katecholowej. Postawiono tezę, że podobieństwo w budowie jest skorelowane ze zdolnością związków kompleksowych do przekształcania katecholi z mechanizmem analogicznym do sposobu działania powyższych enzymów. Cel główny podzielono na trzy cele szczegółowe:

- (1) Otrzymanie i charakterystyka N_2O -donorowych zasad Schiffa będących pochodnymi: 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy, 2-(dimetyloamino)etyloaminy i 2-(dietyloamino)etyloaminy.
- (2) Otrzymanie i badania strukturalne związków kompleksowych żelaza(III) i miedzi(II) zawierających układy: metal-ligand i metal-ligand-katechol.
- (3) Badania aktywności otrzymanych kompleksów wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu i określenie czy badane związki działają jako biomimetyki dioksygenaz katecholowych i/lub oksydaz katecholowych.

Część eksperymentalna

8. Odczynniki

Podczas wykonywania badań opisanych w niniejszej pracy wykorzystywano poniższe odczynniki:

- chlorek miedzi(II)-woda(1/4), $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, POCH
- chlorek żelaza(III)-woda(1/6), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, POCH
- metanol, CH_3OH , STANLAB
- etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, POCH
- eter dietylowy, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, STANLAB
- octan etylu, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, POCH
- 3-(dimetyloamino)-1-propyloamina, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$, Sigma-Aldrich
- 2-(dimetyloamino)etyloamina, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$, FluoroChem
- 2-(dietyloamino)etyloamina, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, Sigma-Aldrich
- 2,4-dihydroksybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, FluoroChem
- 3,5-dichlorobenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, FluoroChem
- 3,5-dibromobenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$, FluoroChem
- 2,4-di-*tert*-butylobenzaldehyd, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$, FluoroChem
- 4-dietylamino-2-hydroksybenzaldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, FluoroChem
- 2-hydroksy-4-metoksybenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, FluoroChem
- 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, Angene
- 2-hydroksy-5-chlorobenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$, Angene
- 2-hydroksy-5-bromobenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$, Angene
- 3,5-di-*tert*-butylokatechol, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, TCL
- benzeno-1,2-diol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, Sigma-Aldrich
- ligandy MB1 i MB2, otrzymane w grupie badawczej dr hab. Magdaleny Barwiołek z Katedry Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej Wydziału Chemii UMK.

9. Stosowana aparatura oraz metodyka badań

Analizy elementarne CHN, widma ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz widma oscylacyjne zostały wykonane przez Pracowników Pracowni Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii UMK w Toruniu.

9.1 Analiza elementarna CHN

Analizy składu pierwiastkowego CHN przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora elementarnego Vario MACRO CHN ELEMENTAR Analysensysteme GmbH. Każdą analizę wykonano w trzech powtórzeniach.

9.2 Spektroskopia rezonansu magnetycznego

Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR zostały zarejestrowane w CD_3OD , na aparatach Bruker Avance III 700 MHz i Bruker Avance III 400 MHz.

9.3 Spektroskopia w podczerwieni

Widma oscylacyjne wykonano na próżniowym spektrometrze FT-IR Vertex 70V firmy Bruker Optik wyposażonym w detektor RT-DLA TGS Wide Range ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Widma wykonano w trybie refleksyjnym na jednodobiciowej, diamentowej przystawce ATR.

9.4 Pomiary dyfraktometryczne, rozwiązanie oraz udokładnienie struktury

Dla otrzymanych monokryształów wykonano niskotemperaturowe pomiary na dyfraktometrze XtaLAB Synergy-S Dualflex (dyfraktometr czterokołowy z monochromatorem lustrzanym) z detektorem HyPix firmy Rigaku. Badania prowadzono w temperaturze 100K, z wykorzystaniem źródła promieniowania PhotonJet $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184\text{\AA}$). Otrzymane dane przetworzono wykorzystując pakiet programowania CrysAlisPro [118]. Struktury rozwiązano stosując metody bezpośrednie, udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów na F^2

z wykorzystaniem pakietu programów SHELX-2017 [119] i programu OLEX2 [120]. Dla wszystkich badanych układów zastosowano numeryczną poprawkę na absorpcję. Atomy wodoru połączone z heteroatomami zostały zlokalizowane poprzez interpretację różnicowej mapy gęstości elektronowej, natomiast położenie atomów wodoru połączonych z atomami węgla zostało wyznaczone na podstawie geometrii. Podczas udokładniania struktury dla atomów wodoru zastosowano więzy sztywne (constraints). W analizie geometrii badanych związków wykorzystano program Platon [121] oraz bazę danych strukturalnych związków małowcząsteczkowych CSD ConQuest [122]. Wszystkie rysunki zostały przygotowane z wykorzystaniem programu Mercury [123], atomy zostały oznaczone kolorami domyślnie używanymi przez program w trybie ORTEP. Elipsoidy dla atomów niewodorowych zostały przedstawione z 30% prawdopodobieństwem.

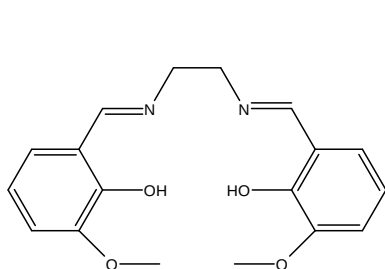
W strukturze MB2-diFe znaleziono nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalnika (etanolu). Cząsteczki były tak mocno nieuporządkowane, że nie można było ich wymodelować nawet przy użyciu ograniczeń (restreints) dlatego została zastosowana procedura SQUEEZE zaimplementowana w programie PLATON [124].

9.5 Spektroskopia UV-Vis i określenie aktywności katalitycznej

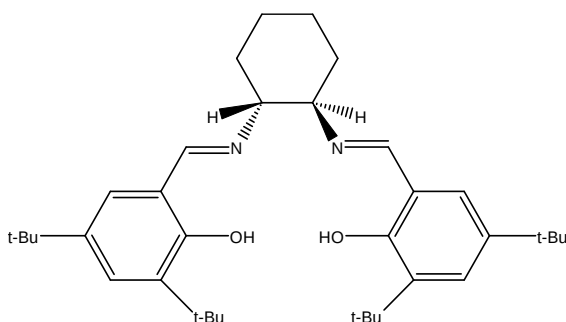
Postęp reakcji konwersji 3,5-DTBC monitorowano rejestrując serię widm UV-VIS w funkcji czasu na spektrofotometrze UV-1601PC marki Shimadzu, wyposażonym w przystawkę termostatującą CPS-100 (Shimadzu). Widma rejestrowano przez 2 godziny (co 144s) w zakresie 330-800nm.

10. Synteza kompleksów żelaza(III) z ligandami N₂O₂-donorowymi

Otrzymano dwa kompleksy monojądrowe MB1-Fe i MB2-Fe oraz dwa kompleksy dijądrowe MB1-diFe i MB2-diFe z N₂O₂-donorowymi zasadami Schiffa (**Rysunek 27**). Dokładne warunki prowadzenia syntezy zostały opisane poniżej.



MB1



MB2

Rysunek 27. Wzory strukturalne ligandów N_2O_2 -donorowych MB1 i MB2.

10.1 MB1-Fe

Przygotowano 50 ml metanolewego roztworu ligandu MB1 (0.0829g, 0.25mmol) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia metanolu (około 65°C) około 10 minut. Następnie do roztworu dodano $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (0.0683g, 0.25mmol), mieszanina natychmiast zmieniła barwę z żółtej na ciemnofioletową. Uzyskany roztwór mieszano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Po wystudzeniu mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do krystalizatora. Po kilku dniach uzyskano ciemnofioletowe monokryształy, które były trwałe poza roztworem macierzystym.

10.2 MB1-diFe

50 ml etanolewego roztworu ligandu MB1 (0.0830g, 0.25mmol) ogrzewano w temperaturze wrzenia, a następnie zmieszano z roztworem $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (0.0693, 0.26mmol). Do uzyskanej ciemnofioletowej mieszaniny wkroplono 5 ml roztworu katecholu (0.0276g, 0.25mmol) i trietyloaminy (104μl, 0.75mmol). Po 5 minutach zawartość kolby zmieniła zabarwienie na ciemnoczerwone. Uzyskany roztwór mieszano 3 godziny pod chłodnicą zwrotną. Po wystudzeniu, mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do krystalizatora. Po kilku dniach uzyskano ciemnofioletowe monokryształy, które były nietrwałe poza roztworem macierzystym.

Powtórzono powyższą syntezę bez dodatku katecholu. Efekty wizualne pozostały takie same jak w przypadku syntezy prowadzonej przy użyciu benzeno-1,2-diolu. Po kilku dniach także uzyskano nietrwałe poza roztworem macierzystym monokryształy.

10.3 MB2-Fe

Przygotowano 50 ml etanolowego roztworu ligandu MB2 (0.2117g, 0.5mmol) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia około 10 minut. Następnie do roztworu dodano $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1357g, 0.5mmol), mieszanina natychmiastowo zmieniła barwę z żółtej na ciemnofioletową. Uzyskany roztwór mieszano pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po wystudzeniu mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do krystalizatora. Po kilku dniach uzyskano ciemnoczerwone monokryształy, które były trwałe poza roztworem macierzystym.

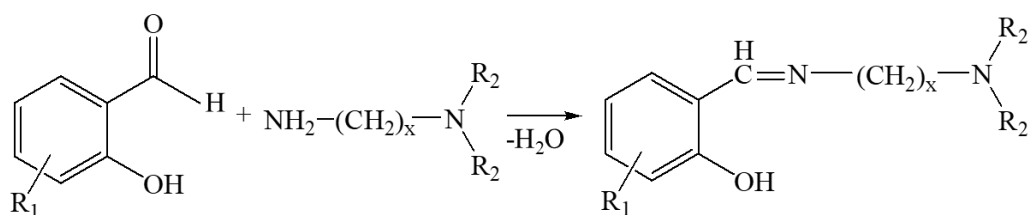
10.4 MB2-diFe

50 ml etanolowego roztworu ligandu MB2 (0.2119g, 0.5mmol) ogrzewano w temperaturze wrzenia, a następnie zmieszano z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1359g, 0.5mmol). Do uzyskanej ciemnofioletowej mieszaniny wkroplono 5 ml roztworu katecholu (0.0547g, 0.5mmol) i trietyloaminy (208μl, 1.5mmol). Po 5 minutach zawartość kolby zmieniła zabarwienie na ciemnoczerwone. Uzyskany roztwór mieszano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Po wystudzeniu mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do krystalizatora. Po kilku dniach uzyskano ciemnoczerwone monokryształy, które były nietrwałe poza roztworem macierzystym.

Powtórzono powyższą syntezę bez dodatku katecholu. Efekty wizualne pozostały takie same jak w przypadku syntezy prowadzonej przy użyciu benzeno-1,2-diolu. Po kilku dniach także uzyskano nietrwałe poza roztworem macierzystym monokryształy.

11. Synteza zasad Schiffa

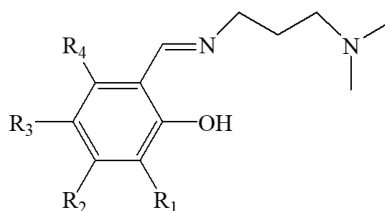
Otrzymano 27 zasad Schiffa będących pochodnymi amin: (1) 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (**S6-S14**), (2) 2-(dimetyloamino)etyloaminy (**S16-S24**) i (3) 2-(dietyloamino)etyloaminy (**S26-S34**). Syntezę prowadzono na drodze kondensacji pomiędzy pochodnymi aldehydu salicylowego (z różnymi grupami podstawionymi w pierścieniu aromatycznym) i wyżej wymienionymi aminami w stosunku molowym 1:1 (**Rysunek 28**). Dokładne warunki syntezy zostały opisane poniżej.



Rysunek 28. Schemat syntezy zasad Schiffa (S6-S14, S16-S24 i S26-S34).

11.1 Iminy pochodne 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy.

Metanolewowy roztwór aminy zmieszano z roztworem aldehydu otrzymując roztwór o intensywnej barwie, który mieszano w temperaturze pokojowej przez około 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując produkt w formie oleju, który poddano dalszym analizom. Na poniższym schemacie przedstawiono budowę zasad Schiffa (**Rysunek 29**).



S6 $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = OH$

S7 $R_1 = R_3 = Cl$, $R_2 = R_4 = H$

S8 $R_1 = R_3 = Br$, $R_2 = R_4 = H$

S9 $R_1 = R_3 = t-Bu$, $R_2 = R_4 = H$

S10 $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = NEt_2$

S11 $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = OCH_3$

S12 $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$

S13 $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = Cl$

S14 $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = Br$

Rysunek 29. Budowa imin pochodnych 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy.

Ligand S6

Przygotowano 20 ml metanolewowy roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (188μl, 1.49mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dihydroksybenzaldehydu (0.2054g,

1.49mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.87 (2H, tt), 2.29 (6H, s), 2.46 (2H), 3.6 (2H, t), 6.12 (1H, d), 7.05 (1H, d), 8.06 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 27.4 (1C, s), 38.8 (2C, s), 44.0 (1C, s), 56.1 (1C, s), 104.5 (1C, s), 107.9 (1C, s), 110.1 (1C, s), 135.3 (1C, s), 163.6 (1C, s), 167.2 (1C, s), 174.5 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2944.5 (O-H, rozciągające), 1622.2 (C=N, rozciągające), 1219.7 i 1168.5 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$: otrzymano C 57.22%, H 5.72%, N 11.45%, obliczono C 64.84%, H 8.16%, N 12.60%.

Ligand S7

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (129 μl , 1.00mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dichlorobenzaldehydu (0.9550g, 1.00mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.93 (2H, tt), 2.67 (6H, s), 2.44 (2H, t), 3.73 (2H, t), 7.28 (1H, d), 7.46 (1H, d), 8.44 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 27.6 (1C, s), 44.2 (2C, s), 52.9 (1C, s), 56.4 (1C, s), 117.6 (1C, s), 118.9 (1C, s), 124.8 (1C, s), 129.8 (1C, s), 133.1 (1C, s), 163.0 (1C, s), 165.2 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2941.8 (O-H, rozciągające), 1633.5 (C=N, rozciągające), 1212.3 i 1181.4 (C-N, rozciągające), 854.36 i 685.61 (C-Cl, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}_2$: otrzymano C 52.79%, H 6.81%, N 10.46%, obliczono C 52.38%, H 5.86%, N 10.18%.

Ligand S8

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (122μl, 0.96mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dibromobenzaldehydu (0.2699g, 0.96mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie pomarańczowego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.92 (2H, tt), 2.27 (6H, s), 2.44 (2H, t), 3.72 (2H, t), 7.46 (1H, d), 7.72 (1H, d), 8.43 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 27.6 (1C, s), 44.2 (2C, s), 52.8 (1C, s), 55.4 (1C, s), 105.2 (1C, s), 115.5 (1C, s), 118.3 (1C, s), 133.6 (1C, s), 138.6 (1C, s), 164.5 (1C, s), 165.1 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2941.7 (O-H, rozciągające), 1633.1 (C=N, rozciągające), 1213.6 i 1168.7 (C-N, rozciągające), 687.17 (C-Br, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Br}_2$: otrzymano C 40.64%, H 3.67%, N 8.78%, obliczono C 39.59%, H 4.43%, N 7.69%.

Ligand S9

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (132μl, 1.05mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-di-*tert*-butylobenzaldehydu (0.2450g, 1.05mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.30 (9H, s), 1.41 (9H, s), 1.90 (2H, tt), 2.27 (6H, s), 2.45 (2H, t), 3.63 (2H, t), 7.17 (1H, d), 7.37 (1H, d), 8.44 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 29.0 (1C, s), 31.0 (6C, s), 33.8 (1C, s), 34.8 (1C, s), 44.4 (2C, s), 57.0 (1C, s), 57.1 (1C, s), 118.2 (1C, s), 126.3 (1C, s), 136.1 (1C, s), 139.9 (1C, s), 157.8 (1C, s), 167.1 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2950.2 (O-H, rozciągające), 1631.0 (C=N, rozciągające), 1440.6 (C-H, zginające), 1251.7 i 1175.0 (C-N, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $C_{20}H_{34}ON_2$: otrzymano C 74.13%, H 5.25%, N 9.40%, obliczono C 75.42%, H 10.76%, N 8.80%.

Ligand S10

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (143 μ l, 1.13mmol) oraz 20 ml roztworu 4-dietylamino-2-hydroksybenzaldehydu (0.2185g, 1.13mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie brzoskwiniowy roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie pomarańczowo-czerwonego oleju.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.18 (6H, t), 1.86 (2H, tt), 2.26 (6H, s), 2.42 (2H, t), 3.41 (4H, q), 3.54 (2H, t), 5.83 (1H, dd), 6.16 (1H, dd), 6.98 (1H, dd), 7.84 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 12.1 (2C, s), 27.9 (1C, s), 44.3 (4C, d), 48.8 (1C, s), 56.2 (1C, s), 99.3 (1C, s), 103.6 (1C, s), 107.8 (1C, s), 136.2 (1C, s), 154.8 (1C, s), 161.6 (1C, s), 176.0 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2968.9 (O-H, rozciągające), 1613.6 (C=N, rozciągające), 1451.8 (C-H, zginające), 1239.4 i 1130.1 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $C_{16}H_{26}ON_3$: otrzymano C 61.88%, H 9.08%, N 13.99%, obliczono C 69.28%, H 9.81%, N 15.15%.

Ligand S11

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (119 μ l, 0.94mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-4-methoksybenzaldehydu (0.1432g, 0.94mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.88 (2H, tt), 2.26 (6H, s), 2.42 (2H, t), 3.62 (2H, t), 3.81 (3H, s), 6.20 (2H, dd), 7.11 (1H, d), 8.17 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 27.8 (1C, s), 44.3 (1C, s), 51.3 (1C, s), 54.5 (1C, s), 56.3 (1C, s), 101.7 (1C, s), 106.2 (1C, s), 110.9 (1C, s), 134.2 (1C, s), 164.1 (1C, s), 166.3 (1C, s), 173.5 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2940.1 (O-H, rozciągające), 1621.8 (C=N, rozciągające), 1443.5 (C-H, zginające), 1221.2 i 1163.5 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$: otrzymano C 64.99%, H 6.31%, N 12.16%, obliczono C 66.07%, H 8.53%, N 11.85%.

Ligand S12

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (382 μl , 3.03 mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-metylobenzaldehydu (0.4131 g, 3.03 mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.90 (2H, tt), 2.28 (6H, s), 2.45 (2H, t), 3.37 (3H, s), 3.65 (2H, t), 6.77 (1H, d), 7.14 (2H, d), 8.41 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 19.3 (1C, s), 28.3 (1C, s), 44.4 (2C, s), 56.6 (1C, s), 56.9 (1C, s), 116.6 (1C, s), 118.4 (1C, s), 127.3 (1C, s), 131.4 (1C, s), 133.1 (1C, s), 159.6 (1C, s), 165.3 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2941.5 (O-H, rozciągające), 1633.5 (C=N, rozciągające), 1279.2 i 1154.8 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$: otrzymano C 69.45%, H 8.59%, N 12.65%, obliczono C 70.87%, H 9.15%, N 12.72%.

Ligand S13

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (219 μl , 1.69 mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-chlorobenzaldehydu (0.2648 g, 1.69 mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.92 (2H, tt), 2.28 (6H, s), 2.72 (2H, t), 3.67 (2H, t), 6.86 (1H, d), 7.28 (1H, dd), 7.38 (1H, d), 8.45 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 28.1 (1C, s), 44.1 (2C, s), 52.8 (1C, s), 56.1 (1C, s), 118.8 (1C, s), 119.3 (1C, s), 129.1 (1C, s), 130.5 (1C, s), 132.2 (1C, s), 161.4 (1C, s), 164.7 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2941.4 (O-H, rozciągające), 1633.9 (C=N, rozciągające), 1277.1 i 1178.0 (C-N, rozciągające), 819.93 i 696.8 (C-Cl, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$: otrzymano C 57.56%, H 6.33%, N 13.69%, obliczono C 59.87%, H 7.12%, N 11.64%.

Ligand S14

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy (182 μl , 1.45mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-bromoobenzaldehydu (0.2909g, 1.45mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.92 (2H, tt), 2.28 (6H, s), 2.45 (2H, t), 3.69 (2H, t), 6.80 (1H, d), 7.41 (1H, dd), 7.51 (1H, d), 8.44 (1H, s).

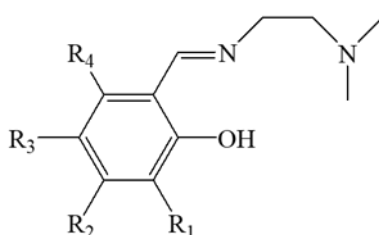
^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 28.1 (1C, s), 44.1 (2C, s), 52.8 (1C, s), 56.1 (1C, s), 118.8 (1C, s), 119.3 (1C, s), 129.1 (1C, s), 130.5 (1C, s), 132.2 (1C, s), 161.4 (1C, s), 164.7 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2941.5 (O-H, rozciągające), 1632.9 (C=N, rozciągające), 1277.4 i 1178.7 (C-N, rozciągające), 626.73 (C-Br, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}$: otrzymano C 49.61%, H 4.81%, N 10.15%, obliczono C 50.54%, H 6.01%, N 14.01%.

11.2 Iminy pochodne 2-(dimetyloamino)etyloaminy

Metanолоwый roztwór aminy zmieszano z roztworem aldehydu otrzymując roztwory o intensywnych barwach, które mieszano w temperaturze pokojowej przez około 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie oleju, który poddano dalszym analizom. Na poniższym schemacie przedstawiono budowę otrzymanych zasad Schiffa (**Rysunek 30**).



S16 R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = OH

S17 R₁ = R₃ = Cl, R₂ = R₄ = H

S18 R₁ = R₃ = Br, R₂ = R₄ = H

S19 R₁ = R₃ = *t*-Bu, R₂ = R₄ = H

S20 R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = NEt₂

S21 R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = OCH₃

S22 R₁ = R₂ = R₄ = H, R₃ = CH₃

S23 R₁ = R₂ = R₄ = H, R₃ = Cl

S24 R₁ = R₂ = R₄ = H, R₃ = Br

Rysunek 30. Budowa imin pochodnych 2-(dimetyloamino)etyloaminy.

Ligand S16

Przygotowano 20 ml metanолоwego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (286μl, 2.60mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dihydroksybenzaldehydu (0.3585g, 2.60mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

¹H NMR, CD₃OD, δ (ppm): 2.3 (6H, s), 2.6 (2H, t), 3.63 (2H, t), 6.18 (1H, d), 7.06 (2H, t), 8.06 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 44.3 (2C, s), 50.2 (1C, s), 58.6 (1C, s), 104.2 (1C, s), 107.5 (1C, s), 110.4 (1C, s), 135.1 (1C, s), 164.3 (1C, s), 166.2 (1C, s), 173.9 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2947.4 (O-H, rozciągające), 1585.2 (C=N, rozciągające), 1222.1 i 1117.4 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$: otrzymano C 58.32%, H 4.67%, N 11.63%, obliczono C 63.44%, H 7.74%, N 13.45%.

Ligand S17

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (296 μl , 2.68 mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dichlorobenzaldehydu (0.5127 g, 2.68 mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostatycznej w temperaturze 7°C , po kilku dniach otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 2.33 (6H, s), 2.70 (2H, t), 3.81 (2H, t), 7.28 (1H, d), 7.46 (1H, d), 8.44 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 44.3 (2C, s), 51.8 (1C, s), 58.4 (1C, s), 117.3 (1C, s), 118.8 (1C, s), 125.1 (1C, s), 130.0 (1C, s), 133.4 (1C, s), 163.6 (1C, s), 165.9 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2943.9 (O-H, rozciągające), 1637.1 (C=N, rozciągające), 1217.4 i 1177.6 (C-N, rozciągające), 849.3 i 728.93 (C-Cl, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Cl}_2$: otrzymano C 49.77%, H 3.78%, N 10.42%, obliczono C 50.59%, H 5.40%, N 10.73%.

Ligand S18

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (183 μl , 1.65 mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dibromobenzaldehydu (0.4630 g, 1.65 mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie pomarańczowego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostatycznej w temperaturze 7°C, po kilku dniach otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 2.34 (6H, s), 2.71 (2H, t), 3.80 (2H, t), 7.46 (1H, d), 7.74 (1H, d), 8.42 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 44.2 (2C, s), 51.7 (1C, s), 58.3 (1C, s), 105.5 (1C, s), 115.08 (1C, s), 117.9 (1C, s), 134.0 (1C, s), 138.9 (1C, s), 164.5 (1C, s), 165.9 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2943.2 (O-H, rozciągające), 1635.6 (C=N, rozciągające), 1218.5 i 1164.3 (C-N, rozciągające), 683.95 (C-Br, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Br}_2$: otrzymano C 37.51%, H 3.87%, N 7.60%, obliczono C 37.74%, H 4.03%, N 8.00%.

Ligand S19

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (133 μl , 1.21mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-di-*tert*-butylobenzaldehydu (0.2826g, 1.21mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostatycznej w temperaturze 7°C, po kilku dniach otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.30 (9H, s), 1.41 (9H, s), 2.33 (6H, s), 2.70 (2H, t), 3.75 (2H, t), 7.19 (1H, d), 7.38 (1H, d), 8.47 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 28.7 (3C, s), 30.7 (3C, s), 33.6 (1C, s), 34.6 (1C, s), 44.4 (2C, s), 56.8 (1C, s), 59.7 (1C, s), 118.2 (1C, s), 126.1 (1C, s), 126.4 (1C, s), 136.0 (1C, s), 139.9 (1C, s), 157.7 (1C, s), 167.5 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2952.4 (O-H, rozciągające), 1631.0 (C=N, rozciągające), 1440.7 (C-H, zginające), 1250.7 i 1172.5 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{ON}_2$: otrzymano C 73.79%, H 5.08%, N 8.44%, obliczono C 74.95%, H 10.59%, N 9.20%.

Ligand S20

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (174μl, 1.56mmol) oraz 20 ml roztworu 4-dietylamino-2-hydroksybenzaldehydu (0.3050g, 1.56mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie brzoskwiniowy roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie pomarańczowo-czerwonego oleju.

¹H NMR, CD₃OD, δ (ppm): 1.18 (6H, t), 2.31 (6H, s), 2.61 (2H, t), 3.42 (4H, q), 3.61 (2H, t), 5.83 (1H, d), 6.20 (1H, dd), 6.99 (1H, d), 7.86 (1H, s).

¹³C NMR, CD₃OD, δ (ppm): 12.1 (2C, s), 44.1 (2C, s), 44.6 (4C, d), 48.7 (1C, s), 58.9 (1C, s), 99.1 (1C, s), 103.5 (1C, s), 107.9 (1C, s), 135.1 (1C, s), 154.6 (1C, s), 162.0 (1C, s), 175.5 (1C, s).

IR [cm⁻¹]: 2970.2 (O-H, rozciągające), 1611.1 (C=N, rozciągające), 1519.3 (C-H, zginające), 1238.0 i 1129.4 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla C₁₅H₂₄ON₃: otrzymano C 64.51%, H 5.39%, N 14.82%, obliczono C 72.25%, H 10.10%, N 11.23%.

Ligand S21

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (323μl, 3.01mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-4-methoksybenzaldehydu (0.4585g, 3.01mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

¹H NMR, CD₃OD, δ (ppm): 2.31 (6H, s), 2.26 (2H, t), 3.68 (2H, t), 3.78 (3H, s), 6.20 (1H, d), 6.23 (1H, dd), 7.12 (1H, d), 8.18 (1H, s).

¹³C NMR, CD₃OD, δ (ppm): 44.6 (2C, s), 51.4 (1C, s), 54.6 (1C, s), 58.9 (1C, s), 101.7 (1C, s), 106.2 (1C, s), 111.3 (1C, s), 134.1 (1C, s), 164.6 (1C, s), 166.1 (1C, s), 172.7 (1C, s).

IR [cm⁻¹]: 2940.7 (O-H, rozciągające), 1619.2 (C=N, rozciągające), 1443.3 (C-H, zginające), 1222.5 i 1163.6 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $C_{12}H_{18}O_2N_2$: otrzymano C 61.06%, H 5.62%, N 11.31%, obliczono C 64.84%, H 8.16%, N 12.60%.

Ligand S22

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (216μl, 1.95mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-metylobenzaldehydu (0.2657g, 1.95mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 2.26 (9H, s), 2.31 (9H, s), 2.67 (2H, t), 3.73 (2H, t), 6.75 (1H, d), 7.12 (2H, d), 8.41 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 19.5 (1C, s), 44.7 (2C, s), 56.7 (1C, s), 59.5 (1C, s), 116.5 (1C, s), 118.5 (1C, s), 127.4 (1C, s), 131.6 (1C, s), 133.2 (1C, s), 159.4 (1C, s), 166.3 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2939.7 (O-H, rozciągające), 1634.6 (C=N, rozciągające), 1265.8 i 1151.1 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $C_{12}H_{18}O_2N_2$: otrzymano C 68.83%, H 5.86%, N 13.52%, obliczono C 69.87%, H 7.76%, N 13.58%.

Ligand S23

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (3.20μl, 2.90mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-chlorobenzaldehydu (0.4540g, 2.90mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostatycznej w temperaturze 7°C, po kilku dniach otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 2.31 (6H, s), 2.68 (2H, t), 3.76 (2H, t), 6.83 (1H, d), 7.26 (1H, dd), 7.36 (1H, d), 8.44 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 44.5 (2C, s), 56.0 (1C, s), 59.2 (1C, s), 118.8 (1C, s), 119.5 (1C, s), 122.4 (1C, s), 130.6 (1C, s), 132.3 (1C, s), 160.1 (1C, s), 165.4 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2942.4 (O-H, rozciągające), 1635.5 (C=N, rozciągające), 1276.2 i 1141.7 (C-N, rozciągające), 818.64 i 650.5 (C-Cl, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Cl}$: otrzymano C 56.09%, H 4.92%, N 11.08%, obliczono C 58.28%, H 6.67%, N 12.36%.

Ligand S24

Przygotowano 20 ml metanolewego roztworu 2-(dimetyloamino)etyloaminy (212 μl , 1.92mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-bromoobenzaldehydu (0.3866g, 1.92mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostatycznej w temperaturze 7°C , po kilku dniach otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 2.29 (6H, s), 2.66 (2H, t), 3.72 (2H, t), 6.78 (1H, d), 7.37 (1H, dd), 7.46 (1H, d), 8.38 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 44.3 (2C, s), 55.7 (1C, s), 59.2 (1C, s), 119.3 (1C, s), 119.3 (1C, s), 120.0 (1C, s), 133.8 (1C, s), 135.3 (1C, s), 162.0 (1C, s), 165.5 (1C, s).

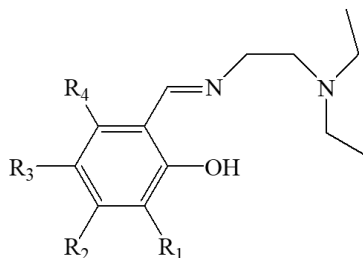
IR [cm^{-1}]: 2941.1 (O-H, rozciągające), 1633.7 (C=N, rozciągające), 1276.1 i 1175.5 (C-N, rozciągające), 626.8 (C-Br, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Br}$: otrzymano C 48.74%, H 4.87%, N 10.03%, obliczono C 48.72%, H 5.58%, N 10.33%.

11.3 Iminy pochodne 2-(dietyloamino)etyloaminy

Metanolewowy roztwór aminy zmieszano z roztworami aldehydów otrzymując roztwory o intensywnych barwach, które mieszano w temperaturze pokojowej przez około 24

godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie oleju, który poddano dalszym analizom. Na poniższym schemacie przedstawiono budowę zasad Schiffa (**Rysunek 31**).



S26 $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = OH$

S27 $R_1 = R_3 = Cl$, $R_2 = R_4 = H$

S28 $R_1 = R_3 = Br$, $R_2 = R_4 = H$

S29 $R_1 = R_3 = t-Bu$, $R_2 = R_4 = H$

S30 $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = NEt_2$

S31 $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = OCH_3$

S32 $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$

S33 $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = Cl$

S34 $R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = Br$

Rysunek 31. Budowa imin pochodnych 2-(dietyloamino)etyloaminy.

Ligand S26

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (736μl, 5.23mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dihydroksybenzaldehydu (0.7229g, 5.23mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.08 (6H, t), 2.63 (4H, q), 2.76 (2H, t), 3.63 (2H, t), 6.14 (1H, d), 7.08 (2H, t), 8.10 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 14.5 (2C, s), 50.9 (2C, s), 53.9 (1C, s), 56.5 (1C, s), 108.3 (1C, s), 111.3 (1C, s), 114.1 (1C, s), 139.2 (1C, s), 168.0 (1C, s), 170.6 (1C, s), 178.9 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2968.3 (O-H, rozciągające), 1623.6 (C=N, rozciągające), 1222.8 i 1170.8 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $C_{13}H_{20}O_2N_2$: otrzymano C 59.94%, H 9.01%, N 9.90%, obliczono C 66.07%, H 8.53%, N 11.85%.

Ligand S27

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (134 μ l, 0.95mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dichlorobenzaldehydu (0.1819g, 0.95mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostaticznej w temperaturze 7°C, po kilku dniach otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.07 (6H, t), 2.63 (4H, q), 2.81 (2H, t), 3.76 (2H, t), 7.29 (1H, d), 7.47 (1H, d), 8.42 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 10.7 (2C, s), 47.0 (2C, s), 51.7 (1C, s), 52.2 (1C, s), 117.1 (1C, s), 118.1 (1C, s), 125.6 (1C, s), 130.1 (1C, s), 133.5 (1C, s), 164.9 (1C, s), 165.8 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2968.1 (O-H, rozciągające), 1634.9 (C=N, rozciągające), 1212.1 i 1179.5 (C-N, rozciągające), 854.0 i 687.0 (C-Cl, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $C_{13}H_{18}ON_2Cl_2$: otrzymano C 52.97%, H 6.60%, N 9.87%, obliczono C 53.99%, H 6.27%, N 9.69%.

Ligand S28

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (101 μ l, 0.71mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-dibromobenzaldehydu (0.1994g, 0.71mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie pomarańczowego oleju. Pozostawiając produkt w kolbie okrągłodennej w szafie termostaticznej w temperaturze 7°C, po kilku dniach otrzymano

monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, ich wyniki zostały przedstawione w rozdziale 17.1.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.06 (6H, t), 2.64 (4H, q), 2.81 (2H, t), 3.77 (2H, t), 7.46 (1H, d), 7.75 (1H, d), 8.40 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 10.7 (2C, s), 46.9 (2C, s), 51.6 (1C, s), 52.2 (1C, s), 104.7 (1C, s), 116.1 (1C, s), 117.4 (1C, s), 134.3 (1C, s), 139.2 (1C, s), 165.7 (1C, s), 165.9 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2966.6 (O-H, rozciągające), 1634.3 (C=N, rozciągające), 1213.8 i 1163.5 (C-N, rozciągające), 666.93 (C-Br, rozciągające)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Br}_2$: otrzymano C 55.29%, H 6.72%, N 7.76%, obliczono C 41.30%, H 4.80%, N 7.41%.

Ligand S29

Przygotowano 20 ml metanolewgo roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (230 μl , 1.64mmol) oraz 20 ml roztworu 2,4-di-*tert*-butylobenzaldehydu (0.3836g, 1.64mmol), które połączone w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.10 (6H, t) 1.32 (9H, s), 1.44 (9H, s), 2.67 (4H, q), 2.84 (2H, t), 3.74 (2H, t), 7.20 (1H, d), 7.39 (1H, d), 8.47 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 10.3 (2C, s), 28.6 (3C, s) 30.6 (3C, s) 33.7 (1C, s), 34.4 (2C, s), 53.1 (1C, s), 56.7 (1C, s), 118.2 (1C, s), 126.0 (1C, s), 126.4 (1C, s), 136.0 (1C, s), 139.9 (1C, s), 157.8 (1C, s), 167.3 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2959.5 (O-H, rozciągające), 1631.0 (C=N, rozciągające), 1440.4 (C-H, zginające), 1251.1 i 1172.8 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{ON}_2$: otrzymano C 74.91%, H 10.80%, N 14.47%, obliczono C 75.85%, H 10.91%, N 8.42%.

Ligand S30

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (164μl, 1.16mmol) oraz 20 ml roztworu 4-dietylamino-2-hydroksybenzaldehydu (0.2243g, 1.16mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie brzoskwiniowy roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie pomarańczowo-czerwonego oleju.

¹H NMR, CD₃OD, δ (ppm): 1.08 (6H, t), 1.20 (6H, t), 2.63 (4H, q), 2.75 (2H, t), 3.43 (4H, q), 3.58 (2H, t), 5.85 (1H, d), 6.17 (1H, dd), 7.00 (1H, d), 7.86 (1H, s).

¹³C NMR, CD₃OD, δ (ppm): 10.8 (2C, s), 12.1 (2C, s), 44.1 (2C, s), 46.9 (2C, s), 48.6 (1C, s), 52.7 (1C, s), 99.3 (1C, s), 103.4 (1C, s), 107.8 (1C, s), 135.2 (1C, s), 154.6 (1C, s), 161.8 (1C, s), 176.4 (1C, s).

IR [cm⁻¹]: 2967.6 (O-H, rozciągające), 1615.6 (C=N, rozciągające), 1520.4 (C-H, zginające), 1238.7 i 1129.9 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla C₁₇H₂₈ON₃: otrzymano C 69.12%, H 10.03%, N 14.43%, obliczono C 73.60%, H 10.54%, N 10.10%.

Ligand S31

Przygotowano 20 ml metanolowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (418μl, 2.97mmol) oraz 20 ml roztworu 2-dydroksy-4-methoksybenzaldehydu (0.4520g, 2.97mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

¹H NMR, CD₃OD, δ (ppm): 1.07 (6H, t), 2.63 (4H, q), 2.76 (2H, t), 3.65 (2H, t), 3.79 (3H, s), 6.19 (2H, d), 6.21 (2H, dd), 7.12 (1H, d), 8.15 (1H, s).

¹³C NMR, CD₃OD, δ (ppm): 11.1 (2C, s), 47.0 (2C, s), 51.5 (1C, s), 52.7 (1C, s), 54.6 (1C, s), 101.8 (1C, s), 106.0 (1C, s), 111.1 (1C, s), 134.3 (1C, s), 164.3 (1C, s), 166.1 (1C, s), 173.4 (1C, s).

IR [cm⁻¹]: 2966.6 (O-H, rozciągające), 1622.1 (C=N, rozciągające), 1443.3 (C-H, zginające), 1221.4 i 1164.1 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $C_{14}H_{22}O_2N_2$: otrzymano C 65.48%, H 8.88%, N 10.89%, obliczono C 67.17%, H 8.86%, N 11.19%.

Ligand S32

Przygotowano 20 ml metanoleowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (273 μ l, 1.94mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-metylobenzaldehydu (0.2641g, 1.94mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.09 (6H, t), 2.31 (3H, s), 2.66 (4H, Q), 2.82 (3H, t), 3.73 (2H, t), 6.70 (1H, D), 6.76 (1H, d), 6.99 (1H, dd), 8.42 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 10.6 (2C, s), 19.6 (1C, s), 48.6 (2C, s), 52.6 (1C, s), 53.0 (1C, s), 115.4 (1C, s), 118.3 (1C, s), 127.0 (1C, s), 131.5 (1C, s), 133.2 (1C, s), 160.1 (1C, s), 166.2 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2968.5 (O-H, rozciągające), 1634.3 (C=N, rozciągające), 1280.7 i 1151.8 (C-N, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $C_{14}H_{22}O_2N_2$: otrzymano C 63.25%, H 9.30%, N 9.70%, obliczono C 71.75%, H 9.46%, N 11.95%.

Ligand S33

Przygotowano 20 ml metanoleowego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (359 μ l, 2.55mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-chlorobenzaldehydu (0.3999g, 2.55mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.08 (6H, t), 2.65 (4H, q), 2.83 (2H, t), 3.75 (2H, t), 6.82 (1H, dd), 7.15 (1H, dd), 7.28 (1H, dd), 8.44 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 10.5 (2C, S), 47.0 (2C, s), 52.8 (1C, s), 55.6 (1C, s), 117.0 (1C, s), 119.0 (1C, s), 127.1 (1C, s), 129.0 (1C, s), 132.4 (1C, s), 162.0 (1C, s), 165.3 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2968.8 (O-H, rozciągające), 1634.9 (C=N, rozciągające), 1277.1 i 1199.5 (C-N, rozciągające), 818.6 i 644.6 (C-Cl, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$: otrzymano C 57.46%, H 7.60%, N 9.36%, obliczono C 61.29%, H 7.52%, N 11.00%.

Ligand S34

Przygotowano 20 ml metanolewego roztworu 2-(dietyloamino)etyloaminy (165 μl , 1.17mmol) oraz 20 ml roztworu 2-hydroksy-5-bromoobenzaldehydu (0.2354g, 1.17mmol), które połączono w kolbie okrągłodennej otrzymując intensywnie żółty roztwór. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt w formie żółtego oleju.

^1H NMR, CD_3OD , δ (ppm): 1.08 (6H, t), 2.65 (4H, q), 2.83 (2H, t), 3.75 (2H, t), 7.40 (1H, dd), 7.50 (1H, d), 8.42 (1H, s).

^{13}C NMR, CD_3OD , δ (ppm): 28.1 (C, s), 44.1 (2C, s), 52.8 (1C, s), 56.1 (1C, s), 118.8 (1C, s), 119.3 (1C, s), 129.1 (1C, s), 130.5 (1C, s), 132.2 (1C, s), 161.4 (1C, s), 164.7 (1C, s).

IR [cm^{-1}]: 2968.2 (O-H, rozciągające), 1633.3 (C=N, rozciągające), 1277.3 i 1176.9 (C-N, rozciągające), 626.8 (C-Br, rozciągające).

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Br}$: otrzymano C 50.69%, H 6.66%, N 9.34%, obliczono C 52.18%, H 6.40%, N 9.36%.

12. Synteza kompleksów żelaza(III) z zasadami Schiffa

Przeprowadzono syntezę związków kompleksowych żelaza(III) ze wszystkimi otrzymanymi zasadami Schiffa. Ze względu na trudności w wyizolowaniu ligandów w formie stałej, zdecydowano aby zasady Schiffa otrzymać bezpośrednio przed każdą syntezą kompleksów żelaza(III). Dokładne warunki syntezy zostały opisane poniżej.

12.1 S17-Fe

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S17 otrzymanej *in situ* (0.50mmol) zmieszano z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1348g, 0.50mmol). Praktycznie natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoczerwoną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika w krystalizatorze pozostało bezpostaciowe ciało stałe. Podjęto liczne próby rekrytalizacji z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników. Ciemnoczerwony monokrystaliczny osad uzyskano z octanu etylu. Dla otrzymanych monokryształów wykonano pomiar dyfraktometryczny.

12.2 S19-Fe

Do roztworu zasady Schiffa S19 otrzymanej *in situ* (0.50mmol) dodano roztwór $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1329g, 0.50mmol). Syntezę prowadzono w środowisku eteru dietylowego. Praktycznie natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoniebieską. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez około 5 godzin. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono celem krystalizacji. Po jednym dniu i całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika w krystalizatorze pozostały ciemnoniebieskie monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

12.3 S29-Fe

Do roztworu zasady Schiffa S29 otrzymanej *in situ* (0.90mmol) dodano roztwór $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.2493g, 0.90mmol). Syntezę prowadzono w środowisku eteru dietylowego. Praktycznie natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoniebieską. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez około 6 godzin. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono celem krystalizacji. Po jednym dniu i całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika w krystalizatorze pozostały ciemnofioletowe monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13. Synteza kompleksów żelaza(III) z katecholem i z zasadami Schiffa

Dla 6 ligandów (S7, S9, S17, S18, S27 i S28) otrzymano 7 struktur kompleksów żelaza(III) zawierających związany substrat (katechol). Ligand S27 został związany w dwa rodzaje kompleksów, różniących się między sobą obecnością rozpuszczalnika w części asymetrycznej. Ze względu na trudności w wyizolowaniu ligandów w formie stałej, ponownie zasady Schiffa otrzymywano *in situ*, bezpośrednio przed każdą syntezą kompleksów żelaza(III). Jako odczynnik deprotonujący do mieszaniny reakcyjnej dodano trójkrotny nadmiar trietyloaminy (Et_3N). Dokładne warunki syntezy zostały opisane poniżej

13.1 S7-Fe-CAT

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S7 otrzymanej *in situ* (1.13mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.3051g, 1.13mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnogrnatową. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 10 minut. Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katecholu (0.1241g, 1.13mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (470 μl , 3.40mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na brunatną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po dwóch dniach na ściankach krystalizatora pojawiły się ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13.2 S9-Fe-CAT

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S9 otrzymanej *in situ* (0.14mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1880g, 0.70mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnozieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 20 minut. Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katecholu (0.0766g, 0.70mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (579 μl , 4.18mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na brunatną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono

celem krystalizacji. Po dwóch dniach na ściankach krystalizatora pojawiły się ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13.3 S17-Fe-CAT

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S17 otrzymanej *in situ* (1.03mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1406g, 0.52mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnogniatową. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 15 minut. Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katecholu (0.1134g, 1.03mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (429 μl , 3.10mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na brunatną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po dwóch dniach na ściankach krystalizatora pojawiły się ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13.4 S18-Fe-CAT

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S18 otrzymanej *in situ* (0.66mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.0891g, 0.33mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoczerwoną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 20 minut. Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katecholu (0.0363g, 0.33mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (137 μl , 0.99mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na brunatną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po trzech dniach na ściankach krystalizatora pojawiły się ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13.5 S27-Fe-CAT-H₂O

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S27 otrzymanej *in situ* (0.21mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.0568g, 0.21mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoczerwoną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 10 minut. Następnie przygotowano

mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katechołu (0.0231g, 0.21mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (88μl, 1.13mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na ciemnozieloną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po jednym dniu na ściankach krystalizatora pojawiły się nietrwałe ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13.6 S27-Fe-CAT-MeOH

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S27 otrzymanej *in situ* (0.75mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1019g, 0.38mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoczerwoną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 10 minut. Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katechołu (0.0415g, 0.38mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (157μl, 1.13mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na ciemnozieloną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po jednym dniu na ściankach krystalizatora pojawiły się nietrwałe ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

13.7 S28-Fe-CAT

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S28 otrzymanej *in situ* (1.2mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1673g, 0.62mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na ciemnoczerwoną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 15 minut. Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą metanolowy roztwór katechołu (0.0681g, 0.62mmol) z dodatkiem nadmiaru trietyloaminy (258μl, 1.86mmol) i dodano do kolby. Zaobserwowano zmianę barwy na ciemnozieloną. Zawartość kolby ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. Po dwóch dniach na ściankach krystalizatora pojawiły się nietrwałe ciemnoczerwone monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14. Synteza kompleksów miedzi(II) z zasadami Schiffa

Otrzymano 13 kompleksów miedzi(II) z N₂O-donorowymi zasadami Schiffa (S6-Cu, S7-Cu, S8-Cu, S9-Cu, S22-Cu, S26-Cu, S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu, S31-Cu, S32-Cu, S33-Cu, S34-Cu). Ze względu na trudności w wyizolowaniu ligandów w formie stałej, zasady Schiffa otrzymano bezpośrednio przed każdą syntezą kompleksów. Dokładne warunki syntezy zostały opisane poniżej.

14.1 S6-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S6 otrzymanej *in situ* (1.49mmol) zmieszano w kolbie z roztworem CuCl₂ · 4 H₂O (0.0256g, 1.50mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zielono-brązową. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.2 S7-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S7 otrzymanej *in situ* (1.02mmol) zmieszano w kolbie z roztworem CuCl₂ · 4 H₂O (0.0174g, 1.02mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.3 S8-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S8 otrzymanej *in situ* (0,96mmol) zmieszano w kolbie z roztworem CuCl₂ · 4 H₂O (0.1636g, 0.96mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze

wrzenia metanolu przez około 3 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.4 S9-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S9 otrzymanej *in situ* (1.05mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.1781g, 1.05mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 3.5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.5 S22-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S22 otrzymanej *in situ* (3.44mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.5861g, 3.44mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się czerwone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.6 S26-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S26 otrzymanej *in situ* (5.20mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.8859g, 5.20mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 2 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika

w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.7 S27-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S27 otrzymanej *in situ* (0.99mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.1687g, 0.99mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4.5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się czerwone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.8 S28-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S28 otrzymanej *in situ* (1.05mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.1789g, 1.05mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 5 godzin. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.9 S29-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S29 otrzymanej *in situ* (2.08mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.3543g, 2.08mol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.10 S31-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S31 otrzymanej *in situ* (2.18mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.3714g, 2.18mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 6 godzin. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.11 S32-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S32 otrzymanej *in situ* (1.67mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.2845g, 1.67mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.12 S33-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S33 otrzymanej *in situ* (4.18mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.7130g, 4.18mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 3 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

14.13 S34-Cu

Metanolowy roztwór zasady Schiffa S34 otrzymanej *in situ* (3.74mmol) zmieszano w kolbie z roztworem $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.6370g, 3.74mmol). Natychmiast zaobserwowano zmianę zabarwienia z żółtej na zieloną. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze wrzenia metanolu przez około 2.5 godziny. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i pozostawiono celem krystalizacji. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika w krystalizatorze pojawiły się zielone kryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny.

15. Badania aktywności kompleksów żelaza(III) i miedzi(II)

Badania aktywności przeprowadzono wobec modelowego substratu 3,5-di-*tert*-butylo-katecholu w środowisku metanolu. Przygotowano roztwory związków kompleksowych żelaza(III) i miedzi(II) oraz roztwór 3,5-DTBC. Stężenia roztworów dobrano tak, aby w końcowej mieszaninie w kuwecie spektrofotometrycznej stosunek molowy jonów metalu do substratu wynosił 1:200.

W kuwecie umieszczono 1.975ml roztworu substratu, szczelnie zamknięto i nasycano tlenem przez 10 minut. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w spektrofotetrze i termostatowano w 25°C przez 10 minut. Po tym czasie dodano 25µl roztworu związku kompleksowego i rozpoczęto rejestrację widma UV-VIS w zakresie 330-600nm dla kompleksów miedzi(II) i 330-800nm dla kompleksów żelaza(III). Postęp reakcji badano co 144s przez 2 godziny, uzyskując serię 50 widm.

Wyniki i dyskusja

16. Synteza kompleksów żelaza(III) z ligandami N₂O₂-donorowymi

W wyniku prowadzonych syntez otrzymano trwale poza roztworem macierzystym kryształy związków MB1-Fe i MB2-Fe oraz nietrwałe osady krystaliczne kompleksów MB1-diFe i MB2-diFe. Dla otrzymanych monokryształów MB1-Fe, MB1-diFe, MB2-Fe i MB2-diFe wykonano pomiary dyfraktometryczne. Wyniki badań strukturalnych kompleksów przedstawiono w rozdziale 16.1.

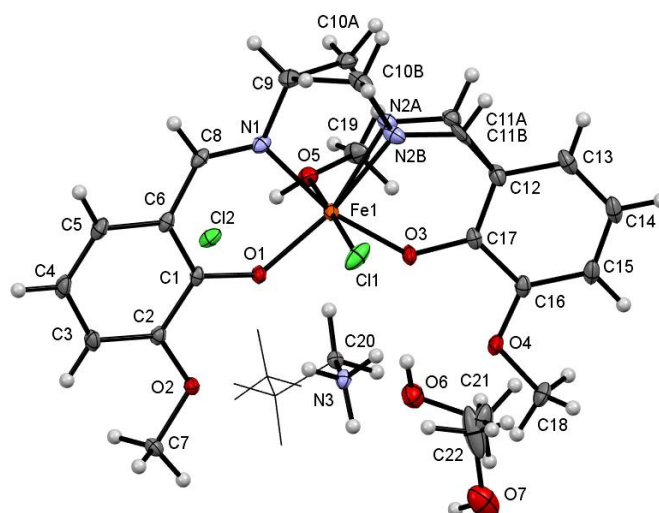
16.1 Badania strukturalne kompleksów żelaza(III) z ligandami N₂O₂-donorowymi i ich aktywność wobec 3,5-DTBC

Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla MB1-Fe, MB1-diFe, MB2-Fe i MB2-diFe zostały przedstawione w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Dane krystalograficzne i parametry ukladnienia dla związków MB1-Fe, MB1-diFe, MB2-Fe i MB2-diFe.

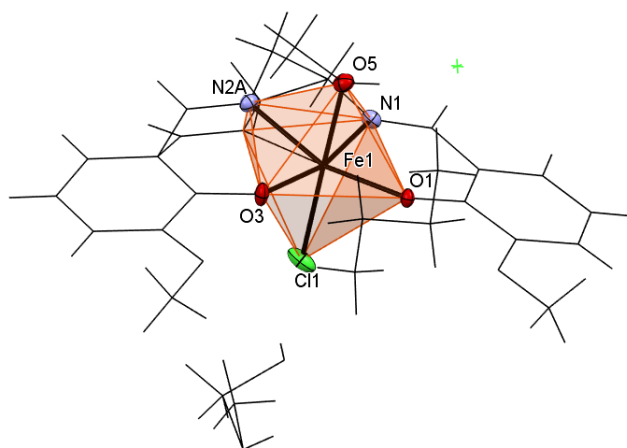
Kod identyfikacyjny	MB1-Fe	MB1-diFe	MB2-Fe	MB2-diFe
Wzór	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅ ClFe, 0.5(C ₂ H ₁₀ N ₂), CH ₄ O, Cl	C ₃₆ H ₃₆ N ₄ O ₉ Fe ₂ , C ₂ H ₆ O, 3(H ₂ O)	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₂ ClFe	2(C ₇₇ H ₁₀₄ N ₄ O ₅ Fe ₂), 2(C ₂ H ₆ O) [+ solvent]
Numer CCDC	2384679	2384681	2384694	2384702
Mw	548.24	880.50	636.09	1285.88
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	0.71073	1.54184	0.71073	0.71073
Układ krystalograficzny	Rombowy	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	Pbca	P2 ₁ /c	P1	P1
Parametry komórki				
a [Å]	16.9924(3)	13.1213(9)	10.8386(2)	14.2148(2)
b [Å]	10.5549(2)	12.7863(11)	12.7054(3)	15.4000(2)
c [Å]	27.3773(5)	23.919(6)	13.4006(3)	18.4855(3)
α [°]	90	90	86.9918(17)	103.01400(10)
β [°]	90	98.938(11)	81.5580(17)	101.9280(10)
γ [°]	90	90	73.1377(18)	102.0250(10)
V [Å³]	4910.20(16)	3964.33(11)	1746.82(6)	3717.19(10)
Z	8	4	2	2
d_{calc} [Mg/m³]	1.483	1.475	1.209	1.149
ρ [mm⁻¹]	0.873	6.467	0.540	0.441
F(000)	2288	1840	682	1389
Rozmiar kryształu [mm]	0.430 x 0.300 x 0.130	0.090 x 0.050 x 0.020	0.220 x 0.120 x 0.040	0.190 x 0.180 x 0.100
Zakres kąta θ [°]	2.390 – 30.921	3.410 – 77.707	2.199 – 29.615	2.122 – 29.688
Zakres wskaźników	-22<=h<=23 -14<=k<=14 -39<=l<=35	-16<=h<=16 -15<=k<=9 -29<=l<=29	-14<=h<=13 -17<=k<=15 -16<=l<=18	-18<=h<=19 -19<=k<=21 -24<=l<=25
Liczba zmierzonych refleksów	72129	36452	22549	49064
Liczba refleksów niezależnych	7017 [R(int) = 0.0570]	7969 [R(int) = 0.0346]	13511 [R(int) = 0.0211]	29943 [R(int) = 0.0159]
Liczba parametrów	349	521	897	1599
s (F²)	1.032	1.071	1.032	1.031
Parametr Flacka	n/a	n/a	0.09(2)	-0.003(4)
R [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0486	R1 = 0.0401	R1 = 0.0482	R1 = 0.0376
	wR2 = 0.1177	wR2 = 0.1086	wR2 = 0.1312	wR2 = 0.0980
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0681	R1 = 0.0462	R1 = 0.0549	R1 = 0.0415
	wR2 = 0.1316	wR2 = 0.1124	wR2 = 0.1347	wR2 = 0.1003
piki Δρ [e.Å⁻³]	1.153 i -0.967	0.729 i -0.623	1.077 i -0.344	0.675 i -0.321

Z metanolowej mieszaniny poreakcyjnej po kilku dniach uzyskano ciemnofioletowe monokryształy związku MB1-Fe, który wykrył się w układzie rombowym w grupie przestrzennej $Pbca$. W części asymetrycznej znajduje się jedna cząsteczka związku kompleksowego $[Fe(L)Cl(MeOH)]$, połowa cząsteczki sprotonowanej etylenodiaminy, anion Cl^- i nieuporządkowana cząsteczka rozpuszczalnika – metanolu (**Rysunek 32**). Alternatywne pozycje dla atomów niewodorowych cząsteczki metanolu zostały wyznaczone z prawdopodobieństwem 60% (O6, C21) i 40% (O7, C22). Druga połowa cząsteczki aminy została otrzymana stosując przekształcenie przez środek symetrii $(-x+1, -y+1, -z+1)$. Obecność etylenodiaminy w części asymetrycznej jest pozostałością z syntezy ligandu prowadzonej przez grupę badawczą dr hab. Magdaleny Barwiołek, prof. UMK, ponieważ w syntezie kompleksu nie stosowano tego odczynnika.



Rysunek 32. Część asymetryczna MB1-Fe została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast drugą część aminy symetrycznie zależnej przedstawiono w sposób szkieletowy.

W związku MB1-Fe jon żelaza(III) ma sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego oktaedru (**Rysunek 33**). Kation metalu związany jest z anionem ligandu N_2O_2 -donorowego, a pozycje aksjalne są zajmowane przez anion Cl^- i cząsteczkę metanolu. W związanym ligandzie MB1 zaobserwowano nieuporządkowanie fragmentu C10-N2-C11 i znaleziono dwie alternatywne pozycje oznaczone odpowiednio jako pozycja A (80%) i B (20%) (**Rysunek 32**).



Rysunek 33. MB1-Fe z wyszczególnieniem pierwszej sfery koordynacyjnej jonu Fe(III), w kształcie zdeformowanego oktaedru.

Na deformację oktaedrycznej sfery koordynacyjnej wskazuje analiza geometrii walencyjnej otoczenia jonu żelaza(III). Związany ligand MB1 tworzy ekwatorialną płaszczyznę N₂O₂-donorową, w której wartości kątów pomiędzy wiązaniami mieszczą się w zakresie 77.65° - 165.96° (**Tabela 2**). Natomiast wartości kątów Cl1-Fe1-X (gdzie X oznacza atomy tworzące płaszczyznę N₂O₂) mieszczą się w zakresie od 79.90° do 98.76°. Dla drugiego aksjalnego wiązania Fe1-O5, którego długość wynosi 2.1412(18) Å, analogicznie definiowane wartości kątów są bardziej zbliżone do kąta prostego (83.30° - 102.20°). Dla jonu Fe1 zaobserwowano niewielkie wychylenia z płaszczyzn ekwatorialnych w kierunku ligandu Cl1. Przemieszczenie z płaszczyzny zawierającej atom N2A należący do głównej populacji wynosi 0.124 Å, podczas gdy wychylenie jonu Fe1 z płaszczyzny zawierającej atom N2B wynosi 0.019 Å. Pomimo horyzontalnego sposobu związania MB1, pierścienie aromatyczne w ligandzie nie leżą współpłaszczyznowo z wcześniej zdefiniowanymi płaszczyznami ekwatorialnymi N₂O₂. Pierścienie aromatyczne (C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C12-C13-C14-C15-C16-C17) są również wychylone w kierunku aksjalnie związanego Cl1, a wartość kąta pomiędzy płaszczyznami dla nich definiowanymi wynosi 161.76 °.

Ligand N₂O₂-donorowy tworzy z centrum koordynacji dwa sześciocłonowe i jeden pięciocłonowy pierścień chelatowy. Sześciocłonowe pierścienie chelatowe są utworzone przez atomy Fe1-O1-C1-C6-C8-N1 i Fe1-O3-C17-C12-C11-N2A/B, a pięciocłonowy pierścień tworzą atomy Fe1-N1-C9-C10A/B-N2A/B. Konformację mostka dietyloaminowego (N1-C9-C10A/B-N2A/B i N1-C9-C10B-N2B) będącego częścią pięciocłonowego pierścienia charakteryzuje wartość kąta torsyjnego.

Wartość ta dla mostka zawierającego atomy głównej populacji wynosi $-40.5(3)^\circ$, a dla mostka zawierającego atomy zajmujące pozycje B kąt torsyjny jest równy $28.9(13)^\circ$.

Tabela 2. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej MB1-Fe.

MB1-Fe			
Fe1-O1	1.9073(15)	O1-Fe1-O3	104.52(7)
Fe1-O3	1.9329(16)	O1-Fe1-N2A	162.00(10)
Fe1-N2A	2.100(3)	O3-Fe1-N2A	88.32(9)
Fe1-N2B	2.102(11)	O1-Fe1-N2B	165.0(3)
Fe1-N1	2.1031(19)	O3-Fe1-N2B	89.2(3)
Fe1-O5	2.1412(18)	O1-Fe1-N1	89.10(7)
Fe1-Cl1	2.3585(7)	O3-Fe1-N1	165.96(8)
		N2A-Fe1-N1	77.65(10)
		N2B-Fe1-N1	77.7(4)
		O1-Fe1-O5	84.96(7)
		O3-Fe1-O5	86.31(7)
		N2A-Fe1-O5	83.30(10)
		N2B-Fe1-O5	102.2(4)
		N1-Fe1-O5	91.60(7)
		O1-Fe1-Cl1	93.50(5)
		O3-Fe1-Cl1	91.73(6)
		N2A-Fe1-Cl1	98.76(9)
		N2B-Fe1-Cl1	79.9(4)
		N1-Fe1-Cl1	90.81(6)
		O5-Fe1-Cl1	177.12(5)

Atom wodoru połączony z atomem tlenu O5 w związanej cząsteczce metanolu został znaleziony z różnicowej mapy gęstości elektronowej i bierze udział w tworzeniu oddziaływań O5-H5O...Cl2 o długości O-H...Cl równej $2.23 \text{ \AA}$ (**Tabela 3**). Na mapie gęstości elektronowej znaleziono także atomy wodoru połączone z aminowym atomem azotu N3. Warto podkreślić że znalezione atomy wodoru H3NA i H3NC biorą udział w tworzeniu sieci wiązań wodorowych, których długość N-H...O mieści się w zakresie $2.11 \text{ \AA} - 2.47 \text{ \AA}$ (**Tabela 3**). Poza wcześniej wspomnianymi oddziaływaniami, sprotonowana grupa aminowa jest zaangażowana w tworzenie oddziaływań międzycząsteczkowych N3-H3NB...Cl2#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1) o długości $2.22 \text{ \AA}$. Natomiast związany aksjalnie ligand Cl1 oddziałuje z cząsteczką rozpuszczalnika, a długość oddziaływania O6-H6O...Cl1 wynosi $2.35 \text{ \AA}$. Ponadto Cl1, Cl2 oraz atomy tlenu tworzą sieci wiązań wodorowych C-H...Cl i C-H...O (**Tabela 3**). Struktura krystaliczna stabilizowana jest także przez oddziaływania C-H... π pomiędzy grupą metoksyłową ligandu a pierścieniem aromatycznym Cg1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6), z długością C7-H7B...Cg1#2 (#2 -x+3/2,y-1/2,z) równą $2.75 \text{ \AA}$.

Tabela 3. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla MB1-Fe [$\text{\AA}$, $^\circ$].

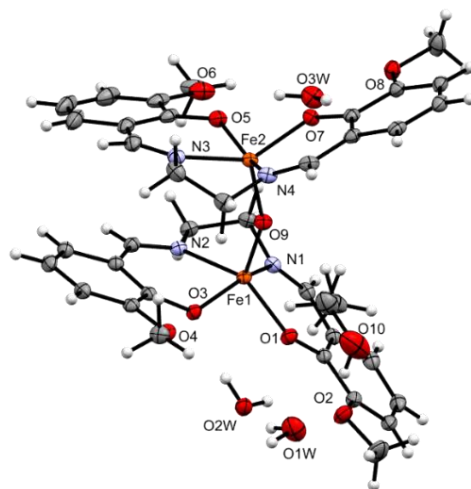
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O5-H5O...Cl2	0.84	2.23	3.045(2)	162.0
N3-H3NB...Cl2#1	0.95	2.22	3.064(2)	147.5
N3-H3NA...O1	0.86	2.19	2.863(2)	134.4
N3-H3NA...O2	0.86	2.35	3.079(2)	142.9
N3-H3NC...O4	0.88	2.47	3.101(2)	129.3
N3-H3NC...O3	0.88	2.11	2.839(3)	140.1
N3-H3NC...O6	0.88	2.38	2.874(4)	115.6
C20-H20A...O2#1	0.99	2.36	3.177(3)	139.6
C20-H20B...Cl2	0.99	2.98	3.663(2)	127.1
C3-H3...Cl2#2	0.95	2.64	3.569(3)	165.2
C18-H18A...Cl2#1	0.98	2.86	3.715(3)	146.9
C19-H19C...O7#3	0.98	2.36	3.300(8)	161.6
C19-H19B...Cl2#4	0.98	2.98	3.669(3)	128.2
O6-H6O...Cl1	0.84	2.35	3.120(4)	152.7
O7-H7O...Cl2#1	0.84	2.53	3.346(7)	162.5
C22-H22A...O4	0.98	2.47	3.43(2)	166.6
C22-H22B...N2B#5	0.98	2.65	3.49(2)	143.5
C11A-H11A...Cl1#6	0.95	2.62	3.558(4)	169.7
C11B-H11B...Cl1#6	0.95	2.83	3.664(16)	146.5

Operacje symetrii:

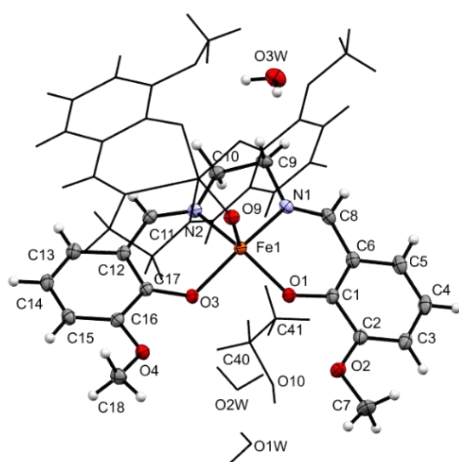
#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+3/2,y-1/2,z #3 x,y+1,z #4 -x+1,-y+2,-z+1 #5 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #6 -x+1,y+1/2,-z+1/2

W celu otrzymania kompleksu Fe-MB1-CAT podjęto próbę modyfikacji warunków syntezy opracowanych dla związku MB1-Fe z wykorzystaniem trietyloaminy jako czynnika deprotonującego grupy fenolowe. Przeprowadzono szereg doświadczeń, w których do mieszaniny reakcyjnej dodawano roztwór katecholu i trietyloaminy w różnej kolejności i w różnych stosunkach molowych. Po każdej syntezie uzyskano ten sam efekt - po kilku dniach pojawiały się ciemnofioletowe, nietrwałe poza roztworem macierzystym monokryształy, dla których udało się przeprowadzić badania strukturalne. Wykazały one, że w otrzymanym kompleksie nie było związanego anionu katecholanowego.

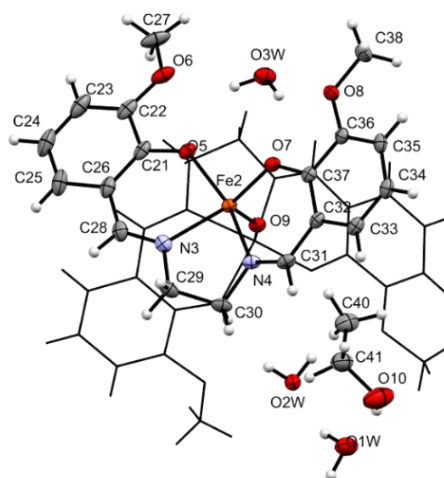
Związek MB1-diFe wykrystalizował w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Przeprowadzone badania strukturalne ujawniły, że w części asymetrycznej MB1-diFe znajduje się dimer, w którym jony żelaza Fe1 i Fe2 są połączone mostkiem tlenowym ($\mu_2\text{-O9}$). Poza kompleksem w części asymetrycznej obecne są trzy cząsteczki wody i cząsteczka etanolu. **Rysunek 34** przedstawia strukturę krystaliczną MB1-diFe.



A



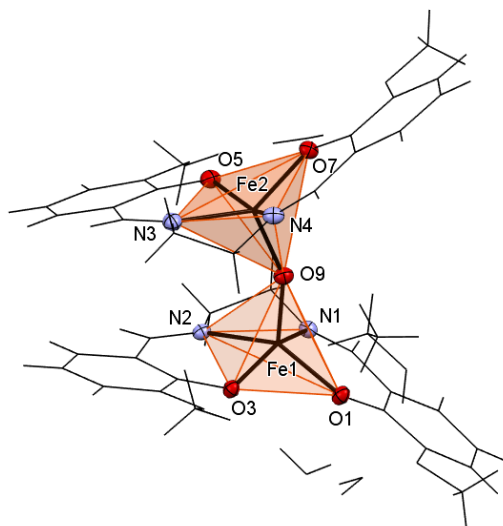
B



C

Rysunek 34. Część asymetryczna kompleksu MB1-diFe (**A**), połowa kompleksu zawierająca jon Fe1(**B**) i druga połowa kompleksu zawierająca jon Fe2 (**C**) przedstawiona w postaci elipsoid. Dla czytelności część kompleksu przedstawiono w sposób szkieletowy.

Sfera koordynacyjna wokół obu jonów Fe(III) ma kształt zdeformowanej piramidy kwadratowej, a parametr strukturalny τ_5 ($\tau_5 = 0$ dla idealnej piramidy kwadratowej i $\tau_5 = 1$ dla idealnej bipiramidy trygonalnej) wynosi 0.122 dla Fe1 i 0.280 dla Fe2 (**Rysunek 35**)[126]. Podstawę piramidy N_2O_2 tworzą atomy pochodzące ze związanego ligandu, a pozycję aksjalną zajmuje mostkujący atom μ_2 -O9.



Rysunek 35. MB1-diFe z wyszczególnieniem pierwszych sfer koordynacyjnych atomów Fe(III), które przyjmują kształt zdeformowanej piramidy kwadratowej.

Wartość kąta pomiędzy wiązaniem Fe1-O9 (1.7868(17) Å) a wiązaniem Fe2-O9 (1.7800(17) Å) wynosi 151.38(11)° (**Tabela 4**). Ekwatorialne płaszczyzny, będące podstawami piramid kwadratowych są utworzone przez atomy O1-N1-N2-O3 dla Fe1 i przez O5-N3-N4-O7 w przypadku centrum koordynacji Fe2. Wartości kątów O9-Fe-X (gdzie X oznacza atomy tworzące płaszczyzny ekwatorialne) mieszczą się w zakresie 99.99° - 117.04°. Natomiast wartości kątów pomiędzy wiązaniami w ekwatorialnych płaszczyznach wynoszą od 76.13° do 152.26°. Jony żelaza(III) są wychylone z tych płaszczyzn w kierunku mostkującego atomu tlenu O9, a wartość tego przemieszczenia jest praktycznie taka sama dla Fe1 i Fe2 i wynosi odpowiednio 0.605 Å i 0.604 Å. Ponownie pomimo horyzontalnego sposobu wiązania MB1, pierścienie aromatyczne w ligandach N₂O₂-donorowych nie leżą współpłaszczyznowo z wcześniej zdefiniowanymi płaszczyznami ekwatorialnymi. Kąt między płaszczyznami definiowanymi dla pierścieni C1-C2-C3-C4-C5-C5 i C12-C13-C14-C15-C16-C17 wynosi 155.87°. Podczas gdy w otoczeniu drugiego z jonów żelaza(III) Fe2, wartość analogicznie definiowanego kąta jest równa 168.00°.

Związane ligandy utworzyły z atomami Fe1 i Fe2 pierścienie chelatowe pięcio- i sześciocłonowe. Wartości kątów torsyjnych na mostkach diaminowych, będących częścią pięciocłonowych pierścieni chelatowych, są zbliżone i wynoszą 43.2(2)° (dla N2-C10-C9-N1) i 44.7(3)° (dla N3-C29-C30-N4). Wartości te są podobne do wartości analogicznie definiowanego kąta wyznaczonego dla głównej populacji w MB1-Fe.

Tabela 4. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej MB1-diFe.

MB1-diFe			
Fe1-O9	1.7868(17)	O9-Fe1-O1	117.04(8)
Fe1-O1	1.9223(17)	O9-Fe1-O3	103.92(7)
Fe1-O3	1.9366(16)	O1-Fe1-O3	90.88(7)
Fe1-N1	2.0896(19)	O9-Fe1-N1	105.97(8)
Fe1-N2	2.134(2)	O1-Fe1-N1	86.27(7)
		O3-Fe1-N1	147.73(7)
		O9-Fe1-N2	101.97(8)
		O1-Fe1-N2	140.41(7)
		O3-Fe1-N2	85.89(7)
		N1-Fe1-N2	76.32(8)
		Fe2-O9-Fe1	151.38(11)
Fe2-O9	1.7800(17)	O9-Fe2-O7	110.52(8)
Fe2-O7	1.9204(17)	O9-Fe2-O5	106.47(8)
Fe2-O5	1.9405(18)	O7-Fe2-O5	91.82(7)
Fe2-N4	2.102(2)	O9-Fe2-N4	99.99(8)
Fe2-N3	2.131(2)	O7-Fe2-N4	86.57(8)
		O5-Fe2-N4	152.26(8)
		O9-Fe2-N3	112.80(8)
		O7-Fe2-N3	135.44(8)
		O5-Fe2-N3	85.74(8)
		N4-Fe2-N3	76.31(9)

Zaobserwowano różnicę w długości wiązań pomiędzy atomami tlenu MB1 a jonami żelaza(III), w stosunku do długości wiązania Fe1-O9 i Fe2-O9 z mostkującym anionem O^{2-} . Analiza długości tych wiązań dla podobnych układów w bazie CSD potwierdza, że wiązanie Fe-O_{oxo} jest krótszym wiązaniem w porównaniu z Fe-O_{fenolan}.

Atomy wodoru połączone z atomami tlenu cząsteczek wody (O1W, O2W i O3W) zostały znalezione z różnicowej mapy gęstości elektronowej. Atomy H3WB, H3WA, H2WB i H2WA biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych, w których cząsteczka wody jest donorem a akceptorem są atomy tlenu liganda, zarówno związane z żelazem jak i te z grup metoksyłowych. Długości powyższych wiązań wodorowych O-H...O mieszczą się w zakresie 2.13 $\text{\AA}$ – 2.40 $\text{\AA}$ (**Tabela 5**). Ponadto, cząsteczka wody zawierająca atomy wodoru H1WA i H1WB jest zaangażowana w tworzenie wiązań wodorowych z pozostałymi dwiema cząsteczkami H_2O . W tych oddziaływaniach pełni rolę donora wiązań wodorowych, a długości tych wiązań są podobne i wynoszą 1.97 $\text{\AA}$ i 1.99 $\text{\AA}$. Stwierdzono także obecność wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką etanolu a cząsteczką wody, z odległością O10...O1W równą 2.784(4) $\text{\AA}$.

Tabela 5. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla MB1-diFe [$\text{\AA}$, $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O3W-H3WB...O5	0.87	2.23	2.975(3)	143(3)
O3W-H3WB...O6	0.87	2.24	2.984(3)	143(3)
O3W-H3WA...O7	0.87	2.26	3.023(3)	146(3)
O3W-H3WA...O8	0.87	2.26	2.986(3)	141(3)
C10-H10A...O4#1	0.99	2.63	3.580(3)	161.0
C30-H30B...O5#2	0.99	2.58	3.524(3)	158.6
C7-H7A...O1W#3	0.98	2.66	3.504(5)	145.0
O2W-H2WB...O2	0.88	2.13	2.916(3)	149(3)
O2W-H2WB...O1	0.88	2.40	3.122(3)	139(3)
O2W-H2WA...O3	0.87	2.21	3.003(2)	150(3)
O2W-H2WA...O4	0.87	2.31	3.026(3)	140(3)
O1W-H1WB...O3W#4	0.90	1.89	2.777(3)	168(4)
O1W-H1WA...O2W	0.90	1.97	2.812(3)	157(4)
O10-H10O...O1W	0.84	1.99	2.784(4)	156.8
C38-H38C...O10#5	0.98	2.52	3.454(4)	159.1

Operacje symetrii:

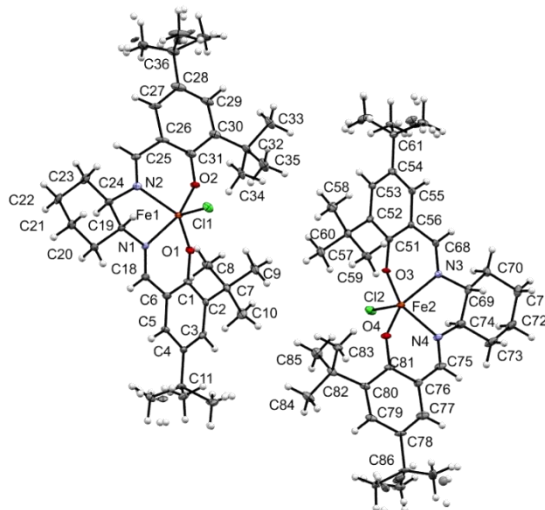
#1 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #2 -x,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+1,-y+1,-z+1 #4 x,y-1,z #5 x,y+1,z

W cząsteczce MB1-diFe znaleziono także sieć oddziaływań, w których biorą udział pierścienie aromatyczne. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ tworzą się pomiędzy pierścieniami Cg4 (C32-C33-C34-C35-C36-C37) sąsiednich cząsteczek, a długość Cg4...Cg4#10 (#10 -x,-y+2,-z+1) wynosi 3.9306(17) $\text{\AA}$. Pierścienie te są względem siebie przesunięte o 2.302 $\text{\AA}$. Ponadto grupa $-\text{CH}_2$ tworząca mostek etylenodiaminowy tworzy oddziaływanie C-H... π z pierścieniem Cg2 (C12-C13-C14-C15-C16-C17), a odległość dla oddziaływania C9-H9B...Cg2#1 (#1 -x+1,y+1/2,-z+1/2) wynosi 2.77 $\text{\AA}$. W strukturze MB1-diFe znaleziono także oddziaływanie C15-H15...Cg4#2 (#2 -x,y-1/2,-z+1/2) o długości 2.54 $\text{\AA}$.

Dla ligandu MB2 przeprowadzono szereg syntez w warunkach odpowiadających tym, które zastosowano w syntezach MB1-Fe i MB2-diFe. Ponownie dodatek trietyloaminy spowodował powstanie kompleksu dwujądrowego, w którym atomy żelaza(III) są połączone mostkiem tlenowym. W przypadku syntezy prowadzonej z użyciem ligandu MB2 i bez dodatku Et_3N , z etanolowego roztworu macierzystego otrzymano ciemnoczerwone kryształy. Wykonane badania strukturalne ujawniły, że monojądrowy kompleks MB2-Fe wykryłizował w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P1, a w części asymetrycznej MB2-Fe znajdowały się dwie cząsteczki kompleksu $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]$ (**Rysunek 36**).

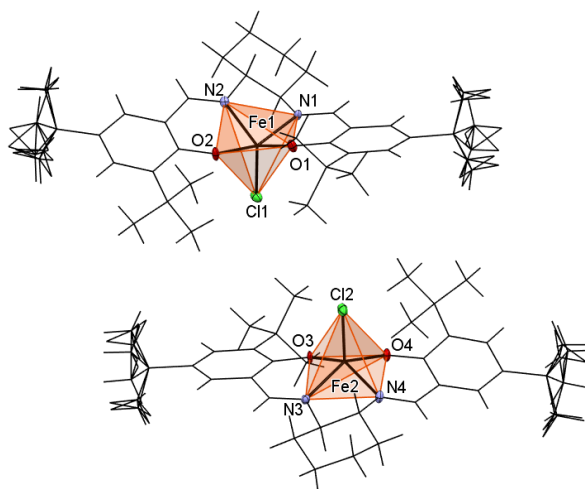
W obu cząsteczkach MB2-Fe konfiguracja absolutna chiralnych atomów węgla (C19, C24, C69, C74) została określona jako R, a możliwa symetria P-1 jest łamana przez

identyczną konfigurację centrów chiralnych (R,R) w obu związanych ligandach. Analiza strukturalna wykazała także statystycznie istotne różnice w geometrii obu cząsteczek kompleksów.



Rysunek 36. Część asymetryczna MB2-Fe, dla czytelności pominięto numeracje atomów węgla w nieuporządkowanych grupach tert-butylovych.

Analogicznie do związku MB1-Fe kształt sfery jonów żelaza(III) scharakteryzowano za pomocą wartości indeksu geometrycznego τ_5 [126]. W związku MB2-Fe obliczone wartości indeksu τ wynoszą dla Fe1 i Fe2 odpowiednio $\tau_5 = 0.420$ i $\tau_5 = 0.012$. Wartości te wskazują, że oba jony posiadają sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej. Deformacja otoczenia jonu Fe1 jest większa w porównaniu z sferą koordynacyjną Fe2 (**Rysunek 37**).



Rysunek 37. Związek MB2-Fe z wyszczególnieniem pierwszej sfery koordynacyjnej jonów Fe1 i Fe2.

Jak już wspomniano, jony Fe1 i Fe2 posiadają otoczenie zdeformowanej piramidy kwadratowej, z aksjalnie związanymi ligandami Cl1 i Cl2. Kąty Cl1-Fe-X i Cl2-Fe-X (gdzie X oznacza atomy tworzące płaszczyzny N₂O₂) mieszczą się w zakresach: 96.32° - 117.20° i 100.62° - 111.36° (**Tabela 6**). Ekwatorialne płaszczyzny są utworzone przez atomy O1-N1-N2-O2 dla Fe1 oraz przez O3-N3-N4-O4 w przypadku drugiego jonu żelaza Fe2. Wartości kątów pomiędzy wiązaniami w tych płaszczyznach wynoszą od 77.6° do 157.6°. Natomiast wychylenie kationów żelaza(III) z podstawy piramidy w kierunku ligandów Cl1, jest zbliżone i wynosi 0.570 Å oraz 0.554 Å dla jonów Fe1 i Fe2. Podobnie jak dla kompleksów MB1-Fe i MB1-diFe, pierścienie aromatyczne w związanych ligandach N₂O₂-donorowych nie leżą współpłaszczyznowo z wcześniej zdefiniowanymi płaszczyznami ekwatorialnymi. Ligandy MB2 zawierające pierścienie cykloheksanowe (C19-C20-C21-C22-C23-C24 i C69-C70-C71-C72-C73-C74) o konformacji krzesłowej, po związaniu w MB1-Fe utworzyły z jonami żelaza(III) pierścienie chelatowe pięcio- i sześcioczłonowe. Wartości kątów torsyjnych na mostkach N1-C19-C24-N2 i N3-C69-C74-N4 w pierścieniach pięcioczłonowych są zbliżone i wynoszą -48.9(5)° (dla N1-C19-C24-N2) i -41.3(6)° (dla N3-C69-C74-N4). Dla nieuporządkowanych grup *tert*-butylowych w związanych ligandach MB2 pozycje wyznaczono z 50% prawdopodobieństwem.

Tabela 6. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej MB2-Fe.

MB2-Fe			
Fe1-O1	1.872(5)	O1-Fe1-O2	93.1(2)
Fe1-O2	1.887(5)	O1-Fe1-N1	86.0(2)
Fe1-N1	2.080(5)	O2-Fe1-N1	157.6(2)
Fe1-N2	2.108(6)	O1-Fe1-N2	132.4(2)
Fe1-Cl1	2.2454(18)	O2-Fe1-N2	86.7(2)
		N1-Fe1-N2	77.7(2)
		O1-Fe1-Cl1	117.20(18)
		O2-Fe1-Cl1	103.92(16)
		N1-Fe1-Cl1	96.32(15)
		N2-Fe1-Cl1	108.90(15)
Fe2-O3	1.891(5)	O3-Fe2-O4	91.8(2)
Fe2-O4	1.896(5)	O3-Fe2-N4	147.0(2)
Fe2-N4	2.086(5)	O4-Fe2-N4	86.5(2)
Fe2-N3	2.094(5)	O3-Fe2-N3	86.10(19)
Fe2-C2	2.2373(18)	O4-Fe2-N3	146.3(2)
		N4-Fe2-N3	77.6(2)
		O3-Fe2-Cl2	111.36(16)
		O4-Fe2-Cl2	106.82(16)
		N4-Fe2-Cl2	100.62(16)
		N3-Fe2-Cl2	105.18(15)

W związku MB2-Fe nie występują atomy wodoru, które mogłyby tworzyć klasyczne wiązania wodorowe. Istotnymi oddziaływaniami stabilizującymi w strukturze krystalicznej są oddziaływania międzycząsteczkowe C18-H18...Cl2#1 i C20-H20B...Cl2#1 (#1 $x,y,z-1$) o długościach C-H...Cl równych odpowiednio 2.84 Å i 2.95 Å (**Tabela 7**). Warto nadmienić, że grupy *tert*-butylowe oddziałują z pierścieniami aromatycznymi Cg2 (C26-C27-C28-C29-C30-C31), Cg3 (C51-C52-C53-C54-C55-C67) i Cg4 (C76-C77-C78-C79-C80-C81). W ligandzie 1 długości tych oddziaływań wynoszą 2.75 Å i 2.79 Å dla C14-H14B...Cg3#2 (#2 $x,y-1,z$) i C17-H17B...Cg2#2 (#2 $x,y-1,z$). Grupy C-H drugiej cząsteczki kompleksu tworzą dłuższe oddziaływania C64-H64B...Cg4#3 (#3 $x,y+1,z$) i C67-H67B...Cg4#3 (#3 $x,y+1,z$) o długościach odpowiednio 2.81 Å i 2.97 Å.

Tabela 7. Oddziaływania międzycząsteczkowe dla MB2-Fe [$\text{\AA}$, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C18-H18...Cl2#1	0.95	2.84	3.712(7)	152.7
C20-H20B...Cl2#1	0.99	2.95	3.821(7)	147.6

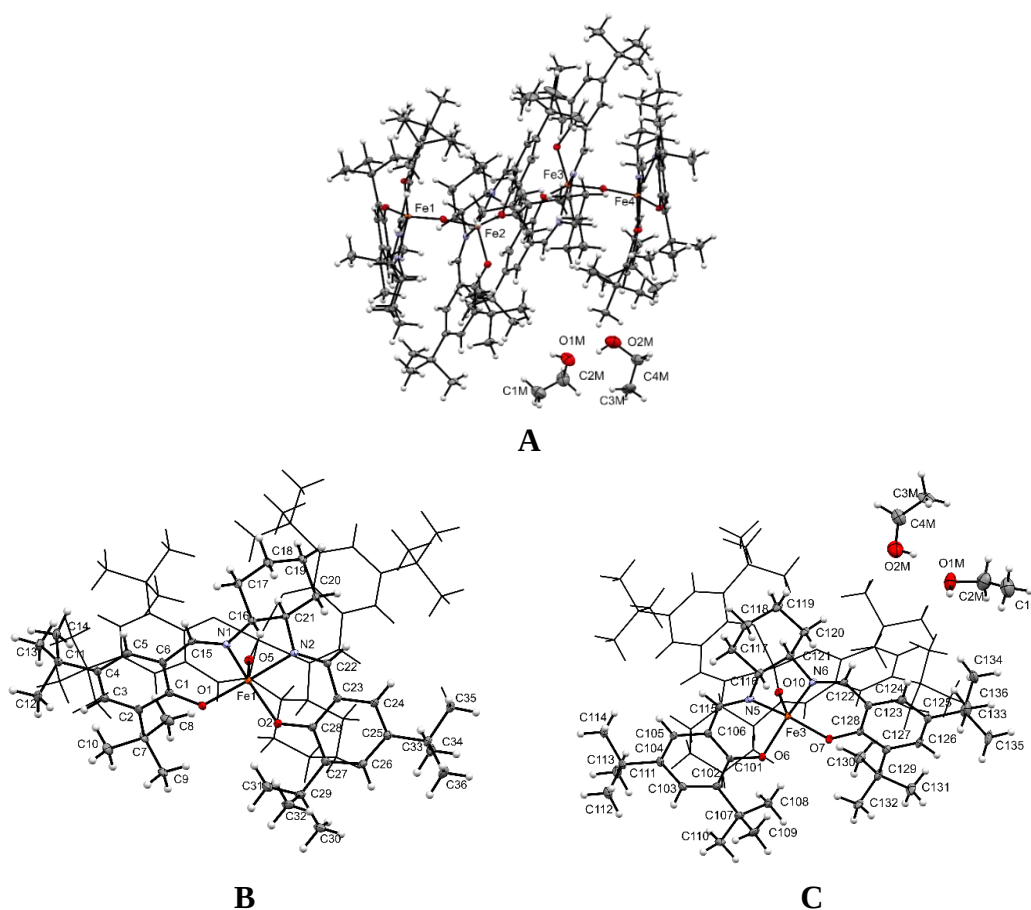
Operacje symetrii:

#1 $x,y,z-1$

Równolegle do próby modyfikacji warunków syntezy opracowanych dla związku MB1-Fe, modyfikowano warunki syntezy związku MB2-Fe w celu otrzymania kompleksu Fe-L-CAT. Ponownie do mieszaniny reakcyjnej dodawano w różnych stosunkach i kolejności roztwór katecholu i deprotonującej trietyloaminy. Po każdej syntezie uzyskano ten sam efekt, po kilku dniach pojawiały się ciemnoczerwone monokryształy nietrwałe poza etanolem roztworem macierzystym. Mimo to, dla otrzymanych monokryształów udało się przeprowadzić pomiar dyfraktometryczny. Związek MB2-diFe wykrywał w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P1. Przeprowadzone badania strukturalne ujawniły, że w części asymetrycznej MB2-diFe znajdują się dwa dimery, w których jony żelaza Fe1 i Fe2 są połączone mostkiem tlenowym (μ_2 -O), podobnie jak jony Fe3 i Fe4 w drugiej cząsteczce. Oprócz dwóch cząsteczek kompleksów w części asymetrycznej obecne są dwie cząsteczki rozpuszczalnika (etanolu). Należy podkreślić, że pierwotnie w części asymetrycznej znaleziono cztery cząsteczki rozpuszczalnika, ale ze względu na nieuporządkowanie i niestabilność otrzymanych modeli rozpuszczalników, zdecydowano o zastosowaniu procedury SQUEEZE zaimplementowanej w programie PLATON [124]. Niecentrosymetryczna grupa przestrzenna jest wynikiem konfiguracji absolutnej (R,R)

na atomach węgla pierścieni cykloheksanowych (C16, C21, C66, C71, C116, C121, C166 i C171) w obu dimerach znajdujących się w części asymetrycznej struktury.

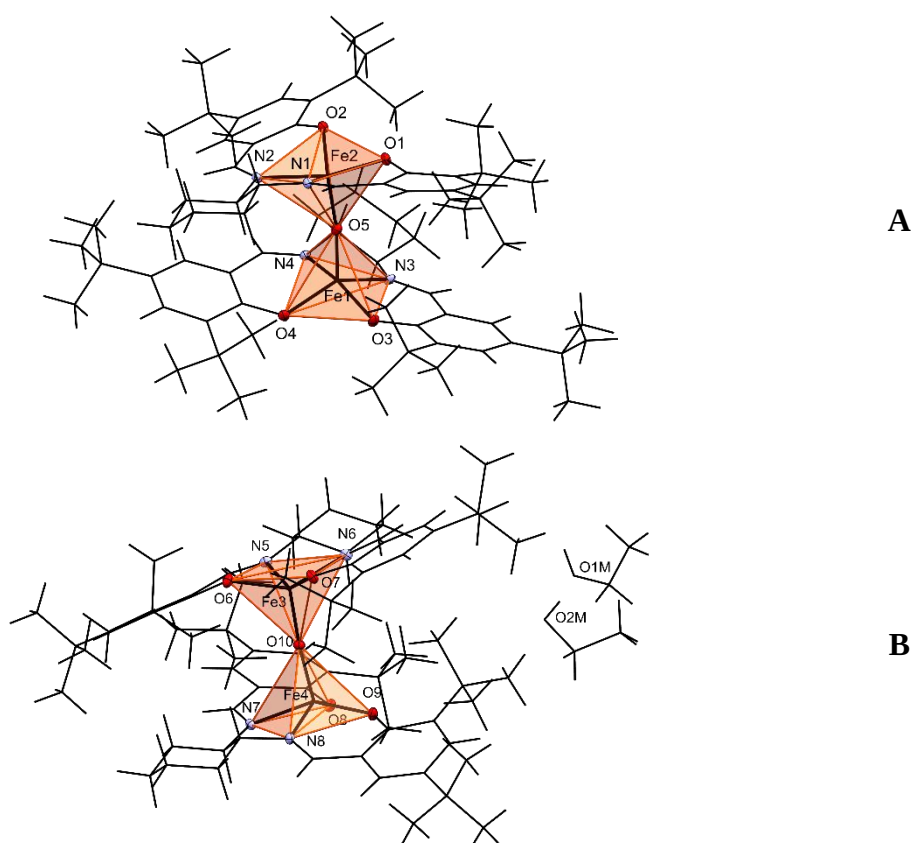
Rysunek 38 przedstawia strukturę krystaliczną MB2-diFe. W części A rysunku została przedstawiona cała część asymetryczna i podpisane zostały tylko jony żelaza i molekuly rozpuszczalnika. W części B i C wyszczególniono odpowiednio cząsteczkę pierwszą zawierającą jony Fe1 i Fe2 oraz cząsteczkę drugą, w której skład wchodzi Fe3 i Fe4. Dla czytelności w części B i C, drugi z ligandów związanych w dimery został przedstawiony w sposób szkieletowy, z numeracją atomów węgla analogiczną do tej pokazanej na poniższym rysunku. W szkieletowo przedstawionym ligandzie połączonym z atomem Fe2, numeracja węgli rozpoczyna się od C51, a w ligandzie połączonym z Fe4 od C151.



Rysunek 38. Część asymetryczna MB2-diFe (A) wraz z wyszczególnieniem cząsteczek zawierających jony Fe1 i Fe2 (B), oraz tej zawierającej jony Fe3 i Fe4 (C).

Jony Fe1 i Fe2 posiadają sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej, a wartości τ wynoszą odpowiednio $\tau_5 = 0.409$ i $\tau_5 = 0.346$ [126].

Dla dwóch pozostałych jonów żelaza(III) obliczone wartości parametru są niższe, co wskazuje, że sfera koordynacyjna jest mniej zdeformowana, ale także przyjmuje kształt piramidy kwadratowej ($\tau_5(\text{Fe3}) = 0.059$ i $\tau_5(\text{Fe4}) = 0.102$) (**Rysunek 39**). W poniższym opisie struktury krystalicznej MB2-diFe jako cząsteczkę 1 traktuje się dimer zawierający jony Fe1 i Fe2, a jako cząsteczką 2 dimer z Fe3 i Fe4.



Rysunek 39. Cząsteczka pierwsza MB2-diFe z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe1 i Fe2 (A) u góry. Cząsteczka druga, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe3 i Fe4 (B) na dole.

Zgodnie z interpretacją wartości τ_5 jony Fe1 i Fe2 mają otoczenie zdeformowanej piramidy kwadratowej z aksjalnie związanym anionem tlenkowym ($\mu_2\text{-O5}$), który jako atom mostkujący jest wspólnym wierzchołkiem obu piramid, a wartość kąta Fe1-O5-Fe2 wynosi 170.09° . W drugiej cząsteczce sfery koordynacyjne atomów Fe3 i Fe4 współdzielą wiązany aksjalnie mostkujący anion tlenkowy $\mu_2\text{-O10}$, a kąt Fe3-O10-Fe4 jest większy od poprzedniego i ma miarę 174.27° (**Tabela 8**).

Analiza geometrii ujawniła, że wiązania Fe-O_{oxo} w obu cząsteczkach są o ponad 0.1 Å krótsze w porównaniu z wiązaniami Fe-O_{fenolan}, co potwierdza, że mostkujące O5 i O10 mają charakter anionów tlenkowych. Warto przypomnieć, że podobną zależność zaobserwowano w związku MB1-diFe i w wynikach przeszukania bazy CSD.

Tabela 8. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej MB2-diFe.

Cząsteczka 1			
Fe1-O5	1.771(3)	O5-Fe1-O2	113.93(13)
Fe1-O2	1.930(3)	O5-Fe1-O1	104.00(13)
Fe1-O1	1.934(3)	O2-Fe1-O1	95.71(12)
Fe1-N1	2.104(3)	O5-Fe1-N1	110.73(12)
Fe1-N2	2.109(3)	O2-Fe1-N1	133.10(12)
		O1-Fe1-N1	86.75(12)
		O5-Fe1-N2	96.02(13)
		O2-Fe1-N2	84.98(12)
		O1-Fe1-N2	157.64(11)
		N1-Fe1-N2	76.80(12)
		Fe1-O5-Fe2	170.09(19)
Fe2-O5	1.780(3)	O5-Fe2-O3	106.02(13)
Fe2-O3	1.916(3)	O5-Fe2-O4	112.90(13)
Fe2-O4	1.923(3)	O3-Fe2-O4	93.08(12)
Fe2-N4	2.097(3)	O5-Fe2-N4	96.45(12)
Fe2-N3	2.112(3)	O3-Fe2-N4	155.88(12)
		O4-Fe2-N4	86.00(12)
		O5-Fe2-N3	110.14(13)
		O3-Fe2-N3	86.77(12)
		O4-Fe2-N3	135.14(12)
		N4-Fe2-N3	77.19(12)
Cząsteczka 2			
Fe3-O10	1.771(3)	O10-Fe3-O7	111.32(13)
Fe3-O7	1.907(3)	O10-Fe3-O6	110.05(13)
Fe3-O6	1.940(3)	O7-Fe3-O6	92.56(12)
Fe3-N6	2.094(3)	O10-Fe3-N6	103.35(13)
Fe3-N5	2.109(3)	O7-Fe3-N6	87.31(12)
		O6-Fe3-N6	144.06(12)
		O10-Fe3-N5	100.07(12)
		O7-Fe3-N5	147.57(12)
		O6-Fe3-N5	83.91(13)
		N6-Fe3-N5	77.46(13)
		Fe3-O10-Fe4	174.27(19)
Fe4-O10	1.776(3)	O10-Fe4-O9	109.46(13)
Fe4-O9	1.917(3)	O10-Fe4-O8	109.54(12)
Fe4-O8	1.946(3)	O9-Fe4-O8	95.68(12)
Fe4-N8	2.108(3)	O10-Fe4-N8	103.89(12)
Fe4-N7	2.119(3)	O9-Fe4-N8	86.32(12)
		O8-Fe4-N8	143.58(12)
		O10-Fe4-N7	99.05(13)
		O9-Fe4-N7	149.68(12)
		O8-Fe4-N7	83.97(12)
		N8-Fe4-N7	76.82(12)

W cząsteczce 1 wartości kątów O5-Fe1-X i O5-Fe2-X (gdzie X oznaczają atomy tworzące płaszczyzny N_2O_2) mieszczą się w zakresie 96.02° do 113.93° .

Natomiast w cząsteczce drugiej analogicznie definiowane wartości kątów (O10-Fe3-X i O10-Fe4-X) mają miary od 99.05° do 111.32°. Atomy tlenu i azotu będące częścią ligandów, tworzą N₂O₂-donorowe płaszczyzny ekwatorialne w stosunku do jonów żelaza(III). W pierwszej cząsteczce płaszczyzna ekwatorialna dla Fe1 jest definiowana przez atomy O1-N1-N2-O2, a wartości kątów wewnętrznych wynoszą od 77.46° do 157.64°. Wychylenie atomu Fe1 z powyższej N₂O₂-donorowej płaszczyzny wynosi 0.671 Å, podczas gdy dla atomu Fe2 wychylenie z płaszczyzny O3-N3-N4-O4 jest nieco mniejsze i wynosi 0.585 Å. Wartości kątów wewnętrznych w ekwatorialnej płaszczyźnie otaczającej Fe2 mieszczą się w zakresie 76.82° – 149.68°. Natomiast w drugiej cząsteczce dla atomów Fe3 i Fe4 definiuje się następujące płaszczyzny tworzące podstawę piramidy kwadratowej: O6-N5-N6-O7 i O8-N7-N8-O9. Wychylenia atomów żelaza Fe3 i Fe4 z płaszczyzn N₂O₂ są mniejsze od tych w cząsteczce 1 i wynoszą odpowiednio 0.572 Å i 0.551 Å. W płaszczyźnie O6-N5-N6-O7 wartości kątów wewnętrznych mieszczą się w zakresie od 77.46° do 92.56°, a w płaszczyźnie otaczającej atom Fe4 od 76.82° do 95.68°. Należy zauważyć, że w każdej z powyżej zdefiniowanych płaszczyzn ekwatorialnych najmniejsza wartość kąta wewnętrznego dotyczy kąta N-Fe-N, a największa odpowiada kątowi O-Fe-O. Jest to zgodne z wartościami zaobserwowanymi w wcześniej opisanych strukturach kompleksów żelaza(III) z ligandami MB1 i MB2.

Podobnie do poprzednich kompleksów opisanych w tym rozdziale, w obu cząsteczkach pierścienie aromatyczne w związanych ligandach N₂O₂-donorowych nie leżą współpłaszczyznowo z zdefiniowanymi płaszczyznami ekwatorialnymi. W cząsteczce 1 wartość kąta pomiędzy płaszczyznami definiowanymi dla pierścieni aromatycznych ligandu MB2 związanego z Fe1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C23-C24-C25-C26-C27-C28) wynosi 154.02°, podczas gdy wartość analogicznie definiowanego kąta dla pierścieni C51-C52-C53-C54-C55-C56 i C73-C74-C75-C76-C77-C78 jest większa (162.13°). Natomiast w cząsteczce drugiej odpowiednie wartości kątów wynoszą 167.47° (dla C101-C102-C103-C104-C105-C106 i C123-C124-C125-C126-C127-C128) i 158.97° (dla pierścieni C151-C152-C153-C154-C155-C156 i C173-C174-C175-C176-C177-C178).

W cząsteczce pierwszej ligandy MB2 zawierające pierścienie cykloheksanowe (C16-C17-C18-C19-C20-C21 i C66-C67-C68-C69-C70-C71) o konformacji krzesłowej, po związaniu w MB2-diFe utworzyły z jonami żelaza(III) pierścienie chelatowe pięcio- i sześciocłonowe. Podobnie jak ligandy MB2 związane z jonami Fe3 i Fe4, które także zawierają pierścienie cykloheksanowe o konformacji krzesłowej (C116-C117-C118-

C119-C120-C121 i C166-C167-C168-C169-C170-C171). Wartości kątów torsyjnych na mostkach N-C-C-N będących częścią pięcioczłonowych pierścieni chelatowych przyjmują zbliżone wartości. W cząsteczce pierwszej są równe $-45.6(3)^\circ$ dla N2-C21-C16-N1 i $-45.8(4)^\circ$ dla N3-C66-C71-N4. Natomiast w cząsteczce drugiej odpowiednie kąty torsyjne mają miary $-46.0(3)^\circ$ dla N6-C121-C116-N5 i $-45.3(3)^\circ$ dla N7-C166-C171-N8. Te wartości są bardzo podobne do tych znalezionych w MB2-Fe.

Atomy wodoru połączone z atomami tlenu cząsteczek metanolu (O1M i O2M) zostały znalezione z różnicowej mapy gęstości elektronowej. Pierwsza z cząsteczek metanolu jest donorem wiązania wodorowego O2M-H2OM...O1M, a druga akceptorem. Długość O-H...O utworzonego oddziaływania wynosi 1.87 Å. Pomimo, że atomy wodoru znaleziono na różnicowej mapie gęstości elektronowej, dla atomu wodoru H1OM nie znaleziono w strukturze oddziaływań wodorowych w których ta cząsteczka byłaby donorem. Może to być związane z zastosowaniem procedury SQUEEZE. Ponadto, w związku MB2-diFe znaleziono oddziaływania, w których uczestniczą pierścienie aromatyczne. Długość C8-H8C...Cg3 (C51-C52-C53-C54-C55-C56) w cząsteczce pierwszej wynosi 2.84 Å, podczas gdy w cząsteczce drugiej odległość C181-H81D...Cg6 (C123-C124-C125-C126-C127-C128) jest równa 2.98 Å. Pierścień Cg6 oddziałuje z grupą -CH₂ cykloheksylo-1,2-diaminy, a długość oddziaływania wynosi 2.96 Å. W drugim dimerze, grupa C181-H81D oddziałuje z pierścieniem Cg8 (C173-C174-C175-C176-C177-C178), a odległość jest nieco większa do poprzedniej i wynosi 2.98 Å.

Podsumowując, w wyniku syntez przeprowadzonych dla ligandów MB1 i MB2 uzyskano monokryształy zawierające układy Fe(III)-ligand, gdzie dodatkowe miejsce w sferze koordynacyjnej zajmowały aniony Cl⁻ lub cząsteczka rozpuszczalnika. Podczas prowadzenia syntez, w których używano roztworu katecholu i trietyloaminy nie zaobserwowano żadnych zmian wizualnych, a uzyskane struktury nie zawierały związanego katecholu. Próbowano powtórzyć syntezę w których zmieniono kolejność dodawania odczynników, najpierw dodano katechol do roztworu chlorku żelaza(III) i uzyskano zieloną mieszaninę, która natychmiast po dodaniu roztworów ligandów zmieniała zabarwienie na ciemnoczerwone. Zmiany wizualne potwierdzały, że w obecności ligandów MB1 i MB2 cząsteczki katecholu zostały wyparte i zastąpione przez te ligandy. Brak możliwości wiązania katecholu może być spowodowany faktem

„sztywności” ligandów N_2O_2 . W wyniku analizy otrzymanych struktur, po związaniu ligandu horyzontalnie, pozostają wolne pozycje aksjalne, co nie stwarza dogodnej przestrzeni do skoordynowania cząsteczki zdeprotowanego katecholu. Ponadto w bazie CSD znaleziono dwie struktury (stan na dzień 4.08.2024, kody: BOXVAL i BOXVEP), w których związany był ligand N_2O_2 -donorowy i katechol (bądź cząsteczka zawierająca fragment odpowiadający budowie katecholu) [48]. W BOXVEP jon żelaza(III) związany jest z podobnym do ligandów MB, niepodstawionym ligandem N_2O_2 -donorowym i cząsteczką katecholu. Natomiast w BOXVAL jon Fe(III) związany jest z niepodstawionym ligandem N_2O_2 -donorowym i większą cząsteczką (fenantreno-9,10-diol) zawierająca ugrupowanie katecholowe w swojej strukturze. Trudności w otrzymaniu monokryształów zawierających układ żelazo(III)-ligand-katechol dla badanych kompleksów z ligandami MB1 i MB2 mogą być także spowodowane obecnością podstawników *tert*-butylowych w pierścieniach aromatycznych, które wpływają na konformację i mobilność całego liganda.

Dla otrzymanych związków MB1-Fe i MB2-Fe przeprowadzono badania aktywności katalitycznej zgodnie z literaturową procedurą. Natomiast w przypadku związków MB1-diFe i MB2-diFe nie udało się przeprowadzić tego typu badań, ponieważ jak wcześniej wspomniano monokryształy były nietrwałe poza roztworem macierzystym. Wyniki testów aktywności katalitycznej dla MB1-Fe i MB2-Fe nie wykazały obecności pasma w okolicy 700-800nm, które odpowiadałoby za utworzenie adduktu żelaza(III)-katechol. Ponadto, nie stwierdzono zmian spektralnych świadczących o powstaniu produktu zgodnego z mechanizmem działania oksydaz katecholowych (3,5-DTBQ) [114–116].

Analizując strukturę krystaliczną kompleksów MB1-Fe i MB2-Fe można wnioskować, że sposób związania ligandów nie stwarza wystarczającej przestrzeni do interakcji z substratem 3,5-DTBC. Wniosek ten można poprzeć faktem, że nie udało się otrzymać kompleksów zawierających układ żelazo(III)-ligand-katechol.

Podsumowując, badane kompleksy Fe(III) z ligandami N_2O_2 -donorowymi nie naśladują aktywności dioksygenaz katecholowych i oksydaz katecholowych. Dlatego postanowiono zaprojektować nową grupę kompleksów z N_2O -donorowymi zasadami Schiffa, której poświęcona jest dalsza część pracy.

17. Synteza zasad Schiffa

Dane literaturowe dotyczące biomimetycznych kompleksów metali d-elektronowych wskazują, że oprócz wyboru centrum metalicznego niezwykle istotny jest odpowiedni dobór ligandów. Zaprojektowano serię ligandów N₂O-donorywch będących iminami (zasadami Schiffa), tak aby po ich związaniu, otrzymane kompleksy biomimetyczne swoją budową naśladowały centrum aktywne enzymów przekształcających katechole.

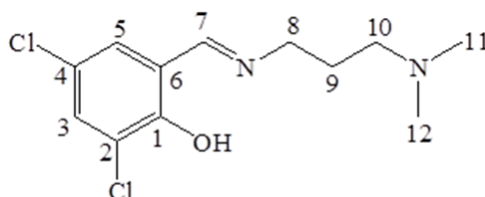
Ligandy otrzymano na drodze kondensacji amin pierwszorzędowych i aldehydów zgodnie z schematem przedstawionym na **Rysunek 28** (rozdział 11). Budowę ligandów potwierdzono: (1) spektroskopią ¹H i ¹³C NMR, (2) spektroskopią w podczerwieni (IR), (3) analizą elementarną CHN.

Dla ligandów S17, S18, S19, S23, S24, S27 oraz S28 po kilku dniach w temperaturze 7°C otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne, które jednoznacznie potwierdziły budowę otrzymanych imin. Wyniki badań strukturalnych ligandów przedstawiono w rozdziale 17.1. Należy nadmienić, że otrzymane monokryształy przechodziły w ciecz powyżej temperatury 7°C, dlatego nie możliwe było wykonanie innych analiz dla osadów krystalicznych.

Wyniki badań analizy elementarnej CHN, w niektórych przypadkach różnią się znacząco od wyników obliczeń teoretycznych. Aparat na którym wykonano analizy jest przeznaczony do badania próbek stałych. Jeżeli w temperaturze pokojowej, dana próbka związku jest w formie ciekłej, pomimo podjętej próby określenia składu CHN otrzymane wyniki mogą nie przedstawiać realnego składu związku. Kolejnym czynnikiem wpływającym na wyniki analizy elementarnej jest wydajność i stopień przereagowania substratów. Jeżeli w mieszaninie poreakcyjnej pozostałaby lotna amina, to powinna ona zostać usunięta wraz z rozpuszczalnikiem na wyparce rotacyjnej. Z drugiej strony nie zaobserwowano wytrącenia osadów, które świadczyłyby o pozostałościach aldehydów w próbkach. Podjęto próbę oczyszczania otrzymanych związków, jednakże nie uzyskano pozytywnego rezultatu, związki w trakcie oczyszczania rozkładały się. Najważniejszym celem powyższych analiz było potwierdzenie, że został utworzony produkt – zasada Schiffa. Warto nadmienić, że do syntez kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) każdorazowo ligand był otrzymywany *in situ*.

Analizę wyników badań dla zasad Schiffa, dla których nie otrzymano monokryształów przedstawiono na przykładzie ligandu S7 (**Rysunek 40**). W rezultacie prowadzonej syntezy otrzymano żółty roztwór. Podjęto próby odparowania rozpuszczalnika w różnych

warunkach, celem krystalizacji związku, jednakże nie przyniosły one spodziewanych efektów. Postanowiono więc bezpośrednio po syntezie usunąć rozpuszczalnik na wyparce pod zmniejszonym ciśnieniem, co pozwoliło uzyskać w miarę stabilną formę produktu, dla której możliwe było wykonanie analiz potwierdzających budowę związku. Jak wcześniej wspomniano do otrzymywania kompleksów, każdorazowo wykonywano nową syntezę *in situ* ligandów.



Rysunek 40. Zasada Schiffa S7.

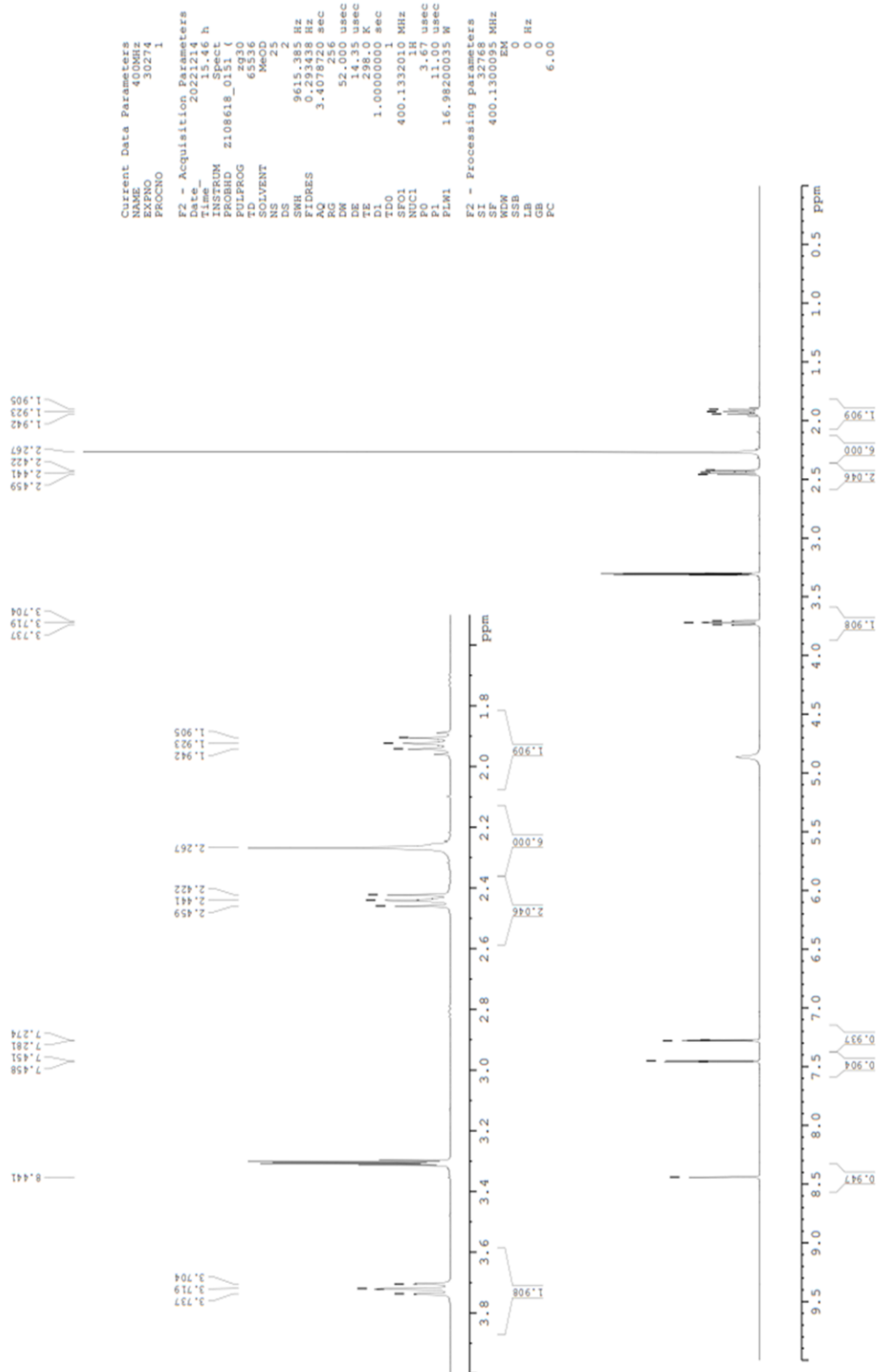
W wyniku syntezy ligandu S7 otrzymano żółty olej. Dla otrzymanego produktu, przechowywanego po usunięciu rozpuszczalnika w temperaturze 7°C, niezwłocznie przeprowadzono analizy potwierdzające pozytywny wynik prowadzonej reakcji. Z tej samej kolby równocześnie pobrano próbki produktu, które poddano analizom. Widma NMR wykonano w rozpuszczalniku CD₃OD, natomiast widma IR zostały wykonane w trybie refleksyjnym bez użycia rozpuszczalnika, z wykorzystaniem diamentowej przystawki ATR.

Na widmie ¹H NMR (**Rysunek 41**) zidentyfikowano sygnały pochodzące od wszystkich protonów, oprócz wodoru z grupy hydroksylowej. Analizując widmo IR (**Rysunek 43**) udało się potwierdzić obecność grupy hydroksylowej związanej z pierścieniem aromatycznym poprzez przypisanie pasma z maksimum przy 2941.8 cm⁻¹. Obecność równocennych atomów wodoru połączonych z atomami węgla C11 i C12 została potwierdzona singletowym sygnałem ¹H NMR przy przesunięciu 2.267 ppm. Zostało to także potwierdzone obecnością pasma na widmie IR, które przypisuje się drganiu zginającemu wiązania C-H w grupie metylowej, z maksimum przy 1451.7 cm⁻¹. Atomy wodoru połączone z węglami C8 i C10 w łańcuchu alifatycznym, potwierdzono przez identyfikację dwóch sygnałów trypletowych w zakresie 2.4-3.7 ppm. W łańcuchu alifatycznym pochodzącym z części aminowej, środkowy atom węgla C9, połączony jest z dwoma atomami wodoru, które sprzęgając się tworzą sygnał o złożonej multipletowości - tryplet trypletów (około 1.9 ppm). Aromatyczne atomy wodoru identyfikuje się przypisując im dubletowe

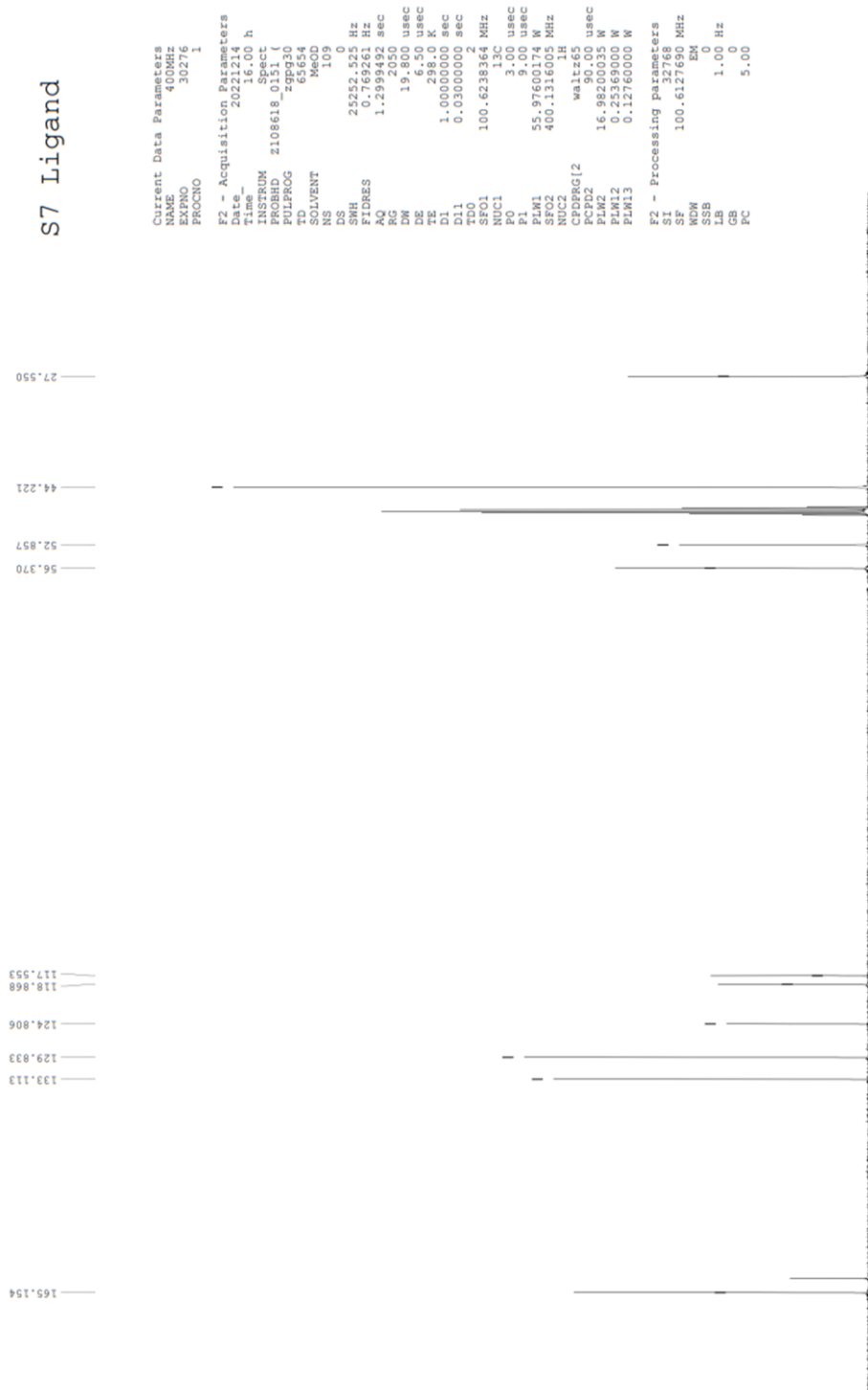
sygnały w okolicy 7.5 ppm. Sygnał o największym przesunięciu (8.441 ppm), odpowiada atomowi wodoru, który związany jest z iminowym atomem węgla. Utworzenie iminowego wiązania C=N, potwierdza także obecność pasma na widmie IR z maksimum przy 1633.5cm^{-1} , które identyfikuje się jako pasmo pochodzące od drgania rozciągającego wiązania iminowego. Na widmie ^1H NMR sygnał singletowy przy około 5 ppm jest sygnałem pochodzącym od H_2O , która jest zanieczyszczeniem obecnym w używanym deuterowanym rozpuszczalniku. W okolicy 3.3 ppm obserwuje się sygnał od cząsteczki metanolu, także pochodzącej z rozpuszczalnika używanego do analizy. Należy nadmienić, że na widmie IR obserwuje się także dwa silne i ostre pasma przy maksimach 854.36 i 732.77 cm^{-1} , które odpowiadają silnym drganiom rozciągającym wiązań C-Cl. **Tabela 9** przedstawia charakterystykę spektralną na podstawie identyfikacji najważniejszych pasm obecnych na widmie IR. Wyniki analizy elementarnej CHN, dla założonego składu $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ (C 52.79%, H 6.81%, N 10.46%) są zgodne z obliczeniami teoretycznymi (C 52.38%, H 5.86%, N 10.18%), co także potwierdza skład otrzymanego produktu.

Tabela 9. Charakterystyka spektralna S7 w zakresie IR.

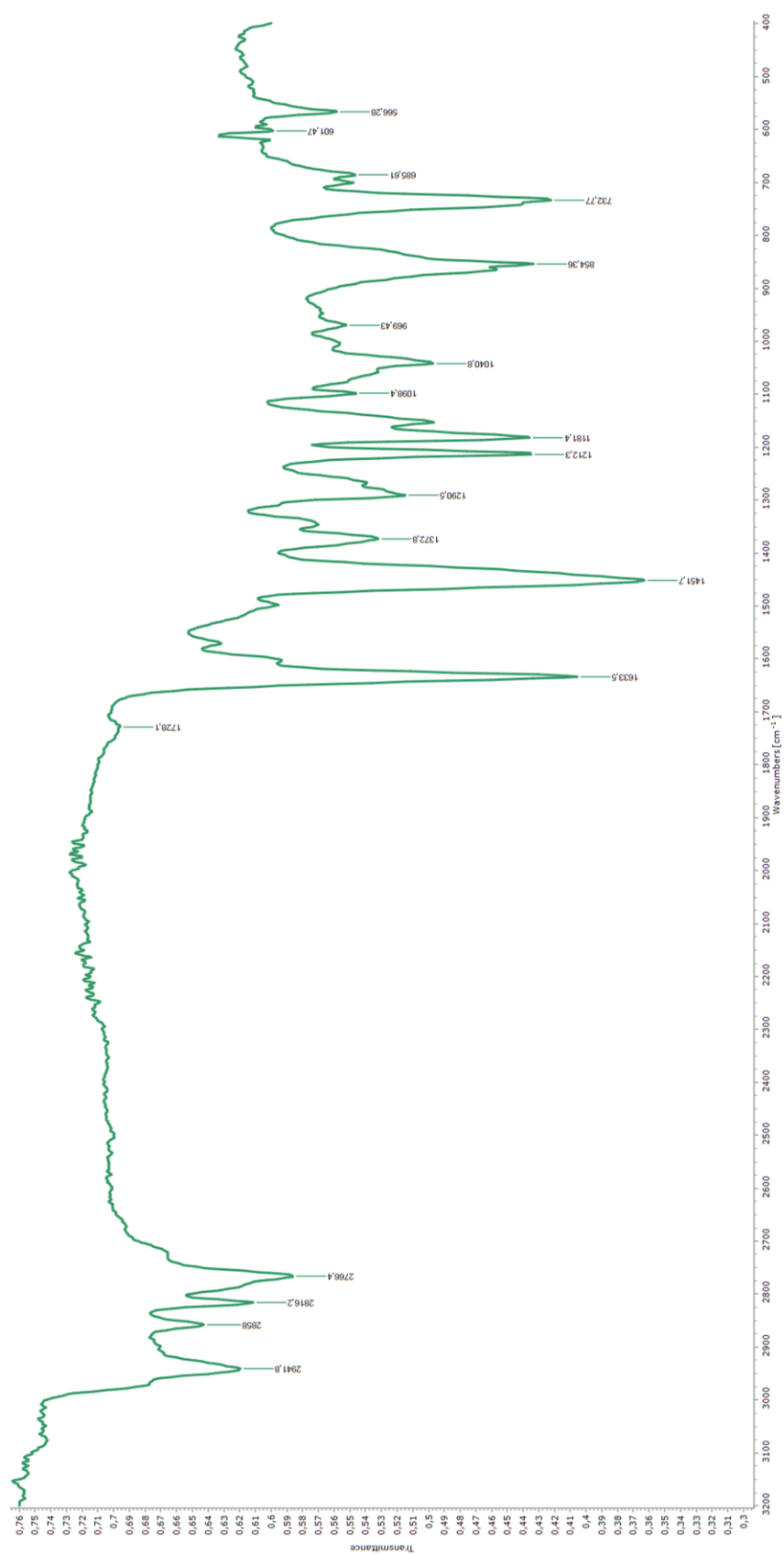
Liczba falowa [cm ⁻¹]	Grupa, rodzaj drgania	Literatura
2941.8	O-H, rozciągające, zaangażowane w wiązania wodorowe	[127]
2858.0	C-H, rozciągające, grupy CH ₂ w łańcuchu alkilowym	
2818.2		
2766.4		
1728.1		
1633.5	C=N, rozciągające	
1451.7	C=C, rozciągające, w pierścieniu aromatycznym	
1372.8	O-H, zginające	
1290.5		
1212.3	C-N, rozciągające, grupa aminowa	
1181.4		
1040.8	C-O, rozciągające	
854.36	C-Cl, rozciągające	
732.77		
685.61		



Rysunek 41. Widmo ^1H NMR zasady Schiffa S7.



Rysunek 42. Widmo ^{13}C NMR zasady Schiffa S7.



Rysunek 43. Widmo IR zasady Schiffa S7.

17.1 Badania strukturalne otrzymanych zasad Schiffa

Jak wspomniano w rozdziale 11, dla ligandów S17, S18, S19, S23, S24, S27 i S28 po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano monokryształy, dla których wykonano pomiary dyfraktometryczne. Badania strukturalne umożliwiły określenie struktury otrzymanych związków. Pomimo podjętych wielu prób rekrytalizacji nie udało się otrzymać kryształów dla pozostałych ligandów. Należy podkreślić, że otrzymane kryształy charakteryzowały się kruchością i brakiem stabilności w temperaturze wyższej niż 7°C. Niemożliwe było wykonanie innych analiz niż pomiar dyfraktometryczny, ponieważ po wyjęciu z lodówki, kryształy prawie natychmiastowo się topiły i wracały do pierwotnej formy – oleju.

Dla otrzymanych związków przyjęto numerację rozpoczynając od węgla w pierścieniu aromatycznym aż do grup etylowych/metylowych w części pochodzącej od aminy. Pozycje podstawników w każdym przypadku podano zgodnie z zaleceniami IUPAC, traktując węgiel pochodzący z grupy aldehydowej jako pierwszy w pierścieniu.

W **Tabelach 10 i 11** przedstawiono dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla ligandów S17, S18, S19, S23, S24, S27 i S28.

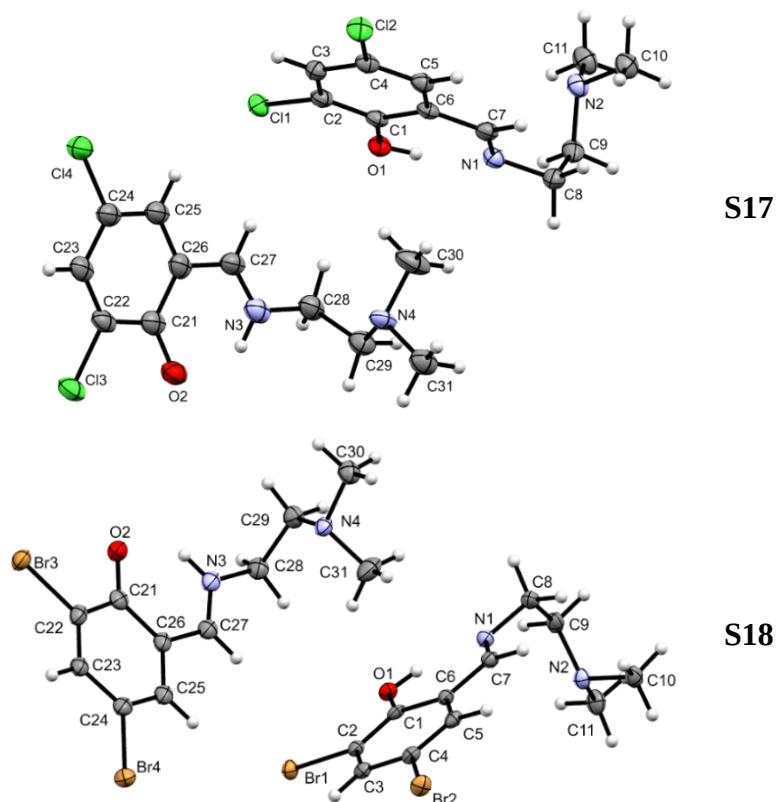
Tabela 10. Dane krystalograficzne i parametry udoładnienia dla ligandów S17-S19 i S23.

Kod identyfikacyjny	S17	S18	S19	S23
Wzór	2(C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OCl ₂)	2(C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₁ Br ₂)	C ₁₉ H ₃₂ N ₂ O	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ OCl
Numer CCDC	2384664	2384666	2384670	2384672
M_w	261.14	350.06	304.46	226.70
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Trojskośny	Trojskośny	Trojskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P-1	P1	P2 ₁ /c
Parametry komórki				
a [Å]	8.8641(7)	9.0364(3)	6.5669(2)	14.2185(7)
b [Å]	11.5894(10)	11.7863(4)	8.3226(2)	6.3154(3)
c [Å]	12.3351(8)	12.2689(5)	9.8064(3)	13.8534(7)
α [°]	87.082(6)	87.910(3)	110.499(3)	90
β [°]	89.713(6)	89.557(3)	108.269(2)	114.431(6)
γ [°]	82.609(7)	83.992(3)	95.586(2)	90
V [Å³]	1255.02(17)	1298.66(8)	463.61(3)	1132.59(10)
Z	4	4	1	4
d_{calc} [Mg/m³]	1.382	1.790	1.091	1.329
μ [mm⁻¹]	4.503	7.777	0.513	2.786
F(000)	544	688	168	480
Rozmiar kryształu [mm]	0.080 x 0.040 x 0.010	0.013 x 0.090 x 0.060	0.140 x 0.120 x 0.080	0.120 x 0.090 x 0.070
Zakres kąta θ [°]	3.851 - 78.182	3.605 - 77.475	5.190 - 77.561	3.414 - 74.504
	-11<=h<=11	-11<=h<=11	-7<=h<=8	-17<=h<=16
Zakres wskaźników	-14<=k<=14	-13<=k<=14	-10<=k<=10	-7<=k<=7
	-15<=l<=14	-15<=l<=13	-11<=l<=8	-17<=l<=17
Liczba zmierzonych refleksów	14684	15376	4685	4415
Liczba refleksów niezależnych	5007 [R(int) = 0.1022]	5186 [R(int) = 0.0369]	2165 [R(int) = 0.0307]	4415 [R(int) = 0.084]
Liczba parametrów	297	296	208	140
s (F²)	0.981	1.046	1.104	1.032
Parametr Flacka	n/a	n/a	0.1(3)	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0631	R1 = 0.0428	R1 = 0.0341	R1 = 0.0556
	wR2 = 0.1505	wR2 = 0.1052	wR2 = 0.0965	wR2 = 0.1556
R (wszystkie dane)	R1 = 0.1255	R1 = 0.0493	R1 = 0.0349	R1 = 0.0589
	wR2 = 0.1831	wR2 = 0.1081	wR2 = 0.0971	wR2 = 0.1617
piki Δρ [e.Å⁻³]	0.451 i -0.515	1.749 i -1.041	0.149 i -0.221	0.360 i -0.318

Tabela 11. Dane krystalograficzne i parametry udoładnienia dla ligandów S24, S27 i S28.

Kod identyfikacyjny	S24	S27	S28
Wzór	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ OBr	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₃ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O
Numer CCDC	2384675	2384676	2384677
M_w	271.16	289.19	378.11
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trojskośny	Rombowy
Grupa przestrzenna	C2/c	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Parametry komórki			
a [Å]	20.1457(3)	10.5954(3)	6.99821(13)
b [Å]	5.69360(10)	11.3230(4)	10.48354(19)
c [Å]	21.0951(3)	13.0730(3)	40.3876(8)
α [°]	90	87.462(2)	90
β [°]	100.519(2)	88.228(2)	90
γ [°]	90	63.625(3)	90
V [Å³]	2378.98(7)	1403.65(8)	2963.08(10)
Z	8	4	8
d_{calc} [Mg/m³]	1.514	1.368	1.695
μ [mm⁻¹]	4.523	4.078	6.866
F(000)	1104	608	1504
Rozmiar kryształu [mm]	0.493 x 0.103 x 0.050	0.290 x 0.240 x 0.200	0.120 x 0.060 x 0.023
Zakres kąta θ [°]	4.263 - 79.151	3.384 - 78.070	4.357 - 77.121
Zakres wskaźników	-25<=h<=25 -6<=k<=6 -26<=l<=26	-12<=h<=13 -14<=k<=14 -16<=l<=16	-8<=h<=4 -12<=k<=13 -48<=l<=48
Liczba zmierzonych refleksów	17953	10389	13297
Liczba refleksów niezależnych	2473 [R(int) = 0.0466]	10389 [R(int) = 0.030]	5483 [R(int) = 0.0388]
Liczba parametrów	139	330	329
s (F²)	1.098	1.024	1.029
Parametr Flacka	n/a	n/a	-0.034(17)
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0320	R1 = 0.0420	R1 = 0.0335
	wR2 = 0.0848	wR2 = 0.1205	wR2 = 0.0798
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0352	R1 = 0.0442	R1 = 0.0366
	wR2 = 0.0865	wR2 = 0.1230	wR2 = 0.0810
piki Δρ [e.Å⁻³]	0.726 i -0.631	0.664 i -0.463	0.443 i -0.608

Związki S17 i S18 wykrystalizowały w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1. Dla ligandów, w których w pierścieniu aromatycznym w pozycjach 3 i 5 podstawione były atomy chloru i bromu, w części asymetrycznej znajdowały się dwie cząsteczki zasady Schiffa (**Rysunek 44**).



Rysunek 44. Część asymetryczna S17 i S18.

W obu ligandach atomy wodoru połączone z heteroatomami zostały znalezione z różnicowej mapy gęstości elektronowej. W S17 atom wodoru H1O w cząsteczce 1 związany jest z fenolowym atomem tlenu, zaś w cząsteczce drugiej związany jest z atomem azotu grupy iminowej. Identyczne umiejscowienie atomów wodoru obserwuje się w strukturze zasady Schiffa S18. W poniższym opisie dla czytelności stosowane będą oznaczenia cząsteczek: cząsteczka pierwsza (zawierająca wodór połączony z atomem O1) i cząsteczka druga (zawierająca wodór połączony z atomem N3).

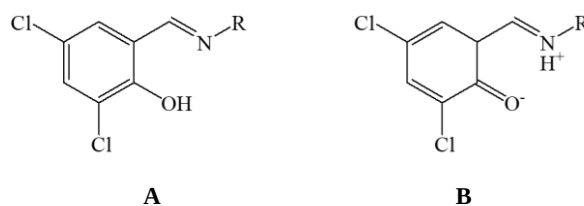
Dla obu cząsteczek w S17 geometrię walencyjną wyznaczono z taką samą precyzją, więc analiza długości wiązań wskazuje na istotne statystycznie różnice pomiędzy cząsteczkami 1 i 2 (**Tabela 12**).

Tabela 12. Wybrane wartości długości wiązań [*Å*] i kątów [*°*] w *S17* i *S18*.

S17			
Cl1-C2	1.733(4)	C1-C2-Cl1	119.2(3)
Cl2-C4	1.743(4)	C3-C2-Cl1	118.9(3)
O1-C1	1.348(4)	C3-C4-Cl2	118.3(3)
C1-C2	1.387(6)	C5-C4-Cl2	120.0(3)
C2-C3	1.393(6)	O1-C1-C2	119.3(4)
C3-C4	1.392(5)	O1-C1-C6	122.2(4)
C4-C5	1.371(6)	C1-C2-C3	121.9(4)
C5-C6	1.398(5)	C2-C3-C4	118.1(4)
C1-C6	1.410(5)	C3-C4-C5	121.8(4)
C6-C7	1.455(6)	C4-C5-C6	119.8(4)
N1-C7	1.279(5)	C5-C6-C1	119.9(4)
		C6-C1-C2	118.6(3)
		C1-C6-C7	120.4(3)
		C5-C6-C7	119.7(4)
		C7-N1-C8	118.9(4)
		C6-C7-N1	121.9(4)
Cl4-C22	1.744(5)	C21-C22-Cl3	118.2(4)
Cl3-C24	1.752(5)	C23-C22-Cl3	118.2(4)
O2-C21	1.304(6)	C23-C24-Cl4	118.5(4)
C21-C22	1.412(8)	C25-C24-Cl4	119.7(4)
C22-C23	1.373(7)	O2-C21-C22	122.7(4)
C23-C24	1.396(7)	O2-C21-C26	120.9(5)
C24-C25	1.374(8)	C21-C22-C23	123.5(5)
C25-C26	1.400(7)	C22-C23-C24	118.1(5)
C21-C26	1.440(7)	C23-C24-C25	121.9(5)
C26-C27	1.428(7)	C24-C25-C26	120.1(5)
N3-C27	1.285(6)	C25-C26-C21	120.0(5)
		C26-C21-C22	116.4(4)
		C21-C26-C27	120.3(5)
		C25-C26-C27	119.6(5)
		C27-N3-C28	122.6(4)
		C26-C27-N3	123.3(5)
S18			
Br1-C2	1.899(4)	C1-C2-Br1	118.5(3)
Br2-C4	1.898(4)	C3-C2-Br1	118.8(3)
O1-C1	1.344(5)	C3-C4-Br2	118.6(3)
C1-C2	1.382(6)	C5-C4-Br2	119.4(3)
C2-C3	1.379(6)	O1-C1-C2	120.6(4)
C3-C4	1.381(6)	O1-C1-C6	121.1(4)
C4-C5	1.383(6)	C1-C2-C3	122.7(4)
C5-C6	1.401(6)	C2-C3-C4	118.2(4)
C1-C6	1.418(6)	C3-C4-C5	121.9(4)
C6-C7	1.455(6)	C4-C5-C6	119.4(4)
N1-C7	1.271(6)	C5-C6-C1	119.5(4)
		C6-C1-C2	118.3(4)
		C1-C6-C7	121.0(4)
		C5-C6-C7	119.5(4)
		C7-N1-C8	118.9(4)
		C6-C7-N1	121.4(4)
Br4-C22	1.901(5)	C21-C22-Br3	118.2(4)

Br3-C24	1.902(5)	C23-C22-Br3	118.1(4)
O2-C21	1.295(6)	C23-C24-Br4	118.3(4)
C21-C22	1.415(8)	C25-C24-Br4	119.8(4)
C22-C23	1.379(7)	O2-C21-C22	122.8(5)
C23-C24	1.402(7)	O2-C21-C26	121.3(5)
C24-C25	1.376(7)	C21-C22-C23	123.6(5)
C25-C26	1.397(7)	C22-C23-C24	117.8(5)
C21-C26	1.431(7)	C23-C24-C25	121.9(5)
C26-C27	1.446(7)	C24-C25-C26	119.6(5)
N3-C27	1.273(7)	C25-C26-C21	121.1(5)
		C26-C21-C22	115.9(5)
		C21-C26-C27	120.4(5)
		C25-C26-C27	118.4(4)
		C27-N3-C28	122.2(5)
		C26-C27-N3	122.3(5)

W S17 długość wiązania C1-O1 wynosi 1.348(4) Å i jest dłuższa w porównaniu z wiązaniem C21-O2 w drugiej cząsteczce (1.304(6) Å), a w S18 długości tych wiązań wynoszą 1.344(5) Å dla C1-O1 i 1.295(7) Å dla C21-O2. W strukturach obu ligandów zaobserwowano zmiany długości wiązań w pierścieniach obu cząsteczek. W S17 i S18, w cząsteczce 1 długości wiązań pomiędzy atomami węgla w pierścieniu C1-C2-C3-C4-C5-C6 wskazują na jego aromatyczny charakter. W cząsteczce drugiej w strukturze S17 wydłużeniu ulegają wiązania C21-C26 (1.440(7) Å) i C21-C22 (1.412(8) Å) w porównaniu z długościami C1-C6 (1.410(5) Å) i C1-C2 (1.387(6) Å) dla cząsteczki 1. Natomiast w cząsteczce drugiej wiązania C22-C23 (1.373(7) Å) i C26-C27 (1.428(7) Å) ulegają skróceniu w odniesieniu do odpowiadających im wiązań w cząsteczce 1, których długości wynoszą odpowiednio 1.393(6) Å dla C2-C3 i 1.455(6) Å dla C6-C7. Powyższe deformacje geometrii pierścienia wskazują, że w cząsteczce 2 wiązania C22-C23 i C24-C25 przyjmują częściowy charakter wiązań podwójnych wraz z wiązaniem C21-O2, a wiązania C21-C22, C23-C24, C25-C26 i C21-C26 mają charakter wiązań pojedynczych. **Rysunek 45** przedstawia zaproponowane dwie możliwe struktury, związane ze zmianą gęstości elektronowej i przeniesieniem atomu wodoru pomiędzy atomem tlenu, a iminowym atomem azotu w zasadzie Schiffa S17.

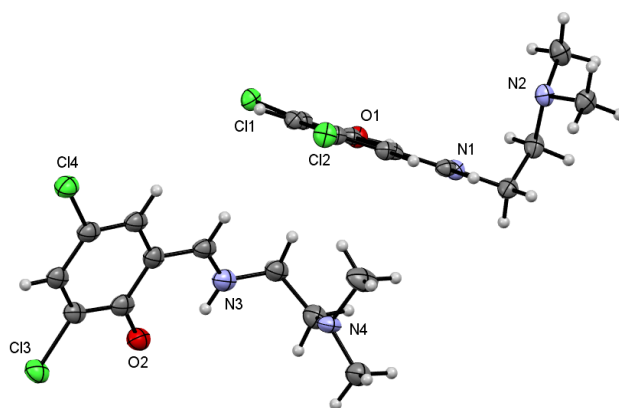


Rysunek 45. Dwie możliwe struktury cząsteczek 1 (**A**) i 2 (**B**) zasady Schiffa S17.

W strukturze S18 nie obserwuje się wszystkich zmian w geometrii na poziomie istotności ponad 3σ , więc nie można jednoznacznie stwierdzić czy dla cząsteczki drugiej charakter wiązań zmienia się tak jak w zasadzie Schiffa S17. W S18 w cząsteczce drugiej wydłużeniu ulegają wiązania C21-C26 (1.431(7) Å) i C21-C22 (1.415(8) Å), podczas gdy w cząsteczce 1 długości wiązań C1-C6 i C1-C2 wynoszą odpowiednio 1.418(6) Å i 1.382(6) Å. Natomiast, wiązania C22-C23 i C26-C27 mają długość 1.379(7) Å i 1.446(7) Å, są one zbliżone do analogicznych wiązań w cząsteczce 1, których długości wynoszą odpowiednio 1.379(6) Å dla C2-C3 i 1.455(6) Å dla C6-C7.

W ligandzie zawierającym podstawniki bromkowe, wiązania iminowe C7-N1 i C27-N3 mają długości odpowiednio 1.271(6) Å i 1.273(7) Å. Podczas gdy w S17, długości odpowiadających wiązań C7-N1 i C27-N3 wynoszą 1.279(5) Å i 1.285(6) Å. W obu ligandach wartości kątów C7-N1-C8 są mniejsze od wartości C27-N2-C28. Ponadto porównując miarę kąta C7-N1-C8 w S17 i S18, można stwierdzić że jego wartość $118.9(4)^\circ$ jest taka sama dla obu związków. Miara drugiego z kątów (C27-N3-C28) dla S17 wynosi $123.3(5)^\circ$ i jest podobna do wartości $121.9(5)^\circ$ dla S18.

W ligandach S17 i S18 wartości kątów torsyjnych na mostku etylenodiaminowym są podobne i wynoszą dla cząsteczki pierwszej (N1-C8-C9-N2) odpowiednio $62.6(5)^\circ$ i $-61.6(5)^\circ$, podczas gdy w cząsteczce drugiej (N3-C28-C29-N4) wartości te są równe $-63.9(5)^\circ$ i $63.8(6)^\circ$. Warto nadmienić, że w obu związkach fragment Ar-C=N-C zawierający pierścień aromatyczny jest współpłaszczyznowy, a reszta cząsteczki jest skręcona w kierunku pierścienia aromatycznego (**Rysunek 46**).



Rysunek 46. Orientacja cząsteczki 1 w ligandzie S17 pokazuje współpłaszczyznowość fragmentu Ph-C=N-C.

Położenie grup metylowych połączonych z aminowym atomem azotu charakteryzuje odległość pomiędzy atomem węgla, a środkiem ciężkości obliczonym dla pierścienia aromatycznego. Dla S17, w cząsteczce 1 odległości pomiędzy atomami węgla C10 i C11, a pierścieniem C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynoszą 6.334 Å i 6.909 Å. W cząsteczce drugiej analogicznie definiowane odległości pomiędzy pierścieniem C21-C22-C23-C24-C25-C26 a atomami węgla C30 i C31 wynoszą odpowiednio 6.401 Å i 6.861 Å. W związku S18 jednakowo definiowane odległości dla atomów C10 i C11 wynoszą 6.326 Å i 6.937 Å, a w cząsteczce drugiej dla atomów C30 Å i C31 Å są równe 6.891 Å i 6.363 Å. Porównanie konformacji wskazuje, że w obu związkach podstawniki alifatyczne na trzeciorzędowej aminie zajmują te same pozycje w sieci krystalicznej.

W S17 i S18 wartość kąta pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie aromatyczne C1-C2-C3-C4-C5-C6 (Cg1) i C21-C22-C23-C24-C25-C26 (Cg2) wynosi odpowiednio 72.41° i 72.80°. Warto wspomnieć, że w obu związkach pierścienie aromatyczne są zaangażowane w tworzenie międzycząsteczkowych interakcji $\pi \dots \pi$. Dla S17 długość oddziaływania Cg1...Cg1#2 (#2 -x+1,-y+1,-z+1) wynosi 3.487(2) Å, a przesunięcie pierścieni względem siebie jest równe 1.128 Å. Natomiast drugie z oddziaływań Cg2...Cg2#3 (#3 -x+1,-y,-z+2) ma długość 3.513(3) Å, a przesunięcie jest mniejsze i wynosi 0.963 Å. Ponadto pierścień Cg2 oddziałuje z fenolowym atomem tlenu O2, a odległość C21-O2...Cg2#3 (#3 -x+1,-y,-z+2) jest równa 3.825(4) Å. Należy wspomnieć, że w S18 znaleziono podobne oddziaływania do tych opisanych powyżej dla S17. Pierścienie aromatyczne Cg1 i Cg2 tworzą oddziaływania $\pi \dots \pi$, których długości Cg1...Cg1#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+2) i Cg2...Cg2# (#2 -x+1,-y+2,-z+1) wynoszą odpowiednio 3.512(2) Å i 3.476(3) Å. Ponadto, przemieszczenia pierścieni Cg1 względem siebie w powyższym oddziaływaniu wynoszą 1.134 Å, a pierścieni Cg2 są równe 0.847 Å. Dodatkowo pierścień Cg2 oddziałuje z fenolowym atomem tlenu O2, a odległość C21-O2...Cg2#2 (#2 -x+1,-y+2,-z+1) jest równa 3.872(4) Å.

W obu związkach w każdej cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N3-H3N...O2 o długości 1.90 Å i 1.89 Å, odpowiednio dla S17 i S18 (**Tabela 13**). Ponadto na stabilizację struktur S17 i S18 wpływa obecność wiązań wodorowych O1-H1O...N1, dla których odległość między atomem wodoru, a akceptorem wynosi odpowiednio 1.85 Å i 1.83 Å. W strukturach krystalicznych znaleziono także oddziaływania, w które są zaangażowane elektroujemne atomy będące podstawnikami w pierścieniach. Atom Cl1 tworzy oddziaływania C-H...Cl, których długość mieści się w zakresie 2.88 Å - 2.99 Å, a w S18 atomy bromu tworzą interakcje C-H...Br których

długość wynosi od 3.00 Å do 3.09 Å. Ponadto atomy fluorowców oddziałują z atomami wodoru grup fenolowych, a długości oddziaływań O1-H1O...Cl2#1 (#1 x+1,y,z) i O1-H1O...Br2#1 (#1 x+1,y,z) wynoszą 2.81 Å i 2.83 Å. Poza wyżej wyszczególnionymi oddziaływaniami w obu strukturach znaleziono także sieć interakcji C-H...N i C-H...O.

Tabela 13. Wiązania wodorowe, oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S17 i S18 [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S17				
O1-H1O...Cl2#1	0.84	2.81	3.269(3)	116.2
O1-H1O...N1	0.84	1.85	2.591(5)	146.2
N3-H3N...O2	0.88	1.90	2.590(6)	134.3
C3-H3...N2#2	0.95	2.43	3.332(6)	158.0
C23-H23...N4#3	0.95	2.45	3.382(7)	166.5
C27-H27...Cl1	0.95	2.99	3.872(5)	155.5
C10-H10A...Cl1#4	0.98	2.88	3.438(5)	117.0
C28-H28A...O2#5	0.99	2.65	3.142(6)	111.0
C29-H29B...O2#5	0.99	2.62	3.278(5)	124.0
S18				
O1-H1O...Br2#1	0.84	2.83	3.263(3)	114.0
O1-H1O...N1	0.84	1.83	2.582(5)	147.7
N3-H3N...O2	0.88	1.89	2.584(6)	134.9
C3-H3...N2#2	0.95	2.46	3.369(6)	160.1
C23-H23...N4#3	0.95	2.44	3.369(7)	166.4
C27-H27...Br1	0.95	3.09	3.993(5)	158.6
C9-H9A...Br4#4	0.99	3.08	3.891(5)	139.9
C10-H10C...Br1#5	0.98	3.00	3.537(5)	115.9
C28-H28B...O2#6	0.99	2.65	3.181(7)	113.7

Operacje symetrii:

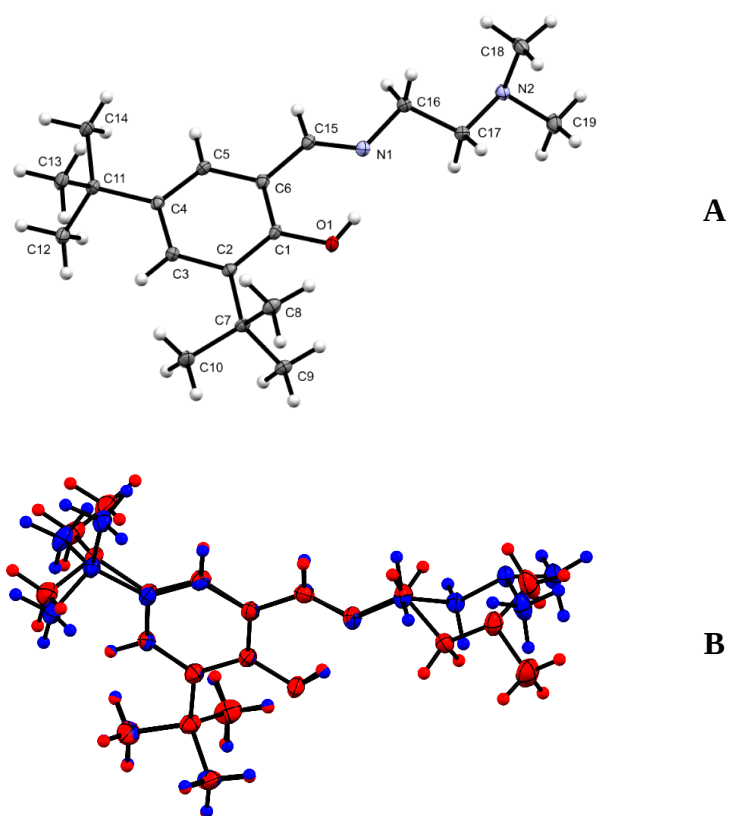
S17: #1 x+1,y,z #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+1,-y,-z+2 #4 x,y+1,z #5 -x+2,-y,-z+2

S18: #1 x-1,y,z #2 -x+1,-y+1,-z+2 #3 -x+1,-y+2,-z+1 #4 x-1,y-1,z #5 x,y-1,z #6 -x,-y+2,-z+1

Zasada Schifffa S19 wykryła w układzie trójskośnym w grupie P1, a w części asymetrycznej znajduje się jedna cząsteczka (**Rysunek 47**). Z różnicowej mapy gęstości elektronowej znaleziono atom wodoru połączony z fenolowym atomem tlenu O1, co oznacza że w S19 nie ma przeniesienia protonu na iminowy atom azotu. Otrzymane monokryształy S19 charakteryzowały się kruchością, co potwierdza brak obecności silnych oddziaływań międzycząsteczkowych stabilizujących strukturę.

W bazie związków małocząsteczkowych CSD znaleziono jedną strukturę analogiczną do otrzymanego związku (stan na dzień 21.07.2024, kod: WEVDEH).

Obie struktury zostały określone na podstawie danych dyfrakcyjnych zebranych w niskiej temperaturze (S19 zmierzono w 100 K, a WEVDEH w 150 K). Porównanie struktur S19 i WEVDEH wskazuje, że wraz z zastosowaniem niższej temperatury pomiaru, odpowiednio zmniejsza się rozmiar komórki elementarnej, co związane jest ze zmniejszeniem oscylacji atomów i większą stabilizacją kryształu. Analiza struktur S19 i WEVDEH nie wskazała na istotne różnice w budowie tych związków (**Rysunek 47**). Struktura zaprezentowana w niniejszej pracy charakteryzuje się mniejszymi (o mniej niż 0.7%) parametrami komórki elementarnej. Jednakże warto zaznaczyć, że kąt γ w S19 jest większy (o 0.36%) niż w WEVDEH, a objętość komórki elementarnej S19 jest o 1.37% mniejsza w porównaniu z WEVDEH. Struktura S19 odznacza się lepszym współczynnikiem rozbieżności równym 3.41%, podczas gdy dla modelu WEVDEH współczynnik R1 wynosi 4.81%. Pomiedzy geometrią walencyjną w strukturze S19, a w WEVDEH nie występują istotne statystycznie różnice.



Rysunek 47. Część asymetryczna S19 (A), oraz nałożenie struktur S19 (niebieski) i WEVDEH (czerwony) (B).

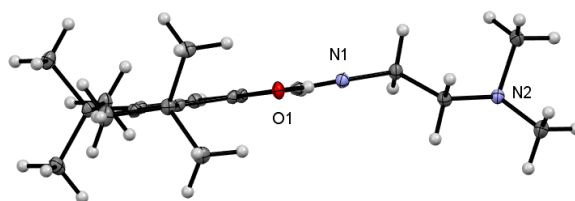
W S19 długość wiązania C1-O1 wynosi 1.355(2) Å, a długość wiązania iminowego C15-N1 wynosi 1.277(3) Å (**Tabela 14**). Wartość kąta utworzonego przez iminowy atom

azotu i sąsiednie atomy węgla (C15-N1-C16) wynosi 117.88(16)°. Natomiast analiza długości wiązań pomiędzy atomami węgla w pierścieniu wskazuje na niewielką zmianę w gęstości elektronowej. Wiązania C2-C3 i C4-C5 są krótsze od pozostałych wiązań C-C w pierścieniu, co jest zbieżne z obecnością podstawionych elektronodonorowych grup *tert*-butylowych i grupy hydroksylowej.

Tabela 14. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w S19.

S19			
O1-C1	1.355(2)	O1-C1-C2	120.52(16)
C1-C2	1.411(3)	O1-C1-C6	119.51(17)
C2-C3	1.392(3)	C1-C2-C3	117.13(16)
C3-C4	1.410(3)	C2-C3-C4	124.44(17)
C4-C5	1.375(3)	C3-C4-C5	116.60(17)
C5-C6	1.403(3)	C4-C5-C6	121.97(16)
C1-C6	1.412(2)	C5-C6-C1	119.84(17)
C6-C15	1.457(3)	C6-C1-C2	119.96(17)
N1-C15	1.277(3)	C1-C6-C15	121.73(17)
		C5-C6-C15	118.42(17)
		C15-N1-C16	117.88(16)
		C6-C15-N1	123.42(17)

Wartość kąta torsyjnego N1-C16-C17-N2 charakteryzująca konformację mostka etylenodiaminowego, wynosi 173.86(16)°. Natomiast odległość pomiędzy atomami węgla terminalnych grup metylowych połączonych z aminowym atomem azotu a C1-C2-C3-C4-C5-C6 jest równa 8.021 Å i 8.382 Å, odpowiednio dla atomów C18 i C19. Wartości te świadczą o innej, bardziej wypłaszczonej konformacji w porównaniu z poprzednimi ligandami S17 i S18, gdzie cząsteczki były bardziej „skręcone” (Rysunek 48).



Rysunek 48. Orientacja cząsteczki ligandu S19 pokazująca wpółpłaszczyznowość fragmentu Ar-C=N-C.

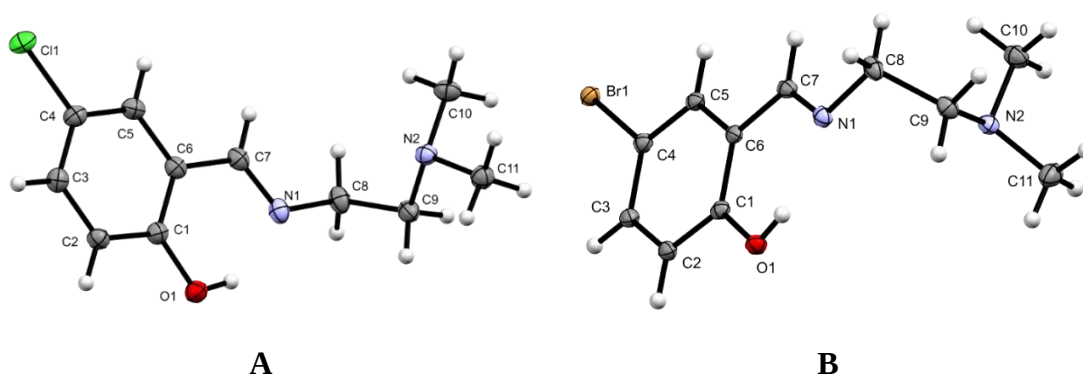
Pierścień aromatyczny Cg1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6) tworzy międzycząsteczkowe oddziaływania z grupą -CH₂ z mostka etylenodiaminowego, a długość

C16-H16B...Cg1#1 (#1 x-1,y,z) wynosi 2.83 Å. W strukturze S19 zidentyfikowano jedno wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe O1-H1O...N1 o długości 1.85 Å (**Tabela 15**). Ponadto atomy tlenu O1 są zaangażowane w tworzenie oddziaływań z grupami metylowymi, a odległości C8-H8C...O1 i C9-H9A...O1 są równe i wynoszą 2.34 Å. Obecność przestrzennie wymagających grup *tert*-butylowych wraz z utworzoną siecią oddziaływań C-H...C także wpływa stabilizująco na strukturę krystaliczną ligandu S19. W strukturze WEVDEH znaleziono analogicznie stabilizujące ją oddziaływania o podobnych długościach.

Tabela 15. Wiązanie wodorowe i oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe dla S19 [Å i °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H1O...N1	0.84	1.86	2.612(2)	149
C8-H8C...O1	0.98	2.34	3.001(3)	124
C9-H9A...O1	0.98	2.34	3.015(3)	125

Związki S23 i S24 wykrystalizowały w układzie jednoskośnym, w grupach P2₁/c i C2/c. W zasadach Schiffa S23 i S24 w pierścieniach aromatycznych ponownie podstawione są atomy chloru i bromu, jednakże tylko w pozycji 5 (**Rysunek 49**). Atom wodoru połączony z fenolowym atomem tlenu został znaleziony z różnicowej mapy gęstości elektronowej. Ponownie nie zaobserwowano przeniesienia atomu wodoru na iminowy atom azotu w żadnej z poniższych struktur.



Rysunek 49. Część asymetryczna S23 (A) i S24 (B).

Podczas analizy strukturalnej nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w geometrii walencyjnej ligandów S23 i S24. W związku S23 długość wiązania C1-O1 wynosi 1.350(2) Å, podczas gdy w cząsteczce S24 analogicznie definiowana odległość

jest równa 1.347(3) Å (**Tabela 16**). Wiązanie iminowe w cząsteczce z podstawionym atomem chloru ma długość 1.274(2) Å, a w związku S24 (z podstawionym atomem bromu) długość wiązania C7-N1 ta jest podobna i wynosi 1.275(3) Å. Wartości kątów C7-N1-C8 także są zbliżone i wynoszą odpowiednio 118.60(17)° i 118.8(2)° dla związków S23 i S24.

Tabela 16. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w S23 i S24.

S23			
Cl1-C4	1.7503(17)	C3-C4-Cl1	118.89(13)
O1-C1	1.350(2)	C5-C4-Cl1	119.36(14)
C1-C2	1.396(3)	O1-C1-C2	118.40(15)
C2-C3	1.383(3)	O1-C1-C6	121.75(16)
C3-C4	1.388(3)	C1-C2-C3	120.59(17)
C4-C5	1.382(3)	C2-C3-C4	119.14(16)
C5-C6	1.402(2)	C3-C4-C5	121.75(16)
C1-C6	1.409(2)	C4-C5-C6	119.40(17)
C6-C7	1.469(2)	C5-C6-C1	119.25(16)
N1-C7	1.274(2)	C6-C1-C2	119.84(16)
		C1-C6-C7	121.64(16)
		C5-C6-C7	119.11(16)
		C7-N1-C8	118.60(17)
		C6-C7-N1	121.07(17)
S24			
Br1-C4	1.907(3)	C3-C4-Br1	120.29(19)
O1-C1	1.347(3)	C5-C4-Br1	119.06(19)
C1-C2	1.395(4)	O1-C1-C2	119.0(2)
C2-C3	1.382(4)	O1-C1-C6	121.7(2)
C3-C4	1.390(3)	C1-C2-C3	120.9(2)
C4-C5	1.384(4)	C2-C3-C4	119.6(2)
C5-C6	1.399(4)	C3-C4-C5	120.6(2)
C1-C6	1.410(3)	C4-C5-C6	120.1(2)
C6-C7	1.462(3)	C5-C6-C1	119.4(2)
N1-C7	1.275(3)	C6-C1-C2	119.3(2)
		C1-C6-C7	121.2(2)
		C5-C6-C7	119.3(2)
		C7-N1-C8	118.8(2)
		C6-C7-N1	120.9(2)

Wartości kąta torsyjnego opisującego architekturę mostka etylodiaminowego dla obu związków są różne, w S23 kąt N1-C8-C9-N2 ma miarę -73.4(2)°, podczas gdy w S24 wartość tego kąta wynosi 62.9(3)°. Ponadto, w związkach S23 i S24, obserwuje się podobną architekturę ligandów do tej w S17 i S18 (**Rysunek 46**). W obu związkach fragment zawierający pierścień aromatyczny Ar-C=N-C leży w jednej płaszczyźnie, a reszta cząsteczki jest ponownie skręcona w kierunku pierścienia aromatycznego. W S23 odległość pomiędzy terminalnym atomem węgla C10,

a pierścieniem C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynosi 6.751 Å, podczas gdy dla drugiego terminalnego atomu węgla C11 odległość ta jest równa 6.974 Å. W strukturze zasady Schiffa S24 analogicznie definiowane odległości dla atomów C10 i C11 wynoszą odpowiednio 6.533 Å i 7.051 Å. Zmiana konformacji podstawników alifatycznych na trzeciorzędowym atomie azotu związana jest z mniejszą ilością oddziaływań międzycząsteczkowych w S24 (**Tabela 17**).

Tabela 17. Wiązania wodorowe, oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S23 i S24 [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S23				
O1-H1O...N1	0.84	1.87	2.616(2)	146.8
C3-H3...N2#1	0.95	2.54	3.450(2)	159.7
C8-H8A...Cl1#2	0.99	2.87	3.639(2)	135.2
C10-H10B...Cl1#3	0.98	2.96	3.882(2)	157.7
S24				
O1-H1O...N1	0.84	1.85	2.594(3)	146.9
C7-H7...Br1#1	0.93	3.07	3.968(3)	163.7

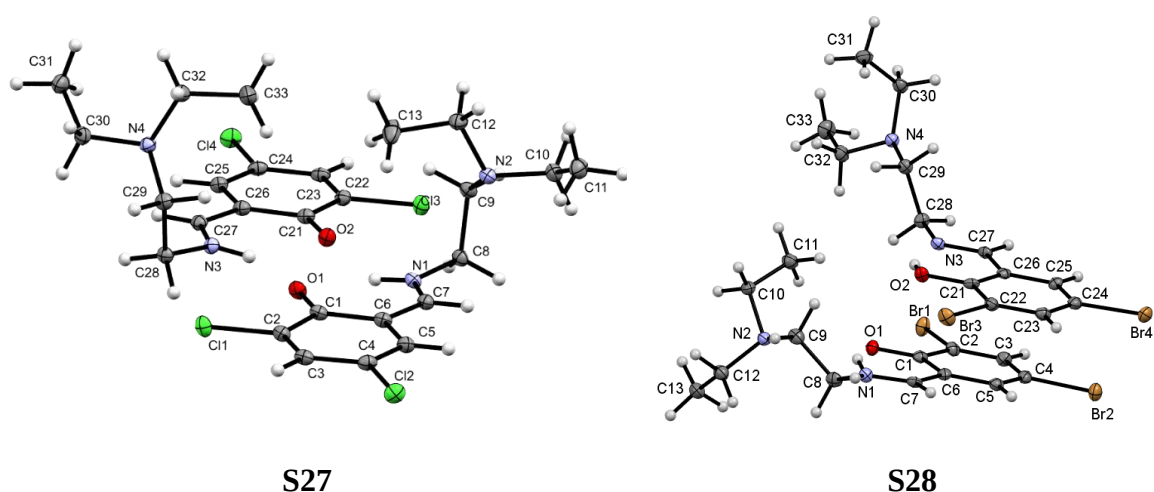
Operacje symetrii:

S23: #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+1,-y+2,-z+1

S24: #1 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

Brak podstawienia w pozycji 3 w pierścieniu aromatycznym skutkuje mniejszą liczbą oddziaływań międzycząsteczkowych w porównaniu do S17 i S18. Jak w poprzednich zasadach Schiffa, w strukturach S23 i S24 znaleziono jedno klasyczne wiązanie wodorowe O1-H1O....N1, którego długości wynoszą odpowiednio 1.87 Å i 1.85 Å. W S23 atom azotu N2 jest zaangażowany w tworzenie oddziaływań C3-H3...N2#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1) o długości 2.54 Å, podczas gdy w S24 nie znaleziono analogicznie definiowanego oddziaływania. Atomy fluorowca w obu związkach tworzą sieć oddziaływań C-H...X, których długości mieszczą się w zakresie 2.87 Å do 3.07 Å. Ponadto w obu związkach pierścień aromatyczny C1-C2-C3-C4-C5-C6 (Cg1) tworzy oddziaływania C-H... π . W związku S23 długość interakcji C7-H7...Cg1#4 (#4 -x+1,y+1/2,-z+1/2) jest równa 2.93 Å, podczas gdy w S24 oddziaływanie między pierścieniami aromatycznymi ma długość 2.89 Å (C5-H5...Cg1#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1)). W ligandzie zawierającym atomy Cl znaleziono jedno oddziaływanie π ... π o długości 3.5923(10) Å, utworzone pomiędzy Cg1 i Cg1#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1), z przesunięciem równym 0.951 Å.

W analogiczny sposób jak dla drugiej serii ligandów (S17 i S18) otrzymano monokryształy dla pochodnych N,N-dietylowych S27 i S28 (**Rysunek 50**). Związek S27 wykrystalizował w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1, podczas gdy S28 wykrystalizował w układzie rombowym w grupie $P2_12_12_1$. Badania strukturalne pokazały, że w części asymetrycznej obecne są dwie cząsteczki zasad Schiffa. Z różnicowej mapy gęstości elektronowej znaleziono atomy wodoru przeniesione z grup hydroksylowych na iminowe atomy N1 i N3 w strukturze S27. W S28 w cząsteczce 1, atom wodoru jest związany z iminowym atomem azotu N1, podczas gdy w cząsteczce 2 jest związany z atomem tlenu O2.

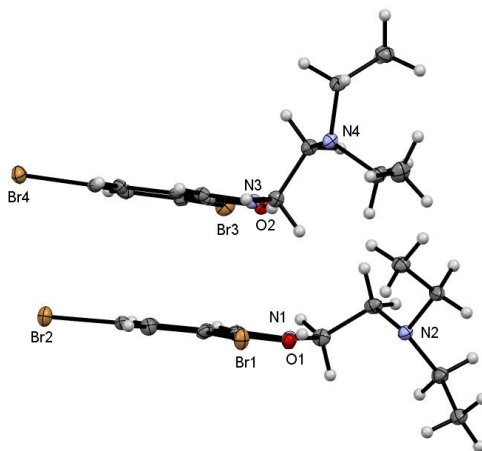


Rysunek 50. Część asymetryczna S27 i S28.

Analiza geometrii walencyjnej wykonanej przy użyciu programu Platon wskazała, że cząsteczki w części asymetrycznej struktury S27 są związane pseudosymetryczną, niekrystalograficzną osią dwukrotną $[-1.000 \ -0.044 \ 0.024]$. W cząsteczce pierwszej S27 kąty torsyjne opisujące architekturę otoczenia aminowego atomu azotu (C9-N2-C10-C11 i C9-N2-C12-C13) mają miary $-170.79(14)^\circ$ i $69.93(19)^\circ$. Podobne wartości analogicznie definiowanych kątów torsyjnych znaleziono w cząsteczce drugiej: $-170.04(14)^\circ$ dla C29-N4-C30-C31 i $70.8(2)^\circ$ dla C29-N4-C32-C33. W związku S27 fragment zawierający pierścień aromatyczny Ar-C=N-C jest współpłaszczyznowy, a reszta cząsteczki jest skręcona w kierunku pierścienia aromatycznego w sposób, który zaobserwowano wcześniej dla ligandów S17, S18, S23 i S24 (**Rysunek 46**). Odległości pomiędzy pierścieniem aromatycznym C1-C2-C3-C4-C5-C6, a terminalnymi atomami węgla C11 i C13 wynoszą odpowiednio $6.490 \text{ \AA}$ i $4.983 \text{ \AA}$. Natomiast w cząsteczce drugiej odległości terminalnych atomów węgla C31 i C33 od pierścienia

C21-C22-C23-C24-C25-C26 są równe 6.535 Å i 5.207 Å. Konformacja podstawników na aminowym atomie azotu jest podobna do tej zaobserwowanej w S17, S18, S23 i S24.

Badając i porównując geometrię cząsteczek związku S28 stwierdza się, że występują istotne statystycznie różnice w orientacji grup etylowych połączonych z trzeciorzędowym atomem azotu w obu molekułach. Wartości kątów torsyjnych charakteryzujących architekturę otoczenia aminowych atomów azotu (C9-N2-C10-C11 i C9-N2-C12-C13) w cząsteczce pierwszej wynoszą 78.4(6)° i -160.3(5)°, podczas gdy w cząsteczce drugiej kąty C29-N4-C30-C31 i C29-N4-C32-C33 mają miary -69.8(6)° i 177.0(5)°. W cząsteczce pierwszej odległości pomiędzy pierścieniem C1-C2-C3-C4-C5-C6 a terminalnymi atomami węgla C11 i C13 wynoszą odpowiednio 5.714 Å i 7.467 Å. Natomiast w cząsteczce drugiej odległości terminalnych atomów C31 i C33 od pierścienia C21-C22-C23-C24-C25-C26 są równe 8.436 Å i 9.459 Å. W S28 konformacja ligandu jest bardziej wypłaszczona w porównaniu do związku S27, a fragment Ar-C=N-C ponownie leży w jednej płaszczyźnie, jednakże reszta cząsteczki ligandu przyjmuje inną orientację względem pierścienia aromatycznego (**Rysunek 51**).



Rysunek 51. Orientacja obu cząsteczek w ligandzie S28 pokazuje współpłaszczyznowość fragmentu Ph-C=N-C.

Analogicznie do poprzednich struktur, przeniesienie atomu wodoru na iminowy atom azotu powoduje skrócenie wiązania C-O i jego częściowy charakter wiązania podwójnego. W strukturze S27 długość wiązań C1-O1 i C21-O2 jest zbliżona i wynosi odpowiednio 1.2627(19) Å i 1.2647(19) Å, podczas gdy w S28 długości te są różne (1.290(7) Å i 1.339(7) Å) (**Tabela 18**). W przypadku wiązań C7-N1 i C27-N3 z iminowym atomem azotu w zasadzie Schiffa zawierającej atomy chloru ponownie długości są zbliżone i wynoszą 1.295(2) Å i 1.297(2) Å. Natomiast w S28 długości

tych wiązań są różne (1.297(7) Å i 1.282(7) Å). Wartości kątów C7-N1-C8 i C27-N3-C28 w związku S27 różnią się nieznacznie (121.65(13)° i 122.10(12)°), podczas gdy w S28 wartości są różne i wynoszą odpowiednio 124.3(5)° i 118.8(5)°. Powyższe wartości długości wiązań i kątów są zgodne z wcześniejszymi analizami struktur ligandów i zmianą gęstości elektronowej spowodowaną przeniesieniem atomu wodoru pomiędzy grupą hydroksylową a iminowym atomem azotu.

W strukturach S27 i S28 zaobserwowano zmiany długości wiązań w pierścieniach obu cząsteczek (analogicznie jak dla związku S17). Analiza długości wiązań w pierścieniach związku S27 i w cząsteczce pierwszej S28 wskazuje, że dwa z wiązań pomiędzy atomami węgla przyjmują częściowy charakter wiązań podwójnych. W cząsteczce pierwszej związku S27 długości wiązań C2-C3 oraz C4-C5 są krótsze od pozostałych wiązań i wynoszą odpowiednio 1.367(2) Å i 1.363(2) Å. Natomiast w drugiej cząsteczce S27 analogicznie definiowane długości wiązań C22-C23 i C24-C25 są równe 1.368(2) Å i 1.365(2) Å. Jak wspomniano, w cząsteczce 1 związku S28 także zaobserwowano krótsze wiązania C2-C3, C4-C5. W ligandzie S27 i cząsteczce pierwszej ligandu S28 struktura pierścieni odpowiada tej zaproponowanej w części B **Rysunku 45**, a cząsteczka druga S28 ma strukturę zgodną z częścią A **Rysunku 45**.

Tabela 18. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w S27 i S28.

S27			
Cl1-C2	1.7383(15)	C1-C2-Cl1	117.71(11)
Cl2-C4	1.7457(16)	C3-C2-Cl1	118.34(12)
O1-C1	1.2627(19)	C3-C4-Cl2	118.47(12)
C1-C2	1.448(2)	C5-C4-Cl2	120.96(12)
C2-C3	1.367(2)	O1-C1-C2	123.59(13)
C3-C4	1.407(2)	O1-C1-C6	123.14(13)
C4-C5	1.363(2)	C1-C2-C3	123.93(13)
C5-C6	1.414(2)	C2-C3-C4	119.71(14)
C1-C6	1.444(2)	C3-C4-C5	120.57(14)
C6-C7	1.418(2)	C4-C5-C6	120.12(14)
N1-C7	1.295(2)	C5-C6-C1	122.40(14)
		C6-C1-C2	113.27(13)
		C1-C6-C7	120.59(14)
		C5-C6-C7	117.02(14)
		C7-N1-C8	121.65(13)
		C6-C7-N1	125.61(14)
Cl3-C22	1.7383(15)	C21-C22-Cl3	117.69(11)
Cl4-C24	1.7457(16)	C23-C22-Cl3	118.57(12)
O2-C21	1.2647(19)	C23-C24-Cl4	118.51(12)
C21-C22	1.447(2)	C25-C24-Cl4	120.86(12)
C22-C23	1.368(2)	O2-C21-C22	123.53(13)
C23-C24	1.401(2)	O2-C21-C26	123.09(13)

C24-C25	1.365(2)	C21-C22-C23	123.73(13)
C25-C26	1.414(2)	C22-C23-C24	119.91(14)
C26-C27	1.418(2)	C23-C24-C25	120.63(14)
N3-C27	1.297(2)	C24-C25-C26	119.98(14)
		C25-C26-C21	122.38(14)
		C26-C21-C22	113.37(13)
		C21-C26-C27	120.64(14)
		C25-C26-C27	116.97(13)
		C27-N3-C28	122.10(12)
		C26-C27-N3	125.65(13)
S28			
Br1-C2	1.898(6)	C1-C2-Br1	117.0(4)
Br2-C4	1.904(5)	C3-C2-Br1	119.4(4)
O1-C1	1.290(7)	C3-C4-Br2	119.3(4)
C1-C2	1.423(8)	C5-C4-Br2	119.0(4)
C2-C3	1.382(8)	O1-C1-C2	121.9(5)
C3-C4	1.412(8)	O1-C1-C6	123.1(5)
C4-C5	1.353(8)	C1-C2-C3	123.5(5)
C5-C6	1.404(8)	C2-C3-C4	118.0(5)
C1-C6	1.428(8)	C3-C4-C5	121.7(5)
C6-C7	1.444(8)	C4-C5-C6	120.0(5)
N1-C7	1.297(7)	C5-C6-C1	121.8(5)
		C6-C1-C2	115.1(5)
		C1-C6-C7	118.9(5)
		C5-C6-C7	119.3(5)
		C7-N1-C8	124.3(5)
		C6-C7-N1	121.7(5)
Br4-C24	1.889(6)	C21-C22-Br3	117.8(4)
Br3-C22	1.898(6)	C23-C22-Br3	120.6(4)
O2-C21	1.339(7)	C23-C24-Br4	120.4(4)
C21-C22	1.397(8)	C25-C24-Br4	119.1(5)
C22-C23	1.393(8)	O2-C21-C22	120.0(5)
C23-C24	1.402(9)	O2-C21-C26	121.5(5)
C24-C25	1.381(8)	C21-C22-C23	121.6(5)
C25-C26	1.398(8)	C22-C23-C24	118.8(5)
C21-C26	1.403(8)	C23-C24-C25	120.5(5)
C26-C27	1.451(8)	C24-C25-C26	120.3(5)
N3-C27	1.282(7)	C25-C26-C21	120.2(5)
		C26-C21-C22	118.5(5)
		C21-C26-C27	121.0(5)
		C25-C26-C27	118.8(5)
		C27-N3-C28	118.8(5)
		C26-C27-N3	121.4(5)

Konformację mostka N-C-C-N charakteryzuje wartość kąta torsyjnego. W ligandzie S27 wartości te są podobne i wynoszą dla kątów N2-C8-C9-N1 i N4-C29-C28-N3 odpowiednio 61.99(15)° i 62.73(16)°, podczas gdy dla S28 identycznie definiowane kąty torsyjne mają różne miary: 60.9(6)° i 176.1(4)°.

W S27 i S28 wartość kąta pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie aromatyczne obu cząsteczek C1-C2-C3-C4-C5-C6 (Cg1) i C21-C22-C23-C24-C25-C26

(Cg2) wynosi odpowiednio 1.93° i 4.19°. Tylko w S27 pierścienie aromatyczne są zaangażowane w tworzenie międzycząsteczkowych interakcji C-H... π . Pierścień aromatyczny Cg1 oddziałuje z grupami etylowymi sąsiednich cząsteczek. Odległość pomiędzy wodorem a pierścieniem dla tych oddziaływań wynosi 2.94 Å i 2.87 Å dla oddziaływań C12-H12B...Cg1#5 (#5 -x+1,-y+1,-z) i C32-H32A...Cg2#6 (#6 -x+1,-y+1,-z+1). Podobnie jak do poprzednich związków w każdej cząsteczce występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. W związku z innym ułożeniem cząsteczek w sieci krystalicznej w S27 występują cztery wiązania wodorowe N1-H1N...O2, N1-H1N...O1, N3-H3N...O2 i N3-H3N...O1 a ich długości mieszczą się w zakresie od 2.05 Å do 2.30 Å (**Tabela 19**). Natomiast w S28 znaleziono dwa wiązania wodorowe (O2-H2O...N3 i N1-H1N...O1) dla których odległość wodor – akceptor wynosi odpowiednio 1.83 Å i 1.82 Å.

Tabela 19. Wiązania wodorowe, oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S27 i S28 [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S27				
N1-H1N...O2	0.88	2.29	2.9667(17)	133.6
N1-H1N...O1	0.88	2.05	2.6959(16)	129.0
N3-H3N...O2	0.88	2.05	2.6973(16)	129.6
N3-H3N...O1	0.88	2.30	2.9741(17)	133.8
C3-H3...Cl1#1	0.95	2.92	3.6158(17)	131.0
C28-H28B...Cl1	0.99	2.74	3.5361(16)	138.1
C23-H23...Cl3#2	0.95	2.96	3.6385(16)	129.4
C8-H8B...Cl3	0.99	2.71	3.5197(16)	139.3
C31-H31B...Cl1#3	0.98	2.98	3.8889(17)	153.9
C27-H27A...Cl2#4	0.95	2.98	3.9220(15)	173.1
S28				
O2-H2O...N3	0.84	1.83	2.576(6)	147.3
N1-H1N...O1	0.84	1.82	2.557(6)	144.8
C27-H27...Br4#1	0.95	3.10	3.998(5)	158.8
C3-H3...Br2#3	0.95	3.13	3.985(6)	150.4
C29-H29A...O1#4	0.99	2.49	3.403(7)	153.7
C8-H8A...Br3#2	0.99	3.03	3.913(6)	149.4
C28-H28A...Br3#5	0.99	3.12	3.897(6)	136.9

Operacje symetrii:

S27: #1 -x+1,-y,-z #2 -x,-y+2,-z+1 #3 -x+1,-y,-z+1 #4 x,y,z+1

S28: #1 -x+2,y+1/2,-z+1/2 #2 x-1,y,z #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #4 x+1,y,z #5 x,y+1,z

Oprócz wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych na stabilizację struktur S27 i S28 wpływają oddziaływania, w które są zaangażowane atomy fluorowca. Atomy Cl tworzą sieć oddziaływań C-H...Cl, których długość wynosi od 2.71 Å do 2.98 Å, a w strukturze S28 występuje sieć oddziaływań C-H...Br, których długość mieści się

w zakresie 3.03 Å – 3.13 Å. W związku S28 znaleziono także interakcje C29-H29A...O1#4 (#4 x+1,y,z) o długości 2.49 Å.

Podsumowując, w cząsteczkach w których atom wodoru jest zlokalizowany na atomie tlenu zaobserwowano statystycznie istotną różnicę w długości wiązania C-O w porównaniu z cząsteczkami w których atom wodoru połączony jest z azotem grupy iminowej. Przeszukanie bazy związków małowcząsteczkowych CSD wskazało 38 struktur związków o zbliżonej architekturze zawierającej fragment O1-C1-C6-C7-N2, w których atom wodoru był połączony z iminowym atomem azotu (stan na dzień 31.08.2024). Średnia długość wiązania C-O w tych strukturach wynosiła 1.282(0) Å. Natomiast w 185 strukturach atom wodoru był związany z fenolowym atomem tlenu, a średnia długość wiązania C-O w tych strukturach wynosiła 1.342(1) Å. Wartości długości wiązań C-O w zasadach Schiffa opisanych w niniejszej pracy, są zgodne z wartościami uzyskanymi w wyniku przeszukania bazy CSD.

Brak możliwości otrzymania kryształów dla ligandów będących pochodnymi 3-(dimetyloamino)-1-propylaminy może wynikać z faktu, że obecność dodatkowego atomu węgla pomiędzy atomami azotu nie sprzyja tworzeniu się wystarczająco silnych oddziaływań aby możliwa była krystalizacja związku. Zmniejszenie ilości atomów węgla pomiędzy atomami azotu z trzech do dwóch wydaje się stwarzać lepsze warunki do krystalizacji, ponieważ udało się otrzymać 5 struktur dla zasad Schiffa będących pochodnymi 2-(dimetyloamino)etyloaminy. Jest to prawdopodobnie związane z zmniejszeniem swobody konformacyjnej w fragmencie N-(CH₂)₂-N, w porównaniu z fragmentem N-(CH₂)₃-N. Najbardziej trwale kryształy otrzymano dla ligandów, które w pierścieniach aromatycznych w pozycjach 3 i 5 mają podstawione silnie elektroujemne atomy chloru. Wskazuje to na fakt, że oddziaływania, w które jest zaangażowany atom fluorowca są istotnymi w kontekście upakowania materii w kryształach. Obecność elektroujemnych podstawników w tych pozycjach wpływa także na zmianę rozkładu gęstości elektronowej. Konsekwencją tego może być zwiększenie kwasowości fenolowej grupy OH, która skorelowana jest z zwiększoną zdolnością do tworzenia silnych wiązań wodorowych między grupą fenolową, a grupą iminową. Ponadto, w każdej strukturze znaleziono jedno klasyczne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe O-H...N lub N-H...O.

Dla trzeciej z serii ligandów, pochodnych 2-(dietyloamino)etyloaminy kryształy otrzymano dla ligandów posiadających w pierścieniach aromatycznych w pozycjach

3 i 5 podstawione atomy chloru lub bromu. Kluczowym w kontekście krystalizacji wydaje się być podstawienie atomem fluorowca w pozycji 3 w pierścieniu aromatycznym, ponieważ nie otrzymano osadów krystalicznych dla związków zawierających atomy Cl lub Br tylko w pozycji 5. Ponownie, obecność fluorowców w strukturze wpływa na zmianę rozkładu gęstości elektronowej, która skutkuje przeniesieniem atomu wodoru na drugorzędowy atom azotu.

Zmiana grupy metylowej na etylową na trzeciorzędowym (aminowym) atomie azotu, może wpływać na wzajemne ułożenie cząsteczek względem siebie. Energia potencjalnych oddziaływań C-H...A wydaje się być za niska, żeby możliwe było utworzenie periodycznej sieci krystalicznej przez ustabilizowanie konformacji fragmentu alifatycznego ligandu, co skutkowałoby otrzymaniem monokryształów.

Obecność w większości słabych oddziaływań van der Wallsa, może skutkować brakiem periodycznego i skutecznego upakowania, a co za tym idzie otrzymania stabilnego monokryształu dla zaprojektowanych ligandów.

18. Synteza kompleksów żelaza(III)

Kompleksy żelaza(III) zaprojektowano jako analogi miejsca aktywnego dioksygenazy katecholowej (**Rysunek 2 i 4**). Jak wcześniej wspomniano, zasady Schiffa otrzymywano *in situ*, bezpośrednio przed każdą syntezą związków kompleksowych. Podjęto próby otrzymania krystalicznych osadów kompleksów żelaza(III) z wszystkimi wcześniej otrzymanymi zasadami Schiffa. W wyniku przeprowadzonych syntez w większości przypadków otrzymano bezpostaciowe, szkliste ciała stałe, dla których przeprowadzono próby rekrystalizacji. Jakkolwiek zmiany rozpuszczalnika, w tym dodatek wody do mieszaniny, powodował natychmiastowe zmiany wizualne, związane najprawdopodobniej z degradacją związku kompleksowego. Tylko dla S17-Fe, próba rekrystalizacji z octanu etylu zakończyła się powodzeniem i otrzymano monokryształy, dla których wykonano pomiar dyfraktometryczny i testy aktywności.

Dla kompleksów żelaza(III) z ligandami S19 i S29, zawierającymi sterycznie wymagające grupy *tert*-butylowe znaleziono inne warunki syntezy, które pozwoliły na otrzymanie monokryształów bezpośrednio po reakcji prowadzonej w eterze dietylowym.

Dla tych związków także wykonano testy aktywności katalitycznej których wyniki zostały opisane w rozdziale 22.

Dla otrzymanych monokryształów kompleksów S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe wykonano pomiary dyfraktometryczne. Wyniki badań strukturalnych i analizę architektury przedstawiono w rozdziale 18.1.

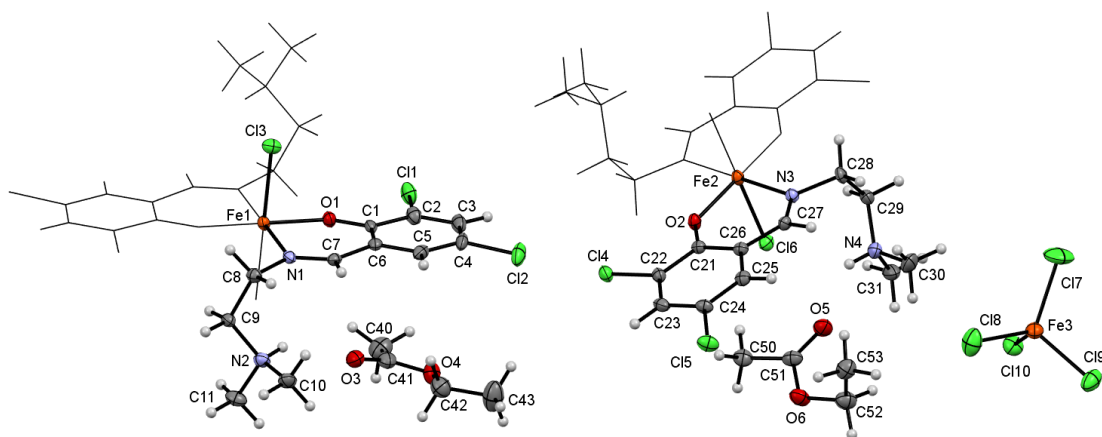
18.1 Badania strukturalne kompleksów żelaza(III).

Dla otrzymanych związków zastosowano sposób numeracji atomów, analogiczny do tej stosowanej wcześniej w ligandach. **Tabela 20** przedstawia dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe.

Tabela 20. Dane krystalograficzne i parametry ułożenia dla S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe.

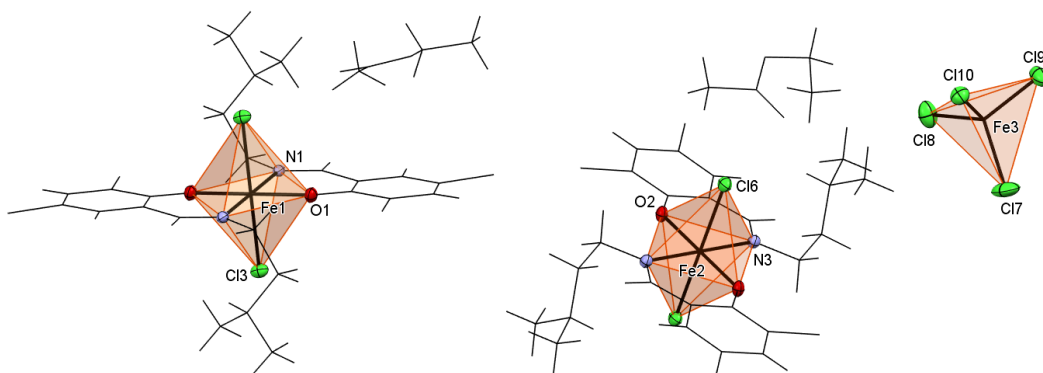
Kod identyfikacyjny	S17-Fe	S19-Fe	S29-Fe
Wzór	C ₂₂ H ₂₈ N ₄ O ₂ Cl ₆ Fe, 2(C ₄ H ₈ O ₂), Cl ₄ Fe	C ₁₉ H ₃₁ N ₂ OCl ₂ Fe	C ₂₁ H ₃₅ N ₂ OCl ₂ Fe
Numer CCDC	2384702	2384840	2384832
M_w	1022.89	430.21	458.26
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P2 ₁ /n	C2/c
Parametry komórki			
a [Å]	7.2848 (2)	9.7920(5)	18.5153(2)
b [Å]	13.8626(5)	9.4201(5)	9.52170(10)
c [Å]	23.1475(5)	23.6012(13)	27.8325(3)
α [°]	102.781(2)	90	90
β [°]	91.856(2)	94.176(5)	106.3320(10)
γ [°]	104.325(3)	90	90
V [Å³]	2199.37(12)	2171.2(2)	4708.79(9)
Z	2	4	8
d_{calc} [Mg/m³]	1.545	1.316	1.293
μ [mm⁻¹]	11.243	7.896	7.312
F(000)	1044	908	1944
Rozmiar kryształu [mm]	0.130 x 0.050 x 0.030	0.040 x 0.030 x 0.020	0.233 x 0.090 x 0.079
Zakres kąta θ [°]	3.387 - 78.347 -7<=h<=9	3.756 - 77.636 -12<=h<=11	3.309 - 79.741 -23<=h<=22
Zakres wskaźników	-17<=k<=17 -29<=l<=28	-11<=k<=1 -27<=l<=29	-12<=k<=9 -35<=l<=35
Liczba zmierzonych refleksów	28170	15357	21572
Liczba refleksów niezależnych	8898 [R(int) = 0.0873]	4308 [R(int) = 0.0363]	5014 [R(int) = 0.0256]
Liczba parametrów	481	234	253
s (F²)	1.062	1.072	1.062
Parametr Flacka	n/a	n/a	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0693	R1 = 0.0448	R1 = 0.0254
	wR2 = 0.1616	wR2 = 0.1135	wR2 = 0.0657
R (wszystkie dane)	R1 = 0.1044	R1 = 0.0484	R1 = 0.0268
	wR2 = 0.1785	wR2 = 0.1154	wR2 = 0.0663
piki Δρ [e.Å⁻³]	0.689 i -0.862	0.954 i -0.511	0.365 i -0.327

Ciemnoczerwone monokryształy S17-Fe wykryształizowały w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1. W części asymetrycznej znajdują się dwie połówki kationu kompleksowego $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$, jeden anion $[\text{FeCl}_4]^-$ i dwie cząsteczki rozpuszczalnika - octanu etylu (**Rysunek 52**). Symetrycznie zależne połówki kationów kompleksowych otrzymano stosując przekształcenie przez środek symetrii.



Rysunek 52. Część asymetryczna S17-Fe została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część kompleksu symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy. (#1 -x-1,-y+1,-z w otoczeniu Fe1 i #2 -x+1,-y+1,-z+1 w otoczeniu Fe2)

W kationach $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$ każdy z jonów żelaza(III) posiada zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną utworzoną przez dwa dwukleszczowo związane ligandy S17 i dwa aksjalnie związane jony Cl^- (**Rysunek 53**). Na mapie różnicowej gęstości elektronowej znaleziono atomy wodoru połączone z aminowymi atomami azotu w ligandzie S17.



Rysunek 53. S17-Fe z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej w kształcie zdeformowanych oktaedrów dla Fe1 i Fe2 bądź zdeformowanego tetraedru Fe3.

Iminowe atomy azotu i fenolanowe atomy tlenu ligandów S17 tworzą ekwatorialną płaszczyznę N₂O₂-donorową, w której wartości kątów pomiędzy wiązaniami mieszczą się w zakresie 88.32° - 180.00° (**Tabela 21**). Dla jonu Fe1 nie zaobserwowano wychylenia z płaszczyzny ekwatorialnej, natomiast dla Fe2 wychylenie jest niewielkie i wynosi 0.019 Å.

Tabela 21. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej Fe(III) w [Fe(L)₂Cl₂]⁺.

Cząsteczka 1			
Fe1-O1	1.917(4)	O1#1-Fe1-O1	180.0(2)
Fe1-N1	2.146(4)	O1#1-Fe1-N1#1	88.32(15)
Fe1-Cl3	2.4169(13)	O1-Fe1-N1#1	91.68(15)
		O1#1-Fe1-N1	91.68(15)
		O1-Fe1-N1	88.32(15)
		N1#1-Fe1-N1	180.0
		O1#1-Fe1-Cl3#1	90.60(12)
		O1-Fe1-Cl3#1	89.40(12)
		N1#1-Fe1-Cl3#1	88.23(11)
		N1-Fe1-Cl3#1	91.77(11)
		O1#1-Fe1-Cl3	89.40(12)
		O1-Fe1-Cl3	90.60(12)
		N1#1-Fe1-Cl3	91.77(11)
		N1-Fe1-Cl3	88.23(11)
		Cl3#1-Fe1-Cl3	180.0
Cząsteczka 2			
Fe2-O2	1.928(4)	O2#2-Fe2-O2	180.0
Fe2-N3	2.121(4)	O2#2-Fe2-N3#2	89.31(15)
Fe2-Cl6	2.4266(13)	O2-Fe2-N3#2	90.69(15)
		O2#2-Fe2-N3	90.69(15)
		O2-Fe2-N3	89.31(15)
		N3#2-Fe2-N3	180.0
		O2#2-Fe2-Cl6	89.98(12)
		O2-Fe2-Cl6	90.02(12)
		N3#2-Fe2-Cl6	90.70(12)
		N3-Fe2-Cl6	89.30(12)
		O2#2-Fe2-Cl6#2	90.02(12)
		O2-Fe2-Cl6#2	89.98(12)
		N3#2-Fe2-Cl6#2	89.30(12)
		N3-Fe2-Cl6#2	90.70(12)
		Cl6-Fe2-Cl6#2	180.0

Operacje symetrii:

#1 -x-1,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z+1

Pierścienie aromatyczne w ligandach w przeciwieństwie do jonów żelaza Fe1 i Fe2 nie są współpłaszczyznowe z płaszczyzną ekwatorialną. Wartość kąta Cl3-Fe1-X (gdzie X jest atomem tworzącym płaszczyznę ekwatorialną) wynosi od 88.23° do 91.77°.

Natomiast wartość analogicznie zdefiniowanego kąta dla drugiego jonu żelaza(III) (Cl6-Fe2-X) mieści się w zakresie 89.30° - 90.70°.

W części kationowej wartość kąta pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie aromatyczne ligandów C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C21-C22-C23-C24-C25-C26 wynosi 24.39°. Natomiast wartość kąta pomiędzy płaszczyznami ekwatorialnymi N2O2 jest równa 26.88°. Dwukleszczowo związane ligandy S17 tworzą z centrami koordynacji sześciocząłowe pierścienie chelatowe. Analiza geometrii wskazuje, że długość wiązania pomiędzy iminowym atomem azotu N1, a centrum koordynacji Fe1 wynosi 2.146(4) Å, w porównaniu z krótszą długością wiązania Fe2-N3 (2.121(4)) Å. Konformację związanych ligandów charakteryzuje wartość kąta torsyjnego na mostku etylenodiaminowym. Wartość tego kąta w otoczeniu atomu Fe1 (N1-C8-C9-N2) wynosi 57.6(6)°, podczas gdy w ligandzie drugim kąt N3-C28-C29-N4 ma miarę -62.7(6)°. Odległości pomiędzy terminalnymi atomami węgla C10 i C11 a pierścieniem aromatycznym C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynoszą 5.963 Å i 6.798 Å. Natomiast analogicznie definiowane odległości dla atomów C30 i C31 są równe odpowiednio 6.066 Å i 6.742 Å. W [FeCl₄]⁻ jon Fe(III) jest połączony z czterema anionami Cl⁻. Architektury czterokoordynacyjnych związków kompleksowych charakteryzują wartości indeksów geometrycznych τ_4 [128] i τ_4' [129] ($\tau = 0$ dla architektury płasko-kwadratowej, $\tau = 1$ dla tetraedru). Jak oczekiwano, dla [FeCl₄]⁻ indeksy wynoszą odpowiednio $\tau_4 = 1.001$ i $\tau_4' = 0.988$. Długości wiązań Fe-Cl w anionie są o ponad 0.2 Å krótsze w porównaniu z wiązaniami Fe-Cl w kationie (**Tabela 22**).

Tabela 22. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej Fe(III) w [FeCl₄]⁻.

Cząsteczka 3			
Fe3-Cl7	2.178(2)	Cl7-Fe3-Cl8	111.28(11)
Fe3-Cl8	2.188(2)	Cl7-Fe3-Cl9	111.47(10)
Fe3-Cl9	2.190(2)	Cl8-Fe3-Cl9	107.87(9)
Fe3-Cl10	2.2078(18)	Cl7-Fe3-Cl10	107.40(9)
		Cl8-Fe3-Cl10	108.68(9)
		Cl9-Fe3-Cl10	110.12(8)

W anionie jony Cl⁻ są rozłożone w sposób symetryczny wokół Fe3, co stwarza warunki do utworzenia krótszych wiązań w porównaniu z kationami kompleksowymi. Związane ligandy S17 stwarzają zawadę przestrzenną i ograniczają dostęp jonów Cl⁻ do centrum metalicznego, co także związane jest z dłuższymi wiązaniami Fe-Cl w kationie.

Obecność dwóch cząsteczek rozpuszczalnika w części asymetrycznej stabilizuje strukturę przez utworzenie wiązań wodorowych N4-H1N4...O5 i N2-H1N2...O3 pomiędzy aminowym atomem azotu ligandu, a tlenem karbonylowym octanu etylu. Długość tych wiązań wynosi odpowiednio 2.05 i 2.12 Å (**Tabela 23**). Ponadto aminowe atomy azotu są zaangażowane w utworzenie międzycząsteczkowych (N2-H1N2...Cl3#1 (#1 -x-1,-y+1,-z)) i wewnątrzcząsteczkowych (N2-H1N2...N1) wiązań wodorowych o długościach odpowiednio 2.92 Å i 2.53 Å. Jony Cl⁻ anionu [FeCl₄]⁻ biorą udział w tworzeniu wiązań C-H...Cl, których długości mieszczą się w zakresie 2.75- 2.98 Å. Warto zauważyć, że w S17-Fe pierścień aromatyczny Cg1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6) jest zaangażowany w oddziaływanie C50-H50C...Cg1#3 (#3 -x+1,y+1,-z+1) o długości 2.74 Å. Pomiedzy atomem Cl7 anionu kompleksowego a Cg1#4 (#4 -x+1,-y+1,-z+1) tworzy się oddziaływanie Fe3-Cl7...Cg1#4 o długości 3.734 Å.

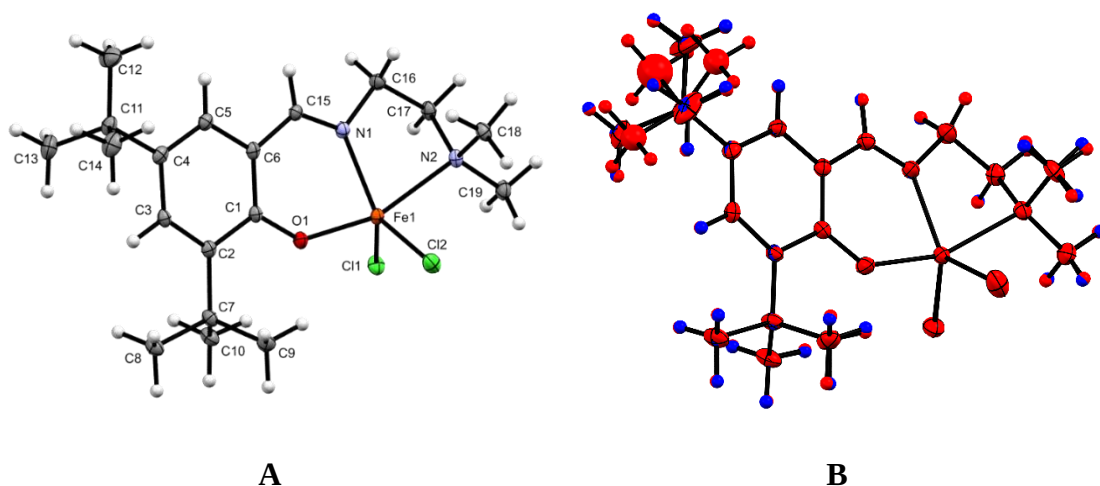
Tabela 23. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S17-Fe [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C27-H27...Cl6#3	0.95	2.67	3.557(5)	154.9
C7-H7...Cl3#4	0.95	2.79	3.703(5)	161.8
C25-H25A...Cl6#3	0.95	2.84	3.683(6)	149.1
C8-H8A...Cl3#4	0.99	2.91	3.862(6)	162.0
C29-H29B...Cl6	0.99	2.77	3.415(6)	123.5
C29-H29B...O2#2	0.99	2.45	3.118(7)	124.8
C29-H29A...Cl1#5	0.99	2.95	3.773(6)	140.8
C29-H29A...Cl2#2	0.99	2.89	3.736(6)	144.3
C9-H9A...Cl3#1	0.99	2.88	3.493(6)	120.8
C9-H9A...O1#1	0.99	2.50	3.172(7)	125.2
C3-H3...Cl4#6	0.95	2.99	3.545(6)	118.8
C50-H50B...Cl5#7	0.98	2.83	3.775(6)	161.5
C10-H10B...Cl9#7	0.98	2.98	3.454(6)	111.0
C31-H31C...Cl6	0.98	2.90	3.581(7)	127.5
C31-H31A...Cl1#5	0.98	2.88	3.755(7)	149.5
C11-H11C...Cl10#8	0.98	2.89	3.808(7)	157.1
C11-H11B...Cl9#9	0.98	2.89	3.575(6)	128.0
C11-H11A...Cl3#1	0.98	2.93	3.585(6)	125.5
C53-H53B...O5	0.98	2.65	3.132(8)	110.8
C40-H40A...Cl3#1	0.98	2.83	3.730(9)	153.6
C42-H42A...Cl10#9	0.99	2.96	3.826(8)	146.9
C30-H30B...Cl8	0.98	2.75	3.381(7)	122.6
C43-H43C...Cl8#7	0.98	2.76	3.575(9)	140.9
N4-H1N4...O5	0.84	2.06	2.773(7)	142.6
N2-H1N2...Cl3#1	0.84	2.92	3.441(5)	121.9
N2-H1N2...N1	0.84	2.53	2.951(6)	111.9
N2-H1N2...O3	0.84	2.12	2.802(7)	138.0

Operacje symetrii:

#1 -x-1,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 x+1,y,z #4 -x,-y+1,-z #5 -x,-y+1,-z+1 #6 x-1,y,z #7 -x+2,-y+2,-z+1
#8 x-1,y,z-1 #9 -x+1,-y+2,-z+1

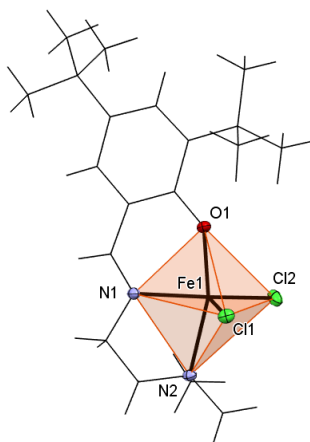
Związek S19-Fe wykryształizował w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$, a w części asymetrycznej znajduje się tylko molekula $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]$. W bazie związków małowcząsteczkowych CSD znaleziono jedną strukturę analogicznego kompleksu Fe(III) (stan na dzień 3.08.2024, kod: UKICUM) [130]. Analiza geometrii związku UKICUM i S19-Fe nie wskazuje na statystycznie istotne różnice (**Rysunek 54**). Należy podkreślić, że w przypadku struktury zaprezentowanej w niniejszej pracy mniejszy rozmiar komórki elementarnej, mniejsze amplitudy oscylacji atomów oraz lepiej uporządkowana jedna z grup *tert*-butylowych są związane z niższą temperaturą pomiaru (100K w porównaniu z 183K dla UKICUM). W strukturze S19-Fe przestrzeń dostępna dla grup *tert*-butylowych jest mniejsza, co skutkuje ich lepszym uporządkowaniem, w porównaniu z strukturą UKICUM, w której jedna z grup *tert*-butylowych ma większą swobodę konformacyjną i przyjmuje dwie alternatywne pozycje. Dla struktury UKICUM parametry komórki elementarnej są większe w porównaniu z S19-Fe (0.2 – 0.5 %). Również objętość komórki elementarnej UKICUM jest większa od objętości komórki S19-Fe (1.28%). Pomimo zmiany objętości komórki elementarnej nie zaobserwowano różnicy w oddziaływaniach wewnątrz- i międzycząsteczkowych dla struktur S19-Fe i UKICUM.



Rysunek 54. Część asymetryczna S19-Fe (A), nałożenie struktur S19-Fe (niebieski) i UKICUM (czerwony) (B).

Dla S19-Fe obliczona wartość indeksu geometrycznego τ_5 wynosi $\tau_5 = 0.538$, co wskazuje na zdeformowaną architekturę pośrednią pomiędzy piramidą kwadratową, a bipiramidą trygonalną [126]. Jednakże, przyjmuje się, że wartość $\tau_5 < 0.5$ charakteryzuje zdeformowaną piramidę kwadratową, a wartość $\tau_5 > 0.5$ zdeformowaną architekturę

bipiramidy trygonalnej [131]. Dalsza analiza geometrii walencyjnej będzie uwzględniać kształt zdeformowanej bipiramidy trygonalnej (**Rysunek 55**).



Rysunek 55. *S19-Fe*, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej *Fe(III)* w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej.

Jak wcześniej wspomniano kation żelaza(III) posiada otoczenie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej z aksjalnie związanymi atomami O1 i N2, dla których kąt O1-Fe1-N2 wynosi 160.79° (**Tabela 24**). Ekwatorialną płaszczyznę tworzą atomy N1, Cl1 i Cl2, a kąty pomiędzy wiązaniami mieszczą się w zakresie 113.07° - 128.49° . Wartości kątów O1-Fe1-X i N2-Fe1-X (gdzie X to atomy tworzące płaszczyznę NCl_2) wynoszą od $76.12(8)^\circ$ do $98.67(6)^\circ$. Natomiast wychylenie jonu Fe1 z ekwatorialnej płaszczyzny w kierunku O1 wynosi $0.128 \text{ \AA}$. Analiza geometrii wskazuje różnicę w długości wiązań pomiędzy atomami azotu a jonem żelaza(III). Długość wiązania pomiędzy atomem iminowym N1 a centrum koordynacji wynosi $2.072(2) \text{ \AA}$, w porównaniu z wiązaniem Fe1-N2 ($2.246(2) \text{ \AA}$). Podobną różnicę zaobserwowano w strukturze UKICUM, co potwierdza silniejszą interakcję pomiędzy Fe1 a N1 niż z trzeciorzędowym atomem azotu N2. Słabsza interakcja aminowego atomu azotu związana jest ze sterycznymi efektami podstawników metylowych oraz naprężeniami na mostku N-C-C-N, które wpływają na architekturę związanego ligandu. Należy zwrócić uwagę także na fakt, że otoczenie iminowego atomu azotu ma mniejszą swobodę konformacyjną, w porównaniu z otoczeniem atomu azotu aminowego. Związany ligand S19 utworzył z jonem Fe1 dwa pierścienie chelatowe (pięcio- i sześcioczłonowy). Wartość kąta torsyjnego dla mostka etylenodiaminowego N1-C16-C17-N2, będącego częścią pięcioczłonowego pierścienia, wynosi $-43.3(3)^\circ$. Natomiast terminalne atomy

węgla C18 i C19 znajdują się w odległości 6.385 Å i 7.342 Å od pierścienia C1-C2-C3-C4-C5-C6.

Tabela 24. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S19-Fe.

S19-Fe			
Fe1-O1	1.8979(19)	O1-Fe1-N1	85.39(8)
Fe1-N1	2.072(2)	O1-Fe1-Cl1	98.67(6)
Fe1-Cl1	2.2308(8)	N1-Fe1-Cl1	117.39(7)
Fe1-Cl2	2.2389(8)	O1-Fe1-Cl2	96.93(6)
Fe1-N2	2.246(2)	N1-Fe1-Cl2	128.49(7)
		Cl1-Fe1-Cl2	113.07(3)
		O1-Fe1-N2	160.79(9)
		N1-Fe1-N2	76.12(8)
		Cl1-Fe1-N2	94.49(6)
		Cl2-Fe1-N2	90.66(6)

W S19-Fe nie występuje atom wodoru, który mógłby tworzyć klasyczne wiązania wodorowe, a jednymi z oddziaływaniami wpływającymi na stabilizację struktury krystalicznej są oddziaływania C-H...Cl (**Tabela 25**). Ligand chlorkowy jest zaangażowany w oddziaływania międzycząsteczkowe C(15)-H(15)...Cl(1)#1 (#1 -x+1,-y+2,-z+1) i oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe C(19)-H(19A)...Cl(1) o długościach odpowiednio 2.90 Å i 2.79 Å (**Tabela 25**). Ponadto w S19-Fe znaleziono dwa oddziaływania C-H... π w które jest zaangażowany pierścień aromatyczny Cg1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6). Długość C17-H17B...Cg1#1 (#1 -x+1,-y+2,-z+1) wynosi 2.80 Å i jest większa w porównaniu z długością 2.70 Å dla C18-H18A...Cg1#2 (#2 -x+1,-y+1,-z+1).

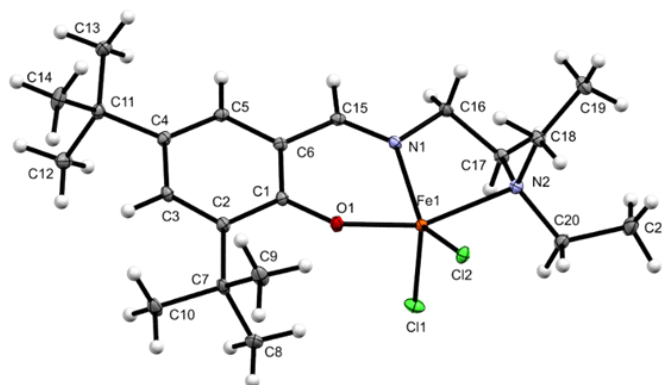
Tabela 25. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S19-Fe [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C15-H15...Cl1#1	0.95	2.90	3.443(3)	117.8
C19-H19A...Cl1	0.98	2.79	3.351(3)	117.0

Operacje symetrii:
#1 -x+1,-y+2,-z+1

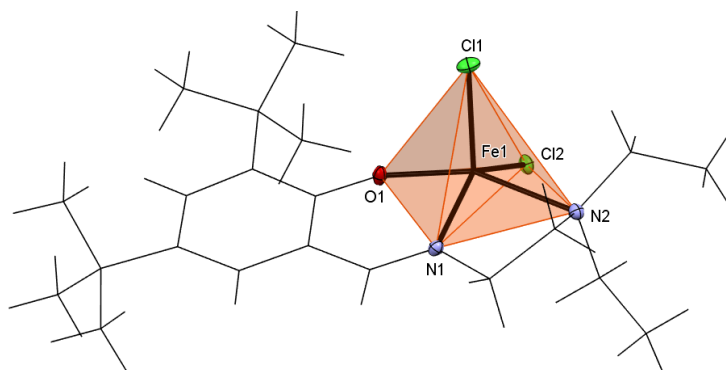
Związek S29-Fe wykrył się w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej C2c, a w części asymetrycznej znajduje się jedna cząsteczka związku kompleksowego [Fe(L)Cl₂]. Podobnie jak w S19-Fe, jon żelaza(III) posiada pięciokoordynacyjną sferę tworząc wiązania z atomami liganda S29 (N1, N2, O1) i dwoma anionami chlorkowymi

(Cl1 i Cl2) (**Rysunek 57**). Wyliczona wartość indeksu geometrycznego ($\tau_5 = 0.331$), wskazuje na geometrię w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej [126].



Rysunek 56. Część asymetryczna S29-Fe.

Podstawa zdeformowanej piramidy kwadratowej wokół jonu żelaza(III) jest utworzona przez atomy liganda S29 (N1, N2, O1) i anion Cl^- (**Rysunek 57**). Wartości kątów między wiązaniami w płaszczyźnie ekwatorialnej należą do zakresu $78.11^\circ - 106.10^\circ$ (**Tabela 26**). Drugi z anionów chlorkowych Cl1 związany jest aksjalnie, a kąty Cl1-Fe1-X (gdzie X oznacza atomy tworzące podstawę piramidy) mają wartość od 90.70° do 139.88° . Natomiast wychylenie atomu Fe1 z ekwatorialnej płaszczyzny w kierunku jonu Cl1 wynosi $0.543 \text{ \AA}$.



Rysunek 57. S29-Fe z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe(III) w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej.

Podobnie jak w S19-Fe skoordynowany ligand utworzył z atomem Fe1 dwa pierścienie chelatowe pięcio- i sześcioczłonowy. Tak jak dla struktury S19-Fe, analiza geometrii w S29-Fe wskazuje różnicę w długości wiązań pomiędzy atomami azotu, a żelazem(III). Długość wiązania Fe1-N1 wynosi $2.0794(11) \text{ \AA}$, w porównaniu z długością wiązania pomiędzy jonem żelaza(III) a azotem aminowym, która jest równa

2.2314(11) Å (**Tabela 26**). Długości te są nieznacznie większe niż w strukturach S19-Fe i UKICUM.

Tabela 26. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S29-Fe.

S29-Fe			
Fe1-O1	1.8923(10)	O1-Fe1-N1	85.27(4)
Fe1-N1	2.0794(11)	O1-Fe1-Cl1	100.76(3)
Fe1-Cl1	2.2311(4)	N1-Fe1-Cl1	106.10(3)
Fe1-N2	2.2314(11)	O1-Fe1-N2	157.75(4)
Fe1-Cl2	2.2524(3)	N1-Fe1-N2	78.11(4)
		Cl1-Fe1-N2	98.02(3)
		O1-Fe1-Cl2	92.62(3)
		N1-Fe1-Cl2	139.88(3)
		Cl1-Fe1-Cl2	113.610(15)
		N2-Fe1-Cl2	90.70(3)

Różnica w długościach wiązań Fe-N potwierdza silniejszą interakcję jonu Fe(III) z azotem iminowym niż z drugorzędowym atomem azotu N2. Ponadto wydaje się, że w strukturach S19-Fe i UKICUM atomy azotu są silniej wiązane niż w S29-Fe. Powyższe różnice w długości wiązań mogą wynikać z efektów sterycznych grup etylowych połączonych z aminowym atomem azotu. Grupy etylowe ograniczają przestrzeń dostępną dla jonów chlorkowych, co wiąże się ze zmianą kształtu sfery koordynacyjnej żelaza(III). W związanym S29 wartość kąta torsyjnego mostka N1-C16-C17-N2 wynosi $-48.48(14)^\circ$ i jest większa niż wartość znaleziona dla S19-Fe. Konformację grup etylowych na trzeciorzędowym atomie azotu można także scharakteryzować wartościami kątów torsyjnych C17-N2-C18-C19 i C17-N2-C20-C21 wynoszących odpowiednio $-40.56(16)^\circ$ i $69.50(16)^\circ$. Natomiast odległość terminalnych atomów węgla C19 i C21 od pierścienia C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynosi 7.729 Å i 8.662 Å. Warto podkreślić, że w przypadku obu związków, które w swojej strukturze zawierają podstawione grupy *tert*-butylowe długość wiązania Fe-N_{iminowy} jest krótsza w porównaniu z kompleksem S17-Fe, co potwierdza wpływ efektów sterycznych na architekturę kompleksu.

Analiza strukturalna potwierdziła, że w S29-Fe także nie występuje atom wodoru, który mógłby tworzyć klasyczne wiązania wodorowe. Istotnymi oddziaływaniami wpływającymi na stabilność struktury są oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe C-H...Cl, w których w odróżnieniu do Fe19-Fe zaangażowane są oba jony Cl⁻ (**Tabela 27**). Grupa etylowa tworzy oddziaływania C-H... π z pierścieniem Cg1

(C1-C2-C3-C4-C5-C6), a ich długość (C19-H19A...Cg1#1 (-x+1/2,y+1/2,-z+3/2)) wynosi 2.73 Å.

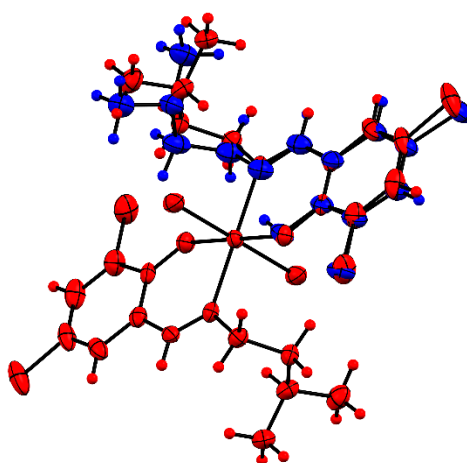
Tabela 27. Oddziaływania międzycząsteczkowe dla S29-Fe [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C16-H16B...Cl1#1	0.99	2.91	3.6504(14)	132.6
C16-H16A...Cl2#2	0.99	2.77	3.6950(14)	156.1
C20-H20B...Cl1	0.99	2.80	3.4161(15)	121.3
C20-H20A...Cl2	0.99	2.84	3.4712(14)	122.1
C20-H20A...Cl2#3	0.99	2.87	3.7561(15)	150.1

Operacje symetrii:

#1 -x+1/2,y+1/2,-z+3/2 #2 -x+1/2,y-1/2,-z+3/2 #3 -x,y,-z+3/2

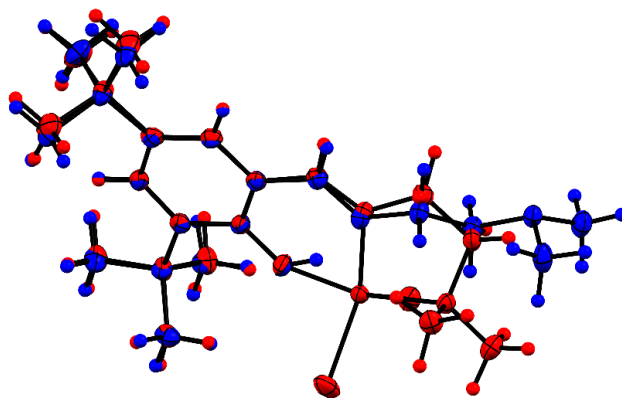
Porównano geometrię walencyjną cząsteczki 1 wolnego ligandu S17 (ze sprotonowanym atomem tlenu) z geometrią walencyjną związanego ligandu w kompleksie S17-Fe. Analiza długości wiązań wskazała, że w kompleksie wiązanie C-O ulega skróceniu o ponad 0.33 Å, w porównaniu do niezwiązanego ligandu, a iminowe wiązanie C=N ulega wydłużeniu o ponad 0.23 Å. Podczas koordynacji S17, zmienia się rozkład gęstości elektronowej w ligandzie, a wiązania C2-C3, C3-C4 oraz C4-C5 przyjmują częściowy charakter wiązań podwójnych. Obserwowane przesunięcie gęstości elektronowej w kierunku elektronoakceptorowych atomów Cl w pierścieniu zwiększa kwasowość Lewisa jonu żelaza(III). W celu wizualizacji architektury S17 przed i po związaniu w kompleks dokonano nałożenia cząsteczki 1 ligandu S17 z cząsteczką 1 S17-Fe (**Rysunek 58**).



Rysunek 58. Nałożenie struktur S17 (niebieski) i S17-Fe (czerwony). Nałożone zostały atomy O1, C1, C6 i N1.

Powyższe nałożenie struktur S17 i S17-Fe wskazuje, że w trakcie dwukleszczowej koordynacji zmianie ulega konformacja fragmentu $\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}-(\text{CH}_3)_2$, który zmienia swoje położenie, co związane jest z obecnością w pozycjach aksjalnych jonów Cl^- .

W ligandzie S19, po związaniu w kompleks S19-Fe, skróceniu ulega wiązanie C-O (o $0.34 \text{ \AA}$), a wiązanie iminowe $\text{C15}=\text{N1}$ ulega wydłużeniu o $0.23 \text{ \AA}$. Długości wiązań w pierścieniu S19-Fe wskazują, że charakter aromatyczny został zachowany, a gęstość elektronowa jest przesunięta w kierunku jonu Fe(III) co powoduje zmniejszenie kwasowości Lewisa w stosunku do S17-Fe. Ponownie w celu wizualizacji architektury S19 przed i po związaniu dokonano nałożenia cząsteczki ligandu S19 z molekułą kompleksu S19-Fe (**Rysunek 59**).



Rysunek 59. Nałożenie struktur S19 (niebieski) i S19-Fe (czerwony). Nałożone zostały atomy O1, C1, C6.

Nałożenie struktur S19 i S19-Fe wskazuje, że w trakcie trójkleszczowej koordynacji zmianie ulega konformacja otoczenia trzeciorzędowego atomu azotu. W kompleksie wartości kątów torsyjnych C16-C17-N2-C18 i C16-C17-N2-C19 wynoszą $-64.6(3)^\circ$ i $175.8(2)^\circ$, a w wolnym ligandzie miary tych kątów są równe $65.4(2)^\circ$ i $-172.95(17)^\circ$. Odległość pomiędzy pierścieniem aromatycznym C1-C2-C3-C4-C5-C6 a terminalnymi atomami węgla C18 i C19 ($6.385 \text{ \AA}$ i $7.342 \text{ \AA}$) w S19-Fe jest mniejsza niż wartości znalezione w wolnym S19 ($8.021 \text{ \AA}$ i $8.382 \text{ \AA}$). Trójkleszczowy sposób koordynacji S19 związany jest z większym wychyleniem jonu Fe(III) z płaszczyzny utworzonej przez trzy atomy węgla w sześciocłonowym pierścieniu chelatowym. Jest to skorelowane z lepszym dostępem substratu do centrum katalitycznego.

Przeszukanie bazy CSD ujawniło dwukrotnie więcej struktur kompleksów żelaza(III) z ligandami zawierającymi pierścienie aromatyczne, w których w pozycjach 3 i 5 podstawione były grupy *tert*-butylowe, w porównaniu z ligandami, które w tych samych pozycjach mają atomy chloru. Jak wcześniej wspomniano obecność elektroujemnych podstawników w tych pozycjach wpływa na zmianę rozkładu gęstości elektronowej, co jest skorelowane ze zmianą kwasowości centrum koordynacji. Wydaje się, że efekty steryczne podstawników mają większe znaczenie w procesie krystalizacji i porządkowania materii, co może być ważną wskazówką w trakcie projektowania kolejnych związków biomimetycznych żelaza(III).

Podsumowując, w prowadzonych badaniach nie udało się uzyskać monokryształów zawierających układ żelazo(III)-ligand dla pozostałych zasad Schiffa, w szczególności pochodnych 3-(Dimetyloamino)-1-propylaminy. W bazie struktur małowymiarowych CSD znaleziono ponad dwa razy więcej struktur kompleksów żelaza(III) z ligandami zawierającymi pochodne mostka etylenodiaminowego, niż propylenodiaminowego. Mostek zawierający trzy atomy węgla wykazuje większą swobodę konformacyjną, w porównaniu z mostkiem z dwoma atomami węgla. Wydaje się też, że utworzony pierścień chelatowy ma większe naprężenia dla fragmentu $N-(CH_2)_2-N$ niż $N-(CH_2)_3-N$.

19. Synteza kompleksów żelaza(III) z katecholem i z zasadami Schiffa

W celu zrozumienia wpływu architektury biomimetycznego kompleksu na sposób wiązania cząsteczek substratu otrzymano związki, w których jony żelaza(III) w sferze koordynacyjnej zawierały ligandy N_2O -donorowe i aniony katecholanowe. W wyniku przeprowadzonych syntez po około 1-2 dniach na ściankach krystalizatora pojawiało się kilka niewielkich monokryształów, dla których udało się przeprowadzić badania strukturalne. Otrzymane kryształy okazały się nietrwałe na powietrzu i znikwały w kolejnych dniach po pojawieniu się. Może to być związane z faktem, że zachodziła reakcja konwersji benzeno-1,2-diolu w obecności tlenu atmosferycznego. Zgodnie z literaturowymi przesłankami kompleksy metali d-elektronowych wykazują niewielkie zdolności do przekształcania niepodstawionego katecholu przez jego niski potencjał redoks, a prowadzone reakcje mogą być bardzo długie [72,125]. Dlatego, większość

badan aktywności wykonuje się dla modelowego substratu 3,5-di-*tert*-butylokatecholu co zostało opisane w dalszej części pracy.

Ze względu na niski potencjał redoks niepodstawionego katecholu wybrano go w celu otrzymania kryształów zawierających układy żelazo(III)-ligand-katechol.

Dla otrzymanych monokryształów S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT, S18-Fe-CAT, S19-Fe-CAT, S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT (gdzie CAT²⁻ oznacza anion katecholanowy) wykonano pomiary dyfraktometryczne. Wyniki badań strukturalnych i analizę architektury przedstawiono w rozdziale 19.1.

W wyniku syntezy przeprowadzonej z dodatkiem ligandu S8 i katecholu otrzymano kilka kryształów kompleksu S8-Fe-CAT. Potwierdza to zajście reakcji i utworzenie związku kompleksowego żelaza(III) zawierającego układ żelazo(III)-S8-katechol. Mimo podjętych wielu prób przeprowadzenia pomiarów dyfraktometrycznych, nie udało się uzyskać kompletnych danych pomiarowych, ponieważ badane kryształy były bardzo złej jakości. Jednakże, z zebranych danych udało się określić sposób koordynacji S8 i katecholu, jest on analogiczny do architektury kompleksu S7-Fe-CAT.

W wyniku syntez prowadzonych z użyciem ligandu S27 uzyskano dwa rodzaje monokryształów. Związek S27-Fe-CAT-H₂O wykrystalizował, gdy stosunek molowy Fe:L:CAT wynosił 1:1:1, natomiast S27-Fe-CAT-MeOH wykrystalizował w syntezie prowadzonej przy stosunku molowym 1:2:1. Oba związki różnią się między sobą obecnością rozpuszczalnika w sieci krystalicznej.

W przypadku reakcji prowadzonych z pozostałymi zasadami Schiffa, mimo zmiany warunków syntezy nie uzyskano monokryształów, dla których możliwe byłoby przeprowadzenie badań strukturalnych.

19.1 Badania strukturalne kompleksów żelaza(III) z katecholem i zasadami Schiffa

Dla otrzymanych związków zastosowano sposób numeracji analogiczny do tej stosowanej wcześniej w ligandach. W wyniku syntez, w których użyto ligandów S7 i S9, otrzymano kationy kompleksowe o wzorze ogólnym [Fe(L)₂(CAT)]⁺, a dla ligandów S27 i S28 uzyskano kompleksy [Fe(L)₂(CAT)]. Ułożenie przestrzenne ligandów w S7-Fe-CAT jest inne niż w pozostałych związkach. W reakcjach, w których użyto ligandów S17 i S18, otrzymano dijądrowe kompleksy żelaza(III), o ogólnym wzorze [Fe₂(L)₂(CAT)₂].

W **Tabelach 28 i 29** przedstawiono dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT, S18-Fe-CAT, S19-Fe-CAT, S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT.

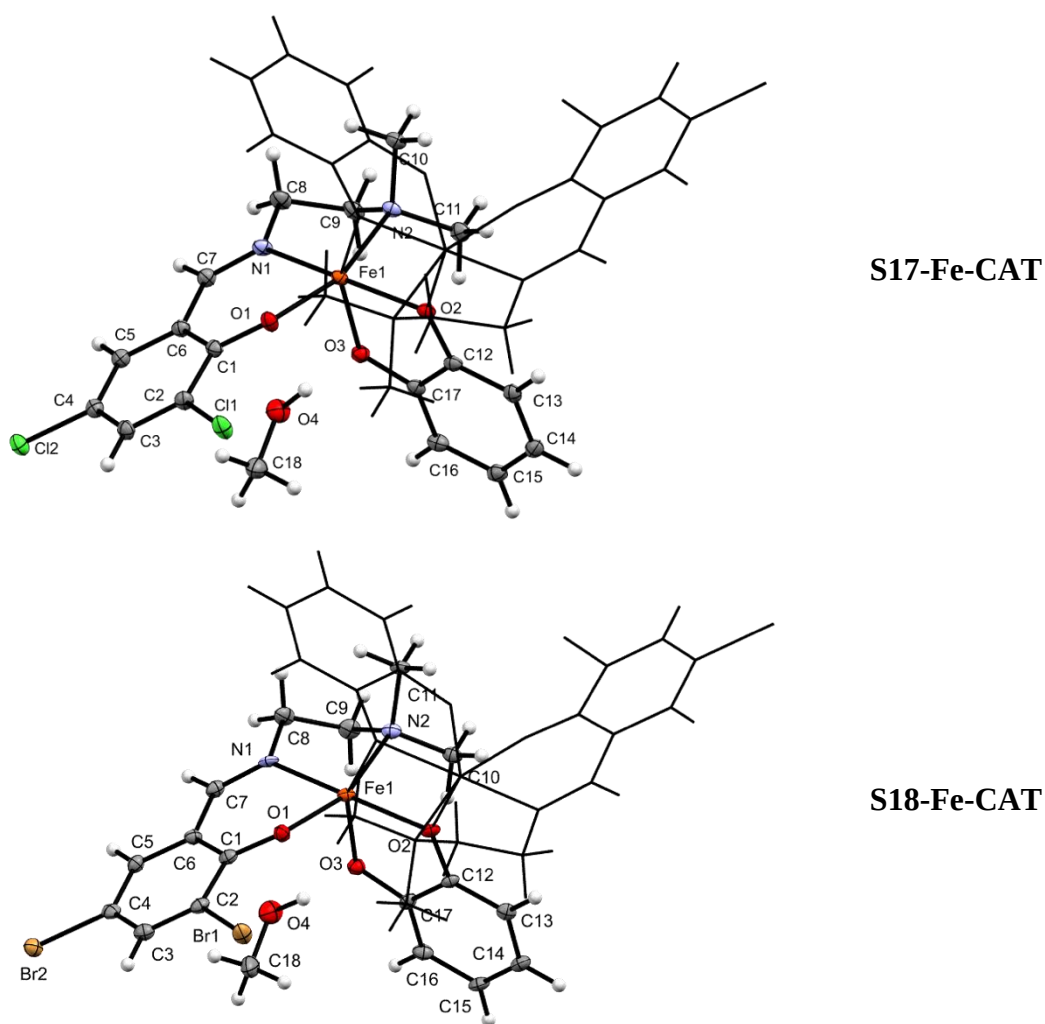
Tabela 28. Dane krystalograficzne i parametry ukladnienia dla kompleksów S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT.

Kod identyfikacyjny	S7-Fe-CAT	S9-Fe-CAT	S17-Fe-CAT	S18-Fe-CAT
Wzór	C ₃₀ H ₃₆ N ₄ O ₄ Cl ₄ Fe, CH ₄ O, Cl	C ₄₆ H ₇₂ N ₄ O ₄ Fe, CH ₄ O, Cl, 3(H ₂ O)	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ O ₆ Cl ₄ Fe ₂ , 2(CH ₄ O)	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ O ₆ Br ₄ Fe ₂ , 2(CH ₄ O)
Numer CCDC	2384734	2384735	2384830	2384730
M_w	781.77	922.46	912.23	545.04
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Trojskośny	Trojskośny
Grupa przestrzenna	Cc	P2 ₁ /c	P-1	P-1
Parametry komórki				
a [Å]	9.9264(9)	12.1878(6)	8.6244(2)	8.7301(6)
b [Å]	27.882(2)	32.2638(17)	10.0427(3)	10.0964(8)
c [Å]	13.2061(10)	13.5309(7)	12.7678(4)	12.9180(9)
α [°]	90	90	110.498(3)	109.986(7)
β [°]	93.224(7)	100.628(5)	95.869(2)	96.586(6)
γ [°]	90	90	107.952(2)	108.395(7)
V [Å³]	3649.2(5)	5229.4(5)	957.60(5)	983.25(14)
Z	4	4	2	2
d_{calc} [Mg/m³]	1.423	1.172	1.582	1.841
μ [mm⁻¹]	7.040	3.185	9.122	11.146
F(000)	1620	1966	470	542
Rozmiar kryształu [mm]	0.172 x 0.049 x 0.034	0.157 x 0.104 x 0.049	0.092 x 0.074 x 0.031	0.160 x 0.038 x 0.015
Zakres kąta θ [°]	3.170 - 86.363	2.739 - 78.219	3.803 - 77.003	3.760 - 78.067
	-12<=h<=11	-14<=h<=15	-10<=h<=10	-8<=h<=10
	-35<=k<=25	-38<=k<=38	-12<=k<=9	-12<=k<=12
Zakres wskaźników	-16<=l<=16	-17<=l<=11	-15<=l<=15	-16<=l<=16
Liczba zmierzonych refleksów	22672	37640	10290	11587
Liczba refleksów niezależnych	6759 [R(int) = 0.0870]	10347 [R(int) = 0.0556]	3779 [R(int) = 0.0358]	3872 [R(int) = 0.0752]
Liczba parametrów	423	547	248	248
s (F²)	1.071	1.036	1.034	1.073
Parametr Flacka	0.294(14)	n/a	n/a	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0871	R1 = 0.0963	R1 = 0.0359	R1 = 0.0601
	wR2 = 0.2303	wR2 = 0.2725	wR2 = 0.0895	wR2 = 0.1526
R (wszystkie dane)	R1 = 0.1045	R1 = 0.1180	R1 = 0.0405	R1 = 0.0750
	wR2 = 0.2694	wR2 = 0.2945	wR2 = 0.0918	wR2 = 0.1613
piki Δρ [e.Å⁻³]	1.437 i -1.461	1.163 i -1.059	0.531 i -0.553	1.525 i -1.062

Tabela 29. Dane krystalograficzne i parametry udoładnienia dla kompleksów S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT.

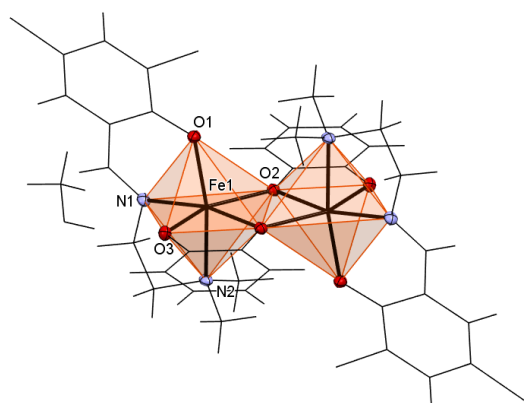
Kod identyfikacyjny	S27-Fe-CAT-H ₂ O	S27-Fe-CAT-MeOH	S28-Fe-CAT
Wzór	C ₃₂ H ₃₉ N ₄ O ₄ Cl ₄ Fe, H ₂ O	C ₃₂ H ₃₉ N ₄ O ₄ Cl ₄ Fe, 2(CH ₄ O)	2(C ₃₂ H ₃₉ N ₄ O ₄ Br ₄ Fe), 3(H ₂ O)
Numer CCDC	2384732	2384731	2384733
Mw	759.34	805.40	1892.37
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Parametry komórki			
a [Å]	12.61075(11)	11.8480(2)	12.5688(2)
b [Å]	15.39927(13)	16.7440(2)	15.7305(2)
c [Å]	18.90069(14)	19.4492(3)	19.2347(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	106.1023(9)	103.782(2)	105.931(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å³]	3526.44(5)	3747.30(10)	3656.90(10)
Z	4	4	2
d_{calc} [Mg/m³]	1.430	1.428	1.719
μ [mm⁻¹]	6.587	6.251	8.802
F(000)	1580	1684	1888
Rozmiar kryształu [mm]	0.085 x 0.073 x 0.015	0.186 x 0.105 x 0.044	0.165 x 0.131 x 0.114
Zakres kąta θ [°]	3.648 - 79.619	3.527 - 77.629	3.657 - 79.692
	-16<=h<=15	-14<=h<=14	-15<=h<=16
	-19<=k<=19	-19<=k<=20	-20<=k<=19
	-23<=l<=18	-24<=l<=20	-24<=l<=24
Zakres wskaźników	57605	30140	38335
Liczba zmierzonych refleksów	7596 [R(int) = 0.0444]	7506 [R(int) = 0.0384]	7843 [R(int) = 0.0551]
Liczba refleksów niezależnych	421	432	437
Liczba parametrów	1.059	1.063	1.102
s (F²)	n/a	n/a	n/a
Parametr Flacka	R1 = 0.0387	R1 = 0.0478	R1 = 0.0409
R [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0938	wR2 = 0.1200	wR2 = 0.0920
	R1 = 0.0425	R1 = 0.0551	R1 = 0.0456
R (wszystkie dane)	wR2 = 0.0958	wR2 = 0.1244	wR2 = 0.0942
piki Δρ [e.Å⁻³]	1.024 i -0.375	1.876 i -1.400	0.895 i -0.881

W wyniku syntez, w których użyto ligandów S17 i S18 otrzymano monokryształy dijadrowych kompleksów o ogólnym wzorze $[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{CAT})_2]$, które wykryształizowały w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1. W części asymetrycznej S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT znajduje się połowa dwujądrowego kompleksu $[\text{Fe}_2(\text{L})_2(\text{CAT})_2]$ i jedna cząsteczka rozpuszczalnika – metanolu (**Rysunek 60**). Druga połowa związku kompleksowego została wygenerowana przekształceniem względem środka symetrii ($x+1, -y+1, -z+2$). W poniższym opisie struktury atomy równoważne symetrycznie będą oznaczone poprzez dodanie do nazwy atomu #1, któremu odpowiada następujący kod przekształcenia symetrii #1 $x+1, -y+1, -z+2$.

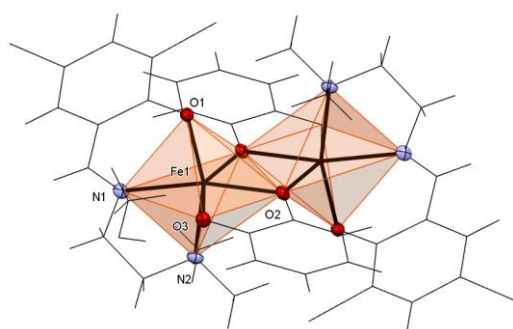


Rysunek 60. Część asymetryczna kompleksu została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy. Dla S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT część zależna symetrycznie jest generowana przekształceniem $x+1, -y+1, -z+2$.

W otrzymanych dijadrowych kompleksach jony Fe1 posiadają zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną utworzoną przez ligand N₂O-donorowy, anion katecholanowy (CAT²⁻) i O2#1 z symetrycznie zależnego anionu CAT²⁻. W związkach S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT oktaedry mają wspólną krawędź utworzoną przez O2 i symetrycznie od niego zależny O2#1 (**Rysunek 61**). Ligandy S17 i S18 zostały związane trójkleszczowo tworząc izomery *mer*.



S17-Fe-CAT



S18-Fe-CAT

Rysunek 61. S17-Fe-CAT u góry i S18-Fe-CAT na dole, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej jonów Fe(III), w kształcie zdeformowanego oktaedru.

Atom azotu N1 zasady Schiffa, dwa atomy tlenu liganda CAT²⁻ (O2, O3) wraz z atomem O2#1 tworzą płaszczyznę NO₃ wokół centrów metalicznych. W tak zdefiniowanej płaszczyźnie NO₃ wartości kątów pomiędzy wiązaniami mieszczą się w zakresie od 77.09° do 167.39(7)°. Wiązanie Fe1-O2 jest dłuższe o około 0.1 Å w stosunku do pozostałych wiązań Fe-O w obu kompleksach. Kąty O1-Fe1-N2 mają zbliżone miary wynoszące 161.16(8)° i 160.18(18)°, odpowiednio w S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT (**Tabela 30**). Dla jonów Fe1 zaobserwowano niewielkie wychylenie z płaszczyzny NO₃ w kierunku O1, które w kompleksie z ligandem S17 wynosi 0.098 Å, a w S18-Fe-CAT jest równe 0.107 Å.

Tabela 30. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT.

S17-Fe-CAT			
Fe1-O1	1.9507(16)	O1-Fe1-O3	95.31(7)
Fe1-O2	2.0769(16)	O1-Fe1-O2#1	91.50(7)
Fe1-O3	1.9608(17)	O3-Fe1-O2#1	152.06(7)
Fe1-N1	2.136(2)	O1-Fe1-O2	104.31(6)
Fe1-N2	2.2342(18)	O3-Fe1-O2	79.33(7)
Fe1-O2#1	2.0190(16)	O2#1-Fe1-O2	72.74(7)
		O1-Fe1-N1	84.86(7)
		O3-Fe1-N1	91.36(7)
		O2#1-Fe1-N1	116.26(7)
		O2-Fe1-N1	167.39(7)
		O1-Fe1-N2	161.16(8)
		O3-Fe1-N2	91.34(7)
		O2#1-Fe1-N2	90.81(6)
		O2-Fe1-N2	94.23(7)
		N1-Fe1-N2	77.36(7)
S18-Fe-CAT			
Fe1-O1	1.962(4)	O3-Fe1-O1	95.32(17)
Fe1-O2	2.083(4)	O3-Fe1-O2#1	151.21(17)
Fe1-O3	1.953(4)	O1-Fe1-O2#1	92.17(17)
Fe1-N1	2.154(5)	O3-Fe1-O2	79.35(16)
Fe1-N2	2.239(5)	O1-Fe1-O2	105.59(16)
Fe1-O2#1	2.017(4)	O2#1-Fe1-O2	71.86(17)
		O3-Fe1-N1	91.22(18)
		O1-Fe1-N1	84.32(17)
		O2#1-Fe1-N1	117.21(18)
		O2-Fe1-N1	166.79(17)
		O3-Fe1-N2	91.94(18)
		O1-Fe1-N2	160.18(18)
		O2#1-Fe1-N2	90.26(17)
		O2-Fe1-N2	93.85(17)
		N1-Fe1-N2	77.09(18)

Operacje symetrii:

S17-Fe-CAT #1 -x+1,-y+1,-z+2

S18-Fe-CAT #1 -x+1,-y+1,-z+2

Analiza geometrii walencyjnej wskazuje, że w obu związkach długość wiązania pomiędzy iminowym atomem azotu N1, a centrum koordynacji Fe1 jest krótsza w porównaniu z długością żelazo(III)-azot aminowy (Fe1-N2). Potwierdza to silniejszą interakcję pomiędzy Fe1-N1, niż z drugorzędowym atomem azotu N2. Taki sam efekt zaobserwowano w kompleksach S19-Fe i S29-Fe.

W S17-Fe-CAT pierścienie aromatyczne CAT^{2-} są praktycznie równoległe w stosunku do wcześniej zdefiniowanej płaszczyzny NO_3 . Natomiast pierścienie aromatyczne w ligandach S17 i S18 leżą pod kątem 76.40° i 76.47° , w stosunku do płaszczyzny NO_3 . Ligandy S17 i S18 tworzą z centrami koordynacji pięcio- i sześcioczłonowe pierścienie chelatowe. Wartości kąta torsyjnego N1-C8-C9-N2

będącego częścią pięcioczłonowego pierścienia dla związków z S17 i S18 są zbliżone i wynoszą odpowiednio $-51.2(3)^\circ$ i $-52.2(7)^\circ$. Natomiast ligandy CAT^{2-} tworzą z jodem Fe1 pięcioczłonowe pierścienie chelatowe. W dijadrowych kompleksach jony żelaza(III) wraz z jonami O3 tworzą zdeformowany pierścień czteroczłonowy, a odległości pomiędzy jonami Fe1 w S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT wynoszą odpowiednio 3.298 Å i 3.320 Å. W S17-Fe-CAT wartości kątów w pierścieniu wynoszą $72.74(7)^\circ$ dla kąta O(2)#1-Fe(1)-O(2) i $107.26(7)^\circ$ dla kąta Fe(1)#1-O(2)-Fe(1). Natomiast w S18-Fe-CAT, analogicznie zdefiniowane kąty mają miary $71.86(17)^\circ$ i $108.14(17)^\circ$.

W obu związkach w części asymetrycznej obecne są molekuły rozpuszczalnika (metanolu), dla których atomy wodoru związane z atomami tlenu (O4) alkoholi zostały zlokalizowane z różnicowej mapy różnicowej gęstości elektronowej. Znalezione atomy wodoru H4O bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych, w których cząsteczka metanolu jest donorem, a akceptorem jest anion O3 z związanego CAT^{2-} . Długości powyższych wiązań wodorowych O4-H4O...O3 dla obu kompleksów mieszczą się w zakresie 1.90 Å – 1.96 Å (**Tabela 31**). Atomy chloru i bromu podstawione w pierścieniach aromatycznych ligandów stabilizują strukturę poprzez oddziaływania C-H...Cl i C-H...Br, których długości mieszczą się w zakresie 2.91 Å– 3.11 Å.

Tabela 31. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S17-Fe-CAT				
O4-H4O...O3	0.84	1.90	2.724(2)	169.0
C7-H7...O4#2	0.95	2.39	3.311(3)	164.4
C10-H10A...Cl1#1	0.98	2.91	3.527(3)	121.7
C11-H11C...O1#1	0.98	2.45	3.379(3)	159.1
C11-H11A...Cl2#3	0.98	2.93	3.723(3)	139.0
S18-Fe-CAT				
O4-H4O...O3	0.84	1.96	2.750(6)	156.8
C10-H10C...Br1#1	0.98	3.11	3.631(6)	114.5
C10-H10C...O1#1	0.98	2.47	3.406(7)	160.6
C10-H10A...Br2#2	0.98	3.02	3.812(6)	139.2
C7-H7...O4#3	0.95	2.42	3.352(7)	166.8
C9-H9A...Br2#3	0.99	3.08	3.585(6)	113.0
C11-H11A...Br1#1	0.98	3.06	3.583(6)	115.0

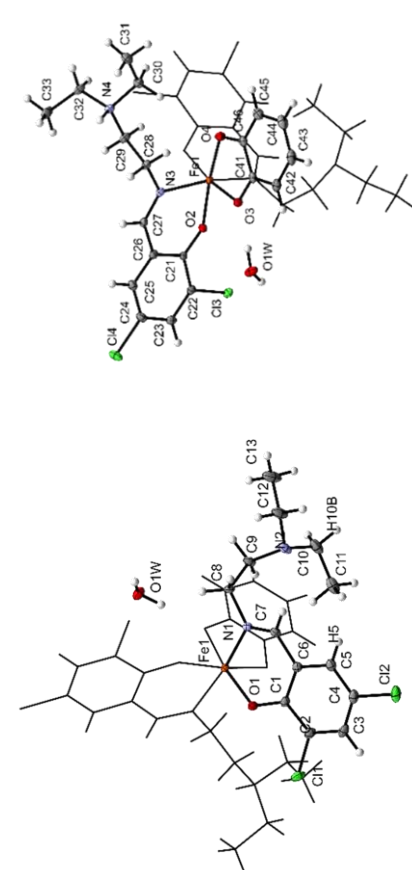
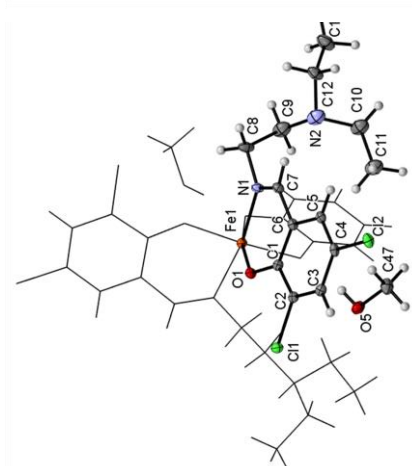
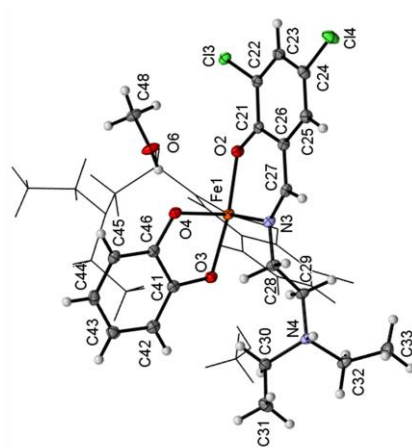
Operacje symetrii:

S17-Fe-CAT: #1 -x+1,-y+1,-z+2 #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 x,y-1,z

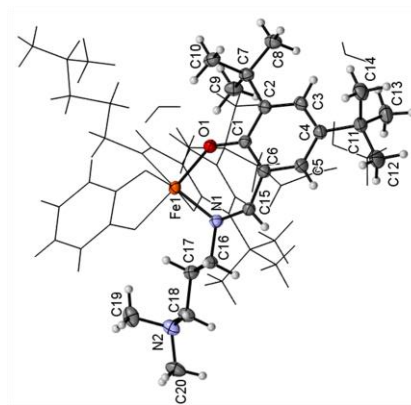
S18-Fe-CAT: #1 -x+1,-y+1,-z+2 #2 x,y-1,z #3 -x+1,-y+1,-z+1

Pierścień aromatyczny liganda Cg1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6) i pierścień CAT^{2-} Cg2 (C12-C13-C14-C15-C16-C17) tworzą stabilizujące strukturę oddziaływania C-H... π . W S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT długość wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania C18-H18B...Cg1 wynosi odpowiednio 2.75 Å i 2.84 Å. W obu kompleksach odległość w interakcjach C3-H3...Cg2 jest zbliżona i wynosi 2.77 Å i 2.79 Å.

Pozostałe struktury układów żelazo(III)-ligand-katechol są monojądrowe, a ich budowę można opisać wzorem $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CAT})_2]$ (**Rysunek 62**). Związki S27-Fe-CAT- H_2O , S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT wykryły się w układzie jednoskośnym w grupie $\text{P2}_1/\text{c}$. W części asymetrycznej S27-Fe-CAT- H_2O znajduje się cząsteczka związku kompleksowego i molekula wody, a w S27-Fe-CAT-MeOH znajduje się cząsteczka kompleksu i dwie molekuly rozpuszczalnika (metanolu). Natomiast w części asymetrycznej S28-Fe-CAT obecny jest kompleks $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CAT})_2]$ i dwie cząsteczki wody. Dla powyższych struktur, wszystkie atomy wodoru połączone z heteroatomami zostały znalezione z różnicowych map gęstości elektronowej. W kompleksie S9-Fe-CAT w części asymetrycznej oprócz związku $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CAT})_2]$ obecna jest cząsteczka metanolu, anion Cl^- i cztery molekuly wody. Atomy wodoru połączone z aminowymi atomami azotu zostały znalezione z różnicowej mapy gęstości elektronowej, dla metanolu i cząsteczek wody atomy wodoru dodano z geometrii.

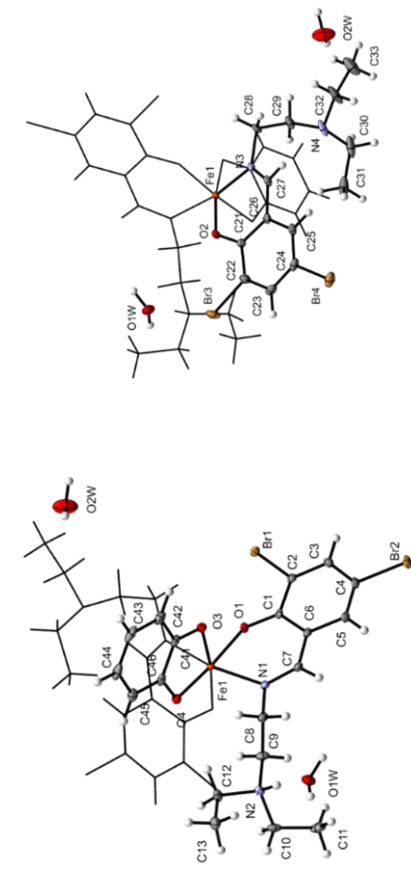


S27-Fe-CAT-MeOH



S9-Fe-CAT

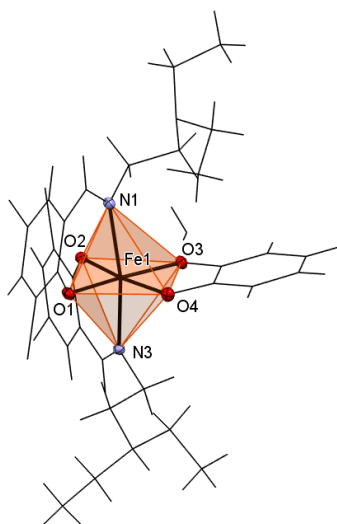
S27-Fe-CAT-H₂O



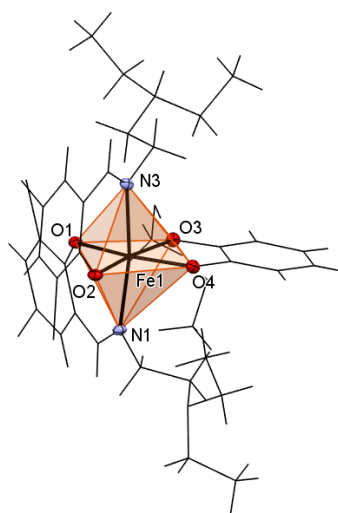
S28-Fe-CAT

Rysunek 62. Części asymetryczne S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT.

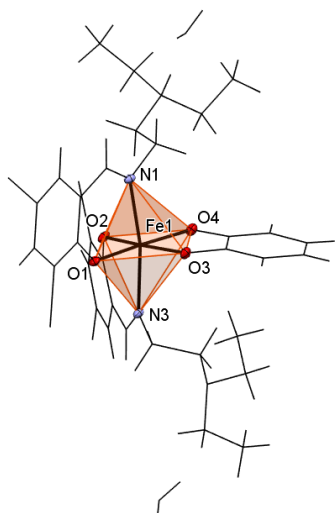
W otrzymanych kompleksach jony Fe1 posiadają zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną utworzoną przez dwa związane ligandy i anion CAT^{2-} . W powyższych związkach ligandy są połączone w sposób dwukleszczowy, przez fenolowy anion tlenu i iminowy atom azotu. (**Rysunek 63**).



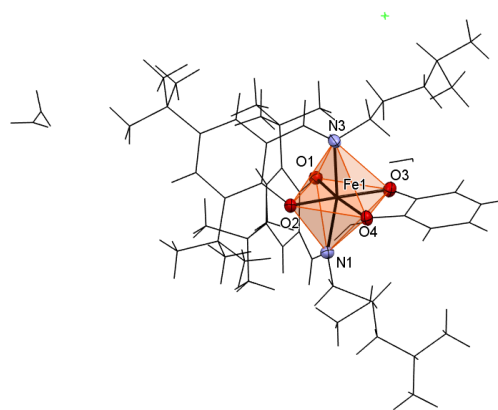
S27-Fe-CAT-H₂O



S27-Fe-CAT-MeOH



S28-Fe-CAT



S9-Fe-CAT

Rysunek 63. Kompleksy S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej jonów Fe(III), w kształcie zdeformowanego oktaedru.

Atomy O1, O2 zasady Schiffa i atomy O3, O4 związanego jonu katecholanowego (CAT^{2-}) tworzą płaszczyznę O_4 wokół centrów metalicznych Fe1. Wartości kątów między wiązaniami w tej płaszczyźnie mieszczą się w zakresie 80.06° - 171.86° (**Tabela 32**). W każdym ze związków wartość najmniejszego kąta w płaszczyźnie O_4 jest

wartością dla kąta O3-Fe1-O4, natomiast największa miara odpowiada O1-Fe1-O2 pomiędzy anionami fenolanowymi dwóch związanych ligandów. Dla powyższych kompleksów $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CAT})_2]$ miary kątów N1-Fe-N3 są podobne i oscylują wokół 168° . A wychylenie jonu Fe1 z płaszczyzny O4 we wszystkich kompleksach żelaza(III) jest niewielkie i wynosi mniej niż $0.020 \text{ \AA}$. Pierścienie aromatyczne w ligandach nie są współpłaszczyznowe z wcześniej zdefiniowaną płaszczyzną O4. W kompleksach S27-Fe-CAT-H₂O i S27-Fe-CAT-MeOH wartości kąta pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie aromatyczne C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C21-C22-C23-C24-C25-C26 wynoszą odpowiednio 47.28° i 57.25° . Wartości te są mniejsze niż wartość analogicznie zdefiniowanego kąta w S9-Fe-CAT (74.07°), podczas gdy w S28-Fe-CAT wartość tego kąta jest równa 47.83° . W badanych kompleksach kąty pomiędzy płaszczyzną zawierającą pierścień CAT^{2-} , a płaszczyznami pierścieni C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C21-C22-C23-C24-C25-C26 mieszczą się w zakresie $67.95^\circ - 87.68^\circ$. Natomiast kąt pomiędzy pierścieniem CAT^{2-} a płaszczyzną O4 jest znacznie mniejszy i wynosi od 6.66° do 10.17° . Architektura mostka etylenodiaminowego charakteryzują kąty torsyjne N1-C8-C9-N2 i N4-C29-C28-N3, które w S27-Fe-CAT-MeOH wynoszą $-70.5(4)^\circ$ i $-179.0(2)^\circ$, a w S27-Fe-CAT-H₂O są równe $-77.0(2)^\circ$ i $-179.61(17)^\circ$. Podczas gdy miary tych kątów w S28-Fe-CAT są równe $-178.7(3)^\circ$ i $-75.1(4)^\circ$. W powyższych związkach mniejsza wartość kąta N-C-C-N jest związana z obserwowanym skręceniem ligandu i mniejszą odległością terminalnych atomów węgla od pierścienia aromatycznego liganda. Mniejsza wartość kąta torsyjnego w kompleksach S27-Fe-CAT-H₂O i S27-Fe-CAT-MeOH odpowiada tej znalezionej w wolnych dwóch cząsteczkach S27 ($61.99(15)^\circ$ i $62.73(16)^\circ$). Dwie różne wartości kątów N-C-C-N w S28-Fe-CAT, również odpowiadają tym w niezwiązanych cząsteczkach ligandów S28 ($60.9(6)^\circ$ i $176.1(4)^\circ$). W związku S9-Fe-CAT w pierwszym ligandzie miary kątów N1-C16-C17-C18 i C16-C17-C18-N2 są zbliżone i wynoszą odpowiednio $-178.7(4)^\circ$ i $173.7(4)^\circ$. Natomiast w drugim ligandzie kąty torsyjne N3-C36-C37-C38 i C36-C37-C38-N4 mają miary $-169.4(5)^\circ$ i $-164.2(7)^\circ$. Powyższe wartości kątów torsyjnych dla S9-Fe-CAT potwierdzają, że dla mostków propylenodiaminowych obserwuje się inną konformację niż w trzech pozostałych związkach kompleksowych. Zasady Schiffa tworzą z centrami koordynacji sześciocząłowe pierścienie chelatowe, a anion CAT^{2-} tworzy z jonami Fe1 pięciocząłowe pierścienie chelatowe.

Tabela 32. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT.

S27-Fe-CAT-H ₂ O			
Fe1-O4	1.9618(15)	O4-Fe1-O1	88.82(6)
Fe1-O1	1.9675(14)	O4-Fe1-O2	171.33(6)
Fe1-O2	1.9756(14)	O1-Fe1-O2	99.84(6)
Fe1-O3	2.0088(14)	O4-Fe1-O3	81.43(6)
Fe1-N1	2.1563(17)	O1-Fe1-O3	170.11(6)
Fe1-N3	2.1788(16)	O2-Fe1-O3	89.90(6)
		O4-Fe1-N1	97.61(6)
		O1-Fe1-N1	86.14(6)
		O2-Fe1-N1	82.61(6)
		O3-Fe1-N1	93.50(6)
		O4-Fe1-N3	95.07(6)
		O1-Fe1-N3	92.63(6)
		O2-Fe1-N3	85.08(6)
		O3-Fe1-N3	89.87(6)
		N1-Fe1-N3	167.23(6)
S27-Fe-CAT-MeOH			
Fe1-O1	1.9651(19)	O1-Fe1-O2	100.72(8)
Fe1-O2	1.969(2)	O1-Fe1-O3	87.71(8)
Fe1-O3	2.006(2)	O2-Fe1-O3	171.53(8)
Fe1-O4	2.008(2)	O1-Fe1-O4	167.77(8)
Fe1-N1	2.147(2)	O2-Fe1-O4	91.51(8)
Fe1-N3	2.176(2)	O3-Fe1-O4	80.06(8)
		O1-Fe1-N1	86.46(8)
		O2-Fe1-N1	83.69(9)
		O3-Fe1-N1	96.13(9)
		O4-Fe1-N1	94.71(9)
		O1-Fe1-N3	91.05(8)
		O2-Fe1-N3	85.59(8)
		O3-Fe1-N3	95.15(9)
		O4-Fe1-N3	90.14(8)
		N1-Fe1-N3	168.34(10)
S28-Fe-CAT			
Fe1-O4	1.967(2)	O4-Fe1-O1	171.86(10)
Fe1-O1	1.970(2)	O4-Fe1-O2	89.29(10)
Fe1-O2	1.977(2)	O1-Fe1-O2	98.85(10)
Fe1-O3	2.009(2)	O4-Fe1-O3	81.49(10)
Fe1-N3	2.159(3)	O1-Fe1-O3	90.39(10)
Fe1-N1	2.185(3)	O2-Fe1-O3	170.49(10)
		O4-Fe1-N3	97.96(10)
		O1-Fe1-N3	82.79(10)
		O2-Fe1-N3	86.15(10)
		O3-Fe1-N3	92.79(10)
		O4-Fe1-N1	94.17(10)
		O1-Fe1-N1	85.23(10)
		O2-Fe1-N1	93.83(10)
		O3-Fe1-N1	89.19(10)
		N3-Fe1-N1	167.87(11)
S9-Fe-CAT			
Fe1-O1	1.947(3)	O1-Fe1-O2	100.07(14)
Fe1-O2	1.964(3)	O1-Fe1-O3	91.52(14)

Fe1-O3	1.999(3)	O2-Fe1-O3	167.85(14)
Fe1-O4	2.054(3)	O1-Fe1-O4	171.57(14)
Fe1-N1	2.147(4)	O2-Fe1-O4	88.27(13)
Fe1-N3	2.151(4)	O3-Fe1-O4	80.24(13)
		O1-Fe1-N1	86.13(13)
		O2-Fe1-N1	85.95(13)
		O3-Fe1-N1	98.57(14)
		O4-Fe1-N1	93.30(14)
		O1-Fe1-N3	88.71(16)
		O2-Fe1-N3	84.54(14)
		O3-Fe1-N3	92.14(14)
		O4-Fe1-N3	93.33(16)
		N1-Fe1-N3	168.22(15)

W S27-Fe-CAT-H₂O cząsteczka wody jest zaangażowana w tworzenie wiązań wodorowych, w których pełni funkcję donora i akceptora. Długość wiązania O1W-H2W...O3 z anionem CAT²⁻ wynosi 1.77 Å, a długość oddziaływania N4-H4A...O1W#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1) z grupą aminową jest równa 1.75 Å (**Tabela 33**). Ponadto fenolanowy anion O3 cząsteczki katecholu oddziałuje z mostkiem etylenodiaminowym, a długość C28-H28B...O4 wynosi 2.57 Å. Dodatkowo podstawniki chlorkowe w pierścieniach aromatycznych wchodzą w interakcje C-H...Cl, których długości mieszczą się w zakresie od 2.79 Å do 2.91 Å. Na strukturę stabilizująco wpływają także oddziaływania C-H...O o długościach od 2.61 Å do 2.63 Å. Pierścień aromatyczny anionu CAT²⁻ (Cg3) tworzy oddziaływania C-H... π z ligandem S27. Oddziaływania C25-H25...Cg3#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1) i C27-H27...Cg3#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1) pomiędzy pierścieniem Cg3, a ligandem mają długość 2.78 Å i 2.99 Å.

Tabela 33. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S27-Fe-CAT-H₂O				
O1W-H2W...O3	0.88	1.77	2.641(2)	172.6
N4-H4A...O1W#1	1.00	1.75	2.750(2)	174.9
C28-H28B...O4	0.99	2.57	3.128(3)	115.6
C23-H23...Cl3#2	0.95	2.91	3.825(2)	161.1
C8-H8A...O2	0.99	2.63	3.144(2)	112.4
C29-H29B...Cl1	0.99	2.79	3.586(2)	138.0
C29-H29B...O1	0.99	2.61	3.397(3)	136.2
C3-H3...Cl3#3	0.95	2.90	3.558(2)	126.9
C31-H31B...O1#4	0.98	2.61	3.474(3)	147.4
C11-H11B...Cl4#5	0.98	2.82	3.537(3)	130.8
S27-Fe-CAT-MeOH				

O6-H6O...O4	0.84	1.75	2.593(3)	179.5
O5-H5O...O3	0.84	1.91	2.747(3)	171.6
N4-H4N...O6#1	1.00	1.70	2.699(3)	174.3
C29-H29B...O3	0.99	2.57	3.245(4)	125.6
C28-H28A...O6#1	0.99	2.64	3.331(3)	126.8
C47-H47A...Cl3	0.98	2.96	3.920(3)	166.5
C30-H30A...O5	0.99	2.30	3.168(4)	146.0
C8-H8A...O2	0.99	2.65	3.168(4)	112.8
C31-H31B...Cl1#2	0.98	2.97	3.435(3)	110.3
C33-H33A...Cl3#2	0.98	2.92	3.553(4)	123.2

S28-Fe-CAT

O1W-H1WB...O3#1	0.90(5)	1.75(5)	2.640(4)	167(5)
N2-H2N...O1W	1.00	1.77	2.763(4)	174.6
C8-H8B...O4	0.99	2.57	3.109(4)	114.0
C25-H25...Br2#2	0.95	3.09	3.869(3)	139.8
C23-H23...Br1#3	0.95	2.94	3.636(3)	131.5
C9-H9B...Br3	0.99	2.91	3.673(4)	134.1
C10-H10A...Br1#4	0.99	3.10	3.804(4)	128.9
C10-H10A...Br3	0.99	3.08	3.974(4)	150.7
C31-H31B...Br2#2	0.98	2.87	3.623(4)	134.5
C32-H32A...O2W	0.99	2.24	2.861(10)	119.1
C33-H33A...O2W	0.98	2.54	3.093(11)	115.9

S9-Fe-CAT

N2-H2N...O4#1	1.00	1.76	2.752(6)	173.1
C16-H16B...O4	0.99	2.62	3.111(6)	110.7
C18-H18A...Cl1#2	0.99	2.83	3.754(6)	154.7
C20-H20C...Cl1#3	0.98	2.83	3.762(8)	158.7
N4-H4N...Cl1	1.00	2.12	3.032(7)	150.1
C19-H19C...Cl1#2	0.98	2.81	3.712(7)	154.2
C37-H37B...O3	0.99	2.48	3.149(7)	124.6
C38-H38A...O1W#4	0.99	2.52	3.078(18)	115.2
C40-H40A...O1W#4	0.98	2.60	3.223(17)	121.7
C50-H50B...O3Wa#5	0.98	2.60	3.41(2)	140.4
O5-H5A...O2W	0.84	2.53	3.29(2)	150.5
C39-H39B...O1W	0.98	2.25	3.031(18)	135.8
C39-H39C...O5#4	0.98	2.41	3.056(16)	123.2
O1W-H1WA...O3	0.87	2.04	2.799(9)	145.9
O2W-H2WA...O3Wa#5	0.87	2.58	3.16(3)	125.5
O3Wa-H3WBa...Cl1#6	0.87	2.23	3.05(3)	157.7

Operacje symetrii:

S27-Fe-CAT-H₂O: #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+2,-z+1 #3 x,-y+3/2,z+1/2 #4 -x+1,y-1/2,-z+3/2 #5 x+1,-y+3/2,z+1/2

S27-Fe-CAT-MeOH: #1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x,y-1/2,-z+3/2

S28-Fe-CAT: #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 x+1,-y+3/2,z+1/2 #3 x,-y+3/2,z+1/2 #4 -x+1,y-1/2,-z+3/2 #5 -x+2,y+1/2,-z+3/2

S9-Fe-CAT: #1 x,-y+1/2,z+1/2 #2 x+1,-y+1/2,z+1/2 #3 x+1,y,z+1 #4 x,-y+1/2,z-1/2 #5 -x+1,-y+1,-z+1 #6 -x+1,-y+1,-z

W związku S27-Fe-CAT-MeOH cząsteczki metanolu pełnią rolę donorów wiązań wodorowych, podczas gdy akceptorami są fenolanowe aniony tlenu CAT²⁻. Odległość O6-H6O...O4 wynosi 1.75 Å i jest krótsza niż wartość 1.91 Å dla O5-H5O...O3 (Tabela 33). Cząsteczki wody są akceptorami wiązania wodorowego utworzonego z grupą amoniową (N4-H4N...O6#1 (#1 -x,-y+1,-z+1)) o długości 1.70 Å. Ponadto, atomy tlenu molekuł wody i anionu CAT²⁻ są zaangażowane w tworzenie sieci

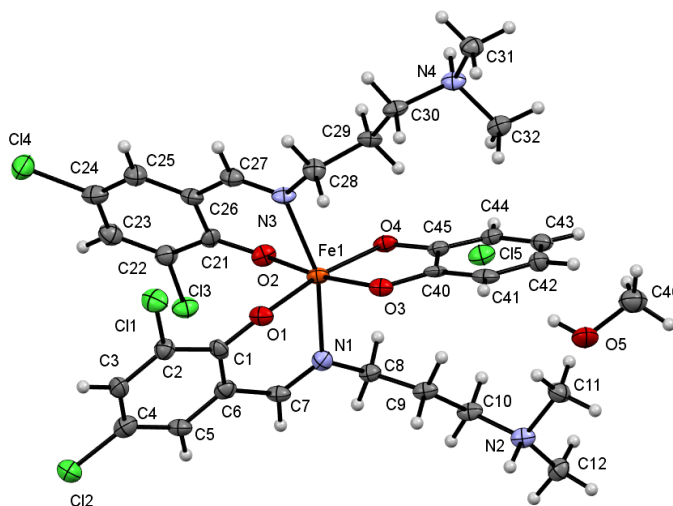
oddziaływań C-H...O, których długości mieszczą się w zakresie 2.30 Å - 2.65 Å. Na stabilizację cząsteczki wpływają także oddziaływania C-H...Cl, których długość oscyluje wokół wartości 2.95 Å. Dodatkowo, pierścienie aromatyczne C1-C2-C3-C4-C5-C6 (Cg1) i C41-C42-C43-C44-C45-C46 (Cg3) tworzą oddziaływania C-H... π . Oddziaływania C46-H46A...Cg1 i C47-H47C...Cg1#3 (#3 $x, -y+3/2, z-1/2$) pomiędzy pierścieniem Cg1, a cząsteczkami metanolu mają długości 2.59 Å i 2.73 Å. Atom węgla C25 pierścienia C21-C22-C23-C24-C25-C26 (Cg2) wchodzi w interakcje C25-H25...Cg3#1 (#1 $-x, -y+1, -z+1$) z pierścieniem aromatycznym anionu CAT²⁻ o długości 2.96 Å.

W kompleksie S28-Fe-CAT cząsteczka wody zawierająca atom tlenu O1W jest donorem wiązania wodorowego, a akceptorem jest anion tlenu CAT²⁻. Długość wiązania O1W-H1WB...O3#1 (#1 $-x+1, -y+1, -z+1$) wynosi 1.76 Å. Ponadto ta sama cząsteczka wody jest również akceptorem wiązania wodorowego N2-H2N...O1W o długości 1.77 Å. Dla molekuly wody zawierającej atom O2W znaleziono oddziaływania z grupą etylową, których długość wynosi od 2.24 Å do 2.54 Å. Dodatkowo, anion O4 (CAT²⁻) tworzy wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania C8-H8B...O4 o długości 2.57 Å z grupą -CH₂ mostka etylenodiaminowego. Na stabilizację struktury S28-Fe-CAT wpływa także sieć oddziaływań C-H...Br, które tworzą pierścienie aromatyczne i mostki etylenodiaminowe. Pierścień aromatyczny anionu CAT²⁻ (Cg3) tworzy oddziaływania C-H... π . Pierwsze z oddziaływań C5-H5...Cg3#1 (#1 $-x+1, -y+1, -z+1$) utworzone z węglem pierścienia ligandu (Cg1) ma długość 2.84 Å. Natomiast drugie oddziaływanie C7-H7...Cg1#1 (#1 $-x+1, -y+1, -z+1$) z iminową grupą CH ma długość 2.95 Å.

W S9-Fe-CAT znaleziono jedno wiązanie wodorowe w które jest zaangażowany aminowy atom azotu, a długość N2-H2N...O4#1 (#1 $x, -y+1/2, z+1/2$) wynosi 1.76 Å. Ponadto, aminowy atom azotu N4 tworzy interakcje N4-H4N...Cl1 o długości 2.13 Å. Cząsteczki wody są zaangażowane w tworzenie sieci wiązań wodorowych, w których są akceptorem i donorem, a odległość O2W-H2WA...O3Wa#5 (#5 $-x+1, -y+1, -z+1$) wynosi 2.58 Å. Długość wiązań O1W-H1WA...O3 z anionem katecholanowym wynosi 2.04 Å, a długość oddziaływań O3Wa-H3WBa...Cl1#6 (#6 $-x+1, -y+1, -z$) z jonem Cl⁻ jest równa 2.23 Å. Dodatkowo, dla cząsteczek wody znaleziono oddziaływania C-H...O, których długość mieści się w zakresie 2.25 Å – 2.62 Å. W podobną sieć oddziaływań C-H...O są również zaangażowane fenolanowe O3 i O4 anionu CAT²⁻, a odległość w tych interakcjach wynosi od 2.48 Å - 2.62 Å. Obecny w części asymetrycznej anion Cl⁻ jest także zaangażowany w tworzenie interakcji stabilizujących strukturę S9-Fe-CAT.

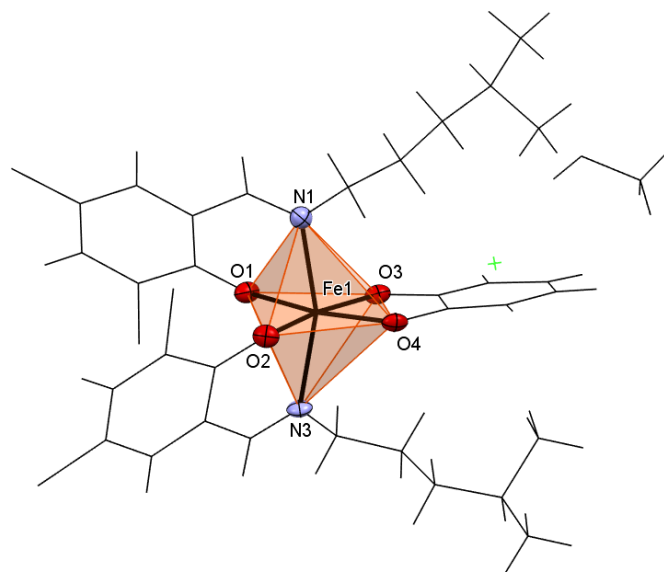
Atom tlenu O4 molekuly metanolu, jest akceptorem oddziaływań C39-H39C...O5#4 (#4 x,-y+1/2,z-1/2) o długości 2.41 Å. W strukturze S9-Fe-CAT znaleziono także jedno oddziaływanie C40-H40A...Cg1#4 (#4 x,-y+1/2,z-1/2) z grupą metylową połączoną z azotem N4 o długości 2.79 Å.

Związek S7-Fe-CAT wykrył się w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej Cc, a w części asymetrycznej znajduje się kation kompleksowy [Fe(L)₂(CAT)]⁺, anion Cl⁻ i jedna cząsteczka rozpuszczalnika (metanolu) (**Rysunek 64**). Obecność rozpuszczalnika w sieci krystalicznej S7-Fe-CAT powoduje złamanie symetrii C2/c, a próba określenia struktury dla tej centrosymetrycznej grupy nie powiodła się.



Rysunek 64. Część asymetryczna S7-Fe-CAT.

W otrzymanym kationie jon Fe1 posiada zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną utworzoną przez dwa dwukleszczowo związane ligandy N₂O-donorowe i anion CAT²⁻ (**Rysunek 65**). Aniony O1, O2 ligandu S7 i aniony O3, O4 jonu katecholanowego (CAT²⁻) tworzą płaszczyznę O₄ wokół jonu Fe1.



Rysunek 65. S7-Fe-CAT, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej atomu Fe(III)..

We wcześniej zdefiniowanej płaszczyźnie O₄ wartości kątów między wiązaniami mieszczą się w zakresie od 80.1° do 171.2°, a kąt N1-Fe1-N3 ma miarę 162.6(3)°. Jon centralny Fe1 praktycznie leży w płaszczyźnie O₄, a jego przemieszczenie z tej płaszczyzny, w kierunku atomu azotu N3, wynosi 0.013 Å.

Tabela 34. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S7-Fe-CAT.

S7-Fe-CAT			
Fe-O2	1.966(8)	O2-Fe-O1	97.6(4)
Fe-O1	1.967(8)	O2-Fe-O4	91.6(4)
Fe-O4	1.983(8)	O1-Fe-O4	170.0(4)
Fe-O3	1.986(8)	O2-Fe-O3	171.2(4)
Fe-N1	2.190(11)	O1-Fe-O3	90.9(4)
Fe-N3	2.191(9)	O4-Fe-O3	80.1(3)
		O2-Fe-N1	83.7(4)
		O1-Fe-N1	84.0(4)
		O4-Fe-N1	93.0(4)
		O3-Fe-N1	99.6(4)
		O2-Fe-N3	83.5(4)
		O1-Fe-N3	84.7(4)
		O4-Fe-N3	100.4(4)
		O3-Fe-N3	95.0(3)
		N1-Fe-N3	161.6(4)

W kationie kompleksowym atomy C40 i C41 anionu katecholanowego leżą w płaszczyźnie O₄, a wartość kąta pomiędzy tą płaszczyzną a pierścieniem aromatycznym CAT²⁻ wynosi 8.47°. Natomiast pierścienie aromatyczne ligandów C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C21-C22-C23-C24-C25-C26 tworzą z płaszczyzną O₄ kąty o zbliżonych miarach

(65.90° i 69.29°). Ligandy S7 tworzą z jonem Fe1 dwa sześcioczłonowe pierścienie chelatowe, a aminowe atomy azotu nie są związane z centrum koordynacji. Dla pierwszego z ligandów, wartości kątów torsyjnych C10-C9-C8-N1 i C8-C9-C10-N2 wynoszą 171.8(10)° i -172.3(9)°, a kąty C30-C29-C28-N3 i N4-C30-C29-C28 w drugim ligandzie mają podobne miary, które są równe 174.5(10)° i 174.9(9)°. Natomiast anion katecholanowy tworzy z jonem żelaza(III) pięcioczłonowy pierścień chelatowy.

W części asymetrycznej związku S7-Fe-CAT obecna jest cząsteczka metanolu, której atom wodoru H5O bierze udział w tworzeniu oddziaływań z anionem Cl⁻, o długości O5-H1O...Cl5 równej 2.24 Å (**Tabela 35**). Dodatkowo, cząsteczka metanolu tworzy słabsze oddziaływania C12-H12C...O5 o długości 2.58 Å. Natomiast atomy wodoru połączone z aminowymi atomami azotu N2 i N4 są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych N-H...O. Długość interakcji N2-H2N...O4#1 (#1 $x, -y+1, z-1/2$) i N4-H4N...O3#2 (#2 $x, -y+1, z+1/2$) wynosi odpowiednio 1.75 Å i 1.77 Å. Ponadto, anion chlorkowy stabilizuje strukturę krystaliczną, tworząc sieć interakcji C-H...Cl, których odległość mieści się w zakresie od 2.71 Å do 2.96 Å. Warto wspomnieć, że atom Cl2 będący podstawnikiem w pierścieniu aromatycznym także oddziałuje z atomami węgla pierścieni aromatycznych ligandu i CAT²⁻. Natomiast fenolanowe aniony O1 i O2 związanych ligandów oddziałują z grupami etylowymi sąsiednich cząsteczek, a O4 anionu CAT²⁻ oddziałuje z węglem C8 mostka diaminowego. Pierścień aromatyczny CAT²⁻ tworzy dwa oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe C9-H9A...Cg3 i C32-H32A...Cg3 o długościach odpowiednio 2.80 Å i 2.82 Å.

Tabela 35. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S7-Fe-CAT [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N2-H2N...O4#1	1.00	1.75	2.745(13)	171.2
N4-H4N...O3#2	1.00	1.77	2.757(13)	167.3
O5-H5O...Cl5	0.84	2.24	3.040(11)	159.7
C44-H44...Cl5	0.95	2.96	3.787(13)	146.8
C30-H30A...Cl5#3	0.99	2.72	3.687(12)	164.1
C12-H12C...Cl2#4	0.98	2.91	3.447(13)	115.4
C12-H12C...O5	0.98	2.58	3.478(17)	153.2
C12-H12B...Cl5#1	0.98	2.73	3.647(14)	156.7
C12-H12A...O2#1	0.98	2.64	3.356(16)	130.4
C32-H32B...O1#2	0.98	2.59	3.216(16)	122.0
C8-H8B...O4	0.99	2.64	3.132(14)	110.9
C11-H11C...O2#1	0.98	2.64	3.318(16)	126.9
C10-H10B...Cl5#1	0.99	2.73	3.664(12)	158.3
C31-H31C...Cl5#5	0.98	2.71	3.669(14)	165.8
C46-H46C...Cl2#4	0.98	2.86	3.603(18)	133.7

Operacje symetrii:

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

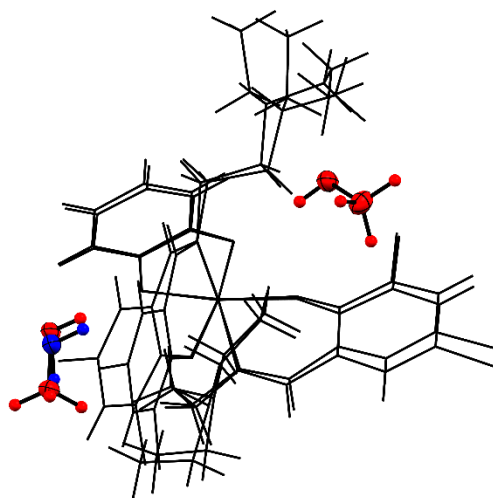
Jak wcześniej wspomniano, otrzymane kryształy S9-Fe-CAT okazały się kruche i znikwały po czasie. Świadczyć to może o bardzo wolnej reakcji katalitycznej konwersji niepodstawionego katecholu. Zgodnie z wnioskami wyciągniętym z wyników badań aktywności katalitycznej opisanych w rozdziale 21, związek S9-Fe-CAT zawiera kluczowe elementy architektury ligandu, zwiększające aktywność biomimetyków. Wpływa to na stabilność uzyskanych monokryształów, a w konsekwencji jakość struktury.

Podsumowując, w wyniku syntez w których użyto ligandów S17 i S18 otrzymano związki, w których jon żelaza(III) tworzy kompleksy dwujądrowe $[\text{Fe}_2(\text{L})_2(\text{CAT})_2]$. Podczas gdy dla ligandów S7, S8, S9, S27 i S28 zostały utworzone kompleksy które można opisać jako $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CAT})]$. W związkach S27-Fe-CAT- H_2O , S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT ligandy są inaczej ułożone przestrzennie niż w S7-Fe-CAT. W związku S7-Fe-CAT konformacja mostka propylodiaminowego jest bardziej wypłaszczona w porównaniu z mostkami dietylowymi, dla których obserwuje się charakterystyczne skrócenie.

Struktury krystaliczne układów żelazo(III)-ligand-katechol otrzymano tylko dla ligandów, które w pierścieniach aromatycznych w pozycjach 3 i 5 zawierają podstawniki chlorkowe, bromkowe bądź grupy *tert*-butylowe. Warto wspomnieć, że dla kompleksów żelazo-ligand także otrzymano stabilne monokryształy tylko dla ligandów S17, S19 i S29. Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że oddziaływania podstawników w tych pozycjach odgrywają kluczową rolę podczas tworzenia periodycznej sieci i stabilizacji struktury krystalicznej. Wydaje się, że obecność elektroujemnych podstawników, a w konsekwencji zmiana rozkładu gęstości elektronowej otoczenia metalu jak i efekty steryczne grup *tert*-butylowych mają jednakowy wpływ na porządkowanie i krystalizację materii.

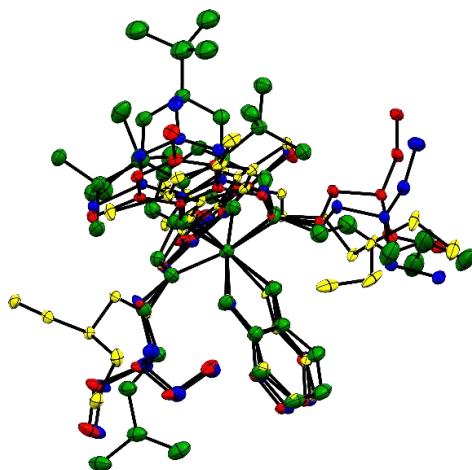
W wyniku syntez prowadzonych z użyciem ligandu S27 uzyskano dwa rodzaje monokryształów S27-Fe-CAT- H_2O i S27-Fe-CAT-MeOH. Obie struktury różnią się obecnością rozpuszczalnika w sieci krystalicznej. Zmiana rozpuszczalnika jest związana także ze zmianą parametrów komórki elementarnej. W związku S27-Fe-CAT-MeOH, parametry sieci *b* i *c* są większe o odpowiednio 8.73% i 2.90 % w stosunku do S27-Fe-CAT- H_2O , podczas gdy parametr *a* jest mniejszy o 6.05%. Wartość kąta β

w strukturze zawierającej metanol jest o 2.19% mniejsza w porównaniu z strukturą zawierającą wodę, a objętość komórki S27-Fe-CAT-MeOH jest o ponad 6% większa w stosunku do S27-Fe-CAT-H₂O. W obu strukturach znaleziono sieć oddziaływań, w które są zaangażowane cząsteczki rozpuszczalnika. Warto zauważyć, że współczynnik rozbieżności uzyskany dla struktury zawierającej molekułę wody jest lepszy. Nałożenie obu struktur wskazuje, że atom tlenu cząsteczki wody O1W i atom tlenu metanolu O6W leżą w podobnym położeniu w stosunku do molekuły kompleksu (**Rysunek 66**).



Rysunek 66. Nałożenie struktur S27-Fe-CAT-H₂O (niebieski) i S27-Fe-CAT-MeOH (czerwony). Dla czytelności molekuły kompleksu przedstawiono w sposób szkieletowy.

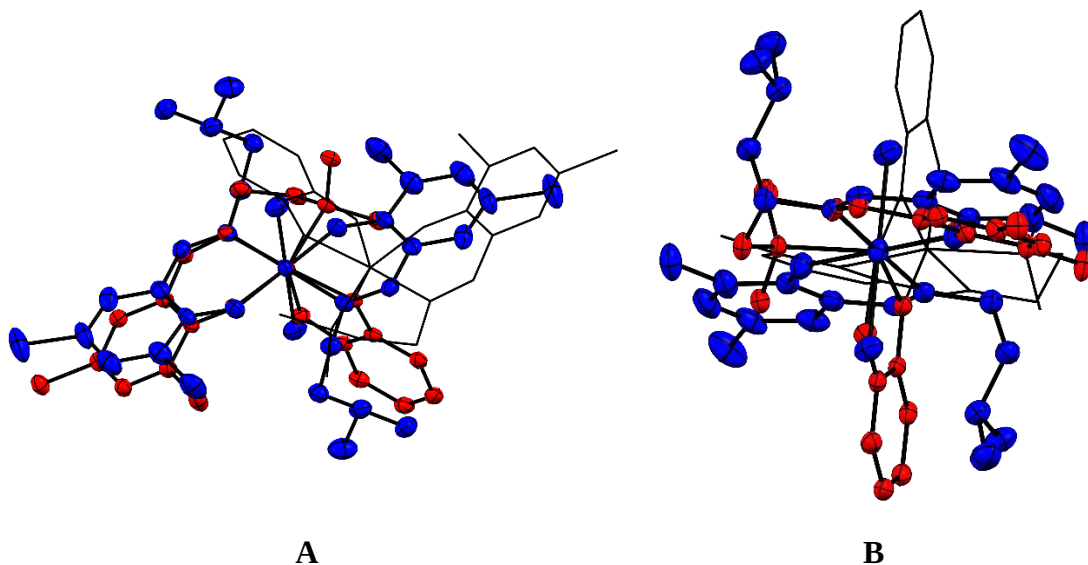
Sposób wiązania i architektura całego kompleksu jest zbliżona w grupie związków S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT. Analiza nałożenia powyższych struktur wskazuje, że w związkach kompleksowych cząsteczka katecholu jest związana w tym samym miejscu. W zaprezentowanych strukturach mostki etylenodiaminowe i propylenodiaminowe różnią się między sobą konformacją i przestrzennym ułożeniem. Ten sposób koordynacji ligandów tworzą kieszeń w której może się związać cząsteczka substratu stabilizowana poprzez oddziaływania katecholu z mostkami aminowymi.



Rysunek 67. Nałożenie struktur S27-Fe-CAT-H₂O (czerwony), S27-Fe-CAT-MeOH (niebieski), S28-Fe-CAT (żółty) i S9-Fe-CAT (zielony). Nałożone zostały atomy Fe1, N1 i O1, a atomy wodoru pominięto dla czytelności.

W trakcie syntez kompleksów żelaza(III) prowadzonych z użyciem S17 uzyskano monokryształy kompleksów S17-Fe i S17-Fe-CAT. W obu związkach jony żelaza(III) charakteryzują się zdeformowaną oktaedryczną sferą koordynacyjną. W kompleksie S17-Fe ligand jest związany w sposób dwukleszczowy, a w S17-Fe-CAT wiąże się w sposób trójkleszczowy (**Rysunek 68**). Zmiana sposobu koordynacji liganda może wynikać ze zmiany pH mieszaniny, ponieważ w syntezie S17-Fe-CAT jako czynnika deprotonującego dodano trietyloaminy. Podwyższenie pH może skutkować zdeprotonowaniem grupy aminowej, co z kolei umożliwia trójkleszczowy sposób wiązania ligandu z jonem metalu. Analiza nałożenia obu cząsteczek wskazuje, że w kompleksie S17-Fe ligand jest bardziej skręcony, w porównaniu z S17-Fe-CAT. Przestrzeń zajmowana przez skręcony mostek etylenodiaminowy, w obecności substratu jest dla niego dostępna i umożliwia wiązanie się jonów CAT²⁻ z centrum metalicznym. Powyższą zmianę konformacyjną mostka charakteryzują wartości kątów torsyjnych. W S17-Fe wartość kąta torsyjnego na mostku etylenodiaminowym w otoczeniu atomu Fe1 (N1-C8-C9-N2) wynosi 57.6(6)°, podczas gdy w cząsteczce drugiej wartość kąta N3-C28-C29-N4 jest równa -62.7(6)°. Natomiast, w kompleksie S17-Fe-CAT wartość kąta torsyjnego na mostku jest mniejsza (-51.2(3)°). Kolejnym parametrem charakteryzującym położenie aminowego azotu względem pierścienia aromatycznego ligandu jest odległość pomiędzy aminowym atomem azotu a pierścieniem aromatycznym ligandu. Dla S17-Fe odległość pomiędzy N2, a pierścieniem C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynosi 5.682 Å, podczas gdy w drugim ligandzie odległość N4 od C21-C22-C23-C24-C25-C26 jest równa 5.681 Å. W związku S17-Fe-CAT analogicznie definiowana

odległość jest większa i wynosi 6.127 Å. Możliwość zamian konformacyjnych mostka etylenodiaminowego wydaje się być korzystną cechą ligandów N₂O-donorowych. Większa swoboda konformacyjna stwarza lepsze warunki do oddziaływania z katecholami w porównaniu z ligandami N₂O₂ (rozdział 16), które charakteryzowały się mostkiem N-C-C-N o ograniczonej swobodzie konformacyjnej.



Rysunek 68. Nałożenie struktur S17-Fe (niebieski) i S17-Fe-CAT (czerwony) w dwóch różnych orientacjach. Nałożono atomy FeI, NI i OI cząsteczki pierwszej kompleksu S17-Fe z cząsteczką S17-Fe-CAT. Dla czytelności w obu związkach pominięto atomy wodoru, a w S17-Fe-CAT jon Fe2 wraz z otoczeniem przedstawiono w sposób szkieletowy.

20. Synteza kompleksów miedzi(II) z zasadami Schiffa

Kompleksy miedzi(II) z ligandami N₂O-donorowymi zaprojektowano jako analogi miejsca aktywnego oksydazy katecholowej (**Rysunek 16**). Ponownie, zasady Schiffa otrzymywano *in situ*, bezpośrednio przed każdą syntezą związków kompleksowych. Podjęto próby otrzymania krystalicznych osadów kompleksów miedzi(II) z wszystkimi wcześniej otrzymanymi zasadami Schiffa. W wyniku przeprowadzonych syntez w większości przypadków otrzymano bezpostaciowe, szkliste ciała stałe, dla których przeprowadzono próby rekrystalizacji. Podobnie jak dla związków żelaza(III), zmiana rozpuszczalnika, w tym dodatek wody, powodował natychmiastowe zmiany wizualne, związane najprawdopodobniej z degradacją związku kompleksowego.

Bezpośrednio z mieszaniny poreakcyjnej w ciągu kilku dni otrzymano monokryształy, dla których możliwe było przeprowadzenie pomiarów dyfraktometrycznych i badań strukturalnych. Podczas prowadzenia badań opisanych w niniejszej pracy podjęto próby otrzymania związków zawierających układ miedź(II)-ligand-katechol. Jednakże nawet przy zastosowaniu mało reaktywnego, niepodstawionego katecholu nie udało się otrzymać ciała stałego bądź osadów krystalicznych. W bazie CSD, nie znaleziono podobnych związków kompleksowych miedzi(II), które w swojej budowie zawierają analogiczne ligandy N₂O-donorowe i skoordynowany katechol.

Monojądrowe kompleksy otrzymano w wyniku syntez, w których użyto ligandów S6, S9, S27, S28, S29, S31 i S33. Dla ligandów S7, S8 i S26 otrzymano dwujądrowe kompleksy miedzi(II), a dla ligandów S22, S32 i S34 trójjądrowe kompleksy. Wyniki badań strukturalnych i analizę architektury przedstawiono w rozdziale 20.1.

Warto wspomnieć, że w wyniku syntezy przeprowadzonej z dodatkiem ligandu S19, udało się otrzymać zielone kryształy w kształcie cienkich igieł, co potwierdza zajście reakcji i utworzenie związku kompleksowego miedzi(II). Mimo podjętych wielu prób przeprowadzenia pomiarów dyfraktometrycznych oraz synchrotronowych, kryształy prawie w ogóle nie rozpraszały promieniowania. Postanowiono wykonać rekrystalizację otrzymanego związku, ale żaden eksperyment nie przyniósł oczekiwanych efektów. W trakcie rekrystalizacji związek degradował i krystalizowała prosta sól miedzi(II).

20.1 Badania strukturalne kompleksów miedzi(II) z zasadami Schiffa

W otrzymanych związkach miedzi(II) zastosowano analogiczny sposób numeracji, do tej stosowanej wcześniej w ligandach.

W **Tabelach 36, 37, 38, i 39** przedstawiono dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla otrzymanych monokryształów kompleksów miedzi(II).

Tabela 36. Dane krystalograficzne i parametry ukladnienia dla kompleksów S6-Cu, S7-Cu, S8-Cu, S9-Cu.

Kod identyfikacyjny	S6-Cu	S7-Cu	S8-Cu	S9-Cu
Wzór	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₂ ClCu	C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₂ Cl ₄ Cu, 2 Cl	C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₂ Br ₄ Cu, 2 Cl	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ OCl ₂ Cu
Numer CCDC	2384816	2384817	2384821	2384820
Mw	320.26	684.77	862.61	452.93
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)	104(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Rombowy	Trojskośny	Jednoskośny	Rombowy
Grupa przestrzenna	Pbcn	P-1	P2 ₁ /c	Pbcn
Parametry komórki				
a [Å]	23.4330(5)	11.15980(17)	12.4402(15)	37.056(3)
b [Å]	10.5633(2)	11.65800(13)	23.663(4)	14.5321(6)
c [Å]	10.8312(2)	23.7697(6)	11.5265(15)	8.4227(4)
α [°]	90	75.8888(19)	90	90
β [°]	90	87.575(2)	117.018(16)	90
γ [°]	90	80.7935(11)	90	90
V [Å³]	2681.05(9)	2960.50(10)	3022.7(8)	4535.6(4)
Z	8	4	4	8
d_{calc} [Mg/m³]	1.587	1.536	1.896	1.327
ρ [mm⁻¹]	4.104	6.268	9.082	3.602
F(000)	1320	1404	1692	1912
Rozmiar kryształu [mm]	0.100 x 0.090 x 0.070	0.128 x 0.076 x 0.031	0.170 x 0.074 x 0.039	0.095 x 0.055 x 0.049
Zakres kąta θ [°]	3.773 – 77.448	3.957 – 79.782	3.736 – 79.691	2.385 – 79.459
Zakres wskaźników	-24<=h<=29 -12<=k<=12 -13<=l<=6	-14<=h<=14 -14<=k<=14 -29<=l<=30	-11<=h<=15 -27<=k<=30 -14<=l<=11	-46<=h<=31 -18<=k<=17 -9<=l<=10
Liczba zmierzonych refleksów	9828	15968	25011	21777
Liczba refleksów niezależnych	2667 [R(int) = 0.0358]	15968 [R(int) = 0.051]	6101 [R(int) = 0.0701]	4733 [R(int) = 0.0324]
Liczba parametrów	163	676	342	244
s (F²)	1.159	1.075	1.080	1.082
Parametr Flacka	n/a	n/a	n/a	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0566 wR2 = 0.1648	R1 = 0.0347 wR2 = 0.0955	R1 = 0.0549 wR2 = 0.1469	R1 = 0.0324 wR2 = 0.0857
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0603 wR2 = 0.1676	R1 = 0.0383 wR2 = 0.0978	R1 = 0.0582 wR2 = 0.1495	R1 = 0.0379 wR2 = 0.0886
piki Δρ [e.Å⁻³]	1.751 i -0.447	0.827 i -0.532	1.627 i -1.921	0.375 i -0.507

Tabela 37. Dane krystalograficzne i parametry udoładnienia dla kompleksów S22-Cu, S26-Cu, S27-Cu, S28-Cu.

Kod identyfikacyjny	S22-Cu	S26-Cu	S27-Cu	S28-Cu
Wzór	C ₂₄ H ₃₄ Na ₄ O ₂ Cl ₄ Cu ₃	C ₂₆ H ₄₀ Na ₄ O ₄ Cl ₄ Cu ₂ , H ₂ O	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ OCl ₃ Cu	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ OBr ₂ ClCu
Numer CCDC	2384811	2384813	2384792	2384798
Mw	742.97	759.51	387.17	476.10
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trojskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Parametry komórki				
a [Å]	10.2191(3)	9.6366(2)	7.22240(10)	7.2052(2)
b [Å]	17.6655(4)	11.7152(2)	11.7900(2)	12.0484(4)
c [Å]	8.0899(2)	14.7849(3)	17.8801(3)	18.1176(5)
c [Å]	90	73.505(2)	90	90
α [°]	102.980(2)	84.967(2)	92.876(2)	93.104(2)
β [°]	90	75.262(2)	90	90
V [Å³]	1423.12(6)	1547.57(6)	1520.61(4)	1570.50(8)
Z	4	2	4	4
d_{calc} [Mg/m³]	1.734	1.630	1.691	2.014
μ [mm⁻¹]	6.303	5.231	6.845	9.459
F(000)	754	784	788	932
Rozmiar kryształu [mm]	0.112 x 0.028 x 0.016	0.442 x 0.249 x 0.207	0.223 x 0.060 x 0.028	0.382 x 0.044 x 0.027
Zakres kąta θ [°]	4.440 - 77.983	3.118 - 77.964	4.494 - 77.587	4.409 - 77.888
Zakres wskaźników	-12<=h<=12 -17<=k<=22 -10<=l<=9	-12<=h<=11 -14<=k<=14 -16<=l<=18	-5<=h<=9 -14<=k<=14 -22<=l<=19	-7<=h<=8 -15<=k<=15 -22<=l<=22
Liczba zmierzonych refleksów	9493	19535	12697	5277
Liczba refleksów niezależnych	2830 [R(int) = 0.0365]	6291 [R(int) = 0.0377]	3076 [R(int) = 0.0270]	5277 [R(int) = 0.032]
Liczba parametrów	172	382	183	184
s (F²)	1.069	1.063	1.222	1.060
Parametr Flacka	n/a	n/a	n/a	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0445	R1 = 0.0396	R1 = 0.0713	R1 = 0.0436
	wR2 = 0.1142	wR2 = 0.1147	wR2 = 0.2092	wR2 = 0.1281
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0534	R1 = 0.0418	R1 = 0.0729	R1 = 0.0447
	wR2 = 0.1198	wR2 = 0.1170	wR2 = 0.2098	wR2 = 0.1295
piki Δρ [e.Å⁻³]	1.209 i -0.527	1.418 i -0.699	2.026 i -0.667	1.583 i -0.722

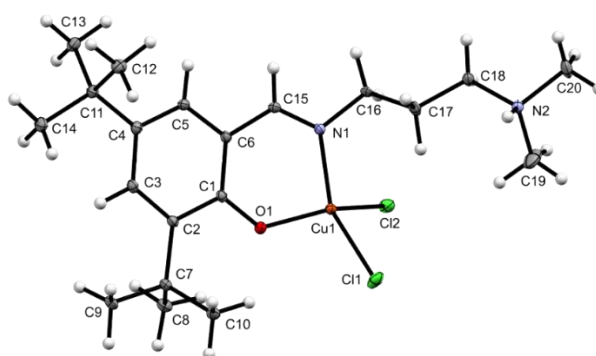
Tabela 38. Dane krystalograficzne i parametry ukladnienia dla kompleksów S29-Cu, S31-Cu, S32-Cu, S33-Cu.

Kod identyfikacyjny	S29-Cu	S31-Cu	S32-Cu	S33-Cu
Wzór	C ₂₁ H ₃₅ N ₂ OClCu	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ O ₂ ClCu	C ₂₈ H ₄₂ N ₄ O ₂ Cl ₄ Cu ₃	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ OCl ₂ Cu
Numer CCDC	2384800	2384801	2384806	2384807
M_w	430.50	348.32	799.07	352.73
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Rombowy	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	Pca2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Parametry komórki				
a [Å]	10.8661(2)	12.9654(2)	8.01690(10)	9.1295(2)
b [Å]	19.8201(3)	9.1090(10)	17.4660(2)	13.1568(3)
c [Å]	10.4723(2)	13.5137(4)	22.3575(3)	12.9875(3)
c [Å]	90	90	90	90
α [°]	90	109.21(2)	92.2850(10)	106.620(2)
β [°]	90	90	90	90
V [Å³]	2255.39(7)	1510.94(4)	3128.08(7)	1494.82(6)
Z	4	4	4	4
d_{calc} [Mg/m³]	1.268	1.531	1.697	1.567
μ [mm⁻¹]	2.531	3.689	5.782	5.293
F(000)	916	724	1636	724
Rozmiar kryształu [mm]	0.105 x 0.047 x 0.040	0.315 x 0.191 x 0.150	0.086 x 0.078 x 0.029	0.123 x 0.040 x 0.033
Zakres kąta θ [°]	4.462 - 77.602	4.087 - 77.828	3.212 - 77.856	4.891 - 77.823
	-13<=h<=13	-15<=h<=15	-10<=h<=7	-10<=h<=11
	-23<=k<=23	-11<=k<=8	-21<=k<=21	-15<=k<=15
	-12<=l<=9	-17<=l<=16	-28<=l<=28	-16<=l<=11
Zakres wskaźników				
Liczba zmierzonych refleksów	8528	10465	36611	10777
Liczba refleksów niezależnych	3334 [R(int) = 0.0255]	3040 [R(int) = 0.0222]	6436 [R(int) = 0.0414]	2971 [R(int) = 0.0235]
Liczba parametrów	243	185	376	175
s (F²)	1.066	1.083	1.091	1.085
Parametr Flacka	-0.001(17)	n/a	n/a	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0245	R1 = 0.0291	R1 = 0.0342	R1 = 0.0238
	wR2 = 0.0616	wR2 = 0.0784	wR2 = 0.0794	wR2 = 0.0655
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0257	R1 = 0.0296	R1 = 0.0413	R1 = 0.0258
	wR2 = 0.10621	wR2 = 0.0789	wR2 = 0.0823	wR2 = 0.0665
piki Δρ [e.Å⁻³]	0.286 i -0.285	0.715 i -0.423	0.382 i -0.487	0.382 i -0.341

Tabela 39. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S34-Cu.

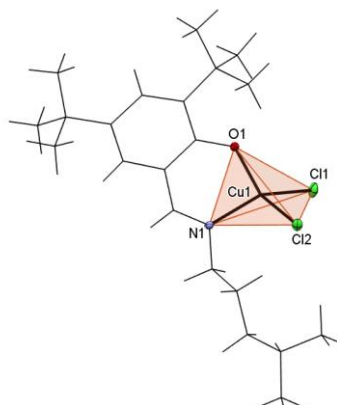
Kod identyfikacyjny	S34-Cu
Wzór	C ₂₆ H ₃₆ Br ₂ Na ₄ O ₂ Cl ₄ Cu ₃
Numer CCDC	2384815
M _w	928.83
Temperatura [K]	293(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184
Układ krystalograficzny	Jednośkośny
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /c
Parametry komórki	
a [Å]	11.60088(17)
b [Å]	17.4252(2)
c [Å]	8.01042(12)
α [°]	90
β [°]	99.9545(13)
γ [°]	90
V [Å ³]	1594.91(4)
Z	2
d _{calc} [Mg/m ³]	1.934
μ [mm ⁻¹]	8.606
F(000)	922
Rozmiar kryształu [mm]	0.087 x 0.044 x 0.037
Zakres kąta θ [°]	5.076 - 77.462
	-14<=h<=13
	-11<=k<=20
	-10<=l<=9
Zakres wskaźników	
Liczba zmierzonych refleksów	6380
Liczba refleksów niezależnych	6380 [R(int) = 0.058]
Liczba parametrów	189
s (F ²)	1.130
Parametr Flacka	n/a
R [>2σ(I)]	R1 = 0.0638
	wR2 = 0.1767
R (wszystkie dane)	R1 = 0.0650
	wR2 = 0.1772
piki Δρ [e.Å ⁻³]	1.204 i -0.987

W wyniku syntezy prowadzonej w środowisku metanolu z wykorzystaniem ligandu S9 uzyskano zielone monokryształy kompleksu S9-Cu, które wykryzalizowały w układzie rombowym w grupie przestrzennej Pbcn. Zawierają one pierwszą grupę otrzymanych kompleksów o ogólnym wzorze $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2]$. W części asymetrycznej S9-Cu znajduje się jedna cząsteczka związku kompleksowego, w której jon miedzi(II) związany jest dwukleszczowo z ligandem S9 i dwoma jonami Cl^- (**Rysunek 69**). Na mapie różnicowej gęstości elektronowej znaleziono atom wodoru połączony z aminowym atomem azotu N2, dlatego w pierwszej sferze koordynacyjnej Cu1 jest związany z dwoma ligandami Cl1 i Cl2.



Rysunek 69. Część asymetryczna S9-Cu.

Obliczone wartości indeksów geometrycznych dla S9-Cu wynoszą $\tau_4 = 0.540$ i $\tau_4' = 0.518$ [128,129]. Parametry te wskazują na pośredni kształt sfery koordynacyjnej pomiędzy płaskim kwadratem a tetraedrem, zwany architekturą huśtawki (**Rysunek 70**).



Rysunek 70. S9-Cu z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej jonu Cu(II) w kształcie zdeformowanej huśtawki.

Kąt definiowany przez atomy O1-Cu1-Cl2 wynosi $145.53(5)^\circ$ i jest większy od kąta N1-Cu1-Cl1, którego wartość jest równa $138.35(5)^\circ$ (**Tabela 40**). Analiza geometrii wskazuje, że długość wiązania pomiędzy iminowym atomem azotu N1 a jonem Cu1 wynosi $1.9622(15)$ Å i jest krótsza niż odpowiednie długości w wcześniej opisanych kompleksach żelaza(III). Ligand tworzy z centrum koordynacji sześciocłonowy pierścień chelatowy. Konformację związanego ligandu S9 charakteryzują wartości kątów torsyjnych N1-C16-C17-C18 i N2-C18-C17-C16 mostka propylenodiaminowego. Kąty te mają podobne miary wynoszące odpowiednio $169.93(16)^\circ$ i $-164.18(16)^\circ$. Odległości pomiędzy terminalnymi atomami węgla C19 i C20 a pierścieniem aromatycznym C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynoszą odpowiednio 8.617 Å i 9.613 Å.

Tabela 40. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej S9-Cu.

S9-Cu			
Cu1-O1	1.8698(13)	O1-Cu1-N1	93.82(6)
Cu1-N1	1.9622(15)	O1-Cu1-Cl1	95.11(4)
Cu1-Cl1	2.2663(5)	N1-Cu1-Cl1	138.35(5)
Cu1-Cl2	2.2702(5)	O1-Cu1-Cl2	145.53(5)
		N1-Cu1-Cl2	98.89(5)
		Cl1-Cu1-Cl2	96.29(2)

W S9-Cu atom wodoru połączony z aminowym azotem jest zaangażowany w oddziaływania z atomami chloru sąsiedniej cząsteczki (**Tabela 41**). Długość oddziaływań N2-H2N...Cl2#1 (#1 $-x+3/2, -y+3/2, z-1/2$) i N2-H2N...Cl1#1 (#1 $-x+3/2, -y+3/2, z-1/2$) wynosi 2.23 Å i 2.78 Å. Ponadto atomy Cl1 i Cl2 tworzą sieć międzycząsteczkowych oddziaływań C-H...Cl, których długość mieści się w zakresie 2.78 Å – 2.91 Å. W S9-Cu znaleziono oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe, które tworzy grupa *tert*-butylowa S9. Długości C8-H8A...O1 i C10-H10C...O1 wynoszą odpowiednio 2.36 Å i 2.30 Å.

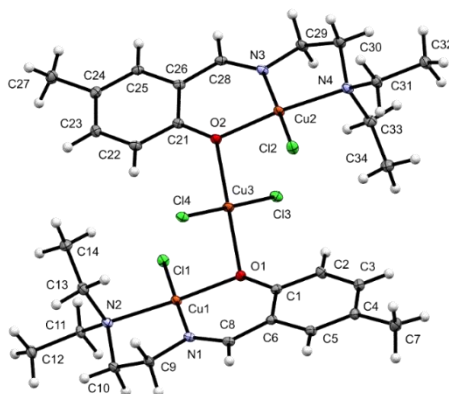
Tabela 41. Oddziaływania międzycząsteczkowe dla S9-Cu [$\text{\AA}$, $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N2-H2N...Cl2#1	1.00	2.23	3.1648(16)	155.1
N2-H2N...Cl1#1	1.00	2.78	3.3789(18)	119.2
C16-H16B...Cl2#2	0.99	2.78	3.6684(18)	149.4
C16-H16A...Cl2	0.99	2.81	3.320(2)	112.8
C18-H18B...Cl1#3	0.99	2.91	3.4334(18)	113.9
C20-H20A...Cl1#1	0.98	2.86	3.536(3)	126.9
C8-H8A...O1	0.98	2.36	2.992(2)	121
C10-H10C...O1	0.98	2.30	2.967(2)	124

Operacje symetrii:

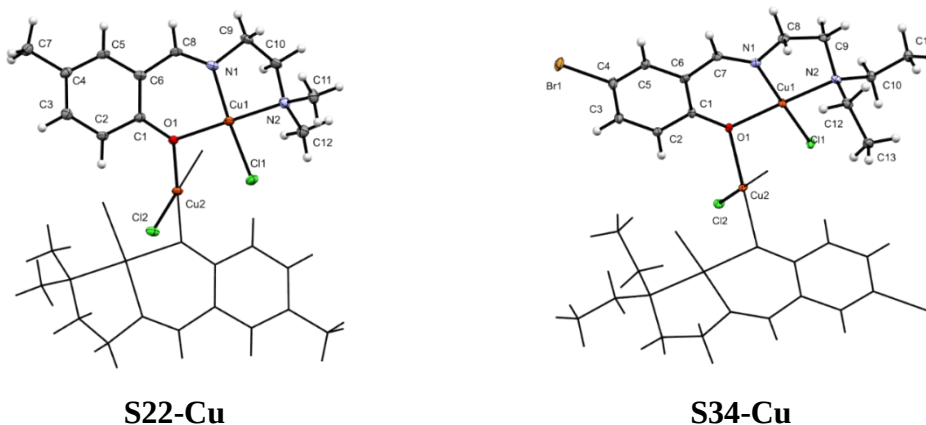
#1 $-x+3/2, -y+3/2, z-1/2$ #2 $x, -y+1, z-1/2$ #3 $-x+3/2, y-1/2, z$

Kolejną grupę nowo otrzymanych kompleksów miedzi(II) tworzą związki, które można opisać ogólnym wzorem $[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$. Kompleksy tego typu otrzymano w syntezach, w których użytymi ligandami były S22, S32 i S34. Związki S22-Cu, S32-Cu i S34-Cu wykrytowały w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $\text{P}2_1/\text{c}$. W S32-Cu w części asymetrycznej znajduje się cała trójjądrowa molekula $[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$ (**Rysunek 71**).



Rysunek 71. Część asymetryczna S32-Cu.

W kompleksach S22-Cu i S34-Cu w części asymetrycznej znajdują się połówki związków kompleksowych o budowie $[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$. Druga połowa jest generowana przez przekształcenie przez środek symetrii ($\#1 -x+1, -y+1, -z+2$) (**Rysunek 72**).



Rysunek 72. Związki S22-Cu i S34-Cu. Część asymetryczna została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część cząsteczki symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy ($-x+1, -y+1, -z+2$).

Sfera koordynacyjna wszystkich jonów miedzi(II) składa się z czterech atomów donorowych. Dla trójjądrowych kompleksów $[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$ obliczone wartości indeksów geometrycznych są mniejsze od 0.2, co wskazuje, że każdy z jonów miedzi(II) posiada sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego płaskiego kwadratu. Pomimo, że dla środkowych jonów Cu2 w kompleksach S22-Cu i S34-Cu obliczone wartości τ_4 i τ_4' wynoszą 0, to analizując długości wiązań i kąty w sferze stwierdza się deformację płaskiego kwadratu.

W S22-Cu, S32-Cu i S34-Cu skrajne jony miedzi(II) posiadają płasko-kwadratowe otoczenie N_2OCl utworzone przez trójkleszczowo związane ligandy N_2O -donorowe i anion chlorkowy. Fenolanowe atomy tlenu zasad Schiffa łączą się z dwoma jonami miedzi(II), a środkowe jony Cu(II) posiadają sferę O_2Cl_2 , którą tworzą aniony chlorkowe i mostkujące atomy tlenu. Miary kątów pomiędzy wiązaniami dla skrajnych jonów miedzi(II) mieszczą się w zakresie 83.87° - $176.95(7)^\circ$ (**Tabela 42**). Natomiast w otoczeniu środkowego jonu Cu(II), kąty pomiędzy wiązaniami w płaszczyźnie O_2Cl_2 wynoszą od 84.65° do 180.00° . Analiza długości wiązań Cu-Cl wskazuje, że aniony chlorkowe znajdują się bliżej skrajnych jonów miedzi(II) niż środkowych kationów Cu(II). Największą różnicę w tych odległościach znaleziono w S22-Cu, a najmniejszą w S34-Cu.

W trójjądrowych kompleksach najmniejszą odległość między jonami miedzi(II) znaleziono w S22-Cu ($2.972 \text{ \AA}$), natomiast w S34-Cu odległość Cu1-Cu2 jest nieco większa i wynosi $3.072 \text{ \AA}$. Najbardziej oddalone są od siebie jony miedzi(II) w kompleksie S32-Cu, a odległości Cu1-Cu2 i Cu2-Cu3 wynoszą odpowiednio $3.082 \text{ \AA}$ i $3.129 \text{ \AA}$. Najmniejszą wartość kąta w płasko-kwadratowej płaszczyźnie skrajnych jonów miedzi(II) zaobserwowano pomiędzy iminowym a aminowym atomem azotu. Wydaje się, że jest to związane z naprężeniami w 5-członowym pierścieniu chelatowym wynikającymi ze sztywności fragmentu N-C-C-N. Ponadto analiza geometrii wskazuje na różnice w długości wiązań pomiędzy atomami azotu a jonami miedzi(II). Długość wiązania pomiędzy aminowym atomem azotu a centrum koordynacji jest mniejsza niż długość wiązania z azotem aminowym. Podobną zależność znaleziono w kompleksach żelaza(III), co potwierdza słabszą interakcję jonów miedzi(II) z azotem aminowym, która jest wynikiem obecności grup etylowych i metylowych na trzeciorzędowym atomie azotu.

Tabela 42. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej S22-Cu, S32-Cu i S34-Cu.

S22-Cu			
Cu1-N1	1.939(3)	N1-Cu1-O1	93.23(10)
Cu1-O1	1.969(2)	N1-Cu1-N2	85.80(11)
Cu1-N2	2.059(3)	O1-Cu1-N2	168.89(10)
Cu1-Cl1	2.2416(9)	N1-Cu1-Cl1	165.57(8)
Cu2-O1	1.996(2)	O1-Cu1-Cl1	89.00(6)
Cu2-O1#1	1.996(2)	N2-Cu1-Cl1	94.70(8)
Cu2-Cl2	2.3041(7)	O1-Cu2-O1#1	180.0
Cu2-Cl2#1	2.3041(7)	O1-Cu2-Cl2	94.39(6)
		O1#1-Cu2-Cl2	85.61(6)
		O1-Cu2-Cl2#1	85.61(6)
		O1#1-Cu2-Cl2#1	94.39(6)
		Cl2-Cu2-Cl2#1	180.0
S32-Cu			
Cu1-N1	1.954(2)	N1-Cu1-O1	92.19(8)
Cu1-O1	1.9875(17)	N1-Cu1-N2	83.87(8)
Cu1-N2	2.112(2)	O1-Cu1-N2	172.28(8)
Cu1-Cl1	2.2632(6)	N1-Cu1-Cl1	176.95(7)
Cu2-N3	1.946(2)	O1-Cu1-Cl1	86.87(5)
Cu2-O2	1.9824(17)	N2-Cu1-Cl1	97.40(6)
Cu2-N4	2.111(2)	N3-Cu2-O2	91.58(8)
Cu2-Cl2	2.2305(7)	N3-Cu2-N4	84.65(9)
Cu3-O2	2.0007(17)	O2-Cu2-N4	168.92(8)
Cu3-O1	2.0123(17)	N3-Cu2-Cl2	168.97(7)
Cu3-Cl3	2.2795(7)	O2-Cu2-Cl2	87.76(5)
Cu3-Cl4	2.2876(7)	N4-Cu2-Cl2	97.92(6)
		O2-Cu3-O1	179.36(7)
		O2-Cu3-Cl3	84.80(5)
		O1-Cu3-Cl3	95.69(5)
		O2-Cu3-Cl4	94.71(5)
		O1-Cu3-Cl4	84.78(5)
		Cl3-Cu3-Cl4	177.73(3)
S34-Cu			
Cu1-N1	1.962(6)	N1-Cu1-O1	91.3(2)
Cu1-O1	1.996(5)	N1-Cu1-N2	84.5(3)
Cu1-N2	2.103(6)	O1-Cu1-N2	171.5(2)
Cu1-Cl1	2.2607(19)	N1-Cu1-Cl1	171.7(2)
Cu2-O1#1	2.019(5)	O1-Cu1-Cl1	87.14(15)
Cu2-O1	2.019(5)	N2-Cu1-Cl1	98.00(17)
Cu2-Cl2	2.2552(17)	O1#1-Cu2-O1	180.0
Cu2-Cl2#1	2.2552(17)	O1#1-Cu2-Cl2	85.39(15)
		O1-Cu2-Cl2	94.61(15)
		O1#1-Cu2-Cl2#1	94.61(15)
		O1-Cu2-Cl2#1	85.39(15)
		Cl2-Cu2-Cl2#1	180.00(6)

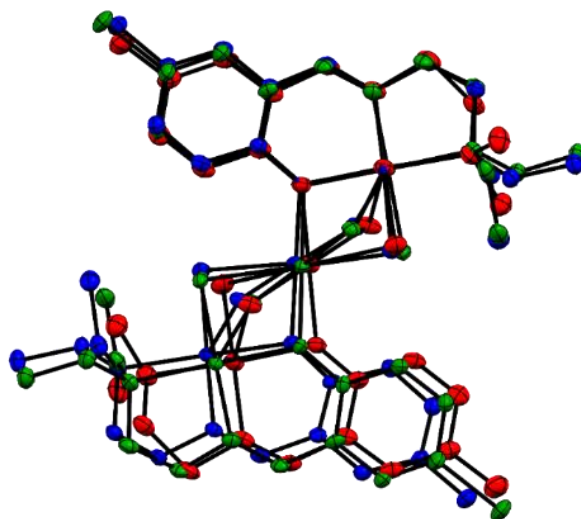
Operacje symetrii:

S22-Cu: #1 -x+1,-y+1,-z+2

S34-Cu: #1 -x+1,-y+1,-z+2

W kompleksie z dwoma ligandami S22, dla jonu Cu1 zaobserwowano niewielkie wychylenie z płaszczyzny N₂O w kierunku środkowego jonu miedzi(II) wynoszące 0.195 Å. Brak wychylenia Cu2 z płaszczyzny O₂Cl₂ wynika z położenia jonu miedzi(II) na środku symetrii. W kompleksie S34-Cu odległość jonu Cu1 od płaszczyzny N₂O wynosi 0.138 Å, podczas gdy kation Cu2 ponownie leży w płaszczyźnie płasko-kwadratowej. Dla związku S32-Cu, w którym cała trójjądrowa cząsteczka jest niezależna symetrycznie, skrajne jony Cu1 i Cu3 są wychylone z płaszczyzn N₂O odpowiednio o 0.122 Å i 0.191 Å. Dla środkowego jonu Cu2 wychylenie z płaszczyzny utworzonej przez fenolanowe atomy tlenu i jony Cl⁻ wynosi 0.026 Å. Natomiast w związku S32-Cu pierścienie aromatyczne w ligandach są praktycznie współpłaszczyznowe z wcześniej zdefiniowanymi płaszczyznami N₂O, w przeciwieństwie do S22-Cu i S34-Cu.

W centrosymetrycznych strukturach S22-Cu i S34-Cu kąt pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez pierścienie aromatyczne jest równy 180.0°, co także jest konsekwencją położenia jonu Cu2 na środku symetrii. Natomiast w S32-Cu wartość kąta pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie aromatyczne ligandów (C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C21-C22-C23-C24-C25-C26) wynosi 164.86° (**Rysunek 73**).



Rysunek 73. *Nakładanie struktur S22-Cu (czerwony), S32-Cu (niebieski) i S34-Cu (zielony). Nakładane zostały na siebie atomy Cu1, N1, N2, O1, Cl1 w górnej części kompleksu. Atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności.*

Ligand N₂O-donorowy tworzy z centrami koordynacji sześć- i pięciocłonowe pierścienie chelatowe. Wartości kątów torsyjnych na mostku etylenodiaminowym, będącym częścią pierścienia pięciocłonowego, dla badanych kompleksów [Cu₃(L)₂Cl₄] oscylują wokół wartości 50°. Najmniejsze wartości kąta torsyjnego

znaleziono w związku Cu32, w którym kąt torsyjny N3-C29-C30-N4 wynosi 48.3(3)°, podczas gdy dla drugiego z ligandów miara N2-C10-C9-N1 jest równa -48.9(3)°. Natomiast największą wartość kąta N1-C9-C10-N2 równą -53.1(3)° znaleziono w S22-Cu, a dla cząsteczki z ligandem S34 wartość kąta torsyjnego N2-C9-C8-N1 wynosi -49.6(8)°.

W strukturach związków o budowie [Cu₃(L)₂Cl₄] nie występują atomy wodoru, które mogłyby tworzyć klasyczne wiązania wodorowe. Aniony Cl⁻ związane z jonami miedzi(II) zaangażowane są w utworzenie sieci oddziaływań stabilizujących strukturę, których długości C-H...Cl mieszczą się w zakresie 2.43 Å– 2.99 Å (**Tabela 43**). Ponadto w analizowanych związkach znaleziono oddziaływania, w które są zaangażowane elektrony orbitali π pierścieni aromatycznych. Kodem Cg1 oznaczono pierścień aromatyczny C1-C-C3-C4-C5-C6, a kodem Cg2 pierścień zawierający atomy C21-C22-C23-C24-C25-C26. W związku S32-Cu występują oddziaływania C-H... π z pierścieniami aromatycznymi Cg1 i Cg2, a długość oddziaływania C25-H25...Cg1#4 (#4 -x+1,y-1/2,z-1/2) jest równa 2.94 Å. Drugi z pierścieni Cg2 tworzy oddziaływanie C27-H27B...Cg2#5 (#5 -x,y-1/2,-z+1/2) z grupą metylową o zbliżonej długości 2.93 Å. Natomiast w strukturze S22-Cu zidentyfikowano tylko jedno oddziaływanie C7-H7A...Cg1#4 (#4 x,-y+1/2,z+1/2) o długości 2.89 Å.

Tabela 43. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S22-Cu, S32-Cu i S43-Cu [$\text{\AA}$, °].

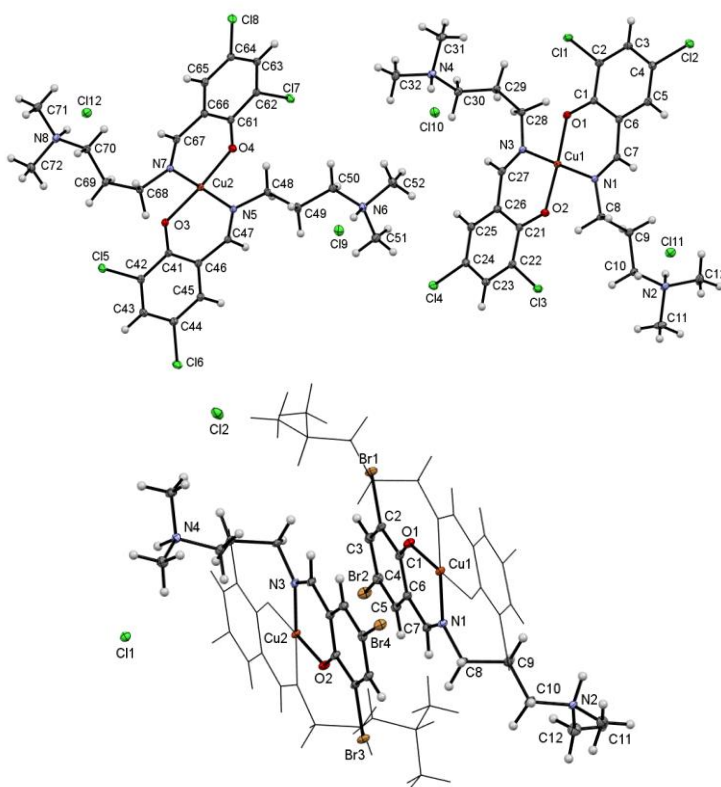
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S22-Cu				
C2-H2...Cl2	0.95	2.81	3.593(3)	140.9
C9-H9A...Cl2#2	0.99	2.88	3.852(3)	168.8
C12-H12C...Cl1	0.98	2.85	3.408(4)	117.1
C12-H12A...Cl2#1	0.98	2.77	3.474(3)	129.4
C11-H11C...Cl2#3	0.98	2.75	3.487(4)	132.2
C11-H11C...Cl1#3	0.98	2.91	3.654(4)	133.6
C11-H11A...Cl1	0.98	2.89	3.450(4)	116.9
S32-Cu				
C28-H28...Cl4#1	0.95	2.83	3.732(2)	158.2
C8-H8...Cl1#2	0.95	2.96	3.833(2)	152.6
C2-H2...Cl3	0.95	2.74	3.534(3)	141.0
C22-H22...Cl4	0.95	2.67	3.467(3)	142.0
C13-H13B...Cl4	0.99	2.90	3.548(3)	124.1
C30-H30A...Cl3#3	0.99	2.87	3.711(3)	142.9
C11-H11B...Cl4#4	0.99	2.89	3.612(3)	130.4
C11-H11B...O2#4	0.99	2.45	3.328(3)	147.6
C11-H11A...Cl1	0.99	2.79	3.298(3)	112.7
C31-H31B...Cl2	0.99	2.79	3.270(3)	110.4
C31-H31A...Cl3#3	0.99	2.91	3.629(3)	130.0

C31-H31A...O1#3	0.99	2.44	3.347(3)	151.4
C10-H10B...Cl4#4	0.99	2.96	3.775(3)	140.2
C29-H29B...Cl4#1	0.99	2.91	3.693(3)	136.1
C12-H12B...Cl4#4	0.98	2.98	3.553(3)	118.2
C33-H33A...Cl3	0.99	2.85	3.469(3)	121.0
C14-H14A...Cl1	0.98	2.94	3.751(3)	140.5
C32-H32C...Cl3#3	0.98	2.99	3.585(3)	120.5
C34-H34C...Cl3	0.98	2.95	3.439(3)	112.0
S34-Cu				
C9-H9B...Cl2#2	0.99	2.95	3.758(8)	139.9
C2-H2...Cl2	0.95	2.69	3.495(8)	143.1
C11-H11C...Cl2#2	0.98	2.88	3.494(9)	121.9
C10-H10B...Cl1	0.99	2.80	3.265(8)	109.3
C10-H10A...Cl2#2	0.99	2.99	3.655(9)	125.1
C10-H10A...O1#2	0.99	2.41	3.317(10)	152.1
C12-H12B...Cl2#1	0.99	2.85	3.458(8)	120.0
C5-H5...Cl1#3	0.95	2.87	3.672(8)	143.4
C13-H13B...Cl2#1	0.98	2.90	3.441(9)	116.0
C8-H8A...Cl3#3	0.99	2.73	3.441(7)	129.5

Operacje symetrii:
S22-Cu: #1 -x+1,-y+1,-z+2 #2 -x+1,y-1/2,-z+3/2 #3 -x+1,-y+1,-z+1
S32-Cu: #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x,y+1/2,-z+1/2 #3 x+1,y,z #4 x-1,y,z
S34-Cu: #1 -x+1,-y+1,-z+2 #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+1,y+1/2,-z+3/2

Trzecią grupę nowo otrzymanych kompleksów miedzi(II) z ligandami N₂O-donorowymi tworzą dwa związki, które można przedstawić za pomocą ogólnego wzoru [Cu(L)₂]Cl₂. Kompleksy tego typu otrzymano w syntezach, w których użytymi ligandami były S7 i S8.

Związek S7-Cu wykryształizował w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1. W części asymetrycznej znajdują się dwa kationy kompleksowe [Cu(L)₂]²⁺ i cztery aniony Cl⁻ (**Rysunek 74**). W wyniku syntezy związku S8-Cu otrzymano monokryształy, które wykryształizowały w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P2₁/c. Część asymetryczna S8-Cu obejmuje dwie połówki kationu kompleksowego i dwa aniony Cl⁻. Pozostałe dwie połówki [Cu(L)₂]²⁺ zostały wygenerowane przy zastosowaniu przekształcenia przez środek symetrii (#1 -x,-y+1,-z+1 i #2 -x+1,-y+1,-z+2). W obu związkach stwierdzono obecność protonów związanych z aminowymi atomami azotu. W S8-Br dla czytelności pominięto numerację atomów węgla (od C21 do C32) w otoczeniu Cu2, która jest analogiczna do zaprezentowanej dla ligandu związanego z Cu1.



S7-Cu

S8-Cu

Rysunek 74. Związki S7-Cu u góry i S34-Cu na dole. Część asymetryczna została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część cząsteczki symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy (#1 -x,-y+1,-z+1 i #2 -x+1,-y+1,-z+2).

Jony miedzi(II) w wyżej przedstawionych strukturach charakteryzują się otoczeniem N_2O_2 -donorowym utworzonym przez dwa dwukleszczowo związane ligandy. Dla S8-Cu obliczone wartości τ_4 i τ_4' wynoszą 0, co jest konsekwencją położenia jonów miedzi(II) na środku symetrii. Jednakże analizując długości wiązań i wartości kątów w otoczeniu kationów miedzi(II) stwierdza się deformację płasko-kwadratowej sfery. W związku S7-Cu dla obu jonów Cu(II) obliczone wartości indeksu geometrycznego są mniejsze od 0.1. Dla Cu1 wartości te wynoszą $\tau_4 = 0.068$ i $\tau_4' = 0.066$, a dla Cu2 obliczone wartości τ_4 są równe $\tau_4 = 0.082$ i $\tau_4' = 0.094$. Uzyskane wartości indeksów geometrycznych potwierdzają, że każdy z jonów miedzi(II) w S7-Cu i S8-Cu posiada sferę koordynacyjną w kształcie zdeformowanego płaskiego kwadratu [128,129].

W powyższych związkach miedzi(II) wartości kątów pomiędzy wiązaniami mieszczą się w zakresie $88.14^\circ - 180.00^\circ$. W obu kompleksach miara kąta N-Cu-O jest większa dla atomów N/O będących częścią jednego liganda, w porównaniu z miarą kąta tworzonego przez atomy dwóch ligandów. Dla przykładu, w związku S7-Cu w otoczeniu Cu1, wartość kąta O1-Cu1-N1 wynosi $91.59(7)^\circ$, podczas gdy wartość kąta O2-Cu1-N1 jest równa $88.48(7)^\circ$.

Tabela 44. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej S7-Cu i S8-Cu.

S7-Cu			
Cu1-O2	1.8949(14)	O2-Cu1-O1	174.95(8)
Cu1-O1	1.8984(15)	O2-Cu1-N1	88.48(7)
Cu1-N1	2.003(2)	O1-Cu1-N1	91.59(7)
Cu1-N3	2.018(2)	O2-Cu1-N3	91.62(7)
Cu2-O4	1.9004(15)	O1-Cu1-N3	88.69(7)
Cu2-O3	1.9027(15)	N1-Cu1-N3	175.52(8)
Cu2-N5	2.003(2)	O4-Cu2-O3	172.86(8)
Cu2-N7	2.013(2)	O4-Cu2-N5	88.36(7)
		O3-Cu2-N5	92.00(7)
		O4-Cu2-N7	91.83(7)
		O3-Cu2-N7	88.62(7)
		N5-Cu2-N7	173.57(8)
S8-Cu			
Cu1-O1#1	1.917(2)	O1#1-Cu1-O1	180.0
Cu1-O1	1.917(2)	O1#1-Cu1-N1	88.14(11)
Cu1-N1	2.001(3)	O1-Cu1-N1	91.86(11)
Cu1-N1#1	2.001(3)	O1#1-Cu1-N1#1	91.86(11)
Cu2-O2	1.903(2)	O1-Cu1-N1#1	88.14(11)
Cu2-O2#2	1.903(2)	N1-Cu1-N1#1	180.0
Cu2-N3#2	2.018(3)	O2-Cu2-O2#2	180.0
Cu2-N3	2.018(3)	O2-Cu2-N3#2	88.21(11)
		O2#2-Cu2-N3#2	91.79(11)
		O2-Cu2-N3	91.79(11)
		O2#2-Cu2-N3	88.21(11)
		N3#2-Cu2-N3	180.0

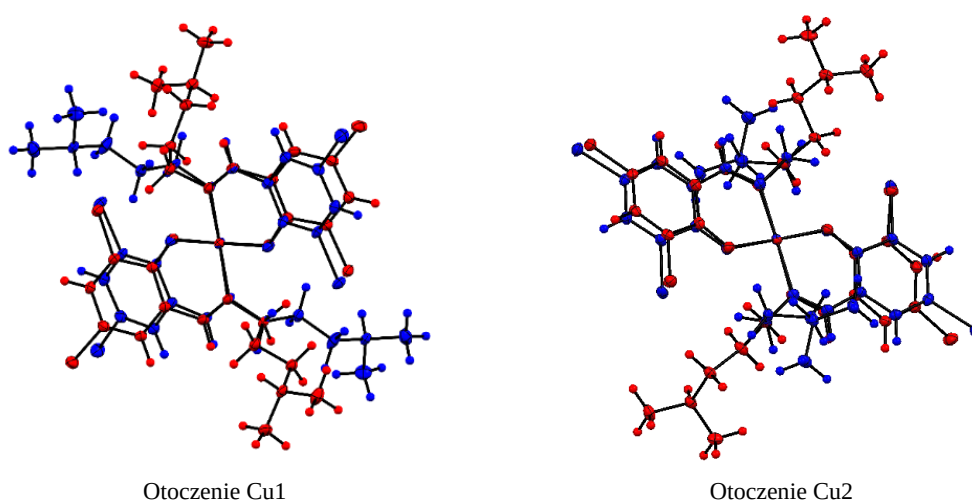
Operacje symetrii:

S8-Cu: #1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+2

W S7-Cu, jony Cu1 i Cu2 praktycznie leżą w płaszczyźnie N_2O_2 utworzonej przez związane dwukleszczowo ligandy, niewielkie wychylenie z tej płaszczyzny wynosi odpowiednio 0.002 $\text{\AA}$ i 0.003 $\text{\AA}$. Natomiast dla S8-Cu, w związku z położeniem atomów miedzi na elemencie symetrii, nie obserwuje się żadnego wychylenia z płaszczyzny N_2O_2 . W związku S7-Cu pierścienie aromatyczne w związanych ligandach są wychylone w przeciwne strony (w stosunku do siebie) od wcześniej zdefiniowanych płaszczyzn N_2O_2 . W otoczeniu Cu1 wartość kąta pomiędzy płaszczyznami zawierającymi pierścienie aromatyczne (C1-C2-C3-C4-C5-C6 i C21-C22-C23-C24-C25-C26) wynosi 170.85°. Natomiast dla cząsteczki drugiej, zawierającej jon Cu2, wartość kąta pomiędzy płaszczyznami C41-C42-C43-C44-C45-C46 i C61-C62-C63-C64-C65-C66 jest większa i równa 166.83°. W przypadku kationu kompleksowego w S8-Cu, w otoczeniu Cu1 zaobserwowano większe wychylenie pierścieni aromatycznych z płaszczyzny N_2O_2 niż w drugiej cząsteczce zawierającej Cu2. Kolejną konsekwencją specjalnego położenia

jonów Cu(II) jest równoległość pierścieni aromatycznych w otoczeniu każdego z jonów metalu.

Skoordynowane zasady Schiffa tworzą z jonami miedzi(II) sześcioczłonowe pierścienie chelatowe. Konformację związanych dwukleszczowo ligandów S7 i S9 charakteryzują wartości kątów torsyjnych na mostkach propylenodiaminowego. W S7-Cu, w otoczeniu jonu Cu1, wartości kątów torsyjnych N1-C8-C9-C10 i C8-C9-C10-N2 są do siebie zbliżone i wynoszą odpowiednio $-173.2(5)^\circ$ i $-171.7(4)^\circ$. Analogicznie zdefiniowane kąty dla drugiego z ligandów, zawierające atomy N3 i N4, wynoszą $-82.1(6)^\circ$ i $171.5(4)^\circ$. W kationie kompleksowym z jonem Cu2 znaleziono odpowiadające wcześniejszym wartości: $-85.1(6)^\circ$ i $171.0(4)^\circ$ (dla ligandu zawierającego N5 i N6) oraz $-175.6(4)^\circ$ i $-173.8(4)^\circ$ (dla ligandu zawierającego N7 i N8). W związku S8-Cu wartości kątów N1-C8-C9-C10 i C8-C9-C10-N2 wynoszą $-176.8(3)^\circ$ i $172.6(3)^\circ$ i są podobne do tych znalezionych w S27-Cu. Natomiast w otoczeniu drugiego z jonów Cu wartości kątów N3-C28-C29-C30 i C28-C29-C30-N4 są różne od poprzednich i wynoszą odpowiednio $53.3(4)^\circ$ i $167.0(3)^\circ$. W S7-Cu odległość pomiędzy terminalnymi atomami węgla a pierścieniem aromatycznym ligandu, do którego te grupy należą, wynosi od 7.327 Å do 9.335 Å. Zmniejszenie wartości kąta torsyjnego w S8-Cu jest związane z mniejszą odległością terminalnych atomów węgla (6.595 Å), a pozostałe odległości mieszczą się w wyżej wymienionym zakresie. Zmianę konformacji i położenia niezwiązanych fragmentów $-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$ obrazuje także nałożenie struktur zawierających jon miedzi Cu2 w związkach S7-Cu (czerwony) i S8-Cu (niebieski) (Rysunek 75).



Rysunek 75. Nałożenie struktur S7-Cu (czerwony), S8-Cu (niebieski). Nałożone na siebie zostały atomy tworzące płasko-kwadratową sferę koordynacyjną.

Jak wcześniej wspomniano, z różnicowej mapy gęstości znaleziono atomy wodoru połączone z aminowymi atomami azotu (H2N, H4N, H6N i H8N dla S7-Cu i H2N i H4N dla S8-Cu). Atomy te są zaangażowane w tworzenie sieci oddziaływań N-H...Cl z wolnymi anionami Cl⁻ (**Tabela 45**). W cząsteczkach związku S7-Cu długości oddziaływań N-H...Cl mieszczą się w zakresie 1.99 Å - 2.02 Å, a w S8-Cu oba tego typu oddziaływania mają taką samą długość równą 2.02 Å. Na stabilizację obu struktur krystalicznych wpływa także sieć oddziaływań C-H...Cl, które poza anionami Cl⁻ tworzą także atomy chloru będące podstawnikami w pierścieniach aromatycznych S7-Cu. Analogicznie w S8-Cu atomy bromu także tworzą oddziaływania C-H...Br. Dla fenolanowych atomów tlenu w obu związkach znaleziono wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania z atomami wodoru grup -CH₂ ligandów, których długość C-H...O mieści się w zakresie 2.24 Å – 2.28 Å.

Tabela 45. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S7-Cu i S8-Cu [Å,°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S7-Cu				
N2-H2N...Cl11	1.00	1.99	2.987(2)	173.5
N6-H6N...Cl9	1.00	2.02	3.006(2)	170.7
N4-H4N...Cl10	1.00	2.02	3.011(2)	171.0
N8-H8N...Cl12	1.00	1.99	2.990(2)	178.5
C25-H25...Cl11#1	0.95	2.83	3.595(2)	138.3
C30-H30B...Cl9#2	0.99	2.83	3.662(2)	141.9
C8-H8B...Cl3	0.99	2.91	3.810(2)	150.8
C8-H8B...O2	0.99	2.26	2.812(3)	113.9
C10-H10B...Cl12#3	0.99	2.97	3.698(2)	131.5
C10-H10A...Cl3	0.99	2.82	3.723(2)	152.2
C71-H71C...Cl10#4	0.98	2.98	3.796(3)	141.8
C71-H71B...Cl1#5	0.98	2.83	3.646(3)	140.7
C23-H23...Cl2#6	0.95	2.98	3.800(2)	145.8
C31-H31A...Cl9#2	0.98	2.67	3.570(3)	153.4
C7-H7...Cl10#7	0.95	2.76	3.578(2)	145.3
C47-H47...Cl12#8	0.95	2.76	3.595(2)	146.9
C51-H51A...Cl11#1	0.98	2.90	3.720(2)	142.3
C29-H29A...Cl1	0.99	2.81	3.475(2)	125.5
C70-H70B...Cl10#4	0.99	2.83	3.666(2)	142.6
C3-H3...Cl4#9	0.95	2.83	3.724(2)	156.2
C45-H45...Cl12#8	0.95	2.96	3.776(2)	144.9
C48-H48B...Cl7	0.99	2.90	3.818(2)	154.8
C48-H48B...O4	0.99	2.24	2.819(3)	116.1
C11-H11C...Cl12#3	0.98	2.70	3.580(3)	149.1
C11-H11B...Cl8#10	0.98	2.85	3.822(3)	170.8
C50-H50B...Cl11#1	0.99	2.93	3.660(2)	131.5
C50-H50A...Cl7	0.99	2.90	3.785(2)	148.7
C69-H69A...Cl5	0.99	2.79	3.429(2)	122.6
C43-H43...Cl8#6	0.95	2.81	3.704(2)	157.5
C52-H52C...Cl2#7	0.98	2.94	3.871(3)	159.5

C52-H52B...Cl10	0.98	2.92	3.495(2)	118.7
C52-H52A...Cl11#1	0.98	2.66	3.542(3)	150.5
C65-H65...Cl9#4	0.95	2.87	3.616(2)	136.3
C49-H49A...Cl9	0.99	2.98	3.628(3)	124.1
C72-H72C...Cl10#4	0.98	2.73	3.608(3)	149.9
C72-H72A...Cl4#8	0.98	2.84	3.814(3)	170.6
C32-H32B...Cl6#9	0.98	2.97	3.883(3)	154.9
C32-H32A...Cl11#1	0.98	2.91	3.818(3)	153.8
C12-H12B...Cl5#11	0.98	2.98	3.895(3)	155.8
C12-H12A...Cl12#3	0.98	2.82	3.666(3)	145.0

S8-Cu

C3-H3...Br4#3	0.95	2.98	3.907(4)	164.3
C8-H8A...Br1#1	0.99	2.99	3.836(4)	144.7
C8-H8A...O1#1	0.99	2.28	2.809(4)	112.0
C7-H7...Cl1#4	0.95	2.75	3.546(3)	142.1
C32-H32C...Br3#5	0.98	3.12	3.648(4)	115.0
C32-H32B...Cl2	0.98	2.65	3.575(4)	156.7
N4-H4N...Cl1#6	1.00	2.02	3.015(3)	171.5
C9-H9B...Cl1#4	0.99	2.95	3.735(4)	137.1
C28-H28B...Br3#2	0.99	3.00	3.764(4)	134.5
C28-H28A...Br1	0.99	3.05	3.810(3)	134.6
C30-H30A...Cl2#7	0.99	2.68	3.550(4)	146.8
C10-H10B...Br1#1	0.99	2.82	3.718(4)	150.6
C10-H10A...Cl1#8	0.99	2.98	3.609(4)	122.4
N2-H2N ...Cl2#9	1.00	2.02	2.998(3)	165.0
C12-H12A...Cl1#4	0.98	2.87	3.821(4)	163.5
C11-H11C...Cl2#1	0.98	2.94	3.464(4)	114.7
C11-H11B...Br4#10	0.98	3.03	3.945(5)	156.0
C11-H11A...Cl1#8	0.98	2.82	3.683(4)	147.6

Operacje symetrii:

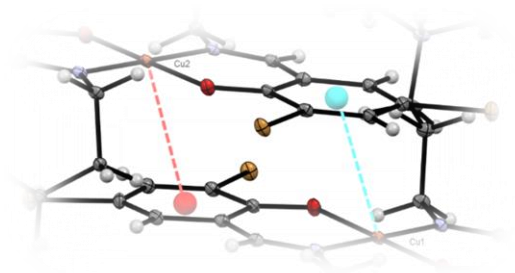
S7-Cu: #1 -x+2,-y+1,-z #2 x+1,y,z #3 x,y,z-1 #4 -x+1,-y,-z+1 #5 -x+2,-y,-z+1 #6 x-1,y+1,z

#7 -x+2,-y,-z #8 -x+1,-y+1,-z+1 #9 x+1,y-1,z #10 x,y+1,z-1 #11 x+1,y,z-1

S8-Cu: #1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+2 #3 x,y,z+1 #4 -x+1,y-1/2,-z+3/2 #5 -x+1,y+1/2,-z+3/2 #6 x,-y+3/2,z+1/2

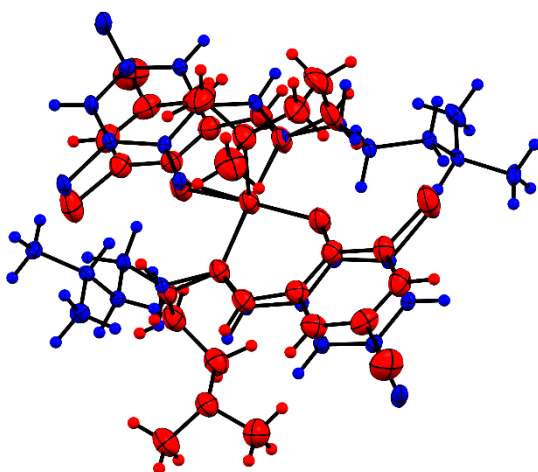
#7 x,-y+3/2,z-1/2 #8 -x+1,-y+1,-z+1 #9 -x,y-1/2,-z+3/2 #10 -x,y-1/2,-z+1/2

Ponadto w związku S8-Cu znaleziono oddziaływania z jonami miedzi(II), w które są zaangażowane elektrony π pierścieni aromatycznych (**Rysunek 76**). Kodem Cg1 oznaczono pierścień aromatyczny C1-C-C3-C4-C5-C6, a kodem Cg2 pierścień C21-C22-C23-C24-C25-C26. Dla Cg1...Cu2 i dla Cg1...Cu2#11 (#11 x-1,y-1,z-2) odległość jest taka sama i wynosi odpowiednio 3.698 Å. Dla analogicznych oddziaływań Cg2...Cu1 i Cg2...Cu1#12 (#12 -x,y-1,z-1) długość oddziaływania wynosi 3.790 Å. Ponadto, atom Br oddziałuje z pierścieniem Cg2#13 (#13 -x,y-1,z-1) z odległością równą 3.992 Å.



Rysunek 76. Zbliżenie na jony Cu1 i Cu2 w S8-Cu. Linia przerywaną zaznaczono oddziaływania Cg...Cu.

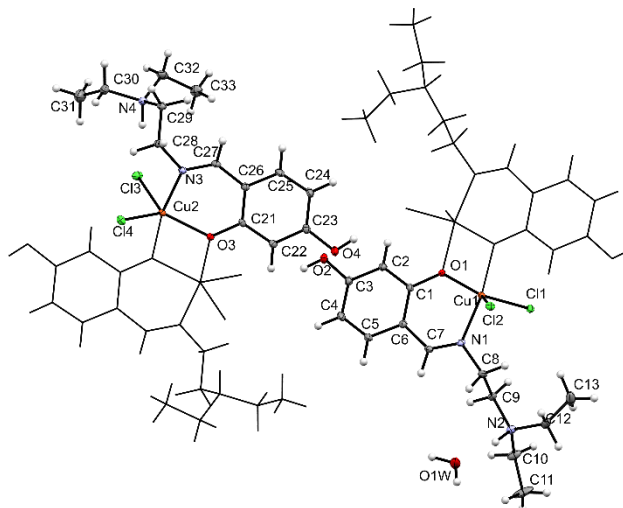
W bazie związków małocząsteczkowych CSD znaleziono jedną strukturę związku miedzi(II) z dwoma związanymi ligandami S7 (stan na dzień 3.08.2024, kod: BUDHAK) [132]. W kompleksie BUDHAK jon miedzi(II) posiada otoczenie zdeformowanej piramidy kwadratowej, a jeden z ligandów związany jest trójkleszczowo, podczas gdy drugi związany jest dwukleszczowo. Struktura S27-Cu i BUDHAK różnią się parametrami i objętością komórki elementarnej. Jest to związane z obecnością dwóch cząsteczek w części asymetrycznej w S27-Cu w porównaniu z jednym kompleksem w BUDHAK. Różnicę w architekturze struktur pokazuje nałożenie cząsteczek (**Rysunek 77**).



Rysunek 77. Nałożenie struktur S27-Cu (niebieski) i BUDHAK (czerwony). Nałożone zostały atomy N1, O1 i Cu1.

Bezpośrednio po syntezie, w której najpierw otrzymano *in situ* ligand S26, a następnie dodano metanolowy roztwór soli miedzi(II), otrzymano zielone monokryształy. Związek S26-Cu wykrystalizował w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1. W części asymetrycznej znajdują się dwie połowki związku

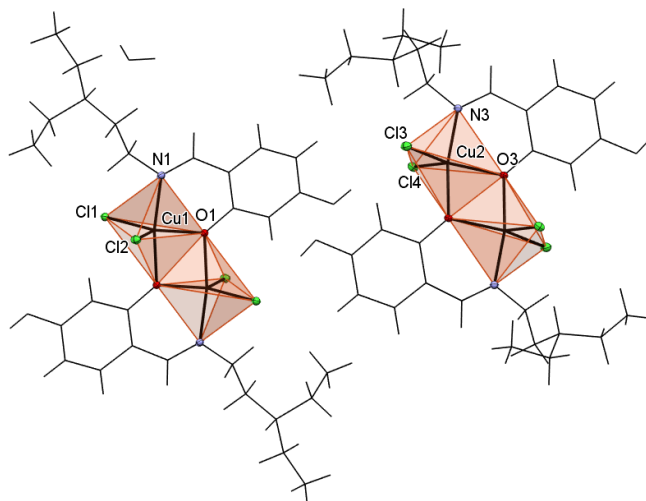
kompleksowego $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cl}_4]$ i molekuła wody (**Rysunek 78**). Symetrycznie zależne połówki zostały wygenerowane przy zastosowaniu przekształcenia przez środek symetrii ($\#1 -x+2,-y+1,-z+1$ i $\#2 -x+1,-y+2,-z+2$).



Rysunek 78. Część asymetryczna S26-Cu została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część cząsteczki symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy ($\#1 -x+2,-y+1,-z+1$ i $\#2 -x+1,-y+2,-z+2$).

W S26-Cu każdy z jonów miedzi(II) jest połączony z dwukleszczowo związanym ligandem N_2O -donorowym oraz dwoma anionami Cl^- . Fenolanowe atomy tlenu O1 i O3 są mostkującymi atomami pomiędzy symetrycznie zależnymi jonami $\text{Cu}(\text{II})$. Z różnicowej mapy gęstości elektronowej znaleziono atomy wodoru połączone z aminowymi atomami azotu N2 i N4 oraz atomy H1W i H2W z cząsteczki wody.

W związku S26-Cu wartości obliczonych indeksów geometrycznych dla jonów Cu1 i Cu2 wynoszą odpowiednio $\tau_5 = 0.588$ i $\tau_5 = 0.718$. Wartości te skazują na architekturę w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej [126]. Dla jonu Cu2 geometria bipiramidy jest mniej zdeformowana, niż dla Cu1 (**Rysunek 79**). W poniższym opisie struktury, atomy równoważne symetrycznie będą oznaczone poprzez dodanie do nazwy atomu #1 i #2, które odpowiadają następującym kodom przekształceń symetrii $\#1 -x+2,-y+1,-z+1$ i $\#2 -x+1,-y+2,-z+2$.



Rysunek 79. S26-Cu z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Cu(II) w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej.

Jak już wspomniano, oba jony Cu(II) posiadają otoczenie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, z aksjalnie związanymi N1 i O1#1 w cząsteczce pierwszej bądź N3 i O3#2 w cząsteczce drugiej. W otoczeniu Cu1 kąt pomiędzy aksjalnie związanymi atomami wynosi $169.68(7)^\circ$ (**Tabela 46**). Płaszczyznę ekwatorialną tworzą atomy O1-Cl1-Cl2, a kąty pomiędzy wiązaniami koordynacyjnymi należą do zakresu $106.10^\circ - 134.41^\circ$. W przypadku sfery kationu Cu2, kąt N3-Cu2-O3#2 jest równy $168.19(7)^\circ$, a wartości kątów pomiędzy wiązaniami koordynacyjnymi w płaszczyźnie O3-Cl3-Cl4 wynoszą od 110.95° do 123.83° . W obu cząsteczkach wychylenie atomów miedzi(II) z płaszczyzny ekwatorialnej w kierunku iminowych atomów azotu jest jednakowe ($0.045 \text{ \AA}$). Pomiedzy symetrycznie zależnymi atomami miedzi(II) i fenolanowymi atomami tlenu tworzy się czteroczłonowy pierścień. Kąt pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie O1-Cu1-O1#1-Cu1#1, O2-Cu2-O2#2-Cu2#2 jest równy 39.84° i opisuje orientację cząsteczek kompleksu względem siebie. Odległość Cu1-Cu#1 wynosi $3.108 \text{ \AA}$ i jest mniejsza w porównaniu z odległością w cząsteczce drugiej Cu2-Cu#2, która jest równa $3.162 \text{ \AA}$.

Ligandy związane dwukleszczowo utworzyły z jonami Cu1 i Cu2 sześcioczłonowe pierścienie chelatowe. Konformację mostków etylenodiamonowych charakteryzują wartości kątów torsyjnych, które wynoszą $-174.28(18)^\circ$ dla N1-C8-C0-N2 oraz $78.7(3)^\circ$ dla N3-C28-C29-N4. Odległości terminalnych atomów węgla C11 i C13 od pierścienia C1-C2-C3-C4-C5-C6 wynoszą odpowiednio $9.027 \text{ \AA}$ i $8.202 \text{ \AA}$. Natomiast dla drugiej cząsteczki odległości C31 i C33 od pierścienia C21-C22-C23-C24-C25-C26 są mniejsze

i wynoszą 8.619 Å i 5.739 Å, co wskazuje na inne ułożenie w przestrzeni fragmentu $-(CH_2)_2-N-(CH_2-CH_3)_2$.

Tabela 46. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S26-Cu.

S26-Cu			
Cu1-N1	1.955(2)	N1-Cu1-O1#1	169.68(7)
Cu1-O1#1	1.9821(16)	N1-Cu1-O1	91.58(7)
Cu1-O1	2.0224(16)	O1#1-Cu1-O1	78.18(7)
Cu1-Cl2	2.3364(6)	N1-Cu1-Cl2	90.45(6)
Cu1-Cl1	2.4731(6)	O1#1-Cu1-Cl2	95.81(5)
Cu2-N3	1.9584(19)	O1-Cu1-Cl2	134.41(5)
Cu2-O3#2	1.9795(16)	N1-Cu1-Cl1	91.59(6)
Cu2-O3	2.0256(16)	O1#1-Cu1-Cl1	92.48(5)
Cu2-Cl3	2.3898(7)	O1-Cu1-Cl1	106.10(5)
Cu2-Cl4	2.3962(6)	Cl2-Cu1-Cl1	119.36(2)
		N3-Cu2-O3#2	168.19(7)
		N1-Cu2-O3	92.63(7)
		O3#2-Cu2-O3	75.74(7)
		N3-Cu2-Cl3	89.51(6)
		O3#2-Cu2-Cl3	95.26(5)
		O3-Cu2-Cl3	123.83(5)
		N3-Cu2-Cl4	91.08(6)
		O3#2-Cu2-Cl4	97.25(5)
		O3-Cu2-Cl4	125.10(5)
		Cl3-Cu2-Cl4	110.95(2)

Operacje symetrii:

#1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+2,-z+2

W analizowanej strukturze S26-Cu znaleziono jedno klasyczne wiązanie wodorowe, w którym donorem jest grupa aminowa, a akceptorem cząsteczka wody. Długość wiązania wodorowego N2-H2N...O1W wynosi 1.77 Å (**Tabela 47**). Ponadto zlokalizowane z różnicowej mapy gęstości elektronowej atomy H1W i H2W tworzą międzycząsteczkowe oddziaływania z atomami Cl1#4 i Cl2#3 z otoczenia jonów Cu1 (#3 -x+1,-y+1,-z+1 i #4 x-1,y,z), a ich odległości wynoszą odpowiednio 2.33(5) Å i 2.20(5) Å. Natomiast cząsteczka wody jest także akceptorem oddziaływania C11-H11B...O1W o długości 2.63 Å. Atomy tlenu z grup hydroksylowych będących podstawnikami w pierścieniach aromatycznych współtworzą oddziaływania O4-H4O...Cl1#1 i O2-H2O...Cl4#2 (#1 -x+2,-y+1,-z+1 i #2 -x+1,-y+2,-z+2) o długościach 2.38 Å i 2.36 Å. Ponadto atom O2 jest zaangażowany w stabilizację struktury poprzez oddziaływanie z atomem wodoru jednej z grup etylowych, a długość interakcji C32-H32A...O2#9 (#9 -x+2,-y+2,-z+2) wynosi 2.63 Å. Jony Cl⁻ tworzą rozbudowaną sieć oddziaływań C-H...Cl, których długości mieszczą się w zakresie od 2.66 Å do 2.98 Å.

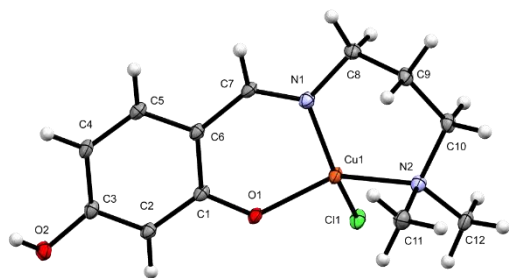
Tabela 47. Wiązanie wodorowe oraz oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S26-Cu [$\text{\AA}$, $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O4-H4O...Cl1#1	0.84	2.28	3.1178(18)	173.4
O2-H2O...Cl4#2	0.84	2.36	3.1638(18)	160.2
O1W-H2W...Cl2#3	0.93(5)	2.20(5)	3.106(2)	164(4)
O1W-H1W...Cl1#4	0.83(5)	2.33(5)	3.160(2)	178(4)
N4-H4N...Cl3	1.00	2.12	3.114(2)	175.0
N2-H2N...O1W	1.00	1.77	2.699(3)	153.1
C28-H28A...Cl4	0.99	2.66	3.217(2)	116.1
C8-H8A...Cl2	0.99	2.83	3.310(2)	110.4
C9-H9B...Cl4#5	0.99	2.74	3.693(2)	161.9
C9-H9A...Cl1	0.99	2.88	3.618(3)	132.1
C27-H27...Cl1#6	0.95	2.82	3.550(2)	134.7
C29-H29B...Cl2#7	0.99	2.96	3.777(2)	140.9
C22-H22...Cl3#2	0.95	2.69	3.406(3)	132.4
C24-H24...Cl1#1	0.95	2.95	3.673(2)	133.4
C2-H2...Cl2#1	0.95	2.75	3.457(2)	132.1
C32-H32B...Cl4#8	0.99	2.67	3.298(3)	121.5
C32-H32A...O2#9	0.99	2.63	3.236(3)	119.8
C13-H13B...Cl3#10	0.98	2.84	3.719(3)	149.5
C13-H13A...Cl1	0.98	2.85	3.798(3)	162.6
C31-H31C...Cl3	0.98	2.98	3.715(4)	133.1
C31-H31A...Cl2#11	0.98	2.88	3.823(4)	160.8
C11-H11C...Cl3#12	0.98	2.64	3.519(3)	149.3
C11-H11B...O1W	0.98	2.63	3.345(5)	129.7

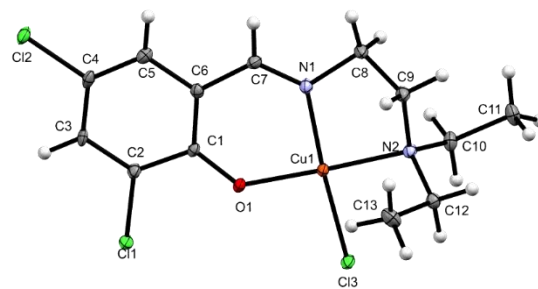
Operacje symetrii:

#1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+2,-z+2 #3 -x+1,-y+1,-z+1 #4 x-1,y,z #5 x,y,z-1 #6 x,y,z+1 #7 -x+2,-y+1,-z+2
#8 x+1,y,z #9 -x+2,-y+2,-z+2 #10 x,y-1,z-1 #11 x,y+1,z+1 #12 -x+1,-y+2,-z+1

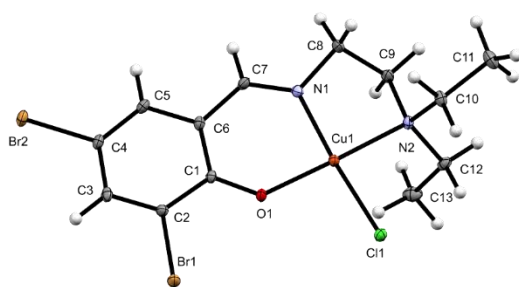
Ostatnią, najliczniejszą grupę otrzymanych kompleksów miedzi(II), stanowią związki monojądrowe o architekturze $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$, w których jony miedzi(II) są związane z ligandami N_2O donorowymi i anionem Cl^- . Tego typu połączenia otrzymano w wyniku syntez, w których były zastosowane ligandy S6, S27, S28, S29, S31 i S33 (**Rysunek 80**). Pomimo podobnej budowy strukturalnej, związki te wykryły w różnych układach krystalograficznych i grupach przestrzennych. Kompleksy S6-Cu i S29-Cu wykryły w układzie rombowym w grupach przestrzennych Pbca i Pca2_1 , podczas gdy związki S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu i S33-Cu wykryły w układzie jednoskośnym, trzy pierwsze w grupie przestrzennej $\text{P2}_1/\text{n}$, a ostatni w $\text{P2}_1/\text{c}$.



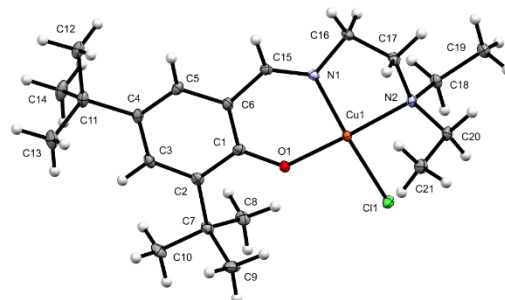
S6-Cu



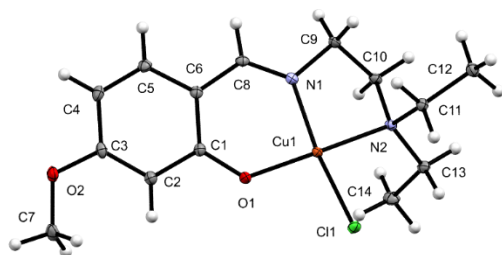
S27-Cu



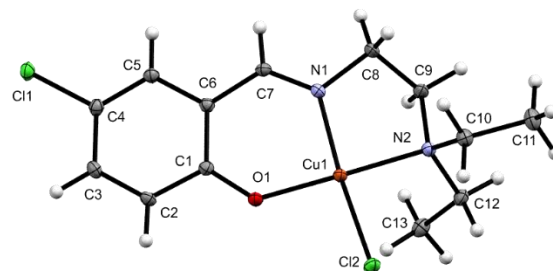
S28-Cu



S29-Cu



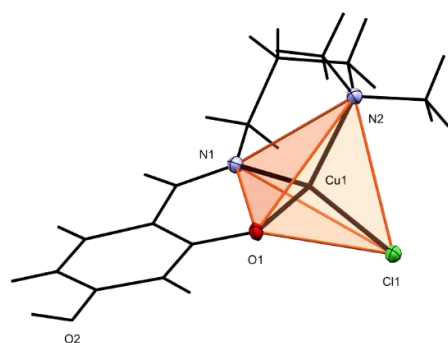
S31-Cu



S33-Cu

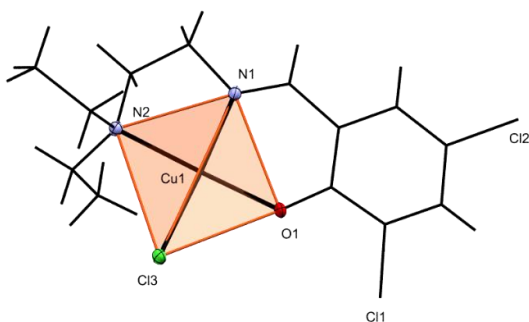
Rysunek 80. Struktury kompleksów miedzi(II) o wzorze ogólnym $[Cu(L)Cl]$.

Dla powyższych kompleksów miedzi(II) wyliczono wartości indeksów geometrycznych τ_4 i τ_4' [128,129]. Dla czytelności uzyskane wartości *tau* zestawiono na rysunku wraz z wyszczególnieniem kształtu sfery koordynacyjnej (**Rysunek 81**). W związku S6-Cu, kationu miedzi(II) charakteryzuje się architekturą w kształcie zdeformowanej huśtawki, podczas gdy w pozostały pięciu związkach, jony metalu posiadają zdeformowaną płasko-kwadratową sferę koordynacyjną. Największe deformacje zaobserwowano dla S31-Cu, a najmniejsze dla S29-Cu.



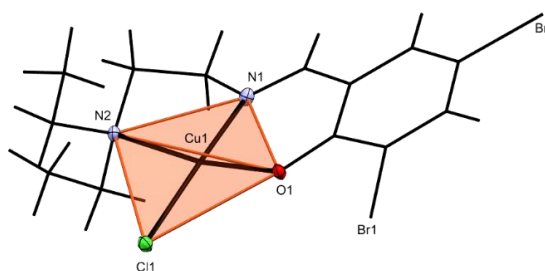
S6-Cu

$$\tau_4 = 0.552 \text{ i } \tau_4' = 0.523$$



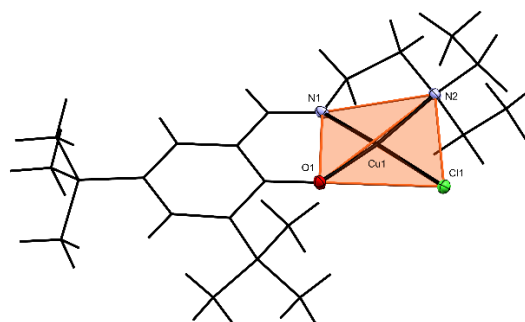
S27-Cu

$$\tau_4 = 0.113 \text{ i } \tau_4' = 0.104$$



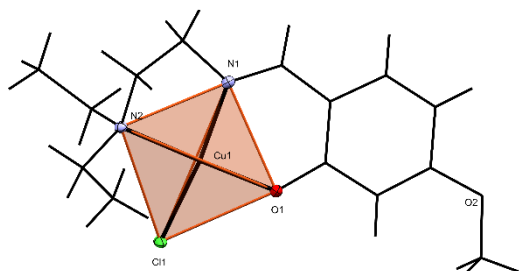
S28-Cu

$$\tau_4 = 0.113 \text{ i } \tau_4' = 0.102$$



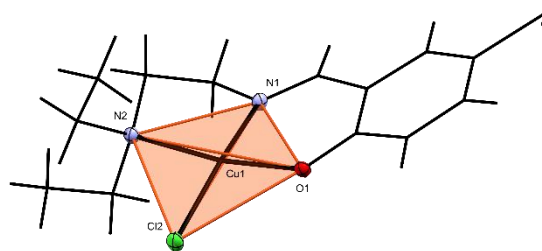
S29-Cu

$$\tau_4 = 0.086 \text{ i } \tau_4' = 0.085$$



S31-Cu

$$\tau_4 = 0.165 \text{ i } \tau_4' = 0.152$$



S33-Cu

$$\tau_4 = 0.138 \text{ i } \tau_4' = 0.136$$

Rysunek 81. Kompleksy miedzi(II) o budowie $[Cu(L)Cl]$ z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Cu(II) w kształcie zdeformowanej huśtawki (S6-Cu) oraz zdeformowanego płaskiego kwadratu (S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu, S31-Cu, S33-Cu).

Jak już wspomniano, atomy miedzi(II) w wyżej przedstawionych strukturach charakteryzują się czterokoordynacyjną sferą utworzoną przez ligandy N_2O -donorowe i jony Cl^- . W związku S6-Cu kąt definiowany przez atomy N1-Cu1-Cl1 wynosi $145.85(11)^\circ$ i jest większy od kąta O1-Cu1-N2, którego wartość jest równa $136.28(12)^\circ$ (Tabela 48).

Tabela 48. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w sferze koordynacyjnej związków o budowie $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$.

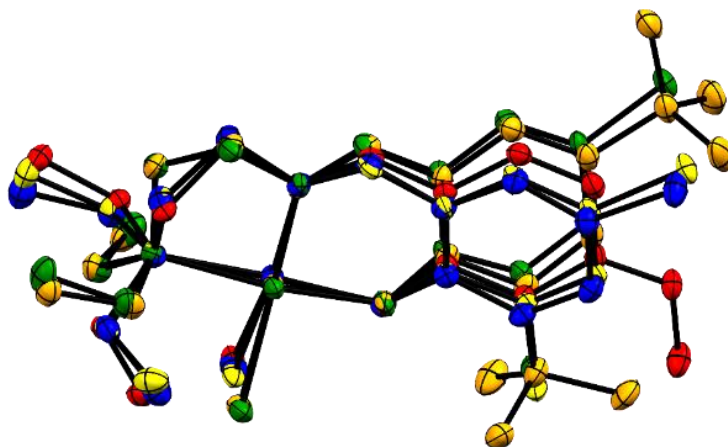
S6 -Cu			
Cu1-O1	1.923(3)	O1-Cu1-N1	94.25(13)
Cu1-N1	1.943(3)	O1-Cu1-N2	136.28(13)
Cu1-N2	2.050(4)	N1-Cu1-N2	96.31(14)
Cu1-Cl1	2.2265(11)	O1-Cu1-Cl1	91.53(9)
		N1-Cu1-Cl1	145.85(11)
		N2-Cu1-Cl1	102.52(10)
S27-Cu			
Cu1-O1	1.917(5)	O1-Cu1-N1	92.1(2)
Cu1-N1	1.947(6)	O1-Cu1-N2	170.7(2)
Cu1-N2	2.103(6)	N1-Cu1-N2	83.9(2)
Cu1-Cl3	2.237(2)	O1-Cu1-Cl3	90.45(17)
		N1-Cu1-Cl3	173.4(2)
		N2-Cu1-Cl3	94.38(18)
S28-Cu			
Cu1-O1	1.923(2)	O1-Cu1-N1	91.78(12)
Cu1-N1	1.946(3)	O1-Cu1-N2	170.32(12)
Cu1-N2	2.102(3)	N1-Cu1-N2	83.64(13)
Cu1-Cl1	2.2423(10)	O1-Cu1-Cl1	91.22(8)
		N1-Cu1-Cl1	173.80(10)
		N2-Cu1-Cl1	94.17(8)
S29-Cu			
Cu1-O1	1.9007(18)	O1-Cu1-N1	91.83(8)
Cu1-N1	1.936(2)	O1-Cu1-N2	173.80(9)
Cu1-N2	2.081(2)	N1-Cu1-N2	84.28(8)
Cu1-Cl1	2.2443(7)	O1-Cu1-Cl1	90.27(6)
		N1-Cu1-Cl1	174.05(7)
		N2-Cu1-Cl1	94.08(7)
S31-Cu			
Cu1-O1	1.9042(12)	O1-Cu1-N1	93.09(6)
Cu1-N1	1.9426(15)	O1-Cu1-N2	170.44(6)
Cu1-N2	2.0635(14)	N1-Cu1-N2	84.17(6)
Cu1-Cl1	2.2403(5)	O1-Cu1-Cl1	91.09(4)
		N1-Cu1-Cl1	166.34(5)
		N2-Cu1-Cl1	93.68(4)
S33-Cu			
Cu1-O1	1.9073(11)	O1-Cu1-N1	92.86(5)
Cu1-N1	1.9440(13)	O1-Cu1-N2	170.60(5)
Cu1-N2	2.0763(14)	N1-Cu1-N2	84.10(5)
Cu1-Cl2	2.2538(4)	O1-Cu1-Cl2	90.49(4)
		N1-Cu1-Cl2	170.01(4)
		N2-Cu1-Cl2	94.00(4)

W przypadku pozostałych pięciu kompleksów miedzi(II) związane ligandy tworzą zdeformowane płasko-kwadratowe otoczenie atomów metalu, w którym wartości kątów między wiązaniami koordynacyjnymi mieszczą się w zakresie 83.64° - 94.38° .

W każdym ze związków najmniejsza wartość została znaleziona dla kąta definiowanego przez atomy N1-Cu1-N2, a największa dla kąta pomiędzy wiązaniami jonów miedzi(II) z aminowym atomem azotu i z jonem Cl⁻. W przypadku związku S6-Cu, najmniejsza wartość odpowiada kątowi O1-Cu1-Cl1, a największa Cl1-Cu1-N2.

Analiza geometrii ponownie wskazuje, że długość wiązania pomiędzy iminowym atomem azotu N1, a centrum koordynacji Cu1 jest mniejsza w porównaniu z wiązaniem Cu1-N2, gdzie N2 jest azotem aminowym. Potwierdza to silniejszą interakcję z jonami metalu dla atomów iminiowych, w porównaniu z atomami aminiowymi. Warto przypomnieć, że podobną różnicę zaobserwowano dla wcześniej opisanych związków żelaza(III) i miedzi(II), w których ligandy N₂O-donorowe związane są w trójkleszczowy sposób. Dla wszystkich badanych w niniejszej pracy związków miedzi(II), które są związane z oboma atomami azotu, różnica w długościach wiązań jest większa od 0.1 Å. Największą różnicę zaobserwowano dla cząsteczki 1 w związku S32-Cu i wynosi ona 0.165 Å. Natomiast najkrótsze wiązanie Cu1-N_{iminowy} jest w związku S29-Cu (1.936(2) Å), a najdłuższe (2.112(2) Å) we wcześniej wspomnianej molekuule 1 związku S32-Cu.

W związkach w których otoczenie kationu miedzi(II) przyjmuje architekturę zdeformowanego płaskiego kwadratu, można stwierdzić wychylenie jonów miedzi(II) płaszczyzny N₂O-donorowej. Największe wychylenie dla jonu Cu1 zaobserwowano w związku S31-Cu (0.182 Å), a najmniejsze w S29-Cu (0.087 Å). W kompleksach S27-Cu i S28-Cu te wartości są podobne i wynoszą odpowiednio 0.152 Å i 0.155 Å. Zmiana kształtu pierwszej sfery koordynacyjnej, z płaskiego kwadratu na huśtawkę, jest związana z zwiększeniem wychylenia jonów miedzi z powyższej płaszczyzny. W S6-Cu odległość jonu Cu1 od płaszczyzny N₂O jest największa i wynosi 0.620 Å. W analizowanych powyżej związkach pierścienie aromatyczne związanych ligandów nie leżą w jednej płaszczyźnie z O1, N1 i N2. Różnice w położeniu pierścieni aromatycznych oraz w geometrii całych cząsteczek przedstawia nałożenie struktur (**Rysunek 82**).



Rysunek 82. Nałożenie struktur S27-Cu (zielony), S28-Cu (żółty), S29-Cu (pomarańczowy), S31-Cu (czerwony) i S33-Cu (niebieski). Nałożone zostały na siebie atomy azotu i tlenu pochodzące ze związanego liganda, atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności.

Ligandy N₂O-donorowe tworzą z centrami koordynacji pięcio- i sześcioczłonowe pierścienie chelatowe. W pięcioczłonowych pierścieniach chelatowych atomy węgla mostka etylenodiaminowego są wychylone z płaszczyzny N1-Cu1-N2. Tylko w związku S6-Cu pomiędzy atomami N1 i N2 znajdują się trzy atomy węgla (C8, C9 i C10), więc utworzony został sześcioczłonowy pierścień. Jest to jedyny związek, w którym ligand będący pochodną 3-(dimetyloamino)-1-propylaminy związał się z Cu(II) wszystkimi atomami N₂O-donorowymi. Wśród kompleksów miedzi(II) z ligandami S27, S28, S29, S31 i S33 największe wartości kąta torsyjnego na mostku etylenodiaminowym N2-C9-C8-N1 znaleziono dla S27-Cu i S28-Cu, wynoszą one odpowiednio 52.3(8)° i -52.4(4)°, w porównaniu z wartością najmniejszą wynoszącą 46.1(3)° dla kąta N1-C16-C17-N2 w S29-Cu. Dla pozostałych dwóch związków S31-Cu i S33-Cu wartości kątów torsyjnych N2-C10-C9-N1 i N2-C9-C8-N1 są zbliżone i wynoszą odpowiednio -50.12(17)° i -49.80(18)°.

Tylko w strukturze S6-Cu z różnicowej mapy gęstości znaleziono atom wodoru H2O połączony z atomem tlenu O2 grupy hydroksylowej, który jest zaangażowany w tworzenie klasycznych wiązań wodorowych. Długość wiązania O2-H2O...O1#1 (#1 -x+1/2,y-1/2,z) wynosi 1.81 Å (**Tabela 49**). W wyżej wspomnianych strukturach znaleziono sieć oddziaływań, w których bierze udział anion Cl⁻, a długości oddziaływań C-H...Cl mieszczą się w zakresie od 2.71 Å do 2.99 Å. Ponadto w strukturach S27-Cu i S33-Cu atomy chloru, podstawione w pierścieniu aromatycznym, oddziałują z podstawnikami etylowymi sąsiednich cząsteczek. W S27-Cu oddziaływanie C12-12B...Cl1#1 (#1 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2) ma długość 2.85 Å, podczas gdy w S33-Cu

odległość C13-H13C...Cl1#3 (#3 -x+1,-y+2,-z+1) jest równa 2.94 Å. Na stabilizację struktury w S31-Cu poza wyżej wspomnianą siecią oddziaływań, wpływają oddziaływania o długości 2.52 Å pomiędzy fenolanowym atomem tlenu O1#3 (#3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2), a atomem wodoru H7A grupy metoksyłowej.

W każdej ze struktur występują oddziaływania, w które zaangażowane są pierścienie aromatyczne Cg1 (C1-C2-C3-C4-C5-C6). Pierścień Cg1 jest zaangażowany w oddziaływania z grupą -CH₂ mostka aminowego o długości 2.74 Å (C9-H9B...Cg1#2 (#2 x,-y+1,z-1/2)). W związkach S27-Cu i S28-Cu występują oddziaływania Cg1...Cg1#4 (#4 -x+1,-y+1,-z+1) o długości odpowiednio 3.702(4) Å i 3.663(2) Å. Ponadto w S27 znaleziono Cg1...Cg1#5 (#5 -x+2,-y+1,-z+1) o długości 3.753(4) Å, a w S28-Cu znaleziono oddziaływanie Cg1...Cg1#6 (#6 -x+2,-y+1,-z+1), którego długość wynosi 3.779(2) Å. Natomiast oddziaływania C-H...π stabilizują struktury S31-Cu i S29-Cu. W S31-Cu pierścień aromatyczny oddziałuje z terminalną grupą -CH₃ w podstawniku etylowym na atomie N2, a długość tego oddziaływania C12-H12C...Cg1#5 (#5 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2) wynosi 2.96 Å. Natomiast w S29-Cu grupa metylowa podstawnika *tert*-butylowego oddziałuje z Cg1#3 (#3 -x+3/2,y,z-1/2), a długość tego oddziaływania C12-H12C...Cg1#3 wynosi 2.770 Å. W S31-Cu pierścień Cg1 oddziałuje z sąsiednim Cg1#4 (#4-x+1,-y+1,-z+1), a długość oddziaływania wynosi 3.7327(10) Å, przesunięcie pierścieni względem siebie wynosi 1.616 Å.

Tabela 49. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla kompleksów miedzi o budowie [Cu(L)Cl] [Å, °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
S6-Cu				
O2-H2O...O1#1	0.84	1.81	2.640(4)	171.6
C7-H7...Cl1#2	0.95	2.86	3.768(4)	161.1
C10-H10B...Cl1#3	0.99	2.71	3.612(4)	151.3
C10-H10A...Cl1#4	0.99	2.91	3.810(4)	151.0
C12-H12B...Cl1#4	0.98	2.91	3.811(4)	153.4
S27-Cu				
C9-H9A...Cl3#1	0.97	2.85	3.650(8)	140.6
C12-H12B...Cl1#1	0.97	2.85	3.634(8)	138.8
C12-H12A...Cl3	0.97	2.77	3.300(8)	115.1
C3-H3...Cl3#2	0.93	2.71	3.630(7)	169.5
C8-H8A...Cl3#3	0.97	2.80	3.738(9)	163.1
S28-Cu				
C3-H2...Cl1#1	0.95	2.79	3.734(4)	171.1
C9-H9B...Cl1#2	0.99	2.86	3.654(4)	137.7
C10-H10B...Br1#3	0.99	3.11	3.850(4)	132.8

C10-H10A...Br2#4	0.99	3.06	3.853(4)	138.4
C12-H12B...Cl1	0.99	2.76	3.298(4)	114.3
C12-H12A...Br1#2	0.99	2.92	3.735(4)	140.3
C8-H8B...Cl1#5	0.99	2.84	3.795(4)	162.7
C11-H11B...Br1#5	0.98	3.10	3.839(4)	133.3

S29-Cu

C20-H20B...Cl1#1	0.99	2.87	3.834(3)	163.7
C17-H17A...Cl1#2	0.99	2.81	3.613(3)	138.2
C18-H18A...Cl1	0.99	2.88	3.470(3)	119.0
C21-H21A...Cl1	0.98	2.90	3.573(3)	126.3

S31-Cu

C10-H10A...Cl1#1	0.99	2.78	3.5231(17)	132.4
C9-H9B...Cl1#2	0.99	2.77	3.5724(18)	138.9
C11-H11B...Cl1	0.99	2.93	3.4424(18)	113.5
C11-H11A...Cl1#2	0.99	2.77	3.7445(19)	169.0
C7-H7A...O1#3	0.98	2.52	3.398(2)	149.2

S33-Cu

C3-H3...Cl2#1	0.95	2.91	3.5664(17)	127.7
C10-H10B...Cl2	0.99	2.77	3.4109(18)	122.8
C10-H10A...Cl2#2	0.99	2.81	3.7098(17)	152.2
C13-H13C...Cl1#3	0.98	2.94	3.4502(19)	113.2
C13-H13B...Cl2	0.98	2.99	3.6356(19)	124.6

Operacje symetrii:

S6-Cu: #1 -x+1/2,y-1/2,z #2 x,-y+1,z-1/2 #3 -x+1,y,-z+3/2 #4 x,-y+2,z-1/2

S27-Cu: #1 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2 #2 x+1/2,-y+1/2,z+1/2 #3 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2

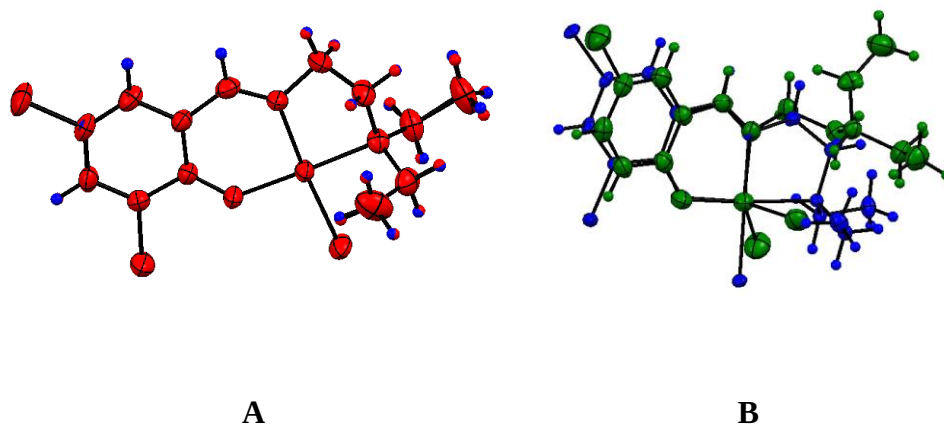
S28-Cu: #1 x+1/2,-y+3/2,z+1/2 #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #3 x-1/2,-y+3/2,z-1/2 #4 -x+1,-y+1,-z+1 #5 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2

S29-Cu: #1 x+1/2,-y+1,z #2 -x+3/2,y,z-1/2

S31-Cu: #1 x+1/2,-y+3/2,z+1/2 #2 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2

S33-Cu: #1 -x+1,y+1/2,-z+3/2 #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+1,-y+2,-z+1

W bazie związków małowartościowych CSD znaleziono jedną strukturę związku S27-Cu (stan na dzień 3.08.2024, kod: XICHAT)[133]. Analiza geometrii związku XICHAT i S27-Cu nie wskazuje na istotne statystycznie różnice (**Rysunek 83BRysunek 54**). Należy podkreślić, że w przypadku struktury zaprezentowanej w niniejszej pracy mniejszy rozmiar komórki elementarnej, mniejsze amplitudy oscylacji atomów są związane z niższą temperaturą pomiaru (100K w porównaniu z 298K dla XICHAT). Dla struktury XICHAT parametry komórki elementarnej są większe o 0.4 – 1.26 % w porównaniu z S27-Cu, podczas gdy objętość komórki elementarnej XICHAT jest o 2.49% większa od objętości komórki S27-Cu. W bazie struktur małowartościowych CSD znaleziono także strukturę kompleksu miedzi z ligandem S27, w którym aminowy atom azotu jest sprotonowany a ligand związany dwukleszczowo (stan na dzień 3.08.2024, kod: QERXUH)[134]. Zmiana sposobu wiązania liganda S27, z trójkleszczowego na dwukleszczowy związana jest z zmianą kształtu sfery koordynacyjnej (z płasko-kwadratowej na tetraedryczną).



Rysunek 83. Nałożenie struktur S27-Cu (niebieski) i XICHAT (czerwony) (A) po lewej i nałożenie struktur S27-Cu (niebieski) i QERXUH (zielony).

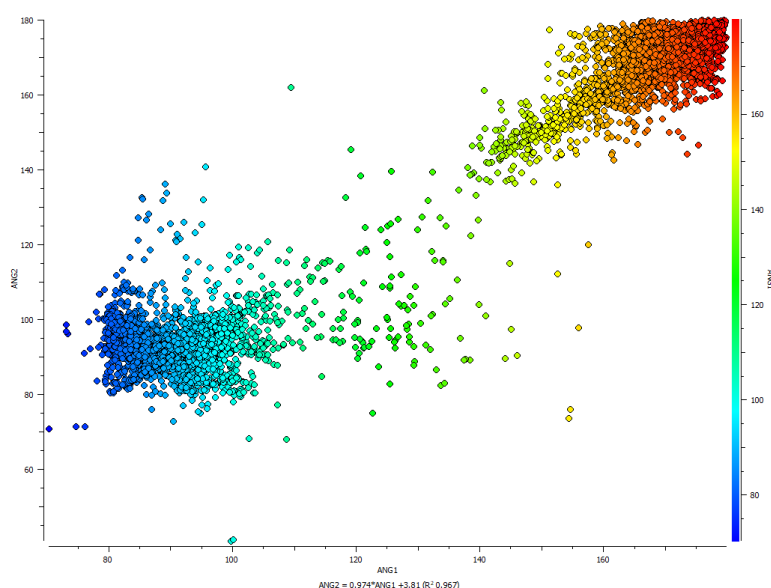
Podsumowując, w wyniku syntez, w których użyto ligandy S6, S27, S28, S29, S31 i S33, uzyskano monojądrowe kompleksy miedzi(II) $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$. Dla ligandów S7 i S8 otrzymano związki o budowie $[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$, a dla S9 otrzymano monojądrowy kompleks $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2]$. Ligandy S22, S32 i S34 zostały skoordynowane w trójjądrowe kompleksy $[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$, a dla S26-Cu otrzymano kompleks o architekturze $[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$.

Większość otrzymanych związków kompleksowych miedzi(II) charakteryzowała się płasko-kwadratową zdeformowaną sferą koordynacyjną, a dwa posiadały architekturę huśtawki. Tylko w jednym kompleksie atomy Cu(II) posiadały pięciokoordynacyjną sferę w kształcie bipiramidy trygonalnej (S26-Cu). Najliczniejszą grupą związków miedzi(II), które otrzymano były kompleksy z ligandami będącymi pochodnymi 2-(dietyloamino)etyloaminy. Dla pierwszej serii ligandów (pochodnych 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy), w kompleksach Cu(II) azot aminowy był w większości sprotonowany, tylko w S6-Cu uzyskano sześcioczłonowy pierścień chelatowy N1-C8-C9-C10-N2-Cu1. Dla drugiej serii ligandów, otrzymano dobrej jakości kryształy dla jednego związku S22-Cu. Jak wcześniej wspomniano, dla S19-Cu otrzymano monokryształy (cienkie igły), które nie rozpraszały promieniowania. Analiza otrzymanych struktur wskazuje, że kompleksy miedzi(II) łatwiej tworzą się z ligandami N_2O -donorowymi, gdy w mostku aminowym znajdują się dwa atomy węgla. Ponadto istotna wydaje się obecność bardziej wymagających sterycznie podstawników na aminowym atomie azotu.

Zaprojektowane ligandy N_2O donorowe wiążą się z jonem miedzi(II) w sposób dwukleszczowy lub trójkleszczowy. W pierwszej serii (pochodne propylodiaminy) ligandy S7 i S8 związane są dwukleszczowo podczas gdy ligandy serii trzeciej (pochodne etylodiaminy) S27 i S28 związały się trójkleszczowo. Utworzenie sześcioczłonowego pierścienia chelatowego jest trudniejsze, ze względu na dużą swobodę konformacyjną mostka propylenodiaminowego. W związku S6-Cu, ligand związał się w sposób trójkleszczowy, co może być podstawą hipotezy, że efekty elektronowe podstawników także wpływają na sposób koordynacji. Podstawione atomy Cl i Br jako podstawniki elektronoakceptorowe wpływają na kwasowość Lewisa centrum metalicznego i zwiększają jego powinowactwo do anionów Cl^- obecnych w roztworze. W przypadku ligandów serii trzeciej S27 i S28 swoboda konformacyjna mostków etylenodiaminowych jest znacznie mniejsza, a wszystkie otrzymane związki kompleksowe tej serii zarówno dla żelaza(III) i miedzi(II) mają ligandy związane w sposób dwukleszczowy. Warto nadmienić, że w obecności substratu w kompleksach żelaza(III) ligand koordynuje w sposób dwukleszczowy, a miejsce wcześniej związanego aminowego atomu azotu i połączonych z nim grup metylowych/etylowych zajmuje związany katecholu (rozdział 19.1). Ponadto, w związku S9-Cu ligand serii pierwszej jest związany w sposób dwukleszczowy. Podstawione w pierścieniu aromatycznym grupy *tert*-butylowe stwarzają zawadę steryczną, która wpływa na możliwości koordynacji dodatkowych ligandów do centrum metalicznego. Jednakże w związku S29-Cu ligand serii trzeciej jest związany dwukleszczowo, co sugeruje że finalnie największy wpływ na sposób koordynacji liganda do centrum metalicznego ma swoboda konformacyjna mostków etylenodiaminowych i propylenodiaminowych. W bazie struktur małowymiarowych znaleziono 63 struktury, w których jon miedzi(II) jest związany trójkleszczowo z ligandem posiadającym mostek propylenodiaminowy. Przeszukanie ograniczono do połączenia ligandu z jonem miedzi przez dwa aminowe atomy azotu i fenolowy atom tlenu. Podczas gdy dla analogicznego układu zawierającego mostek etylenodiaminowy ilość zdeponowanych struktur jest 4-krotnie wyższa (271 trafień, stan na dzień 26.08.2024).

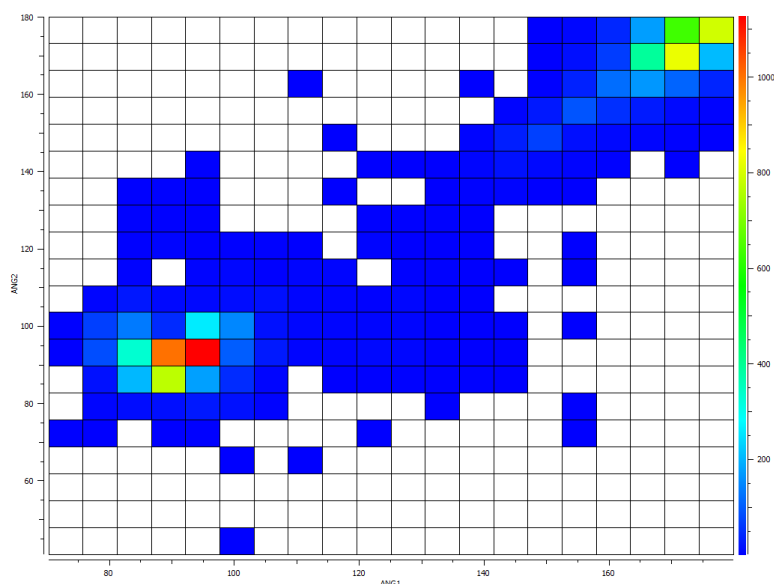
W bazie CSD znaleziono ponad 6200 struktur krystalicznych związków miedzi, w których jon centralny tworzy cztery wiązania z ligandami. Dwa są połączeniami z atomami azotu, jedno z atomem tlenu, a czwarte wiązanie z atomem X (definiowanym jako jakikolwiek atom). Analizowano wielkości dwóch kątów: ANG1 (definiowany jako $N1-Cu-X$) i ANG2 (definiowany przez $O-Cu-N2$). W idealnej geometrii płasko-

kwadratowej, wartości tych kątów powinny wynosić 180° . W architekturze tetraedru kąty te są równe 109° , a w przypadku huśtawki jeden powinien mieć miarę 180° , a drugi 120° . W otrzymanym przeszukaniu wartości ANG1 mieszczą się w zakresie 70.3° do 180.0° (z odchyleniem standardowym równym 0.7), podczas gdy miary kąta ANG2 należą do zakresu $40.9^\circ - 180.0^\circ$ (z odchyleniem standardowym równym 0.7). Dla otrzymanych wyników wygenerowano wykres punktowy (scatterplot) (**Rysunek 84**). Na wykresie punktowym, na osi poziomej odkładane są wartości kąta ANG1, a na osi pionowej wartości kąta ANG2.



Rysunek 84. Wykres punktowy pokazujący zależności kątów ANG1 i ANG2 w strukturach czterokordynacyjnych kompleksów miedzi(II).

Aby lepiej zwizualizować liczbę trafień w stosunku do wartości zdefiniowanych kątów ANG, wygenerowano także mapę heatplott (**Rysunek 85**). Wykres punktowy pokazuje, że płasko-kwadratowa zdeformowana sfera i tetraedryczna architektura, są najczęściej przyjmowanym otoczeniem atomów miedzi(II). Natomiast dzięki analizie mapy heatplott można jednoznacznie stwierdzić, że największa populacja odpowiada budowie zdeformowanego tetraedru, a najmniej typową architekturą jest kształt zdeformowanej huśtawki.



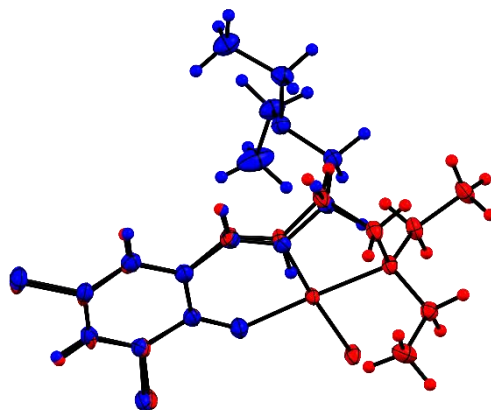
Rysunek 85. Mapa heatplott, pokazująca liczbę trafień w funkcji wcześniej zdefiniowanych kątów ANG1 i ANG2.

Podobną analizę przeprowadzono dla związków kompleksowych miedzi, w których jon centralny przyjmuje pięciokordynacyjną sferę. Poszukiwano związków, w których jon miedzi tworzy pięć wiązań z ligandami, w których dwa są połączeniami z atomami azotu, jedno z atomem tlenu, a czwarte i piąte wiązanie z atomem X (definiowanym jako jakikolwiek atom). Liczba struktur w bazie CSD była ponad dwukrotnie wyższa niż dla kompleksów o LK=4 i wynosiła około 13300 trafień. W otrzymanym przeszukaniu wartości kątów pomiędzy atomami mieszczą się w zakresie od 20.3° do 180.0° (z odchyleniem standardowym równym około 0.5), a dominującą wartością jest 90.6° . W bazie CSD znaleziono także 7855 struktur, w których, atom centralny Cu tworzy sześć wiązań z ligandami, w których dwa są połączeniami z atomami azotu, jedno z atomem tlenu, a czwarte, piąte i szóste wiązanie z atomem X (definiowanym jako jakikolwiek atom). Analiza wyników przeszukiwań bazy CSD pozwala stwierdzić, że dla związków kompleksowych miedzi(II) bardziej typową architekturą jest ta, w której jon miedzi tworzy pięć wiązań. Podsumowując, w otrzymanych związkach kompleksowych miedzi, tylko jeden charakteryzował się najbardziej typową pięciokordynacyjną sferą. Wśród czterokordynacyjnych związków miedzi, zdecydowana większość posiadała sferę koordynacyjną płasko-kwadratową. Otrzymano także dwa związki (S6-Cu i S9-Cu), w których atomy miedzi(II) charakteryzują się najmniej typową sferą koordynacyjną o architekturze zdeformowanej huśtawki.

Warto przypomnieć, że związki S22-Cu, S32-Cu i S34-Cu to kompleksy zawierające trzy jony miedzi(II), w których środkowy jon miedzi jest połączony z dwoma anionami

Cl⁻. W bazie związków małowczątkowych CSD znaleziono dwie struktury podobnych trójjądrowych związków, w których skrajne atomy miedzi mają otoczenie N/O donorowe (stan na dzień 19.08.2024, kody: JECDEB i UEDITOT)[135,136].

W przypadku ligandu S27, po związaniu w kompleks S27-Cu wydłużeniu ulega wiązanie C-O o około 0.04 Å. Natomiast dla ligandu S28 wiązanie C-O w kompleksie S28-Cu ma długość zbliżoną do tej obserwowanej w cząsteczce pierwszej (z protonem na iminowym atomie azotu) i krótszą o ponad 0.04 Å w porównaniu z cząsteczką drugą wolnego ligandu S28. Wiązanie iminowe C=N ulega skróceniu o około 0.02 Å i 0.01 Å, w porównaniu z wolnym S27 i cząsteczką pierwszą wolnego S28. Warto nadmienić, że w S28-Cu długość wiązania C=N przyjmuje wartość odpowiadającą długości pośredniej pomiędzy tymi wiązaniami w cząsteczkach pierwszej i drugiej. Długości wiązań w pierścieniach S27-Cu i S28-Cu wskazują, że gęstość elektronowa jest przesunięta w kierunku elektronoakceptorowych atomów Cl i Br, co powoduje zwiększenie kwasowości Lewisa jonów Cu(II). W celu wizualizacji architektury ligandów przed i po związaniu dokonano nałożenia cząsteczki pierwszej struktury S27 z molekułą kompleksu S27-Cu. Nałożone zostały atomy O1, C1, C6 (**Rysunek 86**).

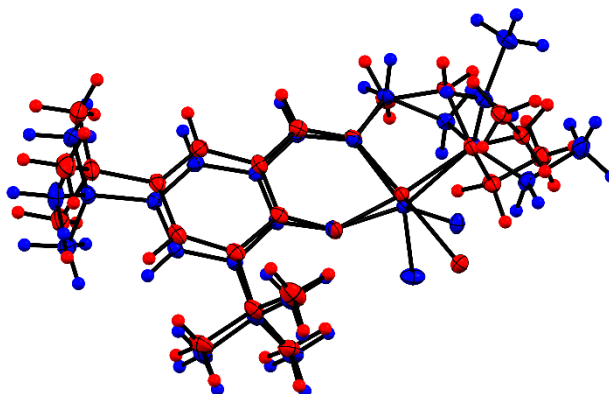


Rysunek 86. Nałożenie cząsteczki pierwszej struktury S27 (niebieski) i S27-Cu (czerwony).

Nałożenie struktur S27 i S27-Cu wskazuje, że w trakcie koordynacji w trójkleszczowy sposób, zmianie ulega konformacja otoczenia trzeciorzędowego atomu azotu. W kompleksie wartość kąta torsyjnego N1-C8-C9-N2 wynosi 52.3(8)°, w porównaniu z analogicznymi wartościami w cząsteczkach wolnego ligandu, które wynoszą 61.99(15)° i 62.73(16)°. W cząsteczce pierwszej związku S17 odległości pomiędzy pierścieniem C1-C2-C3-C4-C5-C6, a terminalnymi atomami węgla C11 i C13

wynoszą odpowiednio 6.490 Å i 4.983 Å. W cząsteczce drugiej odległości terminalnych atomów C31 i C33 od C21-C22-C23-C24-C25-C26 wynoszą odpowiednio 6.535 Å i 5.207 Å. Natomiast po związaniu w kompleksu S28-Cu analogicznie definiowane odległości od centroidu (C1-C2-C3-C4-C5-C6) są większe i wynoszą odpowiednio 8.238 Å i 6.545 Å.

Dla ligandu S29 udało uzyskać się monokryształy kompleksów żelaza(III) i miedzi(II), a związki te różnią się kształtem sfery koordynacyjnej. W przypadku S29-Fe sfera ma kształt zdeformowanej piramidy kwadratowej, podczas gdy w S29-Cu jon metalu charakteryzuje się zdeformowanym płasko-kwadratowym otoczeniem. **Rysunek 87** przedstawia nałożenie struktur S29-Fe i S29-Cu (nałożone zostały atomy O1, N1 i N2).



Rysunek 87. Nałożenie struktur S29-Fe (niebieski) i S29-Cu (czerwony).

Analiza powyższych struktur wskazuje, że wiązanie z fenolowym atomem tlenu ma podobną długość w obu związkach, podczas gdy wiązania z atomami azotu są o około 0.15 Å dłuższe w kompleksie żelaza(III). Kąty utworzone pomiędzy wiązaniami koordynacyjnymi tworzonymi przez atomy metali i atomy N/O liganda są mniejsze w kompleksie żelaza(III). Kąt O1-Me-N1 jest mniejszy o 6.56°, kąt N1-Me-N2 jest mniejszy o 6.17°, podczas gdy wartość kąta O1-Me-N2 jest mniejsza o 16.05°. Wyraźną różnicę w architekturze obu związków widać w ułożeniu podstawników etylowych na aminowych atomach azotu oraz w położeniu atomu węgla C17. W S29-Fe atom węgla C20 grupy etylowej jest zaangażowany w tworzenie trzech oddziaływań C-H...Cl o długościach w zakresie 2.80 Å – 2.87 Å, podczas gdy dla atomu terminalnego C21 nie zaobserwowano tego typu oddziaływań. Natomiast w kompleksie

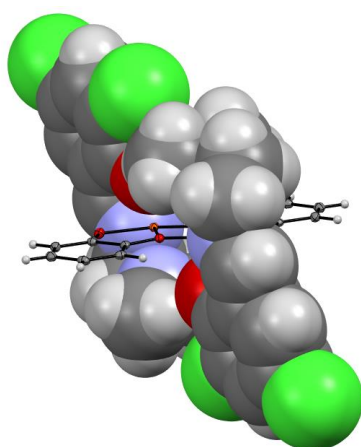
S29-Cu atomy C20 i C21 tworzą po jednym oddziaływaniu C-H...Cl, których długości są równe 2.87 Å i 2.90 Å.

21. Podsumowanie badań strukturalnych ligandów N₂O oraz kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z tymi ligandami

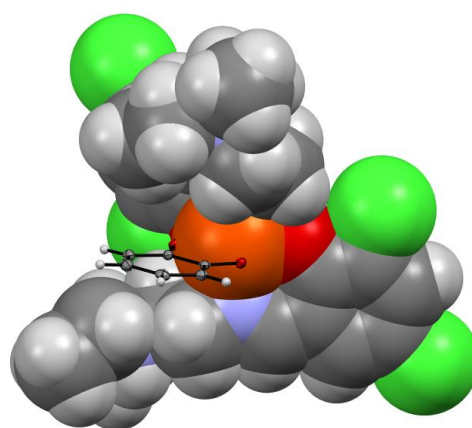
W niniejszej pracy opisano 3 serie ligandów N₂O-donorowych, łącznie 27 związków, a dla 7 z nich określono strukturę krystaliczną. Ligandy S17, S18, S19, S23 i S24 to pochodne 2-(dimetyloamino)etyloaminy, podczas gdy ligandy S27 i S28 to pochodne 2-(dietyloamino)etyloaminy. W ligandach S17, S18, S27 i S28 zaobserwowano przeniesienie protonu z fenolowego atomu tlenu na iminowy atom azotu, co związane jest z zmianą rozkładu gęstości elektronowej w pierścieniu aromatycznym (**Rysunek 45**). Wiązanie C-O1 dla niesprotonowanego atomu tlenu przyjmuje częściowy charakter wiązania podwójnego, a gęstość elektronowa zostaje przesunięta w kierunku elektroujemnych atomów Cl i Br. Dla ligandów S17, S18, S23, S24 i S27 obserwuje się współpłaszczyznowość fragmentu zawierającego pierścień aromatyczny Ph-C=N-C, a reszta mostka etylenodiaminowego C-N-R₂ jest skrzywiona w kierunku pierścienia. Współpłaszczyznowość wyżej wspomnianego fragmentu zaobserwowano także w ligandach S28 i S19. W S28 fragment C-N-R₂ przyjmuje inną konformację niż we wcześniej wymienionych ligandach, aminowy atom azotu znajduje się dalej od pierścienia aromatycznego. W S19 cały ligand jest bardziej wypłaszczony, co jest wynikiem zawady sterycznej podstawników *tert*-butylowych i braku silniejszych oddziaływań C-H...X z atomami fluorowca.

W rozdziale 18.1 opisano trzy struktury związków żelaza(III) z ligandami S17, S19 i S29, a w rozdziale 19.1 opisano osiem struktur kompleksów ligand-żelazo(III)-katechol (S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT, S18-Fe-CAT, S19-Fe-CAT, S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT). W związkach S19-Fe i S29-Fe jony żelaza(III) posiadają zdeformowaną sferę koordynacyjną w kształcie bipiramidy trygonalnej i piramidy tetragonalnej. Taka architektura kompleksów wydaje się stwarzać dobry dostęp substratu do centrum katalitycznego, po uwzględnieniu oddysocjowania labilnych jonów Cl⁻. W związku S17-Fe jon żelaza(III) połączony jest dwukleszczowo z dwoma ligandami i charakteryzuje się oktaedryczną zdeformowaną sferą koordynacyjną,

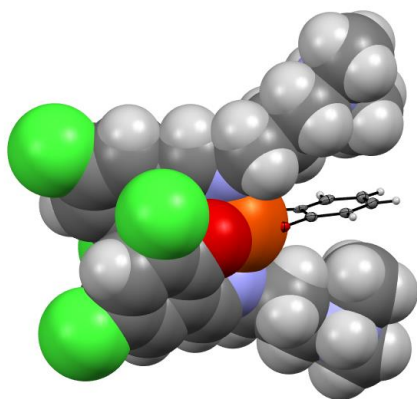
a dwa jony Cl^- zostały związane w pozycji *trans*. W trakcie koordynacji ligandu S17 terminalne grupy metylowe zmieniają swoje położenie w stosunku do wolnego ligandu i znajdują się bliżej pierścieni aromatycznych co umożliwia związanie jonów Cl^- . Aminowe grupy ligandów zawierające atomy azotu N2 i N4 są sprotonowane. W obecności substratu ligand wiąże się w sposób trójkleszczowy, bez wcześniej wspomnianej protonacji grup aminowych. Budowa liganda umożliwia zmianę konformacyjną mostka etylenodiaminowego i trójkleszczowy sposób wiązania do jonów żelaza(III) tworząc izomer *mer*, co zaobserwowano także w kompleksie S18-Fe-CAT. Zmiana podstawników metylowych na podstawniki etylowe na trzeciorzędowym atomie azotu skutkuje dwukleszczowym sposobem wiązania ligandów w S27-Fe-CAT- H_2O , S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT oraz protonowaniem jednego z aminowych atomów azotu. Podobną zmianę sposobu koordynacji ligandów obserwuje się w związkach S7-Fe-CAT i S9-Fe-CAT, w których zamiana dwuwęglowego mostka $\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}$ na trójwęglowy ponownie skutkuje protonacją jednego z aminowych atomów azotu. Z analizy powyższych struktur można wywnioskować, że obecność grup etylowych na aminowym atomie azotu i trójwęglowego fragmentu $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}$ stwarza zawadę steryczną, która uniemożliwiłaby dwukleszczowe związanie cząsteczki katecholu, dlatego dwukleszczowy sposób wiązania ligandów tworzy hydrofobową kieszeń dla katecholu (**Rysunek 88**). Warto nadmienić że w związkach S17-Fe-CAT, hydrofobowa kieszeń zostaje także utworzona, jednakże jest ona znacznie mniejsza.



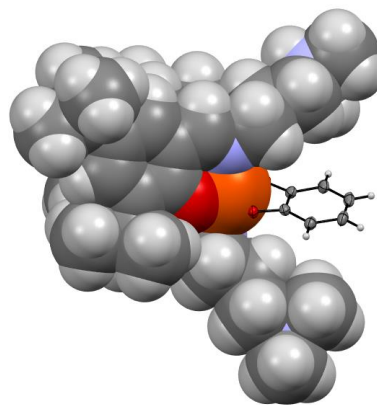
S17-Fe-CAT- H_2O



S27-Fe-CAT



S7-Fe-CAT



S9-Fe-CAT

Rysunek 88. Przedstawienie związków kompleksowych układów ligand-żelazo(III)-substrat przez reprezentacje van der Waals, pokazujące hydrofobową kieszeń utworzoną wokół substratu.

W strukturach zawierających ligandy S17, S18, S27 oraz związany substrat, znaleziono oddziaływania pierścienia aromatycznego katecholu z atomami węgla fragmentów $N-(CH)_x-N-R_2$. W związku S28-Fe-CAT pierścień aromatyczny katecholu oddziałuje z iminową grupą CH, a w S7-Fe-CAT z grupą $-CH_2$ mostka propylodiaminowego. Ponadto w oddziaływania są zaangażowane także atomy tlenu cząsteczki katecholu, a wszystkie oddziaływania zostały dokładnie opisane w rozdziale 19.1.

Otrzymano 13 kompleksów miedzi(II) z wcześniej zaprojektowanymi zasadami Schiffa. Większość monojądrowych kompleksów miedzi(II) charakteryzowała się zdeformowaną czterokordynacyjną sferą w kształcie płaskiego kwadratu, tylko dla dwóch związków S9-Cu i S6-Cu sfera przyjmuje architekturę huśtawki. Otrzymano jeden dijądrowy kompleks S26-Cu, który posiadał pięciokordynacyjne otoczenie miedzi(II) w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej. Ligandy S22, S32 i S34 utworzyły trójjądrowe kompleksy miedzi(II), w których wszystkie jony Cu(II) charakteryzowały się płasko-kwadratową zdeformowaną sferą koordynacyjną.

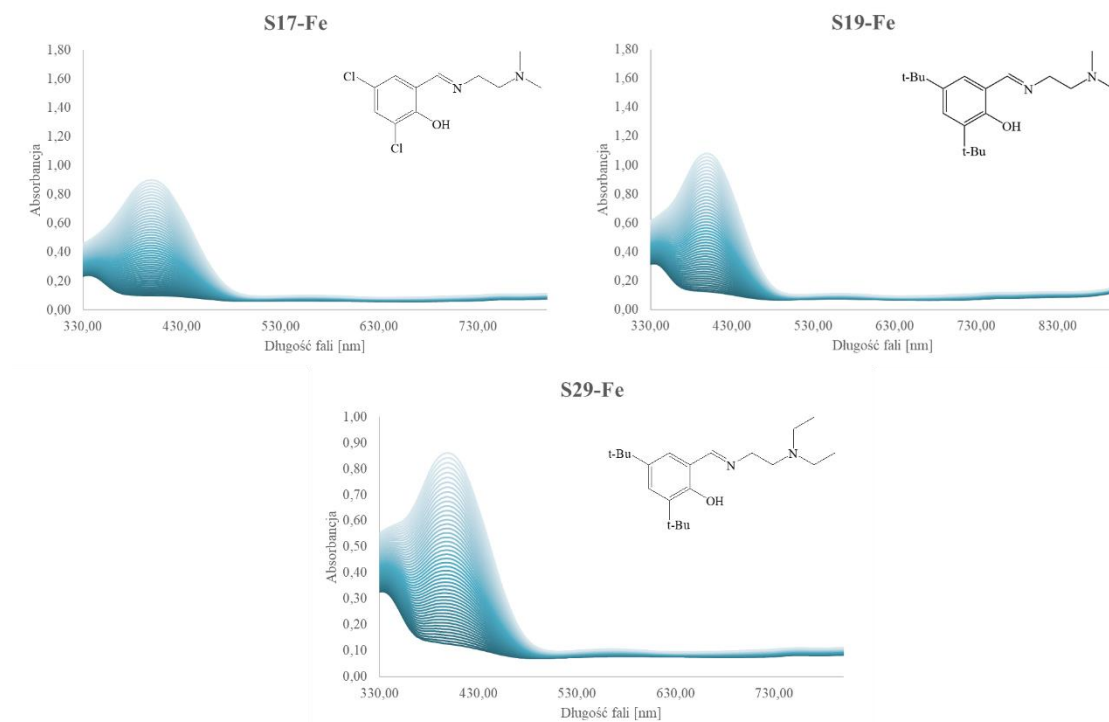
W kompleksach S28-Cu i S27-Cu, związane ligandy S28 i S27 zmieniły swoją konformację w porównaniu ze strukturami wolnych ligandów. Atomy tworzące fragment $Ph-C=N-C$ wciąż są praktycznie współpłaszczyznowe, podczas gdy reszta ligandu uległa „wypłaszczeniu” w porównaniu z wolnymi S27 i S28. Obecność grup etylowych na trzeciorzędowym atomie azotu liganda w kompleksach miedzi(II) stwarza zawadę steryczną wokół centrum katalitycznego. Porównując budowę związków S29-Fe i S29-

Cu można stwierdzić, że po oddysocjowaniu jonów Cl^- większy kation żelaza(III) jest mniej ekranowany przez grupy etylowe w porównaniu z mniejszym jonem miedzi(II). Analizując kształt sfery koordynacyjnej miedzi(II), najlepszy dostęp do centrum katalitycznego po oddysocjowaniu labilnych Cl^- obserwuje się dla ligandów zawierających mostek propylodiaminowy. Jak już wspomniano w tych kompleksach otoczenie miedzi(II) miało kształt zdeformowanej huśtawki, co sprzyja dostępowi do centrum katalitycznego. W kompleksach miedzi(II) z ligandami S7, S8, S27, S28 obserwuje się zmianę rozkładu gęstości elektronowej związanej z obecnością elektronoakceptorowych podstawników Cl i Br, która wpływa na kwasowość Lewisa kationów Cu(II). Płasko-kwadratowa sfera kompleksów miedzi(II) stwarza warunki do związania substratu, jednakże w otrzymanych kompleksach obserwuje się zatłoczenie związane z obecnością grup etylowych na aminowym atomie azotu.

22. Aktywność kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z ligandami N_2O -donorowymi wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu

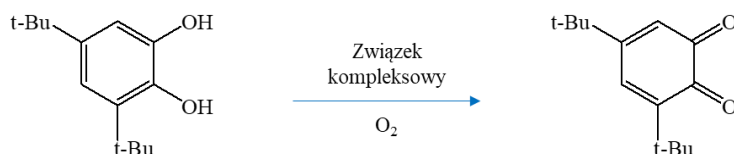
Dla otrzymanych związków kompleksowych żelaza(III) i miedzi(II) zbadano zdolność do konwersji 3,5-DTBC. Badania aktywności prowadzono tylko dla kompleksów otrzymanych w stanie krystalicznym (o znanym składzie, architekturze oraz bez nadmiaru nieprzereagowanych substratów). Testy aktywności prowadzono w środowisku metanolu, a stosunek molowy jonów metalu do substratu wynosił 1:200. Po zainicjowaniu reakcji rejestrowano widma UV-VIS w zakresie 330-600nm dla kompleksów miedzi(II) i 330-800nm dla kompleksów żelaza(III).

Dla kompleksów żelaza(III) S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe spodziewano się zaobserwować zanik pasma z maksimum w okolicy 700-800nm. Analizując wyniki aktywności katalitycznej uzyskanej dla tych związków nie zaobserwowano jednak charakterystycznych zmian spektralnych w tym zakresie świadczących o mechanizmie działania zgodnie z mechanizmem dioksygenaz katecholowych (**Rysunek 89**).



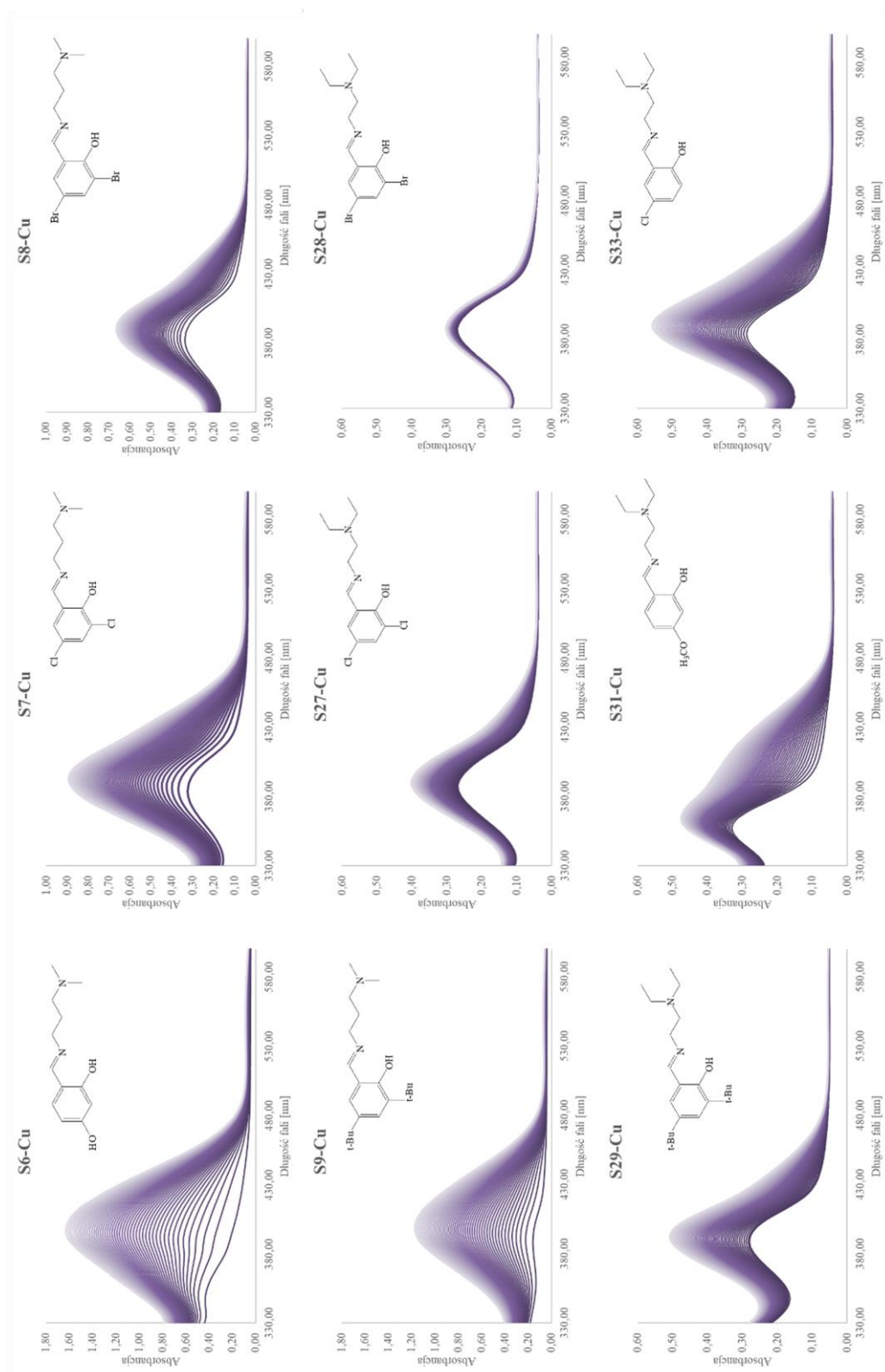
Rysunek 89. Widma UV-VIS dla monojądrowych kompleksów żelaza(III).

Zauważono natomiast wzrost intensywności pasma z maksimum przy długości fali w okolicy 400nm. Wskazuje to, że w trakcie konwersji 3,5-DTBC powstaje 3,5-DTBQ z mechanizmem analogicznym do działania oksydaz katecholowych (**Rysunek 90**).

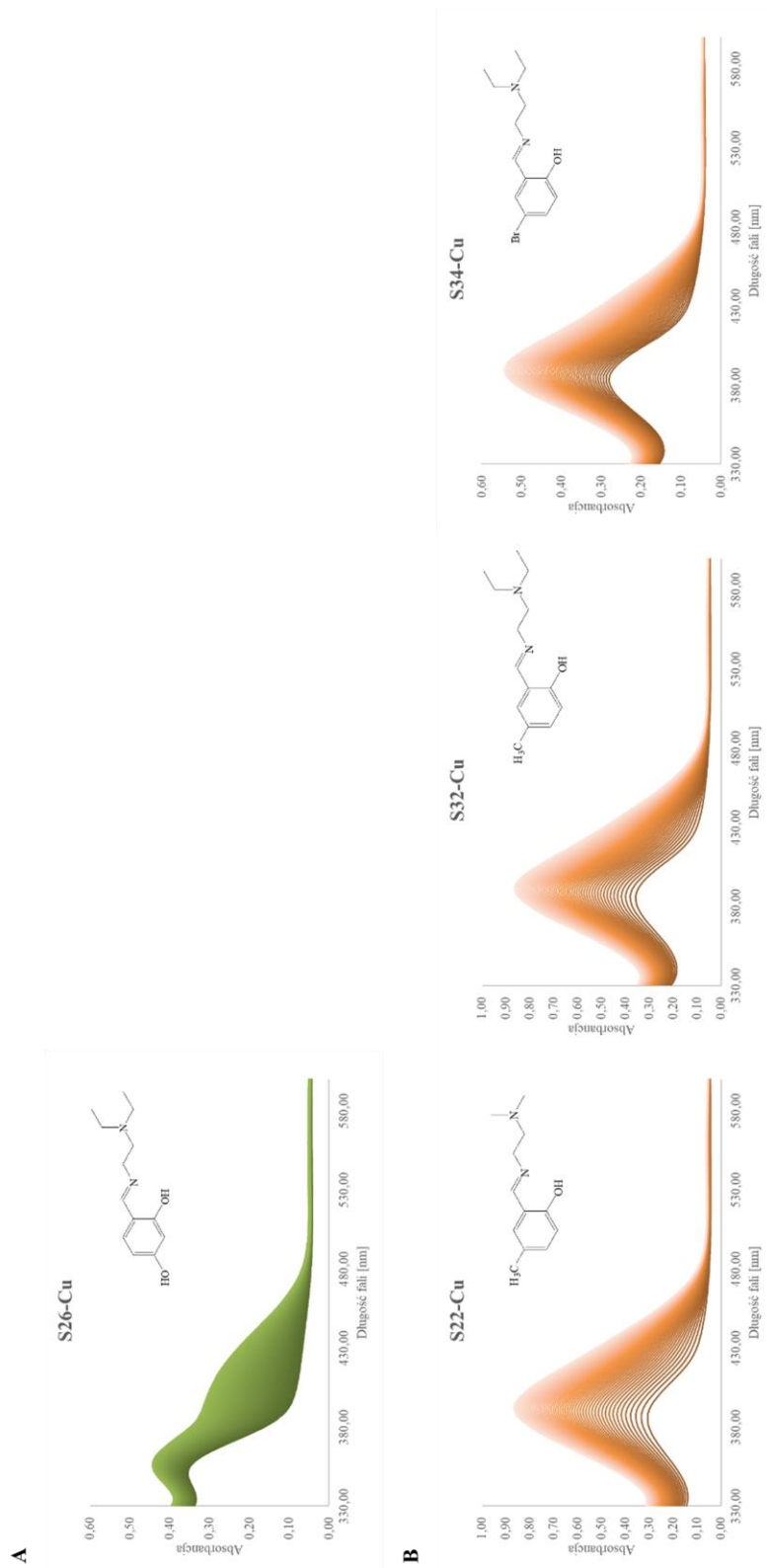


Rysunek 90. Schemat reakcji utleniania 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ.

Przeprowadzono również testy aktywności dla kompleksów miedzi(II) z ligandami N_2O -donorowymi. Wśród badanej grupy znalazły się monojądrowe kompleksy miedzi(II) z ligandami S6-S9, S27-S29, S31 i S33, dijądrowy kompleks miedzi(II) z S26 oraz trzy trijądrowe kompleksy S22-Cu, S32-Cu i S34-Cu. **Rysunek 91** i **92** przedstawia wyniki badań aktywnościowych wobec 3,5-DTBC. Dla badanych kompleksów miedzi(II) podczas reakcji utleniania 3,5-DTBC zaobserwowano spodziewany wzrost charakterystycznego pasma z maksimum w okolicy 400nm. Analiza widm UV-Vis zarejestrowanych podczas reakcji konwersji wskazuje, że wszystkie kompleksy miedzi(II) działają zgodnie z mechanizmem oksydaz katecholowych.



Rysunek 91. Widma UV-VIS dla monojądrowych kompleksów miedzi(II).



Rysunek 92. Widma UV-VIS dla (A) dijądrowego kompleksu miedzi(II) i (B) i trijądrowych kompleksów miedzi(II).

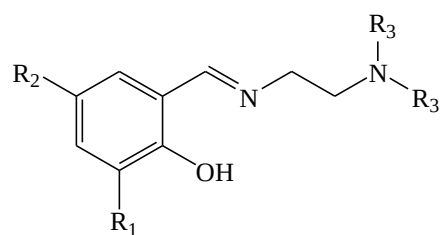
W celu porównania działania badanych kompleksów wyliczono zmianę wartości absorbancji pasma odpowiadającego tworzącemu się produktowi 3,5-DTBQ (ΔA , **Tabela 50**). Analizując wartość tego parametru dla kompleksów żelaza można założyć, że w reakcji z S19-Fe powstało najwięcej produktu w badanym czasie. Sugeruje to, że kompleks S19-Fe jest najbardziej efektywnym katalizatorem wśród badanych związków żelaza(III).

Tabela 50. Zestawienie danych uzyskanych podczas reakcji konwersji 3,5-DTBC.

Związek	Wzór	Liczba koordynacyjna	λ [nm]	ΔA
Monojądrowe kompleksy żelaza(III)				
S17-Fe	$[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+[\text{FeCl}_4]^-$	6 (kation) i 4 (anion)	399	0.798
S19-Fe	$[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]$	5	400	0.949
S29-Fe	$[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]$	5	400	0.731
Monojądrowe kompleksy miedzi(II)				
S6-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$	4	397	1.435
S7-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$	4	393	0.581
S8-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$	4	390	0.340
S9-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2]$	4	399	1.027
S27-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$	4	390	0.133
S28-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$	4	387	0.032
S29-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$	4	393	0.232
S31-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$	4	398	0.276
S33-Cu	$[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$	4	390	0.279
Dijądrowe kompleksy miedzi(II)				
S26-Cu	$[\text{Cu}_2(\text{L})_2]\text{Cl}_2$	5	398	0.216
Trijądrowe kompleksy miedzi(II)				
S22-Cu	$[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$	4	392	0.568
S32-Cu	$[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$	4	394	0.523
S34-Cu	$[\text{Cu}_3(\text{L})_2\text{Cl}_4]$	4	390	0.271

λ oznacza długość fali przy której odczytano maksimum pasma odpowiadającego tworzącemu się produktowi 3,5-DTBQ

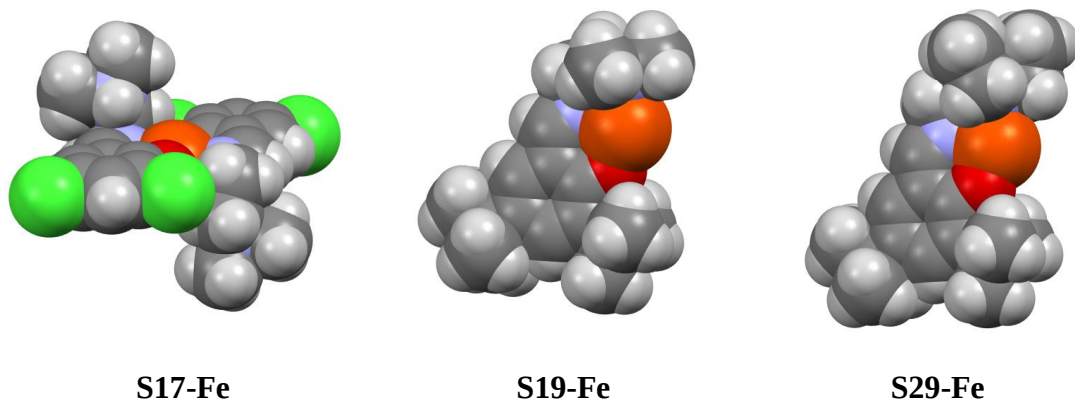
Związki S19-Fe i S29-Fe strukturalnie różnią się zawadą steryczną na aminowym atomie azotu. Ligand S19 posiada grupy metylowe, podczas gdy S29 w tych samych pozycjach ma grupy etylowe (**Rysunek 93**). Obecność większych grup etylowych w S29, które w roztworze mają większą swobodę konformacyjną, może wpływać na ograniczony dostęp substratu do kationu żelaza(III). Analiza struktur krystalicznych również wskazuje na zmniejszoną przestrzeń przy centrum katalitycznym. Natomiast zmiana grup *tert*-butylowych w pierścieniu aromatycznym S19-Fe na elektronoakceptorowe atomy chloru (S17-Fe), również skutkuje obniżeniem efektywności tworzenia 3,5-DTBQ.



	R ₁	R ₂	R ₃
S17	Cl	Cl	Me
S19	t-Bu	t-Bu	Me
S29	t-Bu	t-Bu	Et

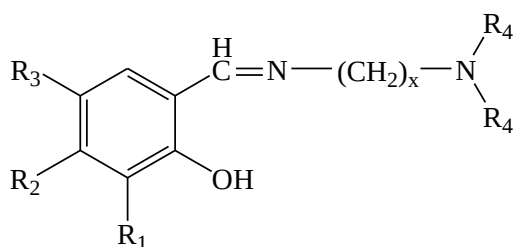
Rysunek 93. Schemat przedstawiający budowę ligandów związanych w kompleksy żelaza(III).

Uwzględniając obecność podstawnika elektronoakceptorowego w S17-Fe, który zwiększa kwasowość Lewisa jonu centralnego przez ułatwienie jego interakcji z jonem 3,5-di-*tert*-butylokatecholowym, można by oczekiwać zwiększenia skuteczności działania badanego kompleksu. Jednakże obserwuje się zmniejszenie efektywności S17-Fe w porównaniu do S19-Fe, co może wskazywać, że to efekty steryczne podstawników *tert*-butylowych odgrywają kluczową rolę w mechanizmie konwersji 3,5-DTBC, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [98,117]. Założono, że w roztworach biomimetyków jony chlorkowe, jako labilne ligandy związane z centrum metalicznym, opuszczają sferę koordynacyjną, a ich pozycje są dostępne do oddziaływania substratu z jonami żelaza(III). Analizując struktury krystaliczne otrzymanych kompleksów żelaza(III), można zauważyć, że w sferach koordynacyjnych w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej (S19-Fe) i zdeformowanej piramidy kwadratowej (S29-Fe) po oddysocjowaniu jonów Cl⁻, przestrzeń dostępna dla substratu jest podobna i znacznie większa niż w oktaedrycznym kompleksie S17-Fe (**Rysunek 94**). W kompleksie S17-Fe dwa ligandy S17 są związane dwukleszczowo tworząc ekwatorialną płaszczyznę, a aminowe atomy azotu nie są związane z jonem Fe(III). Wskazuje to, że w roztworze fragment -(CH₂)₂N(CH₃)₂ posiada swobodę zmian konformacyjnych ograniczając przestrzeń dostępną dla 3,5-DTBC. Co może tłumaczyć niższą efektywność tego kompleksu w porównaniu z S19-Fe.



Rysunek 94. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S17, S19 i S29. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^- .

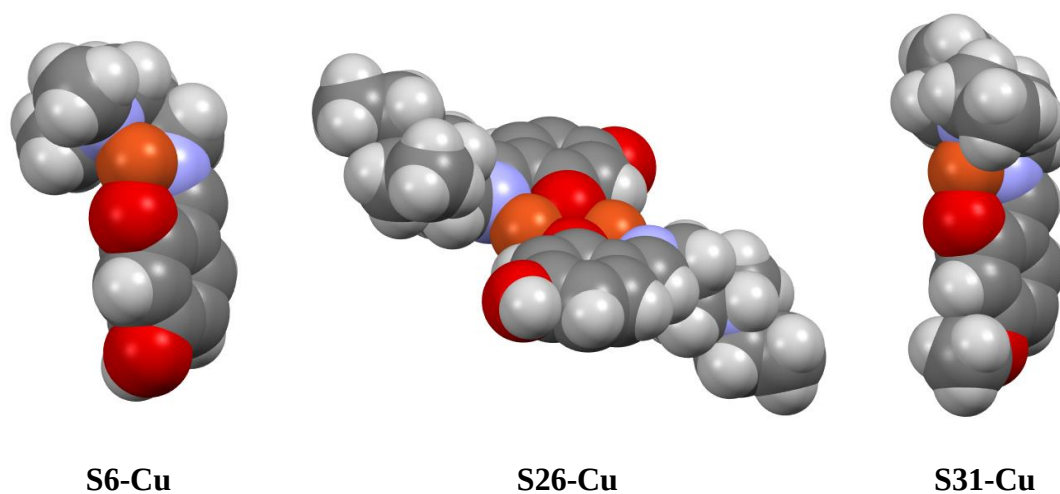
Wśród badanych kompleksów miedzi(II) największą efektywnością wobec przekształcania 3,5-DTBC wykazał się monojądrowy kompleks S6-Cu zawierający podstawioną grupę OH w pierścieniu aromatycznym (**Rysunek 95**). Skuteczność tego biomimetyku do konwersji substratu była najwyższa wśród wszystkich badanych związków miedzi(II) i żelaza(III). Natomiast najmniej efektywnym związkiem wśród wszystkich kompleksów był S28-Cu, zawierający w pierścieniu podstawione atomy bromu.



		R ₁	R ₂	R ₃	x	R ₅
A	S6	H	OH	H	3	Me
	S7	Cl	H	Cl	3	Me
	S8	Br	H	Br	3	Me
	S9	t-Bu	H	t-Bu	3	Me
	S27	Cl	H	Cl	2	Et
	S28	Br	H	Br	2	Et
	S29	t-Bu	H	t-Bu	2	Et
	S31	H	OMe	H	2	Et
	S33	H	H	Cl	2	Et
B	S26	H	OH	H	2	Et
	S22	H	H	Me	2	Me
C	S32	H	H	Me	2	Et
	S34	H	H	Br	2	Et

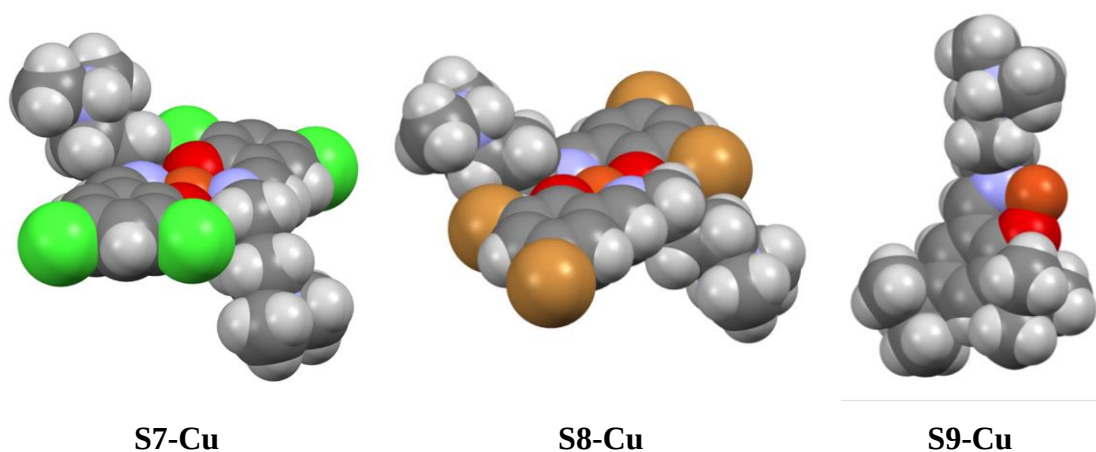
Rysunek 95. Schemat przedstawiający budowę ligandów związanych w kompleksy (A) monojądrowe, (B) dijądrowy kompleks miedzi(II) i (C) trijądrowe kompleksy miedzi(II).

Związki S6-Cu, S26-Cu i S31-Cu zawierały w pierścieniu aromatycznym grupy hydroksylowe (ligandy S6 i S26) i metoksyłowe (ligand S31) (**Rysunek 95**). Analiza strukturalna związków S6-Cu i S31-Cu wskazuje, że ligandy związały się trójkleszczowo w monojądrowe kompleksy miedzi(II). Natomiast ligand S26 różniący się od ligandu S6 obecnością grup etylowych na aminowym atomie azotu, związany został dwukleszczowo w dijądrowy kompleks miedzi(II). W kompleksie S6-Cu mostek propylenodiaminowy może wykazywać większą elastyczność w porównaniu z mostkami etylenodiaminowymi ligandów S26 i S31, co skutkuje pozostawieniem większej, dostępnej dla substratu przestrzeni wokół centrum metalicznego (**Rysunek 96**). Porównanie wyliczonych wartości ΔA dla kompleksów z S6 i S26 pokazuje znacznie niższą efektywność S26-Cu wobec konwersji 3,5-DTBC w porównaniu z S6-Cu. Dwukleszczowy sposób wiązania zasady Schiffa S26 wskazuje, że podobnie do kompleksu żelaza(III) S17-Fe, fragment - $(CH_2)_2N(CH_2CH_3)_2$ w roztworze może wykazywać dużą swobodę konformacyjną ograniczając przestrzeń dostępną dla substratu. Warto wspomnieć, że efekty mezomeryczne dla podstawników hydroksylowych są silniejsze niż dla grupy metoksyłowej, co może tłumaczyć większą zdolność związku S6-Cu do konwersji 3,5-DTBC, w porównaniu z związkiem S31-Cu. Wyliczona wartość ΔA charakteryzująca przyrost produktu jest porównywalna dla kompleksów S26-Cu i S31-Cu. Mniejsza skuteczność wobec konwersji substratu dla związku S31-Cu, w porównaniu z S6-Cu może być związana z ograniczeniem przestrzeni dostępnej dla substratu związanej z obecnością większych grup etylowych o większej swobodzie konformacyjnej.



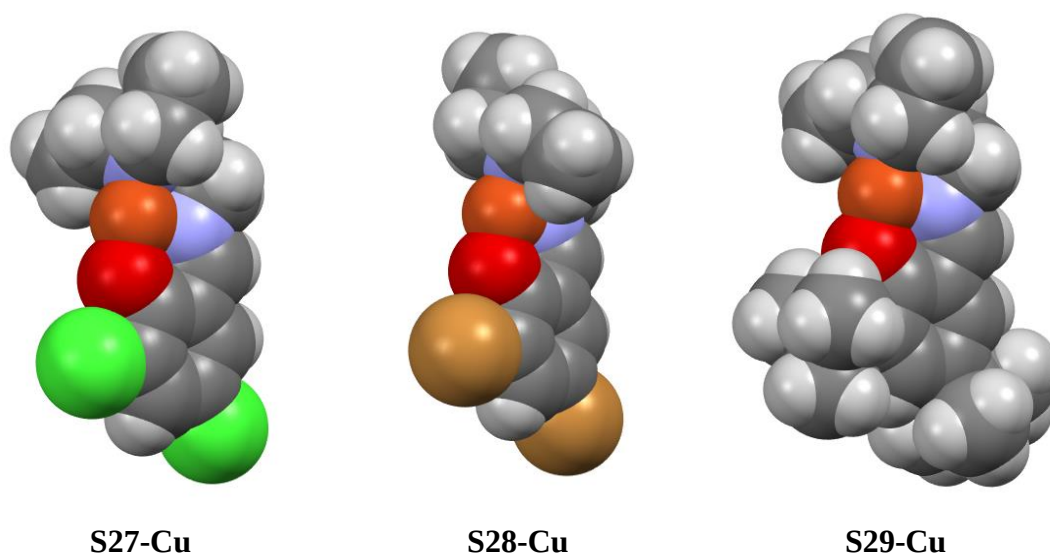
Rysunek 96. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S6, S26 i S31. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^- .

Wpływ elektronoakceptorowych podstawników na efektywność otrzymanych kompleksów można także zauważyć porównując zmiany spektralne na widmach UV-VIS zarejestrowane dla związków S9-Cu, S8-Cu i S7-Cu. Najbardziej skutecznym kompleksem wobec konwersji 3,5-DTBC z tej grupy, okazał się być S9-Cu (z podstawnikami *tert*-butylowymi w pierścieniu aromatycznym). Kompleksy S8-Cu i S7-Cu zawierające w tych samych pozycjach odpowiednio podstawniki bromkowe i chlorkowe w pierścieniu aromatycznym wykazały niższą skuteczność (**Rysunek 95**). Podobną zależność zaobserwowano dla związków żelaza(III): związek S17-Fe, z podstawnikami chlorkowymi, wykazał gorszą efektywność w porównaniu z biomimetykiem S19-Fe zawierającym grupy *tert*-butylowe. Analiza strukturalna powyższych kompleksów wskazała, że ligandy S9, S8 i S7 łączą się z jonami miedzi(II) w sposób dwukleszczowy. W kompleksach S8-Cu i S7-Cu związane ligandy tworzą zdeformowane płasko-kwadratowe otoczenie jonów metalu. Dwukleszczowy sposób związania dwóch ligandów ponownie jest skorelowany ze możliwością zmian konformacyjnych, fragmentu $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ w roztworze i możliwymi ograniczeniami przestrzeni dostępnej dla substratu (**Rysunek 97**). Na podstawie analizy struktury krystalicznej związku S9-Cu można stwierdzić, że fragment $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ i grupy *tert*-butylowe podstawione w pierścieniu aromatycznym są zdolne do utworzenia hydrofobowej kieszeni stabilizującej wiązanie substratu.



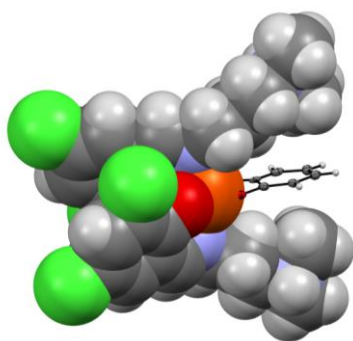
Rysunek 97. Związki kompleksowe zawierające ligandy S7, S8 i kation kompleksowy zawierający ligand S9. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^- .

Analiza wartości wyliczonego parametru ΔA dla kompleksów S27-Cu, S28-Cu i S29-Cu (**Tabela 50**) pozwala zweryfikować wcześniej postawione hipotezy dotyczące wpływu efektów podstawników w pierścieniach aromatycznych na skuteczność konwersji przez otrzymane kompleksy. W tej grupie związków największą wartość ΔA , równą 0.232, uzyskano dla kompleksu z ligandem S29 zawierającym podstawniki *tert*-butylowe, a najmniejszą dla związku z podstawionymi atomami bromu S28-Cu ($\Delta A=0.032$) (**Rysunek 95**). Skuteczność konwersji 3,5-DTBC otrzymana w reakcji z wykorzystaniem S28-Cu była najniższa wśród wszystkich badanych kompleksów. Analiza struktur krystalicznych powyższych związków wskazuje na trójkleszczowy sposób wiązania zasad Schiffa. Wszystkie trzy ligandy mają na aminowym atomie azotu podstawione grupy etylowe, które swoimi rozmiarami i możliwościami zmian konformacyjnych w roztworach mogą powodować ograniczenie przestrzeni wokół centrów metalicznych (**Rysunek 98**). Podobieństwo strukturalne kompleksów S27-Cu, S28-Cu i S29-Cu (trójkleszczowy sposób wiązania ligandów, płasko-kwadratowe otoczenie jonów miedzi(II) oraz obecność jednego anionu Cl^- w sferze koordynacyjnej) pozwala wnioskować, że za efektywność biomimetyków bezpośrednio odpowiadają efekty steryczne i elektronowe podstawników w pierścieniu aromatycznym. Wydaje się, że ilość powstającego produktu w trakcie 2-godzinnej konwersji 3,5-DTBC wzrasta zgodnie z szeregiem podstawników w pierścieniach aromatycznych ligandów N_2O -donorowych: $\text{Br} < \text{Cl} < t\text{-Bu}$, co jest zgodne z przesłankami literaturowymi [98].

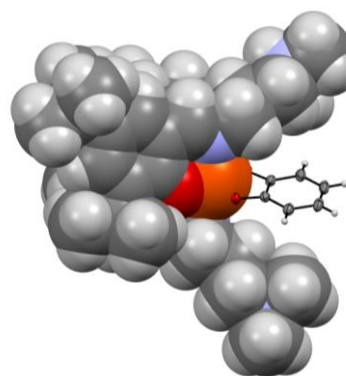


Rysunek 98. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S27, S28 i S29. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^- .

Grupy ligandów S7, S8 i S9 oraz S27, S28 i S29 różnią się między sobą ilością atomów węgla pomiędzy aminowym, a iminowym atomem azotu (**Rysunek 95**). Wydawałoby się, że wzrost długości łańcucha węglowego we fragmencie $N-(CH_2)_x-N$, który może być skorelowany z większą możliwością do zmian konformacyjnych będzie ograniczać dostępną przestrzeń wokół jonu metalu dla 3,5-DTBC. Natomiast analiza wyliczonych wartości ΔA wskazuje na odwrotny efekt, co pozwala postawić hipotezę, że skuteczność biomimetyku wzrasta wraz z długością łańcucha węglowego fragmentu $N-(CH_2)_x-N$ ($x = 2$ i 3). Może to być związane z obecnością niezwiązanej grupy aminowej w kompleksach S7-Cu, S8-Cu i S9-Cu, która zgodnie z doniesieniami literaturowymi wpływa na zwiększenie efektywności kompleksu[95]. Kompleks S6-Cu także zawierał ligand z mostkiem propylodiaminowym, ale związanym trójkleszczowo, a mimo to wykazał najlepszą skuteczność wśród wszystkich kompleksów. Analiza struktur krystalicznych kompleksów żelazo(III)-ligand-katechol z zasadami Schiffa S9 i S7 wskazuje, że fragmenty $N-(CH_2)_3-N-(CH_3)_2$ ligandów związanych w sposób dwukleszczowy tworzą hydrofobową kieszeń dostępną dla związania substratu (**Rysunek 99**). Ponadto, zaobserwowano, że w każdym otrzymanym kompleksie aminowy atom azotu jest słabiej związany z centrum miedzi(II), niż iminowy atom azotu. Po skorelowaniu wyników analiz strukturalnych opisanych w niniejszej pracy i wyliczonych wartości ΔA można postawić kolejną hipotezę, w której zakłada się, że w kompleksach zawierających mostki propylenodiaminowe oddysocjowaniu ulegają labilne jony Cl^- i aminowy atom azotu. Hipoteza ta w dobry sposób tłumaczy najlepszą efektywność kompleksów miedzi(II) z ligandem S6 wśród wszystkich otrzymanych biomimetyków. Ostatecznym potwierdzeniem tej hipotezy były by badania aktywności wobec 3,5-DTBC dla kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z tymi samym ligandami związanymi dwukleszczowo i trójkleszczowo. Co stanowić będzie część kolejnego projektu realizowanego w ramach tej tematyki.



S7-Fe-CAT



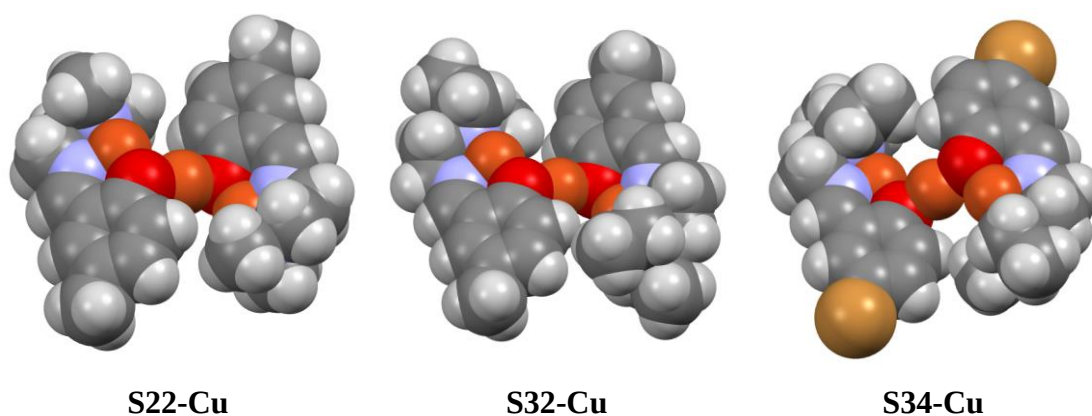
S9-Fe-CAT

Rysunek 99. Przedstawienie związków kompleksowych układów żelazo(III)- ligand-substrat przez reprezentacje van der Waalsa, pokazujące hydrofobową kieszeń utworzoną wokół substratu.

Kompleksy S22-Cu, S32-Cu, S33-Cu i S34-Cu zawierają ligandy, w których jeden z atomów wodoru pierścienia aromatycznego został podstawiony grupą metylową (S22 i S32), atomem chloru (S33) i atomem bromu (S34) (**Rysunek 95**). Analiza wartości ΔA wskazuje, że najbardziej skutecznym w konwersji 3,5-DTBC wydaje się być kompleks S33-Cu. Natomiast dla kompleksów z podstawionymi grupami metylowymi, wartości ΔA są porównywalne, podobnie jak dla kompleksów z ligandami elektronoakceptorowymi S33-Cu i S34-Cu (**Tabela 50**). Porównanie struktur krystalicznych trójjądrowych kompleksów miedzi(II) z S22, S32 i S34 pokazuje, że po usunięciu labilnych jonów Cl^- ze sfery koordynacyjnej miedzi(II) powstaje przestrzeń stwarzająca możliwości do związania substratu (**Rysunek 100**). Odległość między jonami miedzi(II) w tych kompleksach wynosi 2.972 Å (dla S22-Cu), 3.082 Å i 3.129 Å (dla S32-Cu) i 3.072 Å dla S34-Cu. Wartości te są podobne do odległości pomiędzy kofaktorami w stanie utlenionym oksydazy katecholowej, która jest równa 3.3 Å. Porównywalna efektywność kompleksów S22-Cu i S32-Cu, której miarą jest wyliczona wartość ΔA wskazuje, że zamiana grup metylowych na grupy etylowe na aminowym atomie azotu wydaje się nie wpływać na skuteczność otrzymanych biomimetyków trójjądrowych. Zmiana podstawnika metylowego (S32) na atom bromu w związku S34-Cu skutkuje zmniejszeniem ilości powstającego produktu w stosunku do S32-Cu. Analiza sfer van der Waalsa wskazuje, że w trójjądrowych kompleksach miedzi(II) po oddysocjowaniu jonów Cl^- centra metaliczne są dostępne dla substratu, zarówno w kompleksach z podstawnikami metylowymi i z atomem bromu. Pozwala to stwierdzić, że na skuteczność trójjądrowych kompleksów miedzi, nie wpływają podstawniki na aminowym atomie azotu, a efekty podstawników w pierścieniu. Po raz kolejny wydaje

się, że wprowadzenie elektronodonorowych grup alkilowych (grupy metylowe i *tert*-butylowe) zwiększa efektywność biomimetyków w porównaniu do kompleksów zawierających elektronoakceptorowe atomy (Cl, Br).

Powyższa hipoteza jest prawdziwa przy założeniu, że trójjądrowe kompleksy są trwałe w roztworze metanolowym. Drugą z możliwości jest założenie, że kompleksy te w roztworze rozpadają się na CuCl_2 i dwie jednostki $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$, które odpowiadają za utlenianie 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ. W przypadku tego założenia skuteczność jednostek $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}]$ jest niższa w porównaniu z kompleksem S29-Cu, który także zawiera podstawniki elektronodonorowe (grupy *tert*-butylowe). Brak zmian w efektywności między kompleksami S22-Cu i S32-Cu oraz obniżenie ich skuteczności w stosunku do S29-Cu może świadczyć, że efekty steryczne grup *tert*-butylowych mają większy wpływ na zdolność do utleniania substratu niż charakter elektronoakceptorowy podstawników.

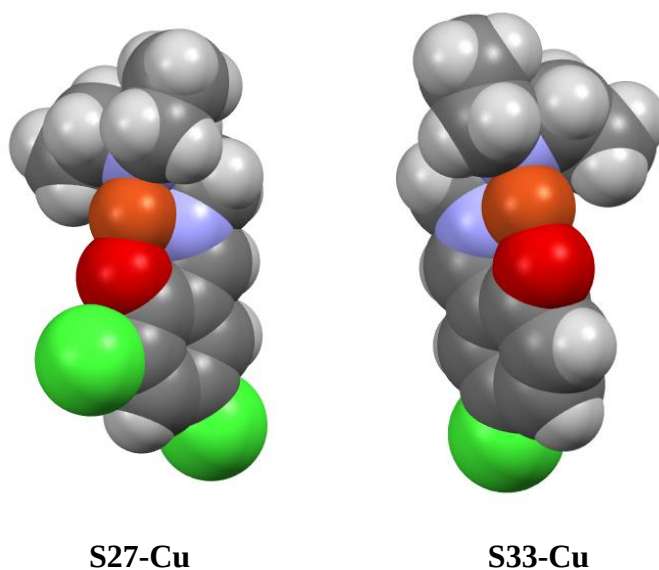


Rysunek 100. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S22, S32 i S34. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^- .

Ligandy S33 i S34 różnią się między sobą podstawnikiem w pierścieniu aromatycznym, ligand S33 zawiera podstawiony atom chloru, natomiast S34 zawiera w tej samej pozycji atom bromu (**Rysunek 95**). Wartości ΔA wskazują na porównywalną skuteczność obu kompleksów do konwersji 3,5-DTBC. Struktura krystaliczna kompleksu S33-Cu pokazuje, że jon miedzi(II) posiada otoczenie płasko-kwadratowe, a ligand jest związany w trójkleszczowy sposób. W trójjądrowym kompleksie S34-Cu, ligandy także są związane w trójkleszczowy sposób. Analiza innych par kompleksów zawierających ligandy z podstawionymi atomami Cl i Br wskazuje, że obecność większych atomów bromu obniża efektywność biomimetyków. Warto zauważyć, że wcześniejsze analizy prowadzone były dla kompleksów zawierających ligandy, w których atomy wodoru

zostały podstawione w dwóch pozycjach w pierścieniu aromatycznym: bezpośrednio przy grupie hydroksylowej zasady Schiffa i naprzeciwko grupy OH. Większa skuteczność kompleksu miedzi(II) z ligandem S27 w porównaniu ze związkiem S33-Cu może wskazywać, że podstawienie fluorowcem atomu węgla sąsiadującego z grupą hydroksylową wpływa na zmniejszenie efektywności. Obecność podstawnika elektronoakceptorowego bezpośrednio obok grupy hydroksylowej stwarza zatłoczenie wokół jonu metalu, co związane jest z zmniejszeniem przestrzeni dostępnej dla substratu (**Rysunek 101**).

Uwzględnienie hipotezy o rozpadzie trójjądrowego kompleksu S32-Cu na jednostki [Cu(S34)Cl], a następnie porównanie wartości ΔA dla biomimetyków S28-Cu i S34-Cu także wskazuje na wpływ zatłoczenia przestrzennego związanego z obecnością podstawnika przy atomie węgla sąsiadującym z grupą hydroksylową. Brak atomu bromu w bezpośrednim sąsiedztwie grupy OH w S34-Cu, sprawia że dla substratu 3,5-DTBC jest dostępna większa przestrzeń, co związane jest z większą skutecznością biomimetyku.



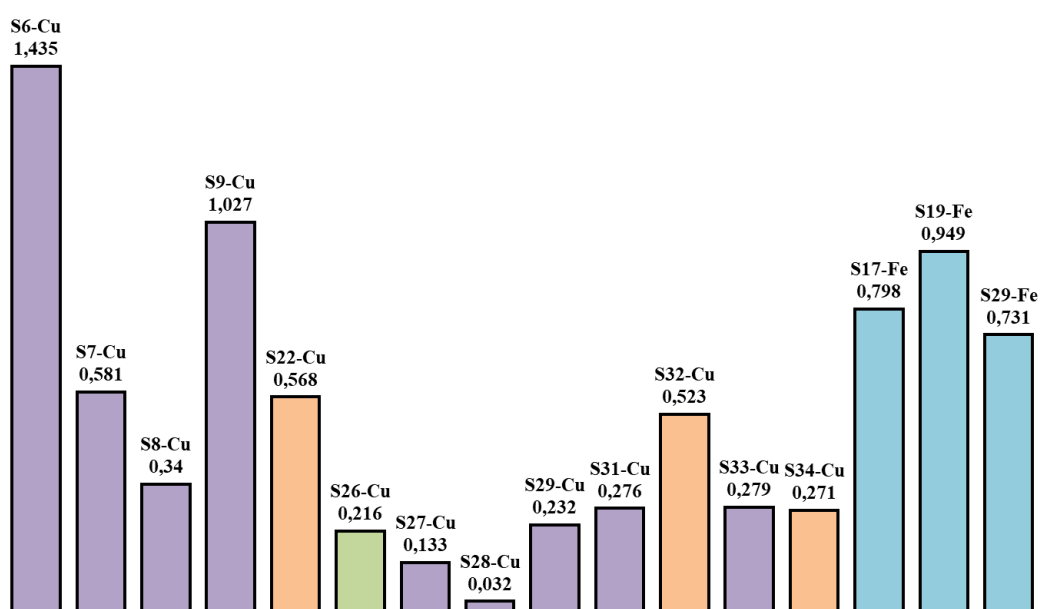
Rysunek 101. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S27 i S33. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl⁻.

Aby lepiej zwizualizować wyniki przeprowadzonych testów aktywności, dla wszystkich przebadanych kompleksów zestawiono zmianę absorbancji (ΔA) będącą miarą efektywności biomimetyku (**Rysunek 102**).

Skorelowanie wyliczonych wartości ΔA z badaniami strukturalnymi przeprowadzonymi dla badanych kompleksów miedzi(II) i żelaza(III), może wskazywać

że efektywność otrzymanych biomimetyków związana jest także z kształtem sfery koordynacyjnej jonów metali. Sfera koordynacyjna w kształcie zdeformowanej huśtawki (S6-Cu, S9-Cu) wydaje się stwarzać większą przestrzeń dostępną do związania substratu, niż sfera płasko-kwadratowa. Warto przypomnieć, że w oksydazie katecholowej, jony miedzi(II) posiadają zdeformowaną sferę koordynacyjną w kształcie piramidy trygonalnej. W związkach żelaza(III) sfera koordynacyjna w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej kompleksów zawierających ligandy *tert*-butylowe (S29-Fe i S29-Cu) stwarza większą przestrzeń dostępną dla substratu, niż sfera oktaedryczną z dwoma ligandami związanymi dwukleszczowo (S17-Fe).

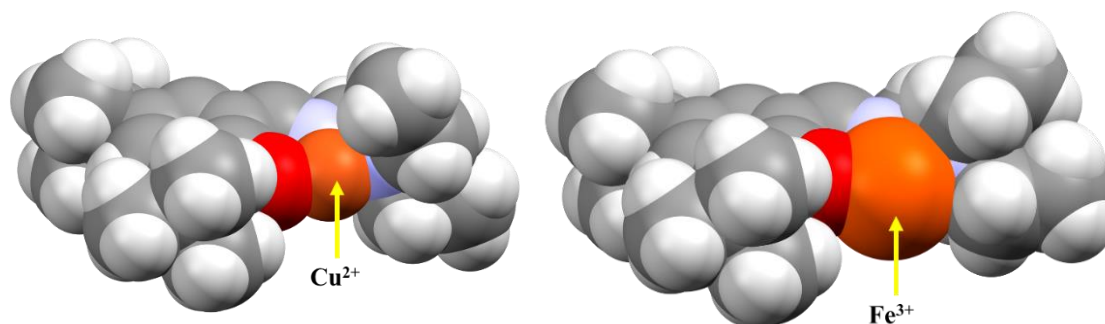
Zmiana absorbancji w czasie konwersji 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ



Rysunek 102. Zmiana absorbancji w czasie konwersji 3,5-DTBC, wyznaczona dla powstającego pasma odpowiadającego tworzącemu się produktowi 3,5-di-*tert*-butylochinonowi. Niebieskim kolorem zaznaczono kompleksy żelaza(III), natomiast dla kompleksów miedzi(II) wybrano następujące kolory: fioletowy (monojądrowe), zielony (dijądrowe) i pomarańczowy (trójjądrowe).

Dla ligandu S29 otrzymano kompleksy z jonami miedzi(II) i żelaza(III). Wyliczone wartości ΔA wskazują, że oba kompleksy metali okazały się skuteczne w konwersji 3,5-DTBC. Dla kompleksu żelaza(III) wartość parametru ΔA była trzykrotnie wyższa w porównaniu z analogicznym kompleksem miedzi(II). Analiza strukturalna obu związków wskazuje na podobną architekturę kompleksów. Uwzględniając założenie, że jony Cl^- opuszczają sferę koordynacyjną kompleksów w roztworze, dla obu związków S29-Fe i S29-Cu otrzymuje się analogiczne strukturalnie

kationy kompleksowe. Przedstawienie kationów kompleksowych związków S29-Fe i S29-Cu w reprezentacji van der Waalsa (**Rysunek 103**), pokazuje, że lepszy dostęp do centrum metalicznego jest w kompleksie żelaza(III). Jest to związane z większym promieniem kationu Fe^{3+} w porównaniu z Cu^{2+} . Zakłada się, że efekty wynikające ze zmian konformacyjnych grup etylowych związanych z aminowym atomem azotu powinny być porównywalne.



Rysunek 103. Przedstawienie kationów kompleksowych związków S29-Cu i S29-Fe przez reprezentacje van der Waalsa, pokazujące dostęp do centrum metalicznego.

Po przeprowadzonych badaniach aktywności kompleksów miedzi(II) i żelaza(III), z mieszanin poreakcyjnych otrzymano monokrystały dla których wykonano pomiary dyfraktometryczne. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów zostały przedstawione w rozdziale 22.1.

Podsumowując, na zdolność badanych kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z związanymi trójkleszczowymi zasadami Schiffa może wpływać wiele czynników takich jak:

- 🧪 architektura kompleksu i kształt sfery koordynacyjnej metalu,
- 🧪 sposób wiązania ligandu z jonem metalu,
- 🧪 efekty elektronowe i steryczne podstawników w pierścieniach aromatycznych,
- 🧪 położenie podstawników w pierścieniach aromatycznych,
- 🧪 rodzaj jonu metalu.

22.1 Badania strukturalne monokryształów uzyskanych z mieszaniny poreakcyjnej

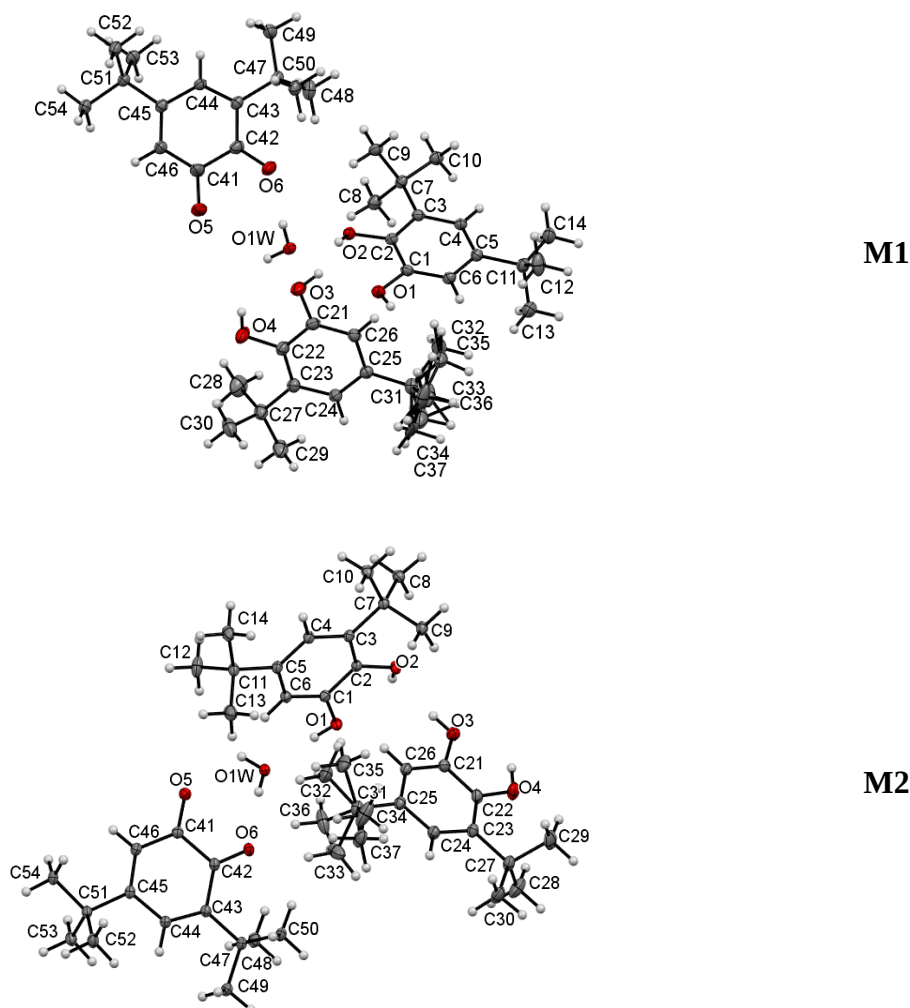
Dla przebadanych kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) z ligandami N₂O-donorowymi podjęto próby krystalizacji produktu z mieszaniny poreakcyjnej w celu potwierdzenia, że działają one zgodnie z mechanizmem analogicznym do oksydaz katecholowych. Z większości mieszanin poreakcyjnych po 1 dniu udało się uzyskać monokrystaliczne pomarańczowo-brązowe osady. Dla kryształów otrzymanych z mieszaniny po reakcji prowadzonej z wykorzystaniem S29-Cu (M1), S17-Fe (M2) i S34-Cu (M3) przeprowadzono badania strukturalne. Dla pozostałych osadów krystalicznych wykorzystując wstępne pomiary (screening) potwierdzono identyczne parametry komórki elementarnej z M1/M2 i M3. Dla tych związków nie zbierano pełnych danych dyfrakcyjnych.

W niniejszej pracy przedstawiono dwie struktury mieszanin zawierających cząsteczki substratu i produktu (M1 i M2), oraz jedną strukturę czystego produktu – chinonu (M3). **Tabela 51** przedstawia dane krystalograficzne i parametry udokładnienia uzyskane dla badanych monokryształów.

Tabela 51. Dane krystalograficzne i parametry ukladnienia dla M1, M2 i M3.

Kod identyfikacyjny	M1	M2	M3
Wzór	2(C ₁₄ H ₂₀ O ₂), C ₁₄ H ₂₀ O ₂ , H ₂ O	2(C ₁₄ H ₂₀ O ₂), C ₁₄ H ₂₀ O ₂ , H ₂ O	C ₁₄ H ₂₀ O ₂
Numer CCDC	2384819	2384826	2384814
Mw	682.94	682.94	220.30
Temperatura [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P-1	P2 ₁ /n
Parametry komórki			
a [Å]	10.0616(4)	10.0467(3)	9.1397(2)
b [Å]	14.8179(5)	14.7720(4)	11.7374(3)
c [Å]	15.1937(4)	15.1679(3)	12.3732(3)
α [°]	113.000(3)	112.815(2)	90
β [°]	92.405(4)	92.222(2)	102.652(2)
γ [°]	100.763(4)	100.720(2)	90
V [Å³]	2031.89(13)	2023.39(10)	1295.12(5)
Z	2	2	4
d_{calc} [Mg/m³]	1.116	1.121	1.130
μ [mm⁻¹]	0.585	0.588	0.581
F(000)	748	748	480
Rozmiar kryształu [mm]	0.160 x 0.040 x 0.030	0.357 x 0.139 x 0.057	0.120 x 0.028 x 0.026
Zakres kąta θ [°]	3.186 - 78.446	3.185 - 77.663	5.256 - 77.985
Zakres wskaźników	-12<=h<=10 -18<=k<=18 -18<=l<=18	-11<=h<=12 -18<=k<=18 -18<=l<=17	-11<=h<=11 -14<=k<=14 -15<=l<=10
Liczba zmierzonych refleksów	24921	24727	7965
Liczba refleksów niezależnych	8128 [R(int) = 0.0733]	8069 [R(int) = 0.0427]	2597 [R(int) = 0.0399]
Liczba parametrów	501	501	151
s (F²)	1.040	1.025	1.045
Parametr Flacka	n/a	n/a	n/a
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0712 wR2 = 0.1701	R1 = 0.0489 wR2 = 0.1305	R1 = 0.0446 wR2 = 0.0986
R (wszystkie dane)	R1 = 0.1030 wR2 = 0.1878	R1 = 0.0556 wR2 = 0.1355	R1 = 0.0551 wR2 = 0.1034
piki Ap [e.Å⁻³]	0.736 i -0.401	0.483 i -0.348	0.245 i -0.170

M1 i M2 wykryły w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1. W części asymetrycznej obu struktur znajdują się trzy cząsteczki organiczne i molekula wody (**Rysunek 104**). Atomy wodoru połączone z atomami tlenu zostały znalezione z różnicowej mapy gęstości elektronowej.



Rysunek 104. Część asymetryczna M1 i M2.

W bazie związków małocząsteczkowych CSD znaleziono jedną strukturę analogiczną z M1, M2 (stan na dzień 11.08.2024, kod: MIPYES) [137]. Należy podkreślić, że w wyniku przeszukania znaleziono także związek LESZUH [138], w którym w części asymetrycznej znajdują się trzy cząsteczki 3,5-DTBQ i molekula wody. Kontakt z autorami struktury LESZUH wskazał, że nie uwzględnili oni różnicy w długościach wiązań C-O, tak więc dwie z cząsteczek organicznych to 3,5-di-*tert*-butylokatechole i powinny zawierać atomy wodoru połączone z atomami tlenu. Analiza geometrii cząsteczek w MIPYES, M1 i M2 nie wskazuje na istotne statystycznie różnice.

Trzy struktury zostały otrzymane z danych dyfrakcyjnych zebranych w temperaturze 100K. Struktura M1 zaprezentowana w niniejszej pracy charakteryzuje się większymi o mniej niż 0.5% parametrami, a objętość komórki elementarnej M1 jest o 0.3% większa w porównaniu z MIPYES. Struktura M2 charakteryzuje się najlepszym współczynnikiem rozbieżności ($R = 4.89\%$), a parametry komórki elementarnej i objętość są średnio o 0.1% mniejsze niż w strukturze MIPYES ($R = 8.05\%$). Dla czytelności w poniższym opisie jako cząsteczkę 1 uważa się tą zawierającą pierścień aromatyczny C1-C2-C3-C4-C5-C6, cząsteczka 2 zawiera pierścień C21-C22-C23-C24-C25-C26, a cząsteczka 3 zawiera pierścień C41-C42-C43-C44-C45-C46. W związku z identyczną geometrią walencyjną M1 i M2 poniższy opis dotyczy struktury o najlepszej jakości (M2).

Analiza geometrii wskazuje że w cząsteczce 1, wiązania C1-O1 i C2-O2 mają długość 1.3650(16) Å i 1.3825(15) Å (**Tabela 53**). W cząsteczce 2 analogiczne wiązania C21-O3 i C26-O4 mają podobne długości, które wynoszą 1.3563(19) Å i 1.3679(18) Å. W cząsteczce 3 analogicznie definiowane wiązania C41-O5 oraz C42-O6 mają mniejsze długości 1.2272(17) Å i 1.2193(16) Å. Długości powyżej zaprezentowanych wiązań wskazują, że w cząsteczce 3 wiązania węgiel-tlen przyjmują charakter wiązań podwójnych, a w cząsteczkach 1 i 2 mają charakter wiązań pojedynczych. Potwierdza to także fakt, że dla cząsteczek 1 i 2 z różnicowej mapy gęstości elektronowej znaleziono atomy wodoru połączone z fenolowymi atomami tlenu. Kolejny argument przemawiającym za zaproponowanym charakterem wiązań węgiel-tlen jest geometria pierścieni. W cząsteczkach 1 i 2 długości wiązań C-C w pierścieniach aromatycznych są do siebie zbliżone i mieszczą się w zakresie od 1.383(2) Å do 1.406(2) Å, co wskazuje że analizowane pierścienie mają charakter pierścieni aromatycznych. W cząsteczce 3, wiązania C41-C42, C42-C43, C44-C45 i C46-C41 mają długości 1.5499(19) Å, 1.4806(19) Å, 1.4744(18) Å i 1.4464(18) Å, natomiast wiązania C43-C44 i C45-C46 są krótsze od wcześniej wymienionych, i mają długość odpowiednio 1.3497(18) Å i 1.350(2) Å. Obserwowane różnice w długościach wiązań C-C w pierścieniu cząsteczki 3 potwierdzają brak aromatycznego charakteru pierścienia. Dwa krótsze wiązania odpowiadają wiązaniom podwójnym, a pozostałe wiązaniom pojedynczym. Powyższa analiza geometrii cząsteczek potwierdza że w strukturze M2, cząsteczki 1 i 2 to 3,5-DTBC a cząsteczka 3 to produkt wcześniej prowadzonej reakcji utleniania 3,5-DTBQ. W strukturze M2 kąt pomiędzy płaszczyznami definiowanymi przez pierścienie aromatyczne C1-C2-C3-C4-C5-C6 (Cg1) i C21-C22-C23-C24-C25-C26 (Cg2) wynosi

73.59°. Płaszczyzna definiowana przez atomy C41-C42-C43-C44-C45-C46 w cząsteczce 3,5-DTBQ tworzy z Cg1 i Cg2 kąty o miarach 42.97° i 33.91°.

Tabela 52. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w M2.

Cząsteczka 1 – 3,5-DTBC			
C1-O1	1.3650(16)	O1-C1-C6	123.95(12)
C2-O2	1.3825(15)	O1-C1-C2	115.51(11)
C1-C2	1.4009(19)	O2-C2-C1	118.09(12)
C2-C3	1.3964(19)	O2-C2-C3	121.11(12)
C3-C4	1.4006(18)	C1-C2-C3	120.78(12)
C4-C5	1.3936(19)	C2-C3-C4	116.97(12)
C5-C6	1.3944(19)	C3-C4-C5	123.31(13)
C6-C1	1.3836(19)	C4-C5-C6	118.02(12)
		C5-C6-C1	120.37(12)
		C6-C1-C2	120.54(12)
Cząsteczka 2 – 3,5-DTBC			
C21-O3	1.3563(19)	O3-C21-C26	124.38(13)
C22-O4	1.3679(18)	O3-C21-C22	114.71(13)
C21-C22	1.406(2)	O4-C22-C21	117.17(13)
C22-C23	1.402(2)	O4-C22-C23	121.86(13)
C23-C24	1.399(2)	C21-C22-C23	120.97(14)
C24-C25	1.403(2)	C22-C23-C24	116.04(13)
C25-C26	1.390(2)	C23-C24-C25	124.07(14)
C26-C21	1.383(2)	C24-C25-C26	117.90(13)
		C25-C26-C21	120.07(13)
		C26-C21-C22	120.91(14)
Cząsteczka 3 – 3,5-DTBQ			
C41-O5	1.2272(17)	O5-C41-C46	123.77(12)
C42-O6	1.2193(16)	O5-C41-C42	117.42(12)
C41-C42	1.5499(19)	O6-C42-C41	117.68(12)
C42-C43	1.4806(19)	O6-C42-C43	123.96(12)
C43-C44	1.3497(18)	C41-C42-C43	118.34(11)
C44-C45	1.4744(18)	C42-C43-C44	116.24(12)
C45-C46	1.350(2)	C43-C44-C45	126.32(13)
C46-C41	1.4464(18)	C44-C45-C46	119.98(12)
		C45-C46-C41	120.32(12)
		C46-C41-C42	118.79(12)

W strukturze M2 znaleziono sieć silnych wiązań wodorowych (**Tabela 53**). Cząsteczka wody jest donorem wiązań, a karbonylowe atomy tlenu są ich akceptorami. Długość wewnątrzcząsteczkowych wiązań O1W-H1WA...O6 i O1W-H1WA...O5 wynosi 1.995(13) $\text{\AA}$ i 2.655(18) $\text{\AA}$, podczas gdy długość wiązania wodorowego O1W-H1WB...O5#1 (#1 -x+1,-y+1,-z) wynosi 2.08 $\text{\AA}$. Ponadto cząsteczka wody jest akceptorem wiązań wodorowych, w których donorem są fenolowe atomy tlenu. Długość oddziaływań O1-H1O...O1W i O2-H2O...O1W#2 (#2 -x,-y+1,-z) wynosi odpowiednio 1.96 $\text{\AA}$ i 2.03 $\text{\AA}$. Na stabilność struktury wpływają także wiązania wodorowe tworzące

się pomiędzy cząsteczkami 3,5-DTBC. Oddziaływania O3-H3O...O2 i O4-H4O...O3 mają długość 1.95 Å i 2.11 Å. W M2 znaleziono również oddziaływanie C-H... π , utworzone pomiędzy grupą *tert*-butylową cząsteczki drugiej, a pierścieniem aromatycznym (Cg2) cząsteczki 2. W interakcji C34-H34A...Cg2#3 (#3 -x,-y+1,-z+1), odległość C-H...Cg wynosi 2.94 Å. Warto podkreślić, że w MIPYES, znaleziono także sieć wiązań wodorowych, w które są zaangażowane atomy wodoru połączone z atomami tlenu wody i 3,5-di-*tert*-butylokatycholi. Jednakże nie znaleziono oddziaływań, w które są zaangażowane pierścienie aromatyczne.

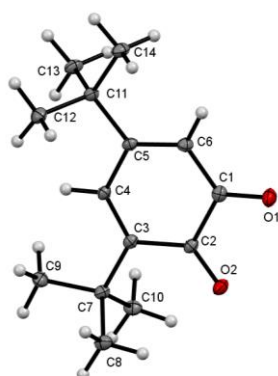
Tabela 53. Wiązania wodorowe dla M2 [$\text{\AA}$, $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O1W-H1WA...O6	0.857(13)	1.995(13)	2.8400(14)	168.5(18)
O1W-H1WA...O5	0.857(13)	2.655(18)	3.1665(13)	119.6(13)
O1W-H1WB...O5#1	0.84	2.08	2.9043(14)	168.9
O2-H2O...O1W#2	0.84	2.03	2.7914(13)	150.9
O1-H1O...O1W	0.84	1.96	2.7944(13)	177.4
O3-H3O...O2	0.84	1.95	2.7694(15)	163.1
O4-H4O...O3	0.84	2.11	2.5974(16)	116.7

Operacje symetrii:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 -x,-y+1,-z

Związek M3 wykrył się w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. W części asymetrycznej znajduje się jedna cząsteczka organiczna (**Rysunek 105**).



Rysunek 105. Struktura M3.

W bazie związków małowymiarowych CSD znaleziono trzy struktury analogiczne do M3 (stan na dzień 09.09.2024, kody: HIQTEG, HIQTEG01, HIQTEG02) [139–141]. Każda ze zdeponowanych struktur została otrzymana z danych dyfrakcyjnych zebranych

w innej temperaturze: HIGTEQ w temperaturze pokojowej, HIQTEG01 w 171K, a HIQTEG02 w 220K. Wraz z zastosowaniem niższej temperatury pomiaru, odpowiednio zmniejsza się rozmiar komórki elementarnej, co związane jest z zmniejszeniem amplitud oscylacji atomów. Analiza geometrii walencyjnej cząsteczek w strukturach HIQTEG, HIQTEG01, HIQTEG02 i M3 nie wskazuje na istotne statystycznie różnice. Struktura zaprezentowana w niniejszej pracy charakteryzuje się najmniejszymi parametrami komórki elementarnej. Parametry a , b i c są mniejsze o więcej niż 1% w stosunku do struktury otrzymanej z danych zebranych w temperaturze pokojowej (HIQTEG), podczas gdy kąt β zmniejszył się o mniej niż 0.3%. Największą zmianę zaobserwowano w objętości komórki elementarnej, ponieważ objętość dla M3 jest o 3.70% mniejsza w stosunku do HIQTEG. Struktura M3 zaprezentowana w niniejszej pracy odznacza się porównywalnym współczynnikiem rozbieżności równym 4.46% w stosunku do HIGTEQ ($R=4.4\%$) podczas gdy w pozostałych strukturach współczynniki są większe od 5%.

Wiązania C1-O1 i C2-O2 mają długości odpowiednio 1.2203(17) Å i 1.2161(17) Å (**Tabela 54**). W pierścieniu obserwuje się wyraźne skrócenie wiązań C3-C4 i C5-C6, których długości wynoszą 1.3481(19) Å i 1.3466(19) Å, w porównaniu z pozostałymi wiązaniami C-C. Analiza geometrii walencyjnej w M3 i porównanie ich z wartościami otrzymanymi dla M1 i M2 wskazuje, że charakter wiązań podwójnych przyjmują wiązania węgiel-tlen oraz wiązania C3-C4 i C5-C6. Natomiast wiązania C1-C2, C2-C3, C4-C5 i C6-C1 o długościach odpowiednio 1.5567(19) Å, 1.4781(18) Å, 1.4799(18) Å i 1.455(2) Å mają charakter wiązań pojedynczych. Powyższa analiza geometrii cząsteczek potwierdza że w strukturze M3 wykrystalizował produkt wcześniej prowadzonej reakcji utleniania (3,5-DTBQ), co jest spójne z wynikami uzyskanymi dla M1 i M2.

Tabela 54. Wybrane wartości długości wiązań [$\text{\AA}$] i kątów [$^\circ$] w M3.

M3 – 3,5-DTBQ			
C1-O1	1.2203(17)	O1-C1-C6	123.71(13)
C2-O2	1.2161(17)	O1-C1-C2	117.72(12)
C1-C2	1.5567(19)	O2-C2-C1	117.27(12)
C2-C3	1.4781(18)	O2-C2-C3	124.73(13)
C3-C4	1.3481(19)	C1-C2-C3	118.00(11)
C4-C5	1.4799(18)	C2-C3-C4	117.10(12)
C5-C6	1.3466(19)	C3-C4-C5	125.39(12)
C6-C1	1.445(2)	C4-C5-C6	120.27(12)
		C5-C6-C1	120.57(13)
		C6-C1-C2	118.54(11)

W strukturze M3 znaleziono sieć oddziaływań C-H...O, w tym dwa wewnątrzcząsteczkowe interakcje C8-H8C...O2 i C10-H10A...O2 o długościach odpowiednio 2.45 Å i 2.40 Å (**Tabela 55**). Międzycząsteczkowe oddziaływania z atomem tlenu O1 mają długość 2.52 Å i 2.55 Å odpowiednio dla C6-H6...O1#1 (#1 -x+1,-y+1,-z+1) i C13-H13A...O1#2 (#2 x+1/2,-y+3/2,z+1/2). Atom tlenu O2 oddziałuje z grupą metylową, a odległość C12-H12C...O2#2 (#2 x+1/2,-y+3/2,z+1/2) wynosi 2.56 Å. W M1 znaleziono również oddziaływanie C-H... π , utworzone pomiędzy grupą *tert*-butylową, a pierścieniem C1-C2-C3-C4-C5-C6 (Cg1). Dla oddziaływania C10-H10B...Cg1#3 (#3 -x+1/2,y+1/2,-z+3/2), odległość C-H...Cg wynosi 2.98 Å. Warto nadmienić, że w strukturze HIQTEG nie znaleziono podobnych oddziaływań C-H... π , a ilość oddziaływań C-H...O była mniejsza w porównaniu do M3.

Tabela 55. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla M3 [$\text{\AA}$ i $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C6-H6...O1#1	0.95	2.52	3.4588(17)	168.8
C8-H8C...O2	0.98	2.45	3.0773(18)	121
C10-H10A...O2	0.98	2.40	3.0187(18)	121
C12-H12C...O2#2	0.98	2.56	3.4647(18)	154
C13-H13A...O1#2	0.98	2.55	3.4639(19)	156

Operacje symetrii:

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 x+1/2,-y+3/2,z+1/2

Podsumowując wyniki uzyskane w rozdziale 22, otrzymano kompleksy miedzi(II) i żelaza(III), które wykazują zdolność do konwersji 3,5-di-*tert*-butylokatecholu. Najbardziej aktywnym związkiem jest związek S6-Cu, którego budowa oparta była na propylodiaminie, a na aminowym atomie azotu podstawione były grupy metylowe. W kompleksie S6-Cu związany ligand zawierał w pierścieniu aromatycznym grupę hydroksylową. Najmniejszą aktywność zaobserwowano dla S28-Cu, którego budowa była oparta na etylenodiaminie, a aminowy atom azotu był połączony z podstawnikami etylowymi. W pierścieniu aromatycznym S28-Cu w dwóch pozycjach podstawione były elektronoakceptorowe atomy bromu. Budowę produktu reakcji potwierdzono badaniami strukturalnymi. Na aktywność otrzymanych biomimetyków wpływają: charakter podstawników, elastyczność mostka diaminowego, kształt sfery koordynacyjnej oraz obecność wolnego aminowego atomu azotu. Związki żelaza(III) z ligandami N,O-donorowymi scharakteryzowanymi w niniejszej pracy okazały się biomimetykami oksydaz katecholowych. Wyniki powyższych analiz potwierdzają, że

otrzymano ligandy, które po skompleksowaniu zarówno z jonami Cu(II) jak i Fe(III) tworzą selektywne biomimetyki działające zgodnie z mechanizmem analogicznym do mechanizmu oksydaz katecholowych. Zarówno wyniki badań spektroskopowych jak i strukturalnych nie wskazują, że kompleksy żelaza(III) działają zgodnie z mechanizmem dioksygenazy katecholowej.

23. Wnioski

Na podstawie analizy wyników badań opisanych w niniejszej pracy można sformułować następujące wnioski:

- 🧪 zastosowanie trietyloaminy w syntezach kompleksów żelaza(III) prowadzonych z użyciem ligandów N_2O_2 -donorowych pozwala otrzymać nietrwałe dwujądrowe kompleksy, w których atomy żelaza połączone są mostkiem tlenowym,
- 🧪 sztywna architektura ligandów N_2O_2 -donorowych pochodnych etylenodiaminy i cykloheksanodiaminy nie sprzyja aktywności katalitycznej kompleksów żelaza(III) jako biomimetyków dioksygenaz katecholowych i oksydaz katecholowych,
- 🧪 obecność podstawników w pierścieniach aromatycznych otrzymanych zasad Schiffa w pozycjach 3 i 5 wpływa stabilizująco na strukturę nowo otrzymanych związków kompleksowych żelaza(III),
- 🧪 w otrzymanych kompleksach żelaza(III) i miedzi(II) zaobserwowano silniejszą interakcję pomiędzy jonem metalu a atomem azotu iminowym w porównaniu z wiązaniem metalu z azotem aminowym. Zmiana długości wiązań skorelowana jest z zatłoczeniem sterycznym na trzeciorzędowym atomie azotu. Słabiej związana grupa aminowa może wykazywać zdolność do oddysocjowania od centrum katalitycznego, w trakcie reakcji utleniania 3,5-di-*tert*-butyloKatecholu, co zwiększa efektywność działania badanych biomimetyków,
- 🧪 otrzymane kompleksy żelaza(III) i miedzi(II) z ligandami N_2O -donorowymi są zdolne do selektywnego przekształcania 3,5-di-*tert*-butyloKatecholu do 3,5-di-*tert*-butylochinonu, zgodnie z mechanizmem analogicznym do działania oksydaz katecholowych,

- 🧪 na skuteczność działania otrzymanych kompleksów wpływa obecność wolnej sprotonowanej grupy aminowej oraz charakter podstawników w pierścieniu aromatycznym ligandów N₂O-donorowych. Podstawniki elektronoakceptorowe wpływają na obniżenie efektywności w porównaniu ze sterycznie wymagającymi grupami *tert*-butylowymi,
- 🧪 wśród kompleksów żelaza(III) najbardziej efektywny okazał się S19-Fe, natomiast wśród kompleksów miedzi(II) najlepszą skuteczność w badanym czasie wykazał związek kompleksowy S6-Cu,
- 🧪 zauważono, że kompleksy zawierające ligandy N₂O-donorowe pochodne propylodiaminy wykazywały w badanym czasie większą skuteczność utlenienia 3,5-di-*tert*-butylokatecholu w porównaniu z kompleksami zawierającymi zasady Schiffa będące pochodnymi etylenodiaminy,

24. Streszczenie

Celem pracy była synteza i przebadanie aktywności nowej grupy biomimetycznych kompleksów żelaza(III) i miedzi(II) jako analogów enzymów – dioksygenaz katecholowych i oksydaz katecholowych. Doniesienia literaturowe wskazują, że budowa ligandów w związkach kompleksowych odgrywa kluczową rolę w kontekście aktywności biomimetyków oraz mechanizmu konwersji katecholi, co stanowiło podstawę do zaprojektowania nowych ligandów N,O-donorowych będących zasadami Schiffa.

Na drodze syntezy chemicznej otrzymano trzy serie ligandów (27 związków), pochodnych 3-(Dimetyloamino)-1-propylaminy, 2-(Dimetyloamino)etyloaminy i 2-(Dietyloamino)etyloaminy. Budowę zasad Schiffa potwierdzono spektroskopią rezonansu magnetycznego ^1H i ^{13}C NMR, spektroskopią w podczerwieni oraz analizą elementarną. Dla 7 związków (S17L, S18L, S19L, S23L, S24L, S27L i S28L) otrzymano monokryształy, dla których wykonano badania strukturalne potwierdzające ich budowę. Otrzymane ligandy wykorzystano w syntezach biomimetyków. W tym celu przeprowadzono szereg syntez kompleksów żelaza(III) i miedzi(II). W formie krystalicznej uzyskano 3 kompleksy Fe(III) (S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe), 13 kompleksów Cu(II) (S6-Cu, S7-Cu, S8-Cu, S9-Cu, S22-Cu, S26-Cu, S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu, S31-Cu, S32-Cu, S33-Cu i S34-Cu) i 8 kompleksów potrójnych, w których związany był także substrat – katechol (S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT, S18-Fe-CAT, S19-Fe-CAT, S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT). Nie udało się otrzymać żadnego kompleksu z jonem miedzi(II) zawierającego katechol. Dla otrzymanych kryształów związków kompleksowych przeprowadzono badania strukturalne, które pozwoliły na określenie dokładnej budowy otrzymanych układów.

Dla 16 otrzymanych związków miedzi(II) i żelaza(III) potwierdzono aktywność wobec 3,5-di-*tert*-butylokatecholu (3,5-DTBC) monitorując przebieg reakcji na widmie UV-VIS. Pojawienie się pasma z maksimum przy ok. 400 nm potwierdziło że głównym produktem konwersji 3,5-DTBC przez otrzymane związki jest 3,5-di-*tert*-butylochinon (3,5-DTBQ). W badanych układach nie zaobserwowano zmian spektralnych charakterystycznych dla biomimetyków dioksygenaz katecholowych. Ponadto obecność 3,5-DTBQ w mieszaninie poreakcyjnej została potwierdzona badaniami strukturalnymi monokryształów uzyskanych po prowadzonej reakcji konwersji. Najlepszą aktywność wśród wszystkich badanych związków uzyskano dla S6-Cu, w którym ligand zawierał

w pozycji 4 pierścienia aromatycznego grupę hydroksylową. Najmniej aktywny okazał się kompleks S28-Cu, zawierający w pozycjach 3 i 5 pierścienia aromatycznego podstawniki bromkowe. Wśród kompleksów żelaza(III) najlepszą aktywność wykazał S19-Fe, w którym ligand zawierał grupy *tert*-butylowe podstawione w pierścieniu aromatycznym w pozycjach 3 i 5.

Analiza otrzymanych wyników wskazuje na korelację aktywności katalitycznej otrzymanych związków z ich budową. Wszystkie otrzymane kompleksy żelaza(III) i miedzi(II) z zaprojektowanymi ligandami działają zgodnie z mechanizmem oksydaz katecholowych. Uzyskane wyniki wskazują, że obecność niezwiązanej sprotonowanej grupy aminowej znacząco wpływa na zwiększenie aktywności otrzymanych kompleksów, podczas gdy elektronoakceptorowe właściwości podstawników chlorkowych i bromkowych w pierścieniu aromatycznym obniżają aktywność. Badania wykazały, że obecność mostka propylodiaminowego w strukturze liganda powoduje zwiększenie efektywności katalizatora w porównaniu z związkami zawierającymi mostek etylenodiaminowy.

25. Abstract

The work aimed to develop a new group of biomimetic iron(III) and copper(II) complexes and study the activity as analogues of enzymes – catechol dioxygenases and catechol oxidases. Literature reports indicate that the structure of ligands in complex compounds plays a key role in the context of biomimetic activity and the mechanism of catechol conversion, which was the basis for designing new N, O-donor ligands being Schiff bases.

Three series of ligands (27 compounds) were obtained by chemical synthesis, derivatives of 3-(Dimethylamino)-1-propylamine, 2-(Dimethylamino)ethylamine and 2-(Diethylamino)ethylamine. The structure of Schiff bases was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, and elemental analysis. For 7 compounds (S17L, S18L, S19L, S23L, S24L, S27L, and S28L) single crystals were obtained, for which structural studies were performed to confirm their structure. The obtained ligands were used in the syntheses of biomimetics. For this purpose, a series of syntheses of iron(III) and copper(II) complexes were performed. In the crystalline form, 3 Fe(III) complexes (S17-Fe, S19-Fe and S29-Fe), 13 Cu(II) complexes (S6-Cu, S7-Cu, S8-Cu, S9-Cu, S22-Cu, S26-Cu, S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu, S31-Cu, S32-Cu, S33-Cu and S34-Cu) and 8 complexes containing the substrate – catechol (S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT, S18-Fe-CAT, S19-Fe-CAT, S27-Fe-CAT-H₂O, S27-Fe-CAT-MeOH and S28-Fe-CAT) were obtained. No ternary complex with copper(II) ion could be obtained. Structural studies were carried out for the crystals of complex compounds, which allowed for determining the exact structure of the obtained systems.

For 16 obtained copper(II) and iron(III) complexes, activity towards 3,5-di-tert-butylcatechol (3,5-DTBC) was confirmed by monitoring the course of the reaction in the UV-VIS spectrum. The appearance of a band with a maximum of approx. 400 nm confirmed that the main product of 3,5-DTBC conversion by the obtained compounds is 3,5-di-tert-butylquinone (3,5-DTBQ). In the studied systems, no spectral changes characteristic of catechol dioxygenase biomimetics were observed. Moreover, the presence of 3,5-DTBQ in the post-reaction mixture was confirmed by structural studies of single crystals obtained after the conducted conversion reaction. The best activity among all tested complexes was obtained for S6-Cu, in which the ligand

contained a hydroxyl group in position 4 of the aromatic ring. The least active complex was S28-Cu, containing bromide substituents in positions 3 and 5 of the aromatic ring. Among the iron(III) complexes, the best activity was shown by S19-Fe, in which the ligand contained tert-butyl groups substituted in positions 3 and 5 of the aromatic ring.

Analysis of the obtained results indicates correlations between the catalytic activity of the obtained compounds and their structure. All obtained iron(III) and copper(II) complexes with designed ligands act following the mechanism of action of catechol oxidases. The obtained results indicate that the presence of an unbound protonated amine group significantly increases the activity of the obtained complexes, while the electron-accepting properties of chloride and bromide substituents in the aromatic ring reduce the activity. Studies have shown that the presence of a propyldiamine bridge in the ligand structure increases the efficiency of the catalyst compared to compounds containing an ethylenediamine bridge.

26. Spis tabel

Tabela 1. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla związków MB1-Fe, MB1-diFe, MB2-Fe i MB2-diFe.....	118
Tabela 2. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej MB1-Fe.	121
Tabela 3. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla MB1-Fe [Å, °].....	122
Tabela 4. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej MB1-diFe.	125
Tabela 5. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla MB1-diFe [Å, °].....	126
Tabela 6. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej MB2-Fe.	128
Tabela 7. Oddziaływania międzycząsteczkowe dla MB2-Fe [Å, °].....	129
Tabela 8. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej MB2-diFe.	132
Tabela 9. Charakterystyka spektralna S7 w zakresie IR.	138
Tabela 10. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla ligandów S17-S19 i S23.....	143
Tabela 11. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla ligandów S24, S27 i S28.....	144
Tabela 12. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w S17 i S18.....	146
Tabela 13. Wiązania wodorowe, oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S17 i S18 [Å, °].	150
Tabela 14. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w S19.	152
Tabela 15. Wiązanie wodorowe i oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe dla S19 [Å i °].....	153
Tabela 16. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w S23 i S24.....	154
Tabela 17. Wiązania wodorowe, oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S23 i S24 [Å, °].	155
Tabela 18. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w S27 i S28.....	158
Tabela 19. Wiązania wodorowe, oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S27 i S28 [Å, °].	160

Tabela 20. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla S17-Fe, S19-Fe i S29-Fe.....	164
Tabela 21. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej Fe(III) w [Fe(L) ₂ Cl ₂] ⁺	166
Tabela 22. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej Fe(III) w [FeCl ₄] ⁻	167
Tabela 23. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S17-Fe [Å, °].....	168
Tabela 24. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S19-Fe.	171
Tabela 25. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S19-Fe [Å, °]. .	171
Tabela 26. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S29-Fe.	173
Tabela 27. Oddziaływania międzycząsteczkowe dla S29-Fe [Å, °].	174
Tabela 28. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S7-Fe-CAT, S9-Fe-CAT, S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT.	179
Tabela 29. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S27-Fe-CAT-H ₂ O, S27-Fe-CAT-MeOH i S28-Fe-CAT.	180
Tabela 30. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT.....	183
Tabela 31. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT [Å, °].	184
Tabela 32. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S27-Fe-CAT-H ₂ O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT.	189
Tabela 33. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S27-Fe-CAT-H ₂ O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT [Å, °].....	190
Tabela 34. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S7-Fe-CAT.....	194
Tabela 35. Wiązania wodorowe i oddziaływania międzycząsteczkowe dla S7-Fe-CAT [Å, °].	195
Tabela 36. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S6-Cu, S7-Cu, S8-Cu, S9-Cu.	201

Tabela 37. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S22-Cu, S26-Cu, S27-Cu, S28-Cu.....	202
Tabela 38. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S29-Cu, S31-Cu, S32-Cu, S33-Cu.....	203
Tabela 39. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla kompleksów S34-Cu.	204
Tabela 40. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S9-Cu.....	206
Tabela 41. Oddziaływania międzycząsteczkowe dla S9-Cu [Å, °].....	206
Tabela 42. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S22-Cu, S32-Cu i S34-Cu.	209
Tabela 43. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S22-Cu, S32-Cu i S43-Cu [Å, °].....	211
Tabela 44. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S7-Cu i S8-Cu.	214
Tabela 45. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S7-Cu i S8-Cu [Å, °].....	216
Tabela 46. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej S26-Cu.....	221
Tabela 47. Wiązanie wodorowe oraz oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla S26-Cu [Å, °].....	222
Tabela 48. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w sferze koordynacyjnej związków o budowie [Cu(L)Cl].....	225
Tabela 49. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla kompleksów miedzi o budowie [Cu(L)Cl] [Å, °].....	228
Tabela 50. Zestawienie danych uzyskanych podczas reakcji konwersji 3,5-DTBC.	243
Tabela 51. Dane krystalograficzne i parametry udokładnienia dla M1, M2 i M3.	256
Tabela 52. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w M2.....	259
Tabela 53. Wiązania wodorowe dla M2 [Å, °].....	260
Tabela 54. Wybrane wartości długości wiązań [Å] i kątów [°] w M3.....	261
Tabela 55. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe dla M3 [Å i °].	262

27. Spis rysunków

Rysunek 1. Produkty utleniania katecholu przez intra- i ekstradiolowe dioksygenazy katecholowe. Cyfrą 1 oznaczono rozszczepienie katalizowane przez 1,2-CD, a cyfrą 2 rozszczepienie katalizowane przez 2,3-CD.	18
Rysunek 2. Centrum aktywne 1,2-dioksygenazy katecholowej: (a) ze związaną cząsteczką wody (PDB-2XSR) i (b) ze związaną cząsteczką substratu – katecholu (PDB-3HHY).	19
Rysunek 3. Mechanizm utleniania katecholu przez dioksygenazy intradiolowe.....	21
Rysunek 4. Centrum aktywne 2,3-dioksygenazy katecholowej (a) ze związanymi cząsteczkami wody (PDB-5ZSZ) i (b) ze związaną cząsteczką substratu 4-metyloKatecholu (PDB-5ZNH).....	22
Rysunek 5. Mechanizm utleniania katecholu przez dioksygenazy ekstradiolowe. .	23
Rysunek 6. Zmiany spektralne zarejestrowane podczas reakcji kompleksu żelaza(III) z L116 wobec 3,5-DTBC [20].	24
Rysunek 7. Produkty konwersji 3,5-DTBC [2].	25
Rysunek 8. Czterokleszczowe ligandy N ₃ O- i NO ₃ -donorowe [2].	27
Rysunek 9. Czterokleszczowe ligandy N ₂ O ₂ -donorowe [2].	28
Rysunek 10. Czterokleszczowe ligandy N ₄ -donorowe [2].	29
Rysunek 11. Izomeria fac (z lewej) i izomeria mer (z prawej) kompleksów metali o oktaedrycznej sferze koordynacyjnej.....	38
Rysunek 12. Trójkleszczowe ligandy N ₃ -donorowe [2].	39
Rysunek 13. Trójkleszczowe ligandy N/O-donorowe [2]	41
Rysunek 14. Trójkleszczowe ligandy N ₃ -donorowe – pochodne izoindoliny [2]. ..	45
Rysunek 15. Ligandy L125 i L126 [2].	52
Rysunek 16. Centrum aktywne oksydazy katecholowej: (a) w natywnej utlenionej formie Cu(II)-Cu(II) (PDB-1BT1) i (b) w stanie zredukowanym Cu(I)-Cu(I) (PDB-1BT2).	54
Rysunek 17. Cykl katalityczny zaproponowany przez Eickena i współpracowników na podstawie określonej struktury krystalicznej, danych spektroskopowych i biochemicznych [77].	55
Rysunek 18. Mechanizm działania oksydazy katecholowej zaproponowany przez Siegbahn'a i Güell'a na podstawie danych eksperymentalnych i obliczeń DFT [78]...	57

Rysunek 19. Zmiany spektralne zarejestrowane podczas reakcji kompleksu miedzi(II) z L180 wobec 3,5-DTBC [90].	58
Rysunek 20. Ligandy N/O-donorowe L127 - L144.	61
Rysunek 21. Ligandy N/O-donorowe L145 - L147 i O-donorowy ligand L148.	63
Rysunek 22. Ligandy N/O-donorowe L149 - L183.	66
Rysunek 23. Ligandy N-donorowe L184 - L193.	70
Rysunek 24. Ligandy N-donorowe L194 - L208.	72
Rysunek 25. Ligandy L207 i L208.	74
Rysunek 26. Ligandy L209 - L217.	75
Rysunek 27. Wzory strukturalne ligandów N ₂ O ₂ -donorowych MB1 i MB2.	86
Rysunek 28. Schemat syntezy zasad Schiffa (S6-S14, S16-S24 i S26-S34).	88
Rysunek 29. Budowa imin pochodnych 3-(dimetyloamino)-1-propyloaminy.	88
Rysunek 30. Budowa imin pochodnych 2-(dimetyloamino)etyloaminy.	94
Rysunek 31. Budowa imin pochodnych 2-(dietyloamino)etyloaminy.	100
Rysunek 32. Część asymetryczna MB1-Fe została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast drugą część aminy symetrycznie zależnej przedstawiono w sposób szkieletowy.	119
Rysunek 33. MB1-Fe z wyszczególnieniem pierwszej sfery koordynacyjnej jonu Fe(III), w kształcie zdeformowanego oktaedru.	120
Rysunek 34. Część asymetryczna kompleksu MB1-diFe (A), połowa kompleksu zawierająca jon Fe1 (B) i druga połowa kompleksu zawierająca jon Fe2 (C) przedstawiona w postaci elipsoid. Dla czytelności część kompleksu przedstawiono w sposób szkieletowy.	123
Rysunek 35. MB1-diFe z wyszczególnieniem pierwszych sfer koordynacyjnych atomów Fe(III), które przyjmują kształt zdeformowanej piramidy kwadratowej.	124
Rysunek 36. Część asymetryczna MB2-Fe, dla czytelności pominięto numeracje atomów węgla w nieuporządkowanych grupach tert-butyłowych.	127
Rysunek 37. Związek MB2-Fe z wyszczególnieniem pierwszej sfery koordynacyjnej jonów Fe1 i Fe2.	127
Rysunek 38. Część asymetryczna MB2-diFe (A) wraz z wyszczególnieniem cząsteczki zawierającej jony Fe1 i Fe2 (B), oraz tej zawierającej jony Fe3 i Fe4 (C).	130
Rysunek 39. Cząsteczka pierwsza MB2-diFe z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe1 i Fe2 (A) u góry. Cząsteczka druga, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe3 i Fe4 (B) na dole.	131

Rysunek 40. Zasada Schiffa S7.	137
Rysunek 41. Widmo ^1H NMR zasady Schiffa S7.....	139
Rysunek 42. Widmo ^{13}C NMR zasady Schiffa S7.	140
Rysunek 43. Widmo IR zasady Schiffa S7.....	141
Rysunek 44. Część asymetryczna S17 i S18.	145
Rysunek 45. Dwie możliwe struktury cząsteczek 1 (A) i 2 (B) zasady Schiffa S17.	147
Rysunek 46. Orientacja cząsteczki 1 w ligandzie S17 pokazuje współpłaszczyznowość fragmentu Ph-C=N-C	148
Rysunek 47. Część asymetryczna S19 (A), oraz nałożenie struktur S19 (niebieski) i WEVDEH (czerwony) (B).....	151
Rysunek 48. Orientacja cząsteczki ligandu S19 pokazująca współpłaszczyznowość fragmentu Ar-C=N-C	152
Rysunek 49. Część asymetryczna S23 (A) i S24 (B).....	153
Rysunek 50. Część asymetryczna S27 i S28.	156
Rysunek 51. Orientacja obu cząsteczek w ligandzie S28 pokazuje współpłaszczyznowość fragmentu Ph-C=N-C	157
Rysunek 52. Część asymetryczna S17-Fe została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część kompleksu symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy. (#1 -x-1,-y+1,-z w otoczeniu Fe1 i #2 -x+1,-y+1,-z+1 w otoczeniu Fe2).....	165
Rysunek 53. S17-Fe z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej w kształcie zdeformowanych oktaedrów dla Fe1 i Fe2 bądź zdeformowanego tetraedru Fe3.	165
Rysunek 54. Część asymetryczna S19-Fe (A), nałożenie struktur S19-Fe (niebieski) i UKICUM (czerwony) (B).....	169
Rysunek 55. S19-Fe, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe(III) w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej.....	170
Rysunek 56. Część asymetryczna S29-Fe.	172
Rysunek 57. S29-Fe z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Fe(III) w kształcie zdeformowanej piramidy kwadratowej.	172
Rysunek 58. Nałożenie struktur S17 (niebieski) i S17-Fe (czerwony). Nałożone zostały atomy O1, C1, C6 i N1.....	174
Rysunek 59. Nałożenie struktur S19 (niebieski) i S19-Fe (czerwony). Nałożone zostały atomy O1, C1, C6.....	175

Rysunek 60. Część asymetryczna kompleksu została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy. Dla S17-Fe-CAT i S18-Fe-CAT część zależna symetrycznie jest generowana przekształceniem $x+1, -y+1, -z+2$	181
Rysunek 61. S17-Fe-CAT u góry i S18-Fe-CAT na dole, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej jonów Fe(III), w kształcie zdeformowanego oktaedru.....	182
Rysunek 62. Części asymetryczne S27-Fe-CAT-H ₂ O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT.....	186
Rysunek 63. Kompleksy S27-Fe-CAT-H ₂ O, S27-Fe-CAT-MeOH, S28-Fe-CAT i S9-Fe-CAT z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej jonów Fe(III), w kształcie zdeformowanego oktaedru.	187
Rysunek 64. Część asymetryczna S7-Fe-CAT.....	193
Rysunek 65. S7-Fe-CAT, z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej atomu Fe(III).. ..	194
Rysunek 66. Nałożenie struktur S27-Fe-CAT-H ₂ O (niebieski) i S27-Fe-CAT-MeOH (czerwony). Dla czytelności molekuly kompleksu przedstawiono w sposób szkieletowy.	197
Rysunek 67. Nałożenie struktur S27-Fe-CAT-H ₂ O (czerwony), S27-Fe-CAT-MeOH (niebieski), S28-Fe-CAT (żółty) i S9-Fe-CAT (zielony). Nałożone zostały atomy Fe1, N1 i O1, a atomy wodoru pominięto dla czytelności.....	198
Rysunek 68. Nałożenie struktur S17-Fe (niebieski) i S17-Fe-CAT (czerwony) w dwóch różnych orientacjach. Nałożono atomy Fe1, N1 i O1 cząsteczki pierwszej kompleksu S17-Fe z cząsteczką S17-Fe-CAT. Dla czytelności w obu związkach pominięto atomy wodoru, a w S17-Fe-CAT jon Fe2 wraz z otoczeniem przedstawiono w sposób szkieletowy.....	199
Rysunek 69. Część asymetryczna S9-Cu.	205
Rysunek 70. S9-Cu z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej jonu Cu(II) w kształcie zdeformowanej huśtawki.....	205
Rysunek 71. Część asymetryczna S32-Cu.	207
Rysunek 72. Związki S22-Cu i S34-Cu. Część asymetryczna została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część cząsteczki symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy ($-x+1, -y+1, -z+2$).	207

Rysunek 73. Nałożenie struktur S22-Cu (czerwony), S32-Cu (niebieski) i S34-Cu (zielony). Nałożone zostały na siebie atomy Cu1, N1, N2, O1, Cl1 w górnej części kompleksu. Atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności.	210
Rysunek 74. Związki S7-Cu u góry i S34-Cu na dole. Część asymetryczna została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część cząsteczki symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy (#1 -x,-y+1,-z+1 i #2 -x+1,-y+1,-z+2).	213
Rysunek 75. Nałożenie struktur S7-Cu (czerwony), S8-Cu (niebieski). Nałożone na siebie zostały atomy tworzące płasko-kwadratową sferę koordynacyjną.	215
Rysunek 76. Zbliżenie na jony Cu1 i Cu2 w S8-Cu. Linia przerywaną zaznaczono oddziaływania Cg...Cu.	218
Rysunek 77. Nałożenie struktur S27-Cu (niebieski) i BUDHSK (czerwony). Nałożone zostały atomy N1, O1 i Cu1.	218
Rysunek 78. Część asymetryczna S26-Cu została przedstawiona za pomocą elipsoid, natomiast część cząsteczki symetrycznie zależną przedstawiono w sposób szkieletowy (#1 -x+2,-y+1,-z+1 i #2 -x+1,-y+2,-z+2).	219
Rysunek 79. S26-Cu z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Cu(II) w kształcie zdeformowanej bipiramidy trygonalnej.	220
Rysunek 80. Struktury kompleksów miedzi(II) o wzorze ogólnym [Cu(L)Cl].	223
Rysunek 81. Kompleksy miedzi(II) o budowie [Cu(L)Cl] z wyszczególnieniem sfery koordynacyjnej Cu(II) w kształcie zdeformowanej huśtawki (S6-Cu) oraz zdeformowanego płaskiego kwadratu (S27-Cu, S28-Cu, S29-Cu, S31-Cu, S33-Cu)..	224
Rysunek 82. Nałożenie struktur S27-Cu (zielony), S28-Cu (żółty), S29-Cu (pomarańczowy), S31-Cu (czerwony) i S33-Cu (niebieski). Nałożone zostały na siebie atomy azotu i tlenu pochodzące ze związanego liganda, atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności.	227
Rysunek 83. Nałożenie struktur S27-Cu (niebieski) i XICHAT (czerwony) (A) po lewej i nałożenie struktur S27-Cu (niebieski) i QERXUH (zielony).	230
Rysunek 84. Wykres punktowy pokazujący zależności kątów ANG1 i ANG2 w strukturach czterokordynacyjnych kompleksów miedzi(II).	232
Rysunek 85. Mapa heatplott, pokazująca liczbę trafień w funkcji wcześniej zdefiniowanych kątów ANG1 i ANG2.	233
Rysunek 86. Nałożenie cząsteczki pierwszej struktury S27 (niebieski) i S27-Cu (czerwony).	234
Rysunek 87. Nałożenie struktur S29-Fe (niebieski) i S29-Cu (czerwony).	235

Rysunek 88. Przedstawienie związków kompleksowych układów ligand-żelazo(III)-substrat przez reprezentacje van der Waalsa, pokazujące hydrofobową kieszeń utworzoną wokół substratu.	238
Rysunek 89. Widma UV-VIS dla monojądrowych kompleksów żelaza(III).	240
Rysunek 90. Schemat reakcji utleniania 3,5-DTBC do 3,5-DTBQ.	240
Rysunek 91. Widma UV-VIS dla monojądrowych kompleksów miedzi(II).	241
Rysunek 92. Widma UV-VIS dla (A) dijądrowego kompleksu miedzi(II) i (B) i trijądrowych kompleksów miedzi(II).	242
Rysunek 93. Schemat przedstawiający budowę ligandów związanych w kompleksy żelaza(III).	244
Rysunek 94. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S17, S19 i S29. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^-	245
Rysunek 95. Schemat przedstawiający budowę ligandów związanych w kompleksy (A) monojądrowe, (B) dijądrowy kompleks miedzi(II) i (C) trijądrowe kompleksy miedzi(II).	245
Rysunek 96. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S6, S26 i S31. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^-	246
Rysunek 97. Związki kompleksowe zawierające ligandy S7, S8 i kation kompleksowy zawierający ligand S9. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^-	247
Rysunek 98. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S27, S28 i S29. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^-	248
Rysunek 99. Przedstawienie związków kompleksowych układów żelazo(III)- ligand-substrat przez reprezentacje van der Waalsa, pokazujące hydrofobową kieszeń utworzoną wokół substratu.	250
Rysunek 100. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S22, S32 i S34. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^-	251
Rysunek 101. Kationy kompleksowe zawierające ligandy S27 i S33. Przedstawienie za pomocą reprezentacji van der Waalsa pokazuje dostęp do centrum metalicznego po oddysocjowaniu jonów Cl^-	252

Rysunek 102. Zmiana absorpcji w czasie konwersji 3,5-DTBC, wyznaczona dla powstającego pasma odpowiadającego tworzącemu się produktowi 3,5-di-tert-butylochinonowi.	253
Rysunek 103. Przedstawienie kationów kompleksowych związków S29-Cu i S29-Fe przez reprezentacje van der Waalsa, pokazujące dostęp do centrum metalicznego.	254
Rysunek 104. Część asymetryczna M1 i M2.	257
Rysunek 105. Struktura M3.	260

28. Bibliografia

1. Krüger, H.-J. Iron-Containing Models of Catechol Dioxygenases. In *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Published By Imperial College Press And Distributed By World Scientific Publishing Co., **2000**; pp. 363–413.
2. Kałduńska, K.; Kozakiewicz, A.; Wujak, M.; Wojtczak, A. Biological Inspirations: Iron Complexes Mimicking the Catechol Dioxygenases. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 3250, doi:10.3390/ma14123250.
3. D. H. Bugg, T.; J. Winfield, C. Enzymatic cleavage of aromatic rings: mechanistic aspects of the catechol dioxygenases and later enzymes of bacterial oxidative cleavage pathways. *Nat. Prod. Rep.* **1998**, *15*, 513, doi:10.1039/a815513y.
4. Guzik, U.; Greń, I.; Wojcieszynska, D.; Łabuzek, S. Dioksygenazy - Główne enzymy degradacji związków w aromatycznych. *Biotechnologia* **2008**, *82*, 71-88.
5. Lipscomb, J.D. Mechanism of extradiol aromatic ring-cleaving dioxygenases. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2008**, *18*, 644–649, doi:10.1016/j.sbi.2008.11.001.
6. Siegbahn, P.E.M.; Haeffner, F. Mechanism for Catechol Ring-Cleavage by Non-Heme Iron Extradiol Dioxygenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8919–8932, doi:10.1021/ja0493805.
7. Nazmi, A.R.; Muthu, M.; Lloyd-Jones, G. Manipulating intradiol dioxygenases by C-terminus truncation. *Enzyme Microb. Technol.* **2019**, *125*, 21–28, doi:10.1016/j.enzmictec.2019.02.007.
8. Hitomi, Y.; Yoshida, M.; Higuchi, M.; Minami, H.; Tanaka, T.; Funabiki, T. A linear correlation between energy of LMCT band and oxygenation reaction rate of a series of catecholatoiron(III) complexes: initial oxygen binding during intradiol catechol oxygenation. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 755–763, doi:10.1016/j.jinorgbio.2004.12.004.
9. Guzik, U.; Hupert-Kocurek, K.; Sitnik, M.; Wojcieszynska, D. High activity catechol 1,2-dioxygenase from *Stenotrophomonas maltophilia* strain KB2 as a useful tool in cis,cis-muconic acid production. *Antonie Van Leeuwenhoek* **2013**, *103*, 1297–1307, doi:10.1007/s10482-013-9910-8.
10. Micalella, C.; Martignon, S.; Bruno, S.; Pioselli, B.; Caglio, R.; Valetti, F.; Pessione, E.; Giunta, C.; Rizzi, M. X-ray crystallography, mass spectrometry and single crystal microspectrophotometry: A multidisciplinary characterization of catechol 1,2 dioxygenase. *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics* **2011**, *1814*, 817–823, doi:10.1016/j.bbapap.2010.09.008.
11. Matera, I.; Ferraroni, M.; Kolomytseva, M.; Golovleva, L.; Scozzafava, A.; Briganti, F. Catechol 1,2-dioxygenase from the Gram-positive *Rhodococcus opacus* 1CP: Quantitative structure/activity relationship and the crystal structures of native enzyme and catechols adducts. *J. Struct. Biol.* **2010**, *170*, 548–564, doi:10.1016/j.jsb.2009.12.023.
12. Ferraroni, M.; Kolomytseva, M.P.; Solyanikova, I.P.; Scozzafava, A.; Golovleva, L.A.; Briganti, F. Crystal Structure of 3-Chlorocatechol 1,2-dioxygenase Key Enzyme of a New Modified Ortho-pathway from the Gram-positive *Rhodococcus opacus* 1CP Grown on 2-chlorophenol. *J. Mol. Biol.* **2006**, *360*, 788–799, doi:10.1016/j.jmb.2006.05.046.
13. Costas, M.; Mehn, M.P.; Jensen, M.P.; Que, L. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986, doi:10.1021/cr020628n.

14. Wang, P.; Yap, G.P.A.; Riordan, C.G. Five-coordinate M II -semiquinonate (M = Fe, Mn, Co) complexes: reactivity models of the catechol dioxygenases. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5871–5873, doi:10.1039/C3CC49143A.
15. Morris, A.M.; Pierpont, C.G.; Finke, R.G. Dioxygenase catalysis by d0 metal–catecholate complexes containing vanadium and molybdenum with H₂(3,5-DTBC) and H₂(3,6-DTBC) substrates. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, 309, 137–145, doi:10.1016/j.molcata.2009.05.008.
16. Yin, C.-X.; Finke, R.G. Vanadium-Based, Extended Catalytic Lifetime Catechol Dioxygenases: Evidence for a Common Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9003–9013, doi:10.1021/ja051594e.
17. Chen, Z.-F.; Liao, Z.-R.; Li, D.-F.; Li, W.-K.; Meng, X.-G. Crystal structure and catecholase-like activity of a mononuclear complex [Cu(EDTB)]²⁺ (EDTB=N,N,N',N'-tetrakis(2'-benzimidazolyl methyl)-1,2-ethanediamine). *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1315–1318, doi:10.1016/j.jinorgbio.2004.04.006.
18. Safaei, E.; Heidari, S.; Wojtczak, A.; Cotič, P.; Kozakiewicz, A. 4-Nitrocatecholato iron(III) complexes of 2-aminomethyl pyridine-based bis(phenol) amine as structural models for catechol-bound 3,4-PCD. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1106, 30–36, doi:10.1016/j.molstruc.2015.10.038.
19. Garai, M.; Dey, D.; Yadav, H.R.; Choudhury, A.R.; Kole, N.; Biswas, B. Catalytic aspects of a nickel(II)–bipyridine complex towards phosphatase and catechol dioxygenase activity. *Polyhedron* **2017**, 129, 114–122, doi:10.1016/j.poly.2017.03.038.
20. Dhanalakshmi, T.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Synthesis, structure, spectra and reactivity of iron(III) complexes of imidazole and pyrazole containing ligands as functional models for catechol dioxygenases. *Dalt. Trans.* **2009**, 8317, doi:10.1039/b903602d.
21. Funabiki, T.; Sakamoto, H.; Yoshida, S.; Tarma, K. Oxidative aromatic ring cleavage of 3,5-di-*t*-butylcatechol, with total insertion of molecular oxygen, catalysed by 2,2'-bipyridine–iron(II) complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 754–755, doi:10.1039/C39790000754.
22. Funabiki, T.; Mizoguchi, A.; Sugimoto, T.; Yoshida, S. Intra- and Extradial Oxygenations of 3,5-di-*tert* -Butylcatechol Catalyzed By Bipyridinepyridineiron(III) Complex. *Chem. Lett.* **1983**, 12, 917–920, doi:10.1246/cl.1983.917.
23. Funabiki, T.; Mizoguchi, A.; Sugimoto, T.; Tada, S.; Mitsuji, T.; Sakamoto, H.; Yoshida, S. Oxygenase model reactions. 1. Intra- and extradial oxygenations of 3,5-di-*tert*-butylcatechol catalyzed by (bipyridine)(pyridine)iron(III) complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2921–2932, doi:10.1021/ja00271a022.
24. Funabiki, T.; Nagai, Y.; Kojima, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; Masuda, H. X-ray crystallographic and absorption spectroscopic analyses of structures of catecholato (pyridine)iron chloride complexes in relevance to functional model complexes for catechol 1,2-dioxygenases. *Inorganica Chim. Acta* **1998**, 275–276, 222–229, doi:10.1016/S0020-1693(97)06182-3.
25. Anitha, N.; Palaniandavar, M. Mononuclear iron(III) complexes of 3N ligands in organized assemblies: spectral and redox properties and attainment of regioselective extradial dioxygenase activity. *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 1888, doi:10.1039/c0dt01012j.
26. Anitha, N.; Palaniandavar, M. Selective extradial cleavage of catechol achieved in organized assemblies using [Fe(BPA)Cl₃] (BPA = bis(pyridylmethyl)amine). *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 1195–1197, doi:10.1039/B915059E.

27. Weller, M.G.; Weser, U. Ferric nitrilotriacetate: an active-center analog of pyrocatechase. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3752–3754, doi:10.1021/ja00377a049.
28. White, L.S.; Nilsson, P. V.; Pignolet, L.H.; Que, L. Iron(III)-catalyzed oxygenation of catechols. Structure of (nitrilotriacetato)(3,5-di-tert-butylcatecholato)ferrate(III) dianion. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8312–8313, doi:10.1021/ja00338a061.
29. Cox, D.D.; Que, L. Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. The role of the iron(III) center. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8085–8092, doi:10.1021/ja00232a021.
30. Que, L.; Kolanczyk, R.C.; White, L.S. Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. Structure, reactivity, and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5373–5380, doi:10.1021/ja00252a012.
31. Jang, H.G.; Cox, D.D.; Que, L. A highly reactive functional model for the catechol dioxygenases. Structure and properties of [Fe(TPA)DBC]BPh₄. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9200–9204, doi:10.1021/ja00024a028.
32. Cox, D.D.; Benkovic, S.J.; Bloom, L.M.; Bradley, F.C.; Nelson, M.J.; Que, L.; Wallick, D.E. Catecholate LMCT bands as probes for the active sites of nonheme iron oxygenases. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2026–2032, doi:10.1021/ja00215a002.
33. Jastrzebski, R.; Quesne, M.G.; Weckhuysen, B.M.; de Visser, S.P.; Bruijninx, P.C.A. Experimental and Computational Evidence for the Mechanism of Intradiol Catechol Dioxygenation by Non-Heme Iron(III) Complexes. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 15686–15691, doi:10.1002/chem.201404988.
34. Jastrzebski, R.; van den Berg, E.J.; Weckhuysen, B.M.; Bruijninx, P.C.A. Sustainable production of dimethyl adipate by non-heme iron(III) catalysed oxidative cleavage of catechol. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2103–2109, doi:10.1039/C4CY01562B.
35. Viswanathan, R.; Palaniandavar, M.; Balasubramanian, T.; Muthiah, T.P. Functional Models for Catechol 1,2-Dioxygenase. Synthesis, Structure, Spectra, and Catalytic Activity of Certain Tripodal Iron(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2943–2951, doi:10.1021/ic970708n.
36. Velusamy, M.; Palaniandavar, M.; Gopalan, R.S.; Kulkarni, G.U. Novel Iron(III) Complexes of Tripodal and Linear Tetradentate Bis(phenolate) Ligands: Close Relevance to Intradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8283–8293, doi:10.1021/ic020569w.
37. Palaniandavar, M.; Velusamy, M.; Mayilmurugan, R. Iron(III) complexes of certain tetradentate phenolate ligands as functional models for catechol dioxygenases. *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 601–610, doi:10.1007/BF02703959.
38. Velusamy, M.; Mayilmurugan, R.; Palaniandavar, M. Iron(III) Complexes of Sterically Hindered Tetradentate Monophenolate Ligands as Functional Models for Catechol 1,2-Dioxygenases: The Role of Ligand Stereoelectronic Properties. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6284–6293, doi:10.1021/ic049802b.
39. Mayilmurugan, R.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. A New Tripodal Iron(III) Monophenolate Complex: Effects of Ligand Basicity, Steric Hindrance, and Solvent on Regioselective Extradiol Cleavage. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6038–6049, doi:10.1021/ic700646m.
40. Mayilmurugan, R.; Visvaganesan, K.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Iron(III) Complexes of Tripodal Monophenolate Ligands as Models for Non-Heme Catechol Dioxygenase Enzymes: Correlation of Dioxygenase Activity with Ligand Stereoelectronic Properties. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8771–8783, doi:10.1021/ic900969n.

41. Sundaravel, K.; Sankaralingam, M.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Biomimetic iron(III) complexes of N3O and N3O2 donor ligands: protonation of coordinated ethanolate donor enhances dioxygenase activity. *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 8444, doi:10.1039/c1dt10495k.
42. Li, F.; Wang, M.; Li, P.; Zhang, T.; Sun, L. Iron(III) Complexes with a Tripodal N3O Ligand Containing an Internal Base as a Model for Catechol Intradiol-Cleaving Dioxygenases. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9364–9371, doi:10.1021/ic700664u.
43. Balamurugan, M.; Vadivelu, P.; Palaniandavar, M. Iron(III) complexes of tripodal tetradentate 4N ligands as functional models for catechol dioxygenases: the electronic vs. steric effect on extradiol cleavage. *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 14653–14668, doi:10.1039/C3DT52145A.
44. Merkel, M.; Schnieders, D.; Baldeau, S.M.; Krebs, B. Structural Snapshots of a Dynamic Coordination Sphere in Model Complexes for Catechol 1,2-Dioxygenases. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 783–790, doi:10.1002/ejic.200300420.
45. Merkel, M.; Pascaly, M.; Krebs, B.; Astner, J.; Foxon, S.P.; Schindler, S. Chelate Ring Size Variations and Their Effects on Coordination Chemistry and Catechol Dioxygenase Reactivity of Iron(III) Complexes †. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7582–7589, doi:10.1021/ic050708k.
46. Xu, J.-Y.; Astner, J.; Walter, O.; Heinemann, F.W.; Schindler, S.; Merkel, M.; Krebs, B. Iron(III) Complexes with the Ligand N',N'-Bis[(2-pyridyl)methyl]ethylenediamine (uns-penp) and Its Amide Derivative N-Acetyl-N',N'-bis[(2-pyridyl)methyl]ethylenediamine (acetyl-uns-penp). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 1601–1610, doi:10.1002/ejic.200500902.
47. Saberikia, I.; Safaei, E.; Kowsari, M.H.; Lee, Y.-I.; Cotic, P.; Bruno, G.; Rudbari, H.A. A new iron(III) complex of glycine derivative of amine-chloro substituted phenol ligand: Synthesis, characterization and catechol dioxygenase activity. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1029, 60–67, doi:10.1016/j.molstruc.2012.06.047.
48. Lauffer, R.B.; Heistand, R.H.; Que, L. Dioxygenase models. Crystal structures of the 2,4-pentanedionato, phenanthrenesemiquinone, and catecholato complexes of N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)iron(III). *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 50–55, doi:10.1021/ic00143a013.
49. Safaei, E.; Naghdi, N.; Jagličić, Z.; Pevec, A.; Lee, Y.-I. Synthesis and characterization of an iron(III) complex of an ethylenediamine derivative of an aminophenol ligand in relevance to catechol dioxygenase active site. *Polyhedron* **2017**, 122, 116–123, doi:10.1016/j.poly.2016.10.034.
50. Mayilmurugan, R.; Stoeckli-Evans, H.; Palaniandavar, M. Novel Iron(III) Complexes of Sterically Hindered 4N Ligands: Regioselectivity in Biomimetic Extradiol Cleavage of Catechols. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6645–6658, doi:10.1021/ic702410d.
51. Wang, C.-H.; Lu, J.-W.; Wei, H.-H.; Takeda, M. Functional model for intradiol-cleaving catechol 1,2-dioxygenase: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron(III) complexes with substituted salicylaldimine ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2007**, 360, 2944–2952, doi:10.1016/j.ica.2007.02.034.
52. Dei, A.; Gatteschi, D.; Pardi, L. Synthesis, characterization, and reactivity of catecholato adducts of iron(III) triaza- and tetraazamacrocyclic complexes: chemical evidence of the role of the metal ion in the oxidative cleavage. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1389–1395, doi:10.1021/ic00060a012.
53. Koch, W.O.; Krüger, H.-J. A Highly Reactive and Catalytically Active Model System for Intradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases: Structure and Reactivity of Iron(III)

- Catecholate Complexes of N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophane. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *34*, 2671–2674, doi:10.1002/anie.199526711.
54. Raffard, N.; Carina, R.; Simaan, A.J.; Sainton, J.; Rivière, E.; Tchertanov, L.; Bourcier, S.; Bouchoux, G.; Delroisse, M.; Banse, F.; et al. Biomimetic Catalysis of Catechol Cleavage by O₂ in Organic Solvents – Role of Accessibility of O₂ to Fe^{III} in 2,11-Diaza[3,3](2,6)pyridinophane-Type Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2249–2254, doi:10.1002/1099-0682(200109)2001:9<2249::AID-EJIC2249>3.0.CO;2-3.
 55. Stepanović, S.; Angelone, D.; Gruden, M.; Swart, M. The role of spin states in the catalytic mechanism of the intra- and extradiol cleavage of catechols by O₂. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 7860–7868, doi:10.1039/C7OB01814B.
 56. Poureskandari, M.; Safaei, E.; Maryam Sajjadi, S.; Karimpour, T.; Jaglicic, Z.; Lee, Y.-I. Iron(III) complex of N-phenylethylenediamine derivative of amine bis(phenol) ligand as model for catechol dioxygenase: Synthesis, characterization and complexation studies. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1094*, 130–136, doi:10.1016/j.molstruc.2015.04.008.
 57. Sundaravel, K.; Suresh, E.; Saminathan, K.; Palaniandavar, M. Iron(III) complexes of N₂O and N₃O donor ligands as functional models for catechol dioxygenase enzymes: ether oxygen coordination tunes the regioselectivity and reactivity. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 8092, doi:10.1039/c0dt01598a.
 58. Lin, G.; Reid, G.; Bugg, T.D.H. Extradiol Oxidative Cleavage of Catechols by Ferrous and Ferric Complexes of 1,4,7-Triazacyclononane: Insight into the Mechanism of the Extradiol Catechol Dioxygenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5030–5039, doi:10.1021/ja004280u.
 59. Ito, M.; Que, L. Biomimetic Extradiol Cleavage of Catechols: Insights into the Enzyme Mechanism. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1342–1344, doi:10.1002/anie.199713421.
 60. Jo, D.-H.; Que, Jr., L. Tuning the Regiospecificity of Cleavage in Fe^{III} Catecholate Complexes: Tridentate Facial versus Meridional Ligands. *Angew. Chemie* **2000**, *39*, 4284–4287, doi:10.1002/1521-3773(20001201)39:23<4284::AID-ANIE4284>3.0.CO;2-I.
 61. Bruijninx, P.C.A.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Hagen, W.R.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R.J.M. Iron(III)–Catecholato Complexes as Structural and Functional Models of the Intradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8391–8402, doi:10.1021/ic700741v.
 62. Wagner, M.; Limberg, C.; Tietz, T. A Novel Tripodal Ligand Containing Three Different N -Heterocyclic Donor Functions and Its Application in Catechol Dioxygenase Mimicking. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 5567–5576, doi:10.1002/chem.200802591.
 63. Ogihara, T.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. Synthesis, Structural Characterization, and Extradiol Oxygenation of Iron–Catecholato Complexes with Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligands. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2614–2615, doi:10.1021/ic9716215.
 64. Yoon, S.; Lee, H.J.; Lee, K.B.; Jang, H.G. A novel iron(III) complex with a tridentate ligand as a functional model for catechol dioxygenases: Properties and reactivity of [Fe(BBA)DBC]ClO₄. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*.
 65. Dhanalakshmi, T.; Bhuvaneshwari, M.; Palaniandavar, M. Iron(III) complexes of certain meridionally coordinating tridentate ligands as models for non-heme iron enzymes: The role of carboxylate coordination. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1527–1534, doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.05.004.
 66. Visvaganesan, K.; Ramachitra, S.; Palaniandavar, M. Functional models for enzyme–

- substrate adducts of catechol dioxygenase enzymes: The Lewis basicity of facially coordinating tridentate phenolate ligands tunes the rate of dioxygenation and product selectivity. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, 378, 87–94, doi:10.1016/j.ica.2011.08.025.
67. Sankaralingam, M.; Saravanan, N.; Anitha, N.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Biomimetic iron(III) complexes of facially and meridionally coordinating tridentate 3N ligands: tuning of regioselective extradiol dioxygenase activity in organized assemblies. *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 6828, doi:10.1039/c3dt52350k.
 68. Panda, M.K.; John, A.; Shaikh, M.M.; Ghosh, P. Mimicking the Intradiol Catechol Cleavage Activity of Catechol Dioxygenase by High-Spin Iron(III) Complexes of a New Class of a Facially Bound [N 2 O] Ligand. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11847–11856, doi:10.1021/ic801576f.
 69. Váradi, T.; Pap, J.S.; Giorgi, M.; Párkányi, L.; Csay, T.; Speier, G.; Kaizer, J. Iron(III) Complexes with Meridional Ligands as Functional Models of Intradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1559–1569, doi:10.1021/ic302378r.
 70. Velusamy, M.; Mayilmurugan, R.; Palaniandavar, M. Functional models for catechol dioxygenases: Iron(III) complexes of cis-facially coordinating linear 3N ligands. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 1032–1042, doi:10.1016/j.jinorgbio.2005.01.008.
 71. Sundaravel, K.; Dhanalakshmi, T.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Synthesis, structure, spectra and reactivity of iron(III) complexes of facially coordinating and sterically hindering 3N ligands as models for catechol dioxygenases. *Dalt. Trans.* **2008**, 7012, doi:10.1039/b809142k.
 72. Paria, S.; Halder, P.; Paine, T.K. A Functional Model of Extradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases: Mimicking the 2-His-1-Carboxylate Facial Triad. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4518–4523, doi:10.1021/ic902462k.
 73. Visvaganesan, K.; Mayilmurugan, R.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Iron(III) Complexes of Tridentate 3N Ligands as Functional Models for Catechol Dioxygenases: The Role of Ligand N -alkyl Substitution and Solvent on Reaction Rate and Product Selectivity. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10294–10306, doi:10.1021/ic700822y.
 74. Sundaravel, K.; Suresh, E.; Palaniandavar, M. Iron(III) complexes of tridentate N3 ligands as models for catechol dioxygenases: Stereoelectronic effects of pyrazole coordination. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, 363, doi:10.1016/j.ica.2010.04.025.
 75. Metzinger, R.; Demeshko, S.; Limberg, C. A Novel Pentadentate Redox-Active Ligand and Its Iron(III) Complexes: Electronic Structures and O₂ Reactivity. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 4721–4735, doi:10.1002/chem.201304535.
 76. Klabunde, T.; Eicken, C.; Sacchettini, J.C.; Krebs, B. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center. *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084–1090, doi:10.1038/4193.
 77. Eicken, C.; Krebs, B.; Sacchettini, J.C. Catechol oxidase — structure and activity. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, 9, 677–683, doi:10.1016/S0959-440X(99)00029-9.
 78. Güell, M.; Siegbahn, P.E.M. Theoretical study of the catalytic mechanism of catechol oxidase. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, 12, 1251–1264, doi:10.1007/s00775-007-0293-z.
 79. Siegbahn, P.E.M. The catalytic cycle of catechol oxidase. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, 9, 577–590, doi:10.1007/s00775-004-0551-2.
 80. Sahin Reja; Kejriwal, A.; Das, R.K. Copper Based Biomimetic Catalysts of Catechol Oxidase: An Overview on Recent Trends. *Catal. Ind.* **2023**, 15, 108–124,

doi:10.1134/S2070050423010063.

81. Nanjundan, N.; Narayanasamy, R.; Geib, S.; Velmurugan, K.; Nandhakumar, R.; Balakumaran, M.D.; Kalaichelvan, P.T. Distorted tetrahedral bis-(N,S) bidentate Schiff base complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II): Synthesis, characterization and biological studies. *Polyhedron* **2016**, *110*, 203–220, doi:10.1016/j.poly.2016.02.049.
82. Ayad, M.I. Synthesis, characterization and catechol oxidase biomimetic catalytic activity of cobalt(II) and copper(II) complexes containing N2O2 donor sets of imine ligands. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S1297–S1306, doi:10.1016/j.arabjc.2012.02.007.
83. Magherusan, A.M.; Nelis, D.N.; Twamley, B.; McDonald, A.R. Catechol oxidase activity of comparable dimanganese and dicopper complexes. *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 15555–15564, doi:10.1039/C8DT01378K.
84. Modak, R.; Sikdar, Y.; Mandal, S.; Goswami, S. Syntheses, crystal structures and catecholase activity of new dinuclear and cyclic trinuclear mixed valence cobalt (II, III) complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 193–196, doi:10.1016/j.inoche.2013.09.026.
85. Mandal, L.; Sasmal, S.; Sparkes, H.A.; Howard, J.A.K.; Mohanta, S. Crystal structure, catecholase activity and ESI-MS of a mixed valence cobalt(III)–cobalt(II) complex derived from a macrocyclic ligand: Identification/proposition of hydrogen bonded metal complex...solvent aggregates in ESI-MS. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *412*, 38–45, doi:10.1016/j.ica.2013.12.004.
86. Banerjee, A.; Guha, A.; Adhikary, J.; Khan, A.; Manna, K.; Dey, S.; Zangrando, E.; Das, D. Dinuclear cobalt(II) complexes of Schiff-base compartmental ligands: Syntheses, crystal structure and bio-relevant catalytic activities. *Polyhedron* **2013**, *60*, 102–109, doi:10.1016/j.poly.2013.05.014.
87. Dey, S.K.; Mukherjee, A. Zero-Order Catechol Oxidase Activity by a Mononuclear Manganese(III) Complex Showing High Turnover Comparable to Catechol Oxidase Enzyme. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3533–3537, doi:10.1002/cctc.201300596.
88. Guha, A.; Banu, K.S.; Banerjee, A.; Ghosh, T.; Bhattacharya, S.; Zangrando, E.; Das, D. Bio-relevant manganese(II) compartmental ligand complexes: Syntheses, crystal structures and studies of catalytic activities. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *338*, doi:10.1016/j.molcata.2011.01.025.
89. Das, S.; Maiti, P.; Ghosh, T.; Zangrando, E.; Das, D. Dinickel(II) complex of N, N'-propylenebis(3-formyl-5-tert-butylsalicylaldehyde): X-ray structural characterization and bio-relevant catalytic activity. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *15*, 266–268, doi:10.1016/j.inoche.2011.10.041.
90. Rakshit, T.; Mandal, B.; Haldar, A.; Mondal, D.; Mandal, D.; Ganguly, R. Synthesis, Structure and Catechol Oxidase Activity of Mono Nuclear Cu(II) Complex with Phenol-Based Chelating Agent with N, N, O Donor Sites. *Crystals* **2022**, *12*, 511, doi:10.3390/cryst12040511.
91. Banu, K.S.; Chattopadhyay, T.; Banerjee, A.; Bhattacharya, S.; Suresh, E.; Nethaji, M.; Zangrando, E.; Das, D. Catechol Oxidase Activity of a Series of New Dinuclear Copper(II) Complexes with 3,5-DTBC and TCC as Substrates: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Spectroscopic Characterization of the Adducts and Kinetic Studies. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7083–7093, doi:10.1021/ic701332w.
92. Banu, K.S.; Chattopadhyay, T.; Banerjee, A.; Bhattacharya, S.; Zangrando, E.; Das, D. Catechol oxidase activity of dinuclear copper(II) complexes of Robson type macrocyclic ligands: Syntheses, X-ray crystal structure, spectroscopic characterization of the adducts

- and kinetic studies. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *310*, 34–41, doi:10.1016/j.molcata.2009.05.016.
93. Wegner, R.; Gottschaldt, M.; Poppitz, W.; Jäger, E.-G.; Klemm, D. Catechol oxidase model compounds based on aminocarbohydrates: new structure types and investigations on the catalytic reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *201*, 93–118, doi:10.1016/S1381-1169(03)00190-0.
 94. Gupta, M.; Mathur, P.; Butcher, R.J. Synthesis, Crystal Structure, Spectral Studies, and Catechol Oxidase Activity of Trigonal Bipyramidal Cu(II) Complexes Derived from a Tetradentate Diamide Bisbenzimidazole Ligand. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 878–885, doi:10.1021/ic000313v.
 95. Bakshi, R.; Rossi, M.; Caruso, F.; Mathur, P. Copper(II) complexes of a new N-picolylated bis benzimidazolyl diamide ligand: Synthesis, crystal structure and catechol oxidase studies. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *376*, 175–188, doi:10.1016/j.ica.2011.06.013.
 96. Gajewska, M.J.; Ching, W.-M.; Wen, Y.-S.; Hung, C.-H. Synthesis, structure, and catecholase activity of bispyrazolylacetate copper(II) complexes. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14726–14736, doi:10.1039/C4DT01467G.
 97. Yang, C.-T.; Vetrichelvan, M.; Yang, X.; Moubaraki, B.; Murray, K.S.; Vittal, J.J. Syntheses, structural properties and catecholase activity of copper(II) complexes with reduced Schiff base N-(2-hydroxybenzyl)-amino acids. *Dalt. Trans.* **2004**, *4*, 113–121, doi:10.1039/B310262A.
 98. Sreenivasulu, B.; Zhao, F.; Gao, S.; Vittal, J.J. Synthesis, Structures and Catecholase Activity of a New Series of Dicopper(II) Complexes of Reduced Schiff Base Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2656–2670, doi:10.1002/ejic.200600022.
 99. Jocher, C.; Pape, T.; Seidel, W.W.; Gamez, P.; Reedijk, J.; Hahn, F.E. Catechol Oxidation with Dinuclear Copper Complexes of Aliphatic Tripodal Amino Alcohols. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4914–4923, doi:10.1002/ejic.200500554.
 100. Mijangos, E.; Reedijk, J.; Gasque, L. Copper(II) complexes of a polydentate imidazole-based ligand. pH effect on magnetic coupling and catecholase activity. *Dalt. Trans.* **2008**, 1857, doi:10.1039/b714283h.
 101. Ahmad, M.S.; Khalid, M.; Khan, M.S.; Shahid, M.; Ahmad, M. Synthesis, Characterization, and Catecholase Mimic Activity of a New 1D Cu(II) Polymer Constructed from Iminodiacetate. *J. Struct. Chem.* **2020**, *61*, 533–540, doi:10.1134/S0022476620040058.
 102. Gülzow, J.; Hörner, G.; Strauch, P.; Stritt, A.; Irran, E.; Grohmann, A. Oxygen Delivery as a Limiting Factor in Modelling Dicopper(II) Oxidase Reactivity. *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 7009–7023, doi:10.1002/chem.201605868.
 103. Monzani, E.; Quinti, L.; Perotti, A.; Casella, L.; Gullotti, M.; Randaccio, L.; Geremia, S.; Nardin, G.; Faleschini, P.; Tabbi, G. Tyrosinase models. Synthesis, structure, catechol oxidase activity, and phenol monooxygenase activity of a dinuclear copper complex derived from a triamino pentabenzimidazole ligand. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, doi:10.1021/ic970996n.
 104. Casella, L.; Carugo, O.; Gullotti, M.; Garofani, S.; Zanello, P. Hemocyanin and tyrosinase models. Synthesis, azide binding, and electrochemistry of dinuclear copper(II) complexes with poly(benzimidazole) ligands modeling the met forms of the proteins. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2056–2067, doi:10.1021/ic00062a030.
 105. Lakk-Bogáth, D.; Csonka, R.; Lorencz, N.; Giorgi, M.; Speier, G.; Kaizer, J. Oxidant dependent oxidation of copper bound catecholate: Catecholase versus catechol

- dioxygenase activity. *Polyhedron* **2015**, *102*, doi:10.1016/j.poly.2015.09.026.
106. Koval, I.A.; Selmeczi, K.; Belle, C.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Gautier-Luneau, I.; Schuitema, A.M.; van Vliet, M.; Gamez, P.; Roubeau, O.; et al. Catecholase Activity of a Copper(II) Complex with a Macrocyclic Ligand: Unraveling Catalytic Mechanisms. *Chem. – A Eur. J.* **2006**, *12*, 6138–6150, doi:10.1002/chem.200501600.
 107. Koval, I.A.; Belle, C.; Selmeczi, K.; Philouze, C.; Saint-Aman, E.; Schuitema, A.M.; Gamez, P.; Pierre, J.-L.; Reedijk, J. Catecholase activity of a μ -hydroxodicopper(II) macrocyclic complex: structures, intermediates and reaction mechanism. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 739–750, doi:10.1007/s00775-005-0016-2.
 108. Kaizer, J.; Csay, T.; Speier, G.; Giorgi, M. Dual activation process in a copper(II)oxoisindoline-catalyzed catechol oxidation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *329*, 71–76, doi:10.1016/j.molcata.2010.06.020.
 109. Malachowski, M.R.; Huynh, H.B.; Tomlinson, L.J.; Kelly, R.S.; Furbee, J.W. Comparative study of the catalytic oxidation of catechols by copper(II) complexes of tripodal ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1995**, *31*, doi:10.1039/dt9950000031.
 110. Wendt, F.; Näther, C.; Tuczek, F. Tyrosinase and catechol oxidase activity of copper(I) complexes supported by imidazole-based ligands: structure–reactivity correlations. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **2016**, *21*, 777–792, doi:10.1007/s00775-016-1370-y.
 111. Szorcsik, A.; Matyuska, F.; Bényei, A.; Nagy, N. V.; Szilágyi, R.K.; Gajda, T. A novel 1,3,5-triaminocyclohexane-based tripodal ligand forms a unique tetra(pyrazolate)-bridged tricopper(II) core: solution equilibrium, structure and catecholase activity. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 14998–15012, doi:10.1039/C6DT01228K.
 112. Matyuska, F.; May, N. V.; Bényei, A.; Gajda, T. Control of structure, stability and catechol oxidase activity of copper(II) complexes by the denticity of tripodal platforms. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 11647–11660, doi:10.1039/C7NJ02013A.
 113. Shaban, S.Y.; Ramadan, A.E.-M.M.; Ibrahim, M.M.; Mohamed, M.A.; van Eldik, R. Spectroscopic, thermodynamic, kinetic studies and oxidase/antioxidant biomimetic catalytic activities of tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate Cu(II) complexes. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 14110–14121, doi:10.1039/C5DT01817J.
 114. Mal, S.K.; Mitra, M.; Biswas, B.; Kaur, G.; Bag, P.P.; Reddy, C.M.; Choudhury, A.R.; Aliaga-Alcalde, N.; Ghosh, R. Ligand template synthesis of an undecametallic iron(III) complex: X-ray structure, magnetism and catecholase activity. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *425*, 61–66, doi:10.1016/j.ica.2014.09.027.
 115. Lo, S.-I.; Lu, J.-W.; Chen, W.-J.; Wang, S.-R.; Wei, H.-H.; Katada, M. Functional model for catecholase-like activity: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron(III) complexes with substituted-salicylaldimine ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 4699–4705, doi:10.1016/j.ica.2009.06.038.
 116. Mitra, M.; Maji, A.K.; Ghosh, B.K.; Raghavaiah, P.; Ribas, J.; Ghosh, R. Catecholase activity of a structurally characterized dinuclear iron(III) complex $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})_2][\text{H}_3\text{L}=\text{N},\text{N}'\text{-bis(3-methoxysalicylaldimine)-1,3-diaminopropan-2-ol}]$. *Polyhedron* **2014**, *67*, 19–26, doi:10.1016/j.poly.2013.08.064.
 117. Badetti, E.; Gjoka, B.; Nagy, E.M.; Bernardinelli, G.; Kündig, P.E.; Zonta, C.; Licini, G. Mononuclear Iron(III) Complexes as Functional Models of Catechol Oxidases and Catalases. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 3478–3484, doi:10.1002/ejic.201403225.
 118. Agilent Technologies CrysAlisPro Data Collection and Processing Software for Agilent X-ray Diffractometers. *Technol. UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK* **2014**, *44*.

119. Sheldrick, G.M. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2014**, A71.
120. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, doi:10.1107/S0021889808042726.
121. Spek, A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, 65, 148–155, doi:10.1107/S090744490804362X.
122. Bruno, I.J.; Cole, J.C.; Edgington, P.R.; Kessler, M.; Macrae, C.F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, 58, 389–397, doi:10.1107/S0108768102003324.
123. MacRae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, doi:10.1107/S1600576719014092.
124. Spek, A.L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 9–18, doi:10.1107/S2053229614024929.
125. Reja, S.; Sarkar, K.; Mukherjee, D.; Guha, S.; Ghosh, S.; Saha, T.; Kumar, P.; Das, P.; Das, R.K. Novel bioinspired dinuclear Cu(II) ‘paddle wheel’ acetate complex: Catalytic and in vitro biological activity studies. *J. Mol. Struct.* **2024**, 1300, 137263, doi:10.1016/j.molstruc.2023.137263.
126. Addison, A.W.; Rao, T.N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G.C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) pe. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1984**, 1349–1356, doi:10.1039/DT9840001349.
127. IR spectra table Available online: Infrared Spectroscopy Absorption Table - Chemistry LibreTexts.
128. Yang, L.; Powell, D.R.; Houser, R.P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalt. Trans.* **2007**, 955–964, doi:10.1039/B617136B.
129. Okuniewski, A.; Rosiak, D.; Chojnacki, J.; Becker, B. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron* **2015**, 90, doi:10.1016/j.poly.2015.01.035.
130. O'Reilly, R.K.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J. Design of Highly Active Iron-Based Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization: Tridentate Salicylaldiminato Ligands Affording near Ideal Nernstian Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8450–8451, doi:10.1021/ja035458q.
131. Blackman, A.G.; Schenk, E.B.; Jelley, R.E.; Krenske, E.H.; Gahan, L.R. Five-coordinate transition metal complexes and the value of: τ_5 : Observations and caveats. *Dalt. Trans.* **2020**, 49, doi:10.1039/d0dt02985h.
132. Huang, X.F. Bis{2,4-dichloro-6-[3-(dimethyl-amino)propyl-imino-meth-yl]phenolato} copper(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2009**, 65, doi:10.1107/S1600536809038045.
133. Wang, J.; You, Z. Chlorido{2,4-dichloro-6-[(2-diethylaminoethylimino)methyl]phenolato}copper(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2007**, 63, m1200–

m1201, doi:10.1107/S160053680701392X.

134. Wang, Q.; Qiu, X.Y. Dichloro{4-chloro-2-[2-(diethylammonio)ethyl-iminomethyl]phenolato- κ^2 N,O}copper(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2006**, 62, doi:10.1107/S1600536806043832.
135. Tonei, D.M.; Ware, D.C.; Brothers, P.J.; Plieger, P.G.; Clark, G.R. Coordination chemistry of 1,4-bis-carboxymethylcyclam, H₂ (1,4-bcc). *Dalt. Trans.* **2006**, 152–158, doi:10.1039/B512798J.
136. Kobielska, P.A.; Telford, R.; Rowlandson, J.; Tian, M.; Shahin, Z.; Demessence, A.; Ting, V.P.; Nayak, S. Polynuclear Complexes as Precursor Templates for Hierarchical Microporous Graphitic Carbon: An Unusual Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 25967–25971, doi:10.1021/acsami.8b10149.
137. Das, S.; Sahu, A.; Joshi, M.; Paul, S.; Shit, M.; Roy Choudhury, A.; Biswas, B. Ligand-Centered Radical Activity by a Zinc-Schiff-Base Complex towards Catechol Oxidation. *ChemistrySelect* **2018**, 3, 10774–10781, doi:10.1002/slct.201801084.
138. Yebdri, S.; Nehar, O.; Mahboub, R.; Roisnel, T.; Boukli-Hacene, L.; Louhibi, S. Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of zwitterionic imidazole derivatives. *J. Mol. Struct.* **2019**, 1193, 45–52, doi:10.1016/j.molstruc.2019.05.020.
139. Horng, D.-N.; Chyn, J.-P.; Shieh, K.-J.; Chou, J.-L.; Wen, Y.-S. 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1999**, 55, 652–653, doi:10.1107/S010827019801436X.
140. Weiner, H.; Finke, R.G. An All-Inorganic, Polyoxometalate-Based Catechol Dioxygenase That Exhibits >100 000 Catalytic Turnovers. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9831–9842, doi:10.1021/ja991503b.
141. Parsons S.; Padhye S.; Sadler P.; Harris S.; Wood P.A. No Title. *CSD Commun.* 2004.

Wykaz publikacji

1. Kałduńska, K.; Kozakiewicz, A.; Wujak, M.; Wojtczak, A. Biological Inspirations: Iron Complexes Mimicking the Catechol Dioxygenases. *Materials* **2021**, *14*, 3250. <https://doi.org/10.3390/ma14123250>
2. Zienkiewicz J.A.; Kałduńska K.; Fedoruk K.; Barros dos Santos A.J.; Stefanski M.; Paraguassu W.; Muzioł T.M.; Ptak M. Luminescence and Dielectric Switchable Properties of a 1D (1,1,1-Trimethylhydrazinium)PbI₃ Hybrid Perovskitoid. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, 20886. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03287>
3. Pakpour F.; Safaei E.; Azami S.M.; Wojtczak A.; Kaldunska K. The role of a redox-active non-innocent ligand in additive-free C–C Glaser–Hay and Suzuki coupling reactions by an o-aminophenol palladium(II) complex. *RSC Advances* **2023**, *13*, 3278. <https://doi.org/10.1039/D2RA07252A>