



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Piotr Maślewski
Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Homo- i heteroleptyczne związki koordynacyjne metali przejściowych z pochodnymi imidazolu, ze szczególnym uwzględnieniem 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu – badania strukturalne i spektroskopowe w ciele stałym i roztworze.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Homo- and heteroleptic coordination compounds with transition metals and derivatives of imidazole, with particular emphasis on 4(5)-(β-hydroxyethyl)imidazole – structural and spectroscopic studies in solid state and solution.

Promotor

podpis

Dr hab. inż. Anna Dołęga

Gdańsk, rok 2019

*Składam serdeczne podziękowania mojej promotorki
Pani dr hab. inż. Annie Dołędze
za opiekę naukową, cierpliwość oraz wszelką pomoc
okazaną mi w trakcie realizacji tej pracy.*

*Dziękuję wszystkim Pracownikom Katedry Chemii
Nieorganicznej, a także Koleżankom i Kolegom,
którzy swoją pomocą i życzliwością przyczynili się do
powstania niniejszej pracy.*

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	5
2. Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń	5
3. Część teoretyczna	7
3.1 Imidazol – struktura i właściwości	7
3.1.1 Struktura imidazolu i właściwości ogólne	7
3.1.3 Właściwości chemiczne	9
3.2 Znaczenie i zastosowanie imidazoli	14
3.2.1 Występowanie pierścienia imidazolowego w organizmach żywych	14
3.2.2 Zastosowanie imidazoli	17
3.3 Klasyfikacja imidazoli.....	20
3.4 Badania strukturalne związków kompleksowych wybranych pochodnych imidazoli... 23	
3.4.1 Przegląd literaturowy związków koordynacyjnych imidazoli z podstawnikiem zawierającym grupę hydroksylową	25
3.4.2 Przegląd literaturowy związków koordynacyjnych imidazoli z podstawnikiem zawierającym grupę aldehydową	31
3.4.3 Przegląd literaturowy związków koordynacyjnych z histaminą	37
3.4.4 Związki koordynacyjne 2,2'-biimidazolu oraz jego pochodne	45
3.4.5 Przegląd literaturowy – podsumowanie	49
3.5 Trwałość związków kompleksowych.....	49
3.5.1 Trwałość termodynamiczna związków kompleksowych	49
3.5.2 Trwałość związków kompleksowych z ligandami imidazolowymi.....	51
4. Cel pracy	54
5. Część doświadczalna.....	55
5.1 Aparatura i odczynniki	55
5.2 Synteza ligandów imidazolowych.....	56
5.2.1 Synteza 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu	56
5.2.2 Synteza 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu.....	56
5.2.3 Synteza 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu	57
5.2.4 Otrzymanie monokryształów 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu.....	57
5.2.5 Synteza 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu	57
5.3 Synteza związków koordynacyjnych	58
5.3.1 Synteza związków koordynacyjnych z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em	58
5.3.2 Synteza związków koordynacyjnych z 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolem	59
5.3.3 Synteza związków koordynacyjnych z 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem.....	59

5.3.4	Synteza związków koordynacyjnych z 1 <i>H</i> -imidazolem	61
5.4	Oznaczenie stałych trwałości związków koordynacyjnych z histaminolem metodą miareczkowania potencjometrycznego	62
5.4.1	Przygotowanie roztworów	63
5.4.2	Kalibracja titratora i elektrody	64
5.4.3	Wyznaczenie miana roztworów kwasu azotowego(V) i wodorotlenku sodu	64
5.4.4	Pomiar wartości pK_a dla 1 <i>H</i> -imidazolu i 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu	66
5.4.5	Oznaczenie stałych trwałości związków kompleksowych z 1 <i>H</i> -imidazolem oraz 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem	67
5.5	Analiza związków miedzi(II) z 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem w roztworze z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis	67
6.	Wyniki i dyskusja	69
6.1	Synteza ligandów imidazolowych	69
6.1.1	Synteza 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu ..	69
6.1.2	Synteza 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu	74
6.1.3	Synteza ligandów – dyskusja	75
6.2	Synteza i krystalizacja związków koordynacyjnych	76
6.3	Struktury krystaliczne ligandów imidazolowych	77
6.4	Struktury krystaliczne związków koordynacyjnych	79
6.4.1	Związki kompleksowe z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em	79
6.4.2	Związek kompleksowy z 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolem	85
6.4.3	Związki kompleksowe z 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem	87
6.4.4	Związki kompleksowe z 1 <i>H</i> -imidazolem	103
6.5	Analiza związków koordynacyjnych miedzi(II) z histaminolem w roztworach wodnych z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis	107
6.6	Wyniki pomiarów potencjometrycznych	109
7.	Podsumowanie oraz wnioski	116
8.	Źródła literaturowe	117
9.	Tabele uzupełniające	125
10.	Wykaz dorobku naukowego	135

1. Wprowadzenie

Imidazole są bardzo liczną i różnorodną grupą związków, cieszącą się dużym zainteresowaniem w chemii koordynacyjnej. Duża liczba pochodnych sprawia, iż możliwe jest otrzymywanie różnorodnych związków kompleksowych, od prostych jednordzeniowych aż po rozbudowane struktury supramolekularne. Imidazole wykorzystywane są do syntezy związków o właściwościach katalitycznych, farmakologicznych i bioaktywnych. Ze względu na rozpowszechnienie pierścienia imidazolowego w strukturach biologicznych, jego pochodne stosuje się również do otrzymywania związków modelowych.

Imidazol posiada pewne cechy wspólne i częściowe podobieństwo strukturalne do cząsteczek pirydyny oraz pirolu. Dzięki temu wykazuje on właściwości pośrednie pomiędzy tymi związkami. Imidazole są grupą związków zdolną do tworzenia bardzo trwałych układów koordynacyjnych, w większości przypadków przewyższając stabilność kompleksów amin alifatycznych czy pochodnych pirydyny. Ponadto, niektóre pochodne imidazolu, zawierające w swoich łańcuchach bocznych grupy hydroksylowe, aldehydowe lub aminowe, wykazują właściwości chelatujące, co dodatkowo może zwiększać trwałość powstających kompleksów.

4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazol, zwyczajowo nazywany histaminolem, jest ligandem N- oraz O- donorowym, o potencjalnych właściwościach chelatujących. Jest to analog histaminy, zawierający w łańcuchu bocznym grupę hydroksylową zamiast aminowej. Związek ten występuje naturalnie i został zidentyfikowany zarówno w komórkach bakteryjnych, jak i organizmie człowieka.

2. Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

ATP – Adenozyno-5'-trifosforan

CSD – Krystalograficzna baza danych (ang. *The Cambridge Structural Database*)

FAD – Dinukleotyd flawinoadeninowy, forma utleniona

GTP – Guanozyno-5'-trifosforan

Histaminol – 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazol

HSAB – Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. *Hard and soft acids and bases*)

IUPAC – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

















LK – Liczba koordynacyjna

NAD⁺ - Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy, forma utleniona

TBST – Tri-*tert*-butoksylanotiol

ZIF – Trójwymiarowe struktury metaloorganiczne, zbudowane z ligandów imidazolowych i jonów metali o strukturze podobnej do zeolitów (ang. *zeolitic imidazolate framework*)

Na wszystkich rysunkach w niniejszej pracy zastosowano następującą kolorystykę atomów:

	C		Br
	H		Cu
	Cl		F
	N		Zn
	Ni		Cd
	O		Si
	S		Mn
	Co		I

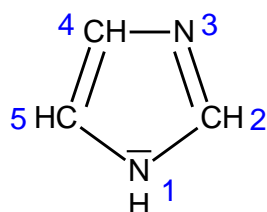
Tabele oznaczone symbolem S (np. Tab. 1S) znajdują się na końcu pracy w rozdziale Tabele uzupełniające.

3. Część teoretyczna

3.1 Imidazol – struktura i właściwości

3.1.1 Struktura imidazolu i właściwości ogólne

Imidazol jest heterocyklicznym związkiem organicznym z grupy azoli, o wzorze sumarycznym $C_3H_4N_2$ (Rys. 1). Jego powszechnie stosowana nazwa „Imidazol” oraz jego pierwotne określenie „Glioksalina” są nazwami historycznymi. W użyciu funkcjonują również: 1,3-diazol oraz 1,3-diazacyklopenta-2,4-dien. Według nomenklatury IUPAC jego pełna nazwa systematyczna to 1*H*-Imidazol [1-3]. Pierścień imidazolowy zbudowany jest z 3 atomów węgla oraz 2 atomów azotu leżących w jednej płaszczyźnie i posiadających hybrydyzację orbitali walencyjnych typu sp^2 . Długości wiązań w pierścieniu wynoszą od 1,326Å do 1,378Å, a kąty między nimi mają wartości od 105,4° do 111,3° (Tab. 1) [4].

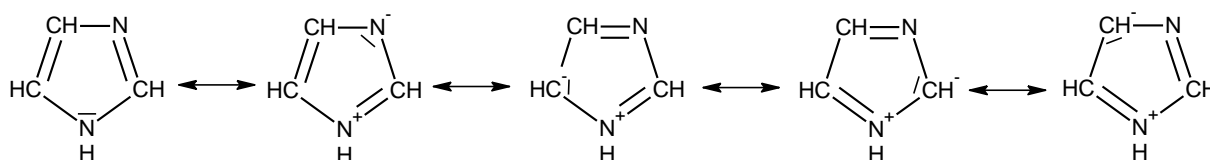


Rys. 1. Cząsteczka 1*H*-Imidazolu, wraz z numeracją atomów pierścienia [1].

Tab. 1. Długości wiązań i wartości kątów pomiędzy atomami pierścienia imidazolu [4].

Długość wiązania [Å]		Wartość kąta [°]	
N ₁ -C ₂	1,349	N ₁ -C ₂ -N ₃	111,3
C ₂ -N ₃	1,326	C ₂ -N ₃ -C ₄	105,4
N ₃ -C ₄	1,378	N ₃ -C ₄ -C ₅	109,8
C ₄ -C ₅	1,358	C ₄ -C ₅ -N ₁	106,3
C ₅ -N ₁	1,369	C ₅ -N ₁ -C ₂	107,2

Imidazol jest związkiem aromatycznym, o energii rezonansu 59 kJ/mol (Rys. 2) [5]. Zgodnie z regułą Hückla dla jednopierścieniowego związku aromatycznego posiada on sekstet zdelocalizowanych elektronów π , pochodzących z niezhybrydowanych orbitali 2*p*: dwa elektrony z atomu azotu N₁ oraz po jednym elektronie z atomów N₃, C₂, C₄, C₅ [1].



Rys. 2. Struktury rezonansowe imidazolu [5].

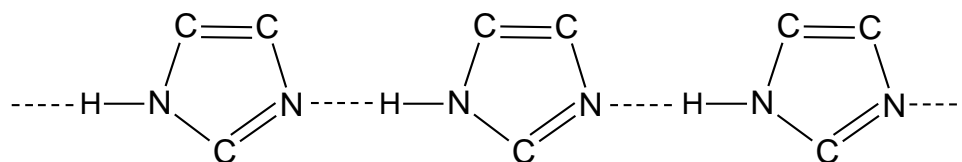
Imidazol wykazuje strukturalne podobieństwo do pirydyny oraz pirolu. W jego cząsteczce atom azotu N₁ bywa nazywany azotem pirolowym, a atom azotu N₃ – azotem pirydynowym. Za pomocą metod obliczeniowych *ab initio* zostały wyznaczone teoretyczne wartości ładunków cząstkowych na poszczególnych atomach imidazolu, pirolu i pirydyny. Mogą one posłużyć do określenia charakteru wiązań w tych cząsteczkach oraz rozkładu gęstości elektronowej. W tabeli 2 zestawiono dane dla atomów azotu (metoda SCF LCAO MO). Imidazolowy atom azotu N₁, podobnie jak azot w cząsteczce pirolu, są π donorami dostarczającymi parę elektronową do zdelokalizowanego sekstetu elektronowego. Jednocześnie są akceptorami ponad dwukrotnie większego ładunku elektronowego poprzez orbitale molekularne typu σ . Rezultatem tego dwukierunkowego transferu jest ujemna wartość ładunku cząstkowego na obu tych atomach. Z kolei azot N₃ imidazolu wykazuje analogię do atomu azotu w cząsteczce pirydyny. Atomy te są umiarkowanymi σ akceptorami i słabymi π akceptorami, na co wskazują ich ładunki cząstkowe. Dysponują także wolną parą elektronową na orbitalu zhybrydowanym sp², która odpowiada za właściwości zasadowe imidazolu i pirydyny, a także może służyć do utworzenia wiązania koordynacyjnego. Z wyników obliczeń ładunków cząstkowych dla cząsteczki imidazolu wynika, że wszystkie atomy wodoru oraz węgiel C₂ mają charakter σ donorów. Atomy C₄ oraz C₅ są σ akceptorami. Słabymi π akceptorami są C₂, C₄ oraz C₅. Gęstość elektronowa w cząsteczce jest skoncentrowana wokół dwóch atomów azotu [1, 3, 5-7].

Tab.2. Obliczeniowe wartości ładunków cząstkowych dla atomów azotu z uwzględnieniem udziałów sigma i pi [1].

	σ	π
Pirol	-0,75	+0,34
Imidazol N₁	-0,84	+0,40
Imidazol N₃	-0,16	-0,10
Pirydyna	-0,22	-0,01

3.1.2 Właściwości fizyczne

Imidazol w warunkach normalnych jest krystalicznym ciałem stałym, o białej lub żółtawej barwie. Jego wybrane właściwości fizyczne zestawiono w tabeli 3. W porównaniu do innych związków heterocyklicznych o pięcioczłonowych pierścieniach wyróżnia się wysokimi temperaturami topnienia i wrzenia, wynoszącymi odpowiednio 89°C i 256°C. Przyczyną tego są międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu N₁-H...N₃, tworzone przez molekuly imidazolu, zarówno w stanie ciekłym, jak i ciele stałym (Rys. 3) [4, 5].



Rys. 3. Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami imidazolu.

Tab. 3. Wybrane właściwości fizyczne imidazolu [4, 8].

Masa molowa	68,077 g/mol
Układ krystalograficzny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Moment dipolowy	3,8 D
Współczynnik załamania światła	1,4801
Gęstość	1,0303 g/cm ³

Ponieważ N-podstawione imidazole nie mają możliwości tworzenia wiązań wodorowych, z wykorzystaniem atomu azotu N₁, obserwowany jest spadek temperatury wrzenia i topnienia. Wyjątkiem są N-pochodne z podstawnikami o relatywnie wysokiej masie cząsteczkowej, np. 1-fenylimidazol, których temperatury wrzenia są wyższe (Tab. 4) [2].

Tab. 4. Temperatury wrzenia wybranych pochodnych imidazolu [2].

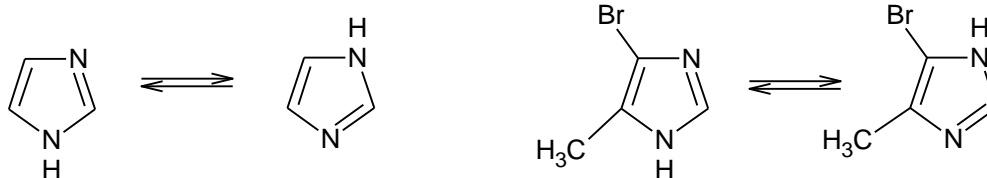
Związek	Temperatura wrzenia [°C]
Imidazol	256
1-metyloimidazol	198
1-fenylimidazol	277
4(5)-metyloimidazol	264
1,4-dimetyloimidazol	200
1,2-dimetyloimidazol	205

Rozpuszczalność imidazolu i jego pochodnych jest wysoka w rozpuszczalnikach polarnych. Związki te bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie w temperaturze pokojowej (67,3 g/100 ml roztworu dla 1*H*-Imidazolu [8]). Z wyjątkiem N-podstawionych pochodnych, są trudno rozpuszczalne w cieczach niepolarnych [2].

3.1.3 Właściwości chemiczne

3.1.3.1 Tautomery

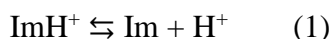
Imidazol i jego pochodne tworzą dwie formy tautomeryczne, czego przyczyną jest wymiana protonu pomiędzy atomami azotu N₁ i N₃. Prowadzi to, w przypadku pochodnych 4- lub 5-podstawionych oraz podstawionych w obu tych pozycjach nieidentycznymi grupami, do współistnienia obok siebie dwóch izomerów (Rys. 4) [1, 5].



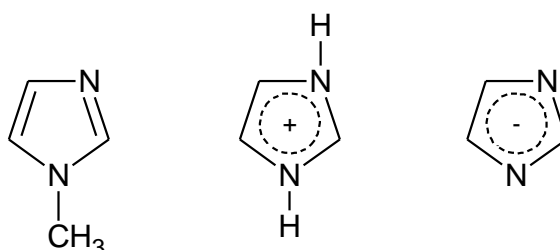
Rys. 4 Tautomery imidazolu i jego pochodnej.

Wymiana protonu pomiędzy N₁ i N₃ nie powoduje naruszenia charakteru aromatycznego cząsteczki i odbywa się poprzez reakcje wymiany protonu z cząsteczkami rozpuszczalnika. Równania (1) oraz (2) przedstawiają reakcje zachodzące w roztworze

wodnym, odpowiednio kwasowym i zasadowym. Proces może być katalizowany przez sprotonowane cząsteczki imidazolu (3). W rozpuszczalnikach aprotycznych wymiana protonu $N_1 - N_3$ zachodzi poprzez reakcje między cząsteczkami imidazoli (3) [1-3, 5].

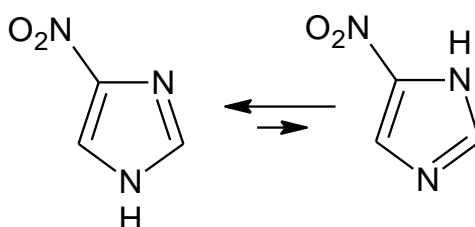


Wymiana protonu $N_1 - N_3$ nie zachodzi w przypadku N-podstawionych pochodnych, dlatego nie tworzą one tautomerów. Izomeryzacji nie ulegają również cząsteczki imidazoli po przeprowadzeniu ich w postać sprotonowaną bądź zdeprotonowaną (Rys. 5) [2].



Rys. 5. Cząsteczki nie ulegające tautomerizacji: N-pochodna, kation oraz anion imidazolu.

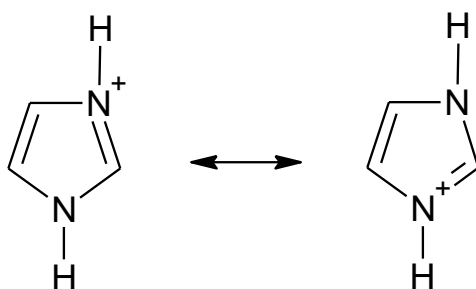
Równowaga pomiędzy tautomerami może być przesunięta w stronę jednego z nich, co zależy od rodzaju podstawnika. W przypadku pochodnej z grupą wyciągającą elektrony, dominującą formą będzie pierścień 4-podstawiony (Rys. 6) [3].



Rys. 6. Przesunięcie równowagi pomiędzy formami tautomerycznymi.

3.1.3.2 Właściwości kwasowo-zasadowe

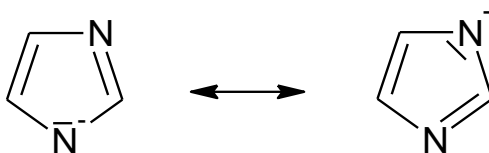
Imidazol posiada właściwości amfoteryczne, jest umiarkowanej mocy zasadą (pK_a sprzężonego kwasu 6,95–7,1 [2, 8, 9]) oraz bardzo słabym kwasem ($pK_a = 14,17-14,92$ [5, 9-11]). Za właściwości zasadowe imidazolu odpowiada wolna para elektronowa na azocie pirydynowym. Jednocześnie jest to jedyne miejsce w cząsteczce zdolne do przyłączenia protonu, gdyż para elektronowa azotu pirolowego jest częścią układu aromatycznego. Kation, powstający po przyłączeniu atomu wodoru do cząsteczki imidazolu, jest cząsteczką symetryczną, stabilizowaną rezonansowo (Rys. 7). W reakcji z kwasami imidazol i jego pochodne tworzą sole zdolne do krystalizacji [1, 2, 5, 12-14].



Rys. 7. Struktury rezonansowe kationu imidazolu.

Właściwości zasadowe pochodnych imidazolu zależą od rodzaju, ilości i miejsca podstawienia grup funkcyjnych. Obecność grup alifatycznych powoduje zwiększenie gęstości elektronowej na pirydynowym atomie azotu, co skutkuje zwiększeniem zasadowości. Efekt jest największy dla podstawnika w pozycji 2 pierścienia, najmniejszy dla N-pochodnych. Jeszcze mniejszymi wartościami pK_b charakteryzują się imidazole podstawione kilkoma grupami alifatycznymi. Z drugiej strony obecność grup wyciągających elektrony (np. hydroksylowej, nitrowej) obniża właściwości zasadowe. Efekt jest tym silniejszy, im bliżej azotu pirydynowego znajduje się taka grupa [2].

Za właściwości kwasowe imidazolu odpowiada atom wodoru przyłączony do pirolowego atomu azotu, jednakże może on ulegać deprotonacji jedynie w obecności mocnych zasad, w wyniku czego powstaje symetryczny anion (Rys. 8). Imidazole w roztworach amoniakalnych tworzą sole (imidazolany) z metalami grup przejściowych, np. z miedzią, cynkiem, kobaltem, srebrem [1,2,5].



Rys. 8. Struktury rezonansowe anionu imidazolu.

3.1.3.3 Reaktywność wobec elektrofilów

W cząsteczkach imidazoli atak elektrofilowy może mieć miejsce na pirydynowym atomie azotu oraz na atomach węgla. Pozycja N₃ pierścienia ulega reakcji N-acylowania, N-alkilowania oraz protonowaniu (właściwości zasadowe). Gdy miejscem ataku elektrofila jest atom węgla, substytucja zachodzi głównie w pozycjach C₅ i C₄, w mniejszym stopniu na C₂. Imidazole podlegają m. in. nitrowaniu, sulfonowaniu, halogenowaniu, a także oksydacji z udziałem silnych utleniaczy, co prowadzi do rozerwania pierścienia [3, 5].

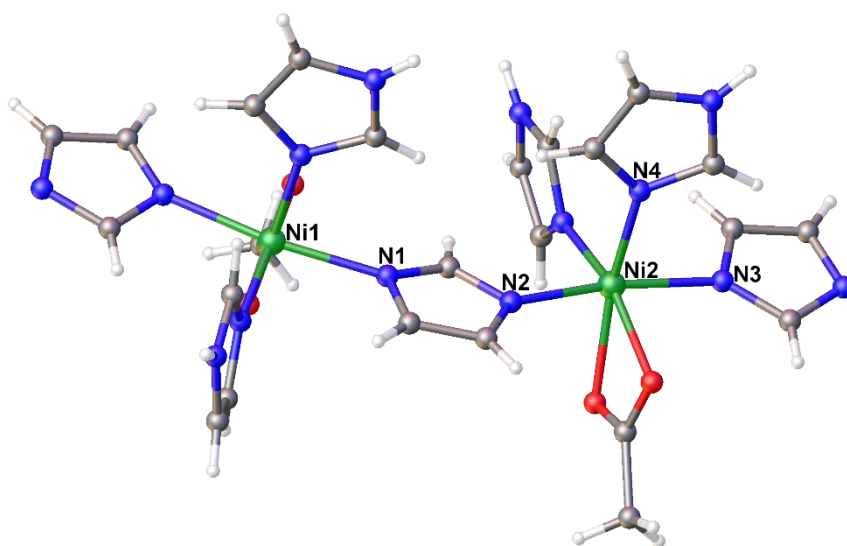
3.1.3.4 Reaktywność wobec nukleofilów

Substytucji nukleofilowej szczególnie dobrze ulegają pochodne imidazoli zawierające grupy wyciągające elektrony związane z atomami węgla w pierścieniu. Faworyzowaną pozycją ataku nukleofilowego jest węgiel C₂, jednakże obecność grup obniżających gęstość elektronową w pozycjach C₄ i C₅ może zmienić orientację biegnącej reakcji [3, 5].

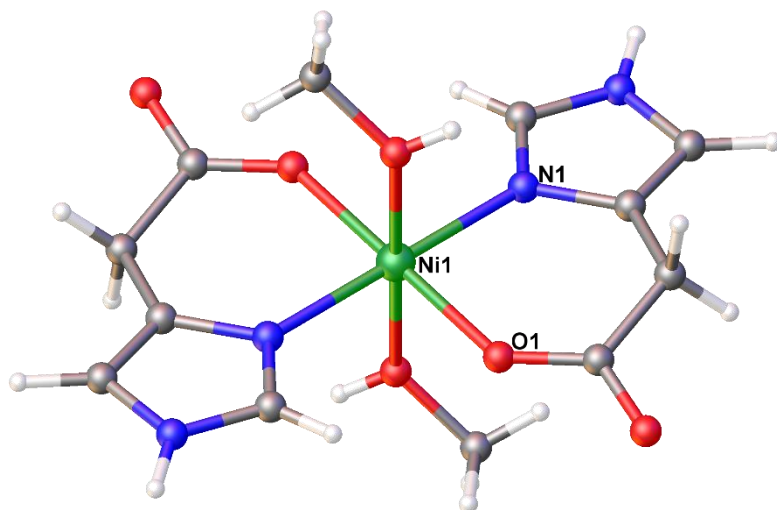
Celem ataku nukleofilowego mogą być również atomy wodoru (deprotonacja) i to zarówno wodór związany z azotem pirolowym (właściwości kwasowe), jak i te połączone z atomami węgla. Imidazole ulegają deprotonacji do ylidów, mechanizm reakcji obejmuje przyłączenie protonu do azotu N₃, a następnie oderwanie protonu od atomu węgla. Dzięki tej właściwości imidazole podlegają wymianie wodór-deuter w roztworach D₂O. Najbardziej stabilne ylidy powstają w wyniku deprotonacji węgla C₂, wobec czego przyłączenie deuteronu do atomu węgla najszybciej zachodzi w tej pozycji. Reakcja biegnie dużo wolniej na atomach węgla C₄ i C₅ pierścienia imidazolowego [5, 15].

3.1.3.5 Tworzenie związków kompleksowych

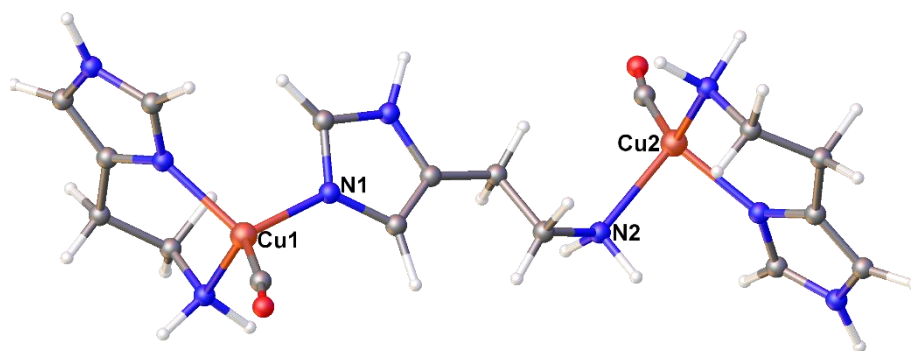
W związkach kompleksowych cząsteczka imidazolu dotuje parę elektronową tworząc σ donorowe wiązanie koordynacyjne z jodem metalu. Jednocześnie powstaje oddziaływanie metal – ligand z wykorzystaniem elektronów powłoki d atomu metalu, tzw. wiązanie redonorowe typu $\pi_{M \rightarrow L}$. Niepodstawiona cząsteczka 1*H*-Imidazolu posiada jedną parę elektronową zdolną do utworzenia wiązania koordynacyjnego z atomem metalu, znajdującą się na pirydynowym atomie azotu N₃. W obecności mocnych zasad pirolowy atom azotu N₁ ulega deprotonacji i w formie anionu imidazol posiada dwa miejsca zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych, przez co może służyć jako ligand mostkujący (Rys. 9). Natomiast różnorodne pochodne imidazolu, posiadające w swej strukturze dodatkowe atomy zdolne do bycia donorami pary elektronowej (np. azot, tlen, siarka), mogą pełnić rolę ligandów chelatujących, mostkujących lub wielokleszczowych, co zależne jest od struktury ich cząsteczek [1, 16]. Przykłady kompleksów imidazolu przedstawiono na Rys. 10 – 12. Ze względu na tematykę pracy reakcje tworzenia związków kompleksowych przez imidazol zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 3.5.



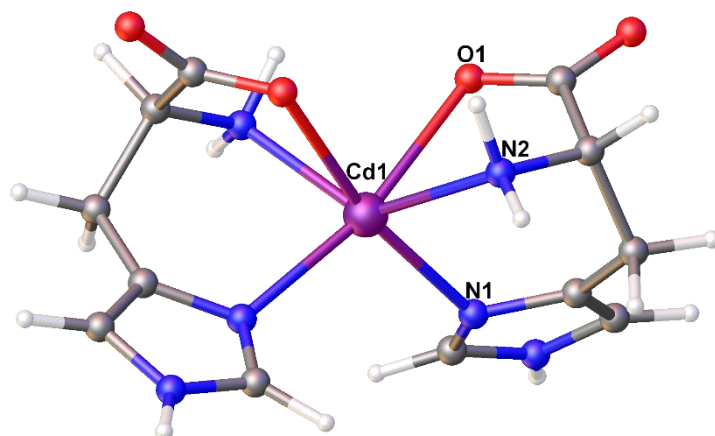
Rys. 9. 1*H*-Imidazol w roli liganda jednodonorowego (Ni2-N3, Ni2-N4) oraz mostkującego (Ni1-N1, Ni2-N2) [17].



Rys. 10. Pochodna imidazolu w roli liganda chelatującego [18].



Rys. 11. Pochodna imidazolu w roli liganda mostkującego [19].



Rys. 12. Pochodna imidazolu w roli liganda wielokleszczowego [20].

3.2 Znaczenie i zastosowanie imidazoli

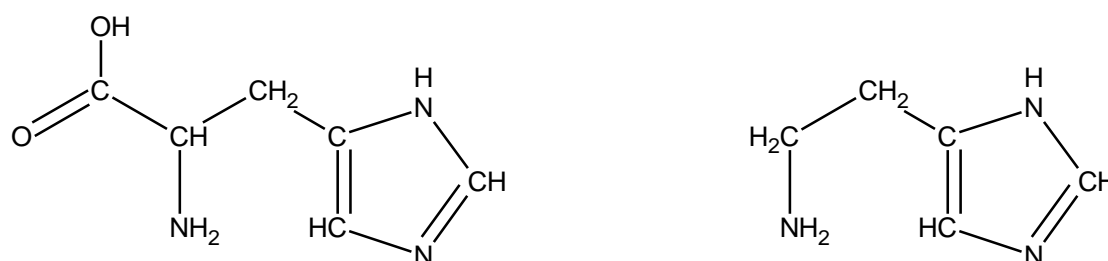
3.2.1 Występowanie pierścienia imidazolowego w organizmach żywych

Pierścień imidazolowy jest powszechnie występującym elementem struktury wielu cząsteczek o dużym znaczeniu biologicznym: białek, peptydów, aminokwasów, alkaloidów, pochodnych puryny oraz witamin (biotyna, kobalamina). Pełni on także kluczową rolę N-donorowego liganda wiążącego jony metali w układach biologicznych, pochodząc najczęściej z łańcucha bocznego histydyny. Współtworząc układy koordynacyjne w proteinach, kationy metali pełnią funkcje strukturalne, katalityczne, regulatorowe lub stabilizujące konformację. Poza białkami, jako ligandy zawierające pierścień imidazolowy mogą funkcjonować liczne związki małowcząsteczkowe, np. aminokwasy, aminy oraz ich metabolity [21-28]. Poniżej przedstawiono wybrane związki zawierające pierścień imidazolowy.

Histydyna (Rys. 13) należy do podstawowych aminokwasów biogennych i jest powszechnie obecna w centrach koordynacyjnych, wiążących jony metali w białkach (Tab. 5). W zdecydowanej większości metaloprotein miedzi(II) oraz cynku(II), jony te związane są przez przynajmniej jedną resztę histydyny. Podobna sytuacja ma miejsce w ureazach niklowych. Ponadto w warunkach fizjologicznego pH pierścień imidazolowy może występować w formie naturalnej (obojętnej) lub sprotonowanej (ładunek dodatni). Dzięki temu możliwe jest przyłączenie jonu wodorowego do atomu azotu N₃ imidazolu i jego przeniesienie w trakcie trwania reakcji enzymatycznej [5, 21-25, 29, 30].

Tab. 5. Przykładowe białka, w których ligandem centrum koordynacyjnego jest pierścień imidazolowy pochodzący z łańcucha bocznego histydyny.

Wiązany jon metalu	Nazwa białka
Zn(II)	Karboksy-peptydaza A, dehydrogenaza alkoholowa, anhydraza węglanowa [23, 29]
Cu(II)	Albumina, transkupreina, ceruloplazmina [31-33]
Ni(II)	Ureaza, dysmutaza ponadtlenkowa [23, 34]
Co(II)	Transkarboksylaza [35]
Fe(II) / Fe(III)	Laktoferyna, transferyna [36, 37]
Mn(II)	Katalaza manganowa [38]

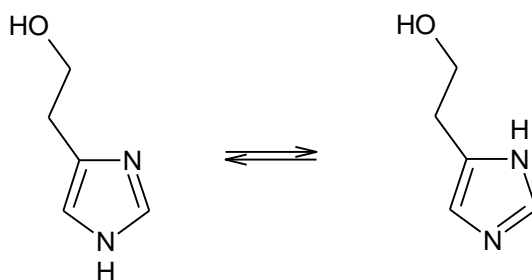


Rys. 13. Cząsteczki histydyny i histaminy.

Histamina (Rys. 13) jest pochodną imidazolu występującą powszechnie w licznych tkankach organizmu człowieka. Jest ona syntetyzowana z cząsteczek aminokwasu L-histydyny przez enzym dekarboksylazę L-histydyny (HDC). Za produkcję i przechowywanie tej biogennej aminy odpowiadają mastocyty (komórki tuczne) oraz bazofile (granulocyty zasadochłonne). Jest ona także wytwarzana przez limfocyty T, trombocyty oraz dendryty, jednakże nie jest ona w nich przechowywana [39-41]. Histamina posiada bardzo szerokie znaczenie fizjologiczne. Jest mediatorem reakcji alergicznych i zapalnych, odpowiedzi immunologicznej oraz neurotransmisji. Ponadto odpowiada za regulację snu, ciśnienia krwi, wydzielania kwasów żołądkowych, procesu wazodylatacji i stymulacji pracy serca [27, 28, 39-43]. W organizmie człowieka istnieją dwa główne szlaki metaboliczne histaminy. Produktami pierwszego z nich są N-metylohistamina oraz kwas N-metyloimidazoloctowy, a odpowiedzialnymi enzymami są odpowiednio N-metylotransferaza histaminy i monoaminooksydaza (MAO). W drugim szlaku diaminooksydaza (DAO) przekształca histaminę do aldehydu imidazoloctowego, metabolizowanego następnie do kwasu imidazoloctowego lub histaminolu [40, 41, 44].

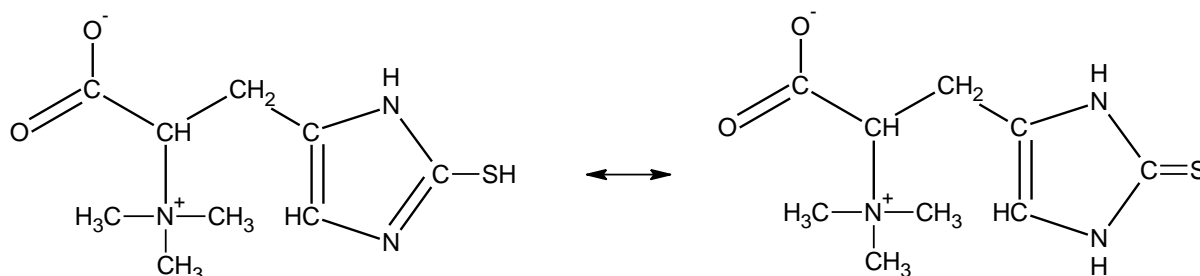
Cząsteczka histaminy składa się z pierścienia imidazolowego oraz podstawnika aminoetylowego, dzięki czemu jest w stanie tworzyć sześciocząłowy pierścień z jonami metali, tworząc związki kompleksowe o stosunkowo dużej stabilności. Jony metali przejściowych, szczególnie Ni(II), Cu(II), Co(II), mogą w znaczny sposób wpływać na aktywność biologiczną histaminy poprzez tworzenie z nią układów koordynacyjnych, zmieniających jej właściwości. Z kolei aktywność przeciwhistaminowa niektórych związków zależna jest od rywalizacji z cząstkami histaminy o wiązanie do miejsc receptorowych. Funkcję tych ostatnich mogą pełnić jony metali, łącząc w ten sposób aktywny biologicznie ligand z cząsteczką białka [45-48].

Histaminol (4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazol) jest analogiem histaminy, zawierającym grupę hydroksylową zamiast aminowej (Rys. 14). Jej obecność zapewnia O-donorowe miejsce koordynacji, co czyni związek ten potencjalnym ligandem chelatującym. Histaminol obecny jest w organizmie człowieka, a w moczu stanowi on około 2% wszystkich metabolitów histaminy [44]. Jest on również słabym inhibitorem enzymu diaminooksydazy [49]. Ponadto histaminol został wykryty jako składnik wina. Podczas fermentacji alkoholowej drożdże z rodzaju *Saccharomyces* transformują aminokwasy do alkoholi w szlaku metabolicznym Ehrlicha. W związku z czym, histaminol jest produktem ich katabolizmu histydyny. Według literatury, najwyższa zawartość tego składnika oznaczona w winie wynosiła około 1 mg/l [49, 50]. Histaminol wytwarzany jest również przez niektóre gatunki mykobakterii (*M. diernhoferi*, *M. fortuitum*, *M. Chelonei*); odbywa się to poprzez utlenianie histaminy [51].



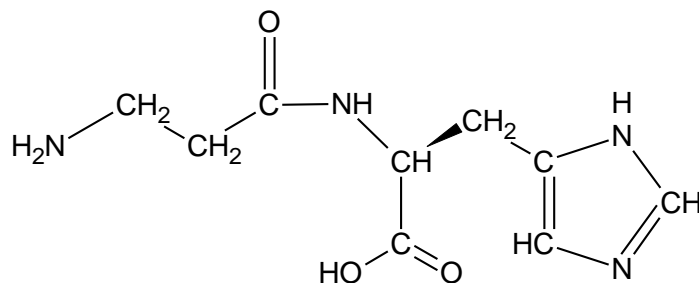
Rys. 14. Tautomery 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu.

Ergotioneina jest aminokwasem syntezowanym przez grzyby, cyjanobakterie oraz mykobakterie (Rys. 15). Jej obecność stwierdzono również w większości komórek roślin i ssaków, mimo iż nie jest w nich wytwarzana. Ergotioneina wykazuje właściwości przeciwutleniające oraz cytoprotekcyjne. Ze względu na jej znaczne rozpowszechnienie w tkankach, przypuszcza się że pełni także rolę czynnika chelatującego jony metali oraz regulatora ekspresji genów i odpowiedzi immunologicznej [52].



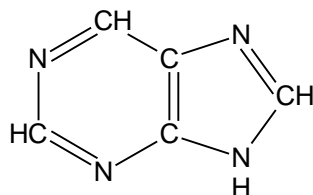
Rys. 15. Tautomery ergotioneiny.

Anseryna, karnozyna i homokarnozyna są dipeptydami, w których budowie jednym z aminokwasów jest histydyna (Rys. 16). Występują one w dużych stężeniach w mięśniach oraz mózgu zwierząt i ludzi, gdzie działają jako substancje regulatorowe i ochronne. Przypisuje im się działanie przeciwutleniające (neutralizacja reaktywnych form tlenu) oraz udział w gospodarce jonami miedzi *in vivo* (właściwości chelatujące). Karnozyna ma również neutralizować kwas mlekowy, gromadzący się w mięśniach szkieletowych [53].



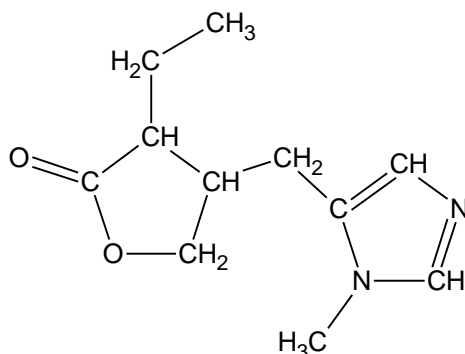
Rys. 16. Częsteczka L-karnozyny.

Pochodne puryny są wszechobecne we wszystkich znanych organizmach żywych. Puryna, inaczej imidazolopirymidyna (Rys. 17), współtworzy strukturę nukleotydów (zasady adenina i guanina), a także związków niezbędnych dla funkcjonowania metabolizmu komórkowego, m.in.: ATP, GTP, FAD, NAD⁺, koenzym A [21, 54].



Rys. 17. Częsteczka puryny.

Do pochodnych puryn należą niektóre alkaloidy roślinne, np. kofeina, teobromina oraz teofilina. Związki te mają właściwości analeptyczne, dlatego znajdują wykorzystanie w preparatach medycznych. Innym alkaloidem imidazolowym pochodzenia roślinnego jest pilokarpina, otrzymywana z liści roślin rodzaju *Pilocarpus*, która również posiada zastosowanie lecznicze (Rys. 18) [30, 54].

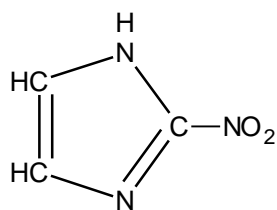


Rys. 18. Częsteczka pilokarpiny.

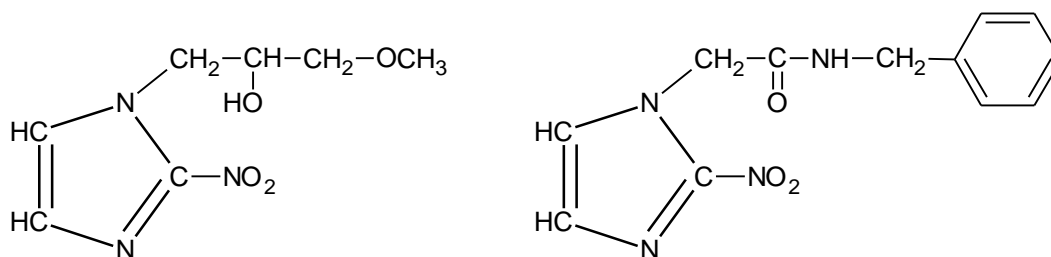
3.2.2 Zastosowanie imidazoli

Ze względu na różnorodną aktywność biologiczną oraz szerokie spektrum potencjalnych zastosowań farmakologicznych, pochodne imidazolu cieszą się dużym zainteresowaniem w naukach medycznych. Występowanie pierścienia imidazolowego w biomolekułach oraz skuteczne wykorzystanie właściwości naturalnych imidazoli w farmakoterapii posłużyło za inspirację do poszukiwania nowych związków tej grupy na drodze syntezy chemicznej. Do dnia dzisiejszego otrzymano liczne pochodne imidazolu, wykazujące właściwości: przeciwnowotworowe, przeciwbólowe, przeciwzapalne, przeciwpierwotniacze, przeciwgrzybiczne, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciw pasożytnicze. Potencjalnie mogą one również posłużyć jako inhibitory enzymów, regulatory ciśnienia krwi oraz farmaceutyki przeciw nieprawidłowościom działania centralnego układu nerwowego, przewodu pokarmowego, a także zaburzeniom metabolicznym. Część z otrzymanych pochodnych imidazolu znalazła zastosowanie w praktyce medycznej [55-59].

Azomycyna (Rys. 19) pierwszy raz została otrzymana z ekstraktu bakterii glebowych rodzaju *Streptomyces* w 1955 roku. Jest związkiem o działaniu przeciwpierwotniaczym. Odkrycie jej właściwości oraz skuteczności w terapii spowodowało rozwój badań nad pochodnymi nitroimidazoli, pod kątem ich zastosowań w medycynie. Pochodnymi 2-nitroimidazolu (azomycyny) są benzindazol oraz misonidazol (Rys. 20). Pierwszy z nich znalazł zastosowanie jako lek przeciw pasożytniczy, drugi jest związkiem stosowanym w radioterapii, zwiększającym wrażliwość komórek nowotworowych na działanie promieniowania [60, 61].

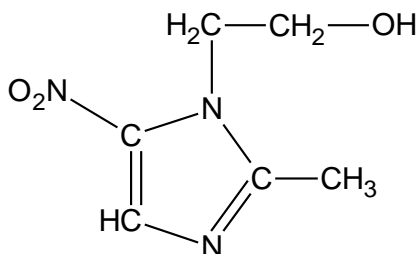


Rys. 19. Cząsteczka azomycyny.

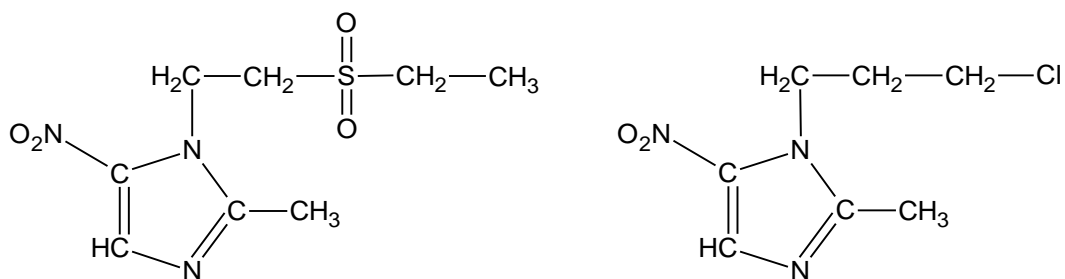


Rys. 20. Cząsteczki misonidazolu (po lewej) oraz benzimidazolu (po prawej).

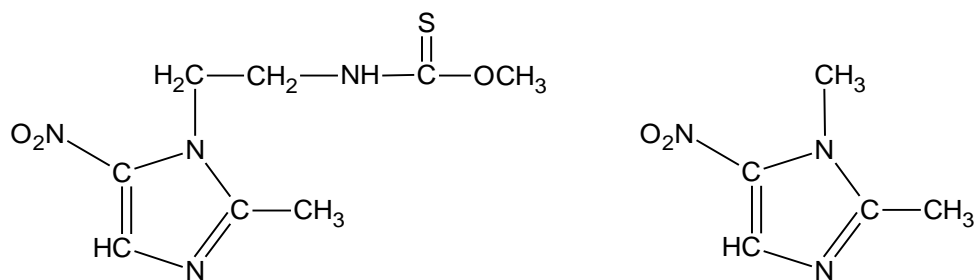
Pochodne 5-nitroimidazolu są najliczniejszą grupą wśród nitroimidazoli, które znalazły zastosowanie w medycynie. Pierwszym poznany związek był metronidazol (Rys. 21), lek o działaniu bakterio- i pierwotniakobójczym. Do związków o podobnym działaniu zaliczają się m.in.: tinidazol, ornidazol, karnidazol, dimetridazol (Rys. 22 i 23), a także ipronidazol i ronidazol (Rys. 24) stosowane w weterynarii [60].



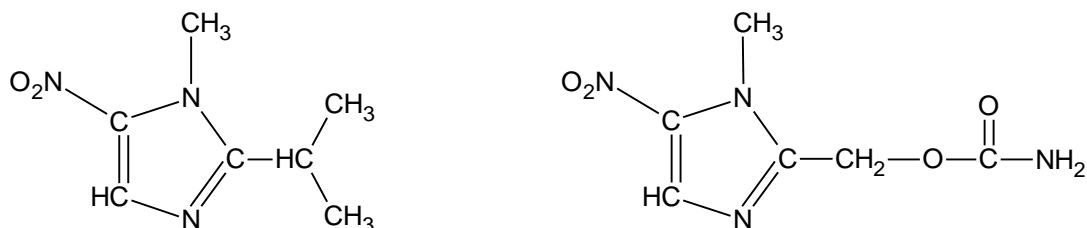
Rys. 21. Cząsteczka metronidazolu.



Rys. 22. Cząsteczki tinidazolu (po lewej) oraz ornidazolu (po prawej).

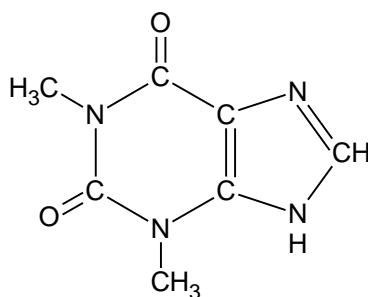


Rys. 23. Cząsteczki carnidazolu (po lewej) oraz dimetridazolu (po prawej).



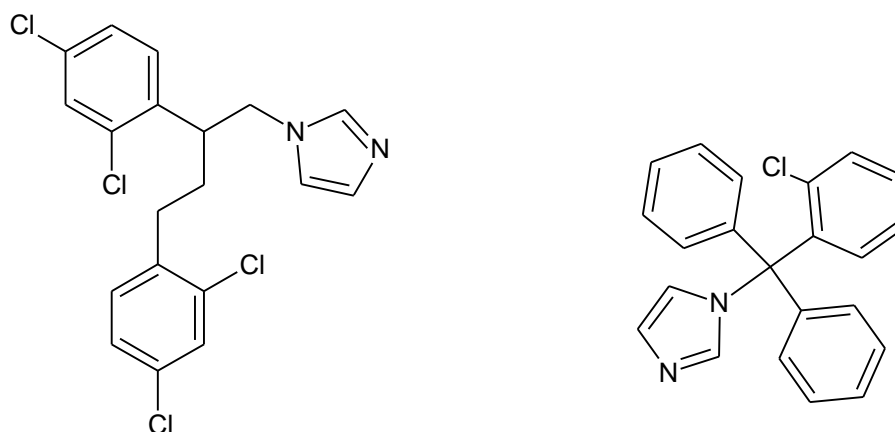
Rys. 24. Cząsteczki ipronidazolu (po lewej) oraz ronidazolu (po prawej).

Teofilina (Rys. 25) jest pochodną puryny i należy do alkaloidów roślinnych. Występuje w ziarnach kakao *Theobroma cacao* oraz liściach herbaty *Camellia sinensis*. Stosowana od początku XX wieku u pacjentów cierpiących na przewlekłe obturacyjne zapalenie płuc oraz astmę oskrzelową [62].



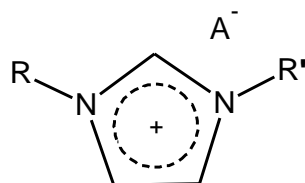
Rys. 25. Cząsteczka teofiliny.

Mikonazol, klotrimazol (Rys. 26) i ketokonazol są lekami przeciwgrzybicznymi o szerokim spektrum działania. Ich struktura składa się z kilku pierścieni aromatycznych, w tym jednego imidazolowego. Są to związki syntetyczne, otrzymane po raz pierwszy w drugiej połowie XX wieku [63, 64].



Rys. 26. Częściki mikonazolu (po lewej) oraz klotrimazolu (po prawej).

Imidazole znalazły również zastosowania pozamedyczne. Sole imidazoliowe, czyli pochodne N, N' podstawione (Rys. 27), są jednym z rodzajów cieczy jonowych. Są one stosowane jako elektrolity oraz „zielone” rozpuszczalniki, cechujące się niską prężnością par oraz wysoką stabilnością chemiczną. Ich właściwości można modyfikować poprzez zmianę anionu lub N-podstawnika. Niektóre z nich wykazują właściwości przeciwrakowe, przeciwutleniające oraz anty-drobnoustrojowe. Sole imidazoliowe wykorzystywane są także do ekstrakcji jonów z roztworów wodnych, otrzymywania ciekłych kryształów oraz tworzenia otoczek nanocząstek metali [56, 65].



Rys. 27. Sól imidazoliowa.

3.3 Klasyfikacja imidazoli

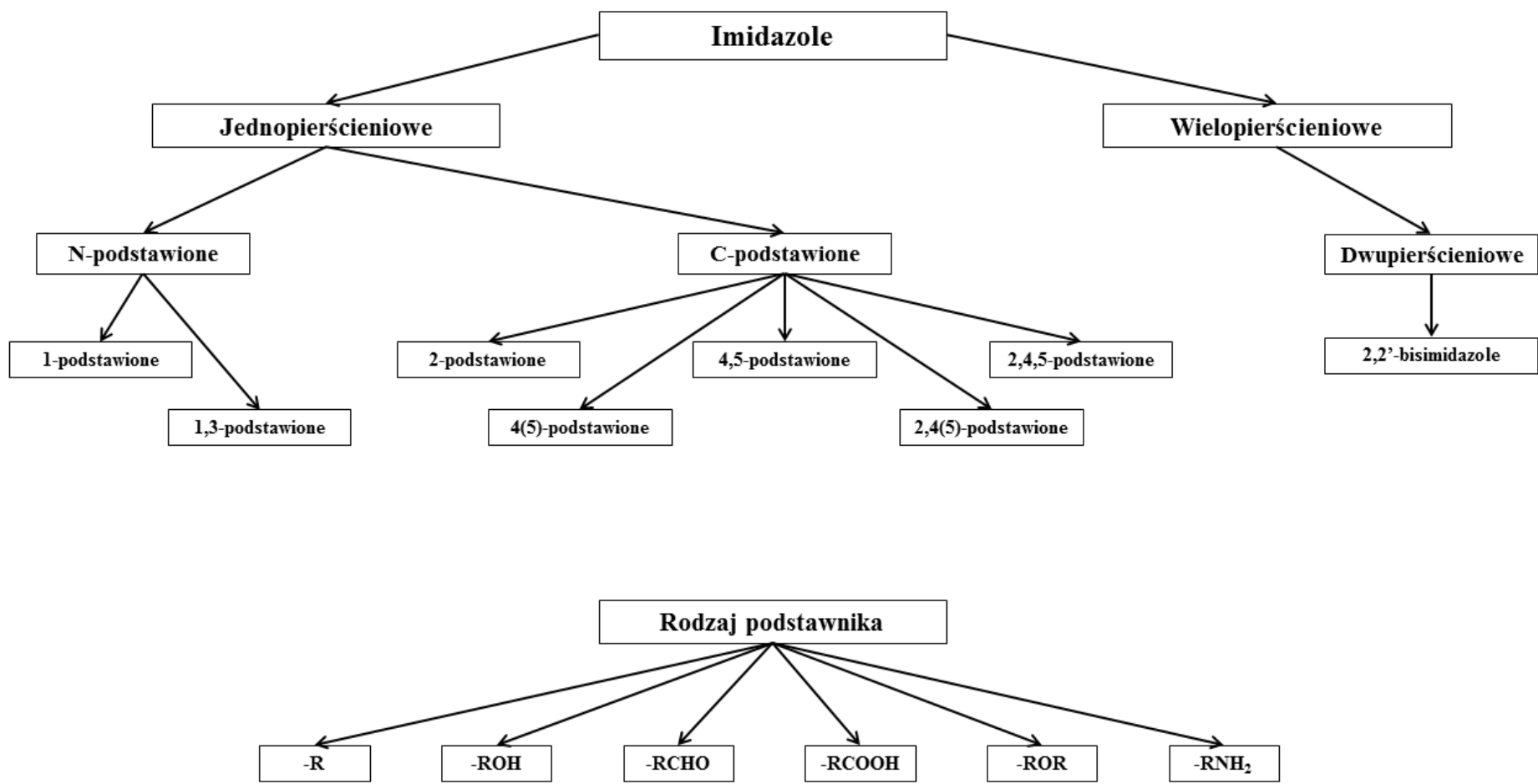
Imidazole (pochodne imidazolu) są bardzo szeroką oraz liczną grupą związków chemicznych. Strukturalnie można je podzielić ze względu na:

- rodzaj podstawnika,
- miejsce podstawienia podstawnika,
- liczbę pierścieni imidazolowych w cząsteczce.

Podstawnikiem pierścienia imidazolowego może być zarówno grupa alifatyczna jak i aromatyczna. Ponadto pochodne imidazoli mogą zawierać różne grupy funkcyjne, np. hydroksylową, karbonylową, aminową, tiolową, itd. Ze względu na miejsce podstawienia imidazole dzielą się na N-podstawione oraz C-podstawione. Stosowane jest także nazewnictwo na podstawie numeracji atomów w pierścieniu imidazolowym: 1-podstawione, 2-podstawione, itd. Znane są również pochodne zawierające więcej niż jeden pierścień imidazolowy. W związkach tych pierścienie mogą być połączone albo bezpośrednio ze sobą albo poprzez

„łącznik”, czyli grupę innych atomów pomiędzy nimi. Proponowany podział przedstawiony został na Rys. 28. Sumarycznie, ilość potencjalnych możliwości jest ogromna, a strukturalna różnorodność przekłada się na zróżnicowane właściwości koordynacyjne poszczególnych pochodnych. Pod tym względem imidazole możemy podzielić na jednodonorowe oraz wielodonorowe, z kolei te drugie na mostkujące, chelatujące (kleszczowe) i wielokleszczowe.

Zgodnie z tematem pracy, uwaga poświęcona zostanie ligandom o właściwościach chelatujących, czyli takich które posiadają fizyczną możliwość do występowania w związkach koordynacyjnych w tej roli. Właściwość ta jest ściśle związana z budową danej pochodnej. W przypadku imidazoli z jednym pierścieniem imidazolowym kluczową rolę pełni tutaj podstawnik, który musi zawierać grupę funkcyjną z atomem zdolnym do utworzenia dodatkowego oddziaływania koordynacyjnego. Może być to m.in. grupa hydroksylowa, karbonylowa lub aminowa. Funkcję liganda chelatującego mogą również pełnić pochodne zawierające więcej pierścieni imidazolowych, w zależności od ich rozmieszczenia w cząsteczce, czy też obecności innych grup funkcyjnych. Przykładem takich związków są biimidazole.



Rys. 28. Proponowana klasyfikacja imidazoli. Schemat nie zawiera wszystkich możliwych podgrup.

3.4 Badania strukturalne związków kompleksowych wybranych pochodnych imidazoli

Rentgenografia strukturalna monokryształów jest techniką stosowaną w badaniu właściwości sieci krystalicznej i scharakteryzowaniu geometrii tworzących ją komórek elementarnych. Umożliwia ona wyznaczenie dokładnej struktury chemicznej związku, z którego zbudowane jest analizowane ciało krystaliczne, a także ustalenie pozycji atomów w sieci krystalicznej. Dzięki temu możliwe jest m.in. oznaczenie długości wiązań, miar kątów, ustalenie geometrii cząsteczek, scharakteryzowanie słabych oddziaływań.

W opisie struktur krystalicznych związków koordynacyjnych bardzo użyteczne jest stosowanie różnorodnych parametrów geometrycznych. Poniżej wyszczególniono te, które zostały wykorzystane w niniejszej pracy:

τ_4, τ_4' – parametry strukturalne służące do określenia geometrii centrum koordynacyjnego o LK = 4. Parametry przyjmują wartości od 0 (układ płaski kwadratowy) do 1 (układ tetraedryczny) [66, 67].

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta}$$

gdzie: α oraz β są największymi kątami walencyjnymi w centrum koordynacji, $\theta = 109,5^\circ$.

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$$

gdzie: α oraz β są największymi kątami walencyjnymi w centrum koordynacji, $\beta > \alpha$, $\theta = 109,5^\circ$.

τ_5 – parametr strukturalny służący do określenia geometrii centrum koordynacyjnego o LK = 5. Parametr przyjmuje wartości od 0 (układ piramidy tetragonalnej) do 1 (układ bipiramidy trygonalnej) [68].

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ}$$

gdzie: α oraz β są największymi kątami walencyjnymi w centrum koordynacji, $\beta > \alpha$.

T – parametr odkształcenia tetragonalnego w układach o geometrii oktaedrycznej. Określa stopień wydłużenia lub skrócenia wiązań pomiędzy atomem centralnym a atomami w pozycjach aksjalnych, w stosunku do wiązań w podstawie figury. Wartość parametru w przypadku braku odkształceń wynosi 1, dla wydłużenia <1 , dla skrócenia >1 [69].

$$T = \frac{R_8}{R_L}$$

gdzie: R_8 – długość wiązania metal – ligand w płaszczyźnie figury, R_L – długość wiązania metal – ligand poza płaszczyznę.

Π – parametr podobieństwa komórek elementarnych, określa stopień izomorfizmu komórek dla dwóch związków chemicznych. Parametr przyjmuje wartość zero dla identycznych komórek elementarnych [70].

$$\Pi = \frac{a_1^\circ + b_1^\circ + c_1^\circ}{a_2^\circ + b_2^\circ + c_2^\circ}$$

gdzie: $a_1^\circ, b_1^\circ, c_1^\circ, a_2^\circ, b_2^\circ, c_2^\circ$ – ortogonalizowane wymiary komórek elementarnych porównywanych związków 1 i 2.

I_i – parametr izostrukturalności związków chemicznych, przyjmuje wartości od 0-100%, gdzie 100% oznacza cząsteczki mające identyczny rozkład atomów w przestrzeni i równe odległości między nimi [71].

$$I_i = \left[1 - \left(\sum \frac{\Delta R_i^2}{n} \right)^{1/2} \right] * 100\%$$

gdzie: ΔR_i – suma różnic pomiędzy wartościami koordynatów (x, y, z) w sieci krystalicznej n identycznych atomów (poza atomami wodoru) w porównywanych cząsteczkach.

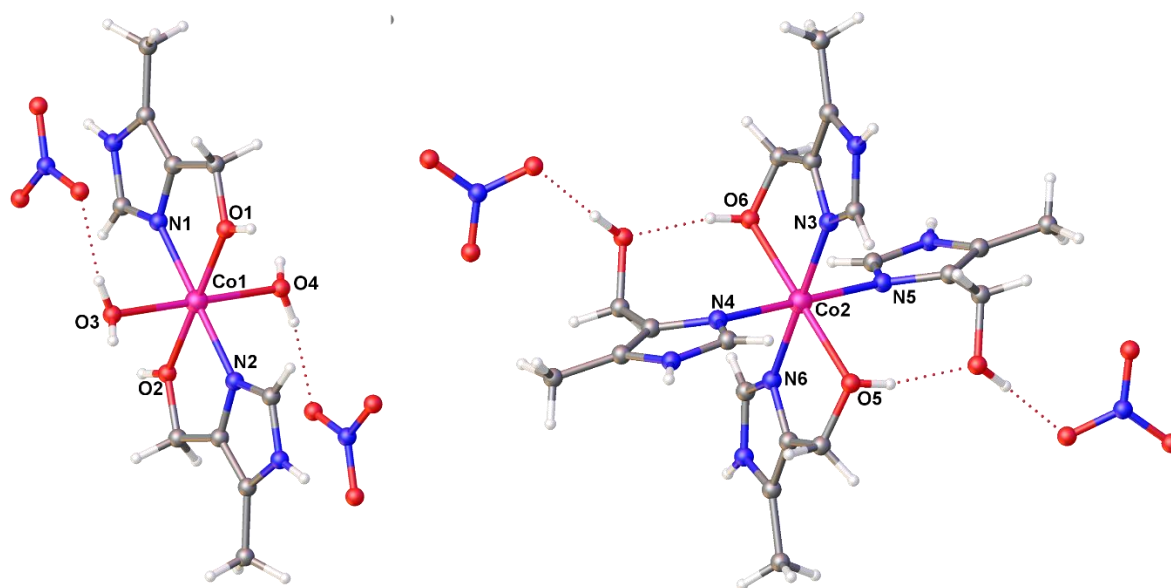
Kąt chelatacji – wartość kąta walencyjnego pomiędzy dwoma wiązaniami koordynacyjnymi utworzonymi przez tę samą cząsteczkę liganda.

Znane związki koordynacyjne metali przejściowych z ligandami imidazolowymi można podzielić na występujące naturalnie w układach biologicznych oraz na sztuczne, otrzymane na drodze syntezy chemicznej. Istnienie tych pierwszych posłużyło za inspirację do otrzymywania związków koordynacyjnych imidazoli na drodze syntezy chemicznej. Otrzymywanie modeli naśladowujących strukturalnie układy biologiczne ma pomóc w poznaniu ich dokładnej budowy, właściwości chemicznych, czy też mechanizmów prowadzonych reakcji katalitycznych [29, 72-86]. Poprzez analogię do naturalnych związków, kompleksy z ligandami imidazolowymi postrzegane są również jako potencjalne katalizatory [82, 86, 87, 88]. Ponadto, synteza nowych związków motywowana jest poszukiwaniem pożądaných właściwości magnetycznych, optycznych, sorpcyjnych, bioaktywnych oraz farmakologicznych [79, 81, 83, 86, 87-93].

Jak wcześniej wspomniano, imidazole są bardzo szeroką i różnorodną grupą związków chemicznych. Dlatego konieczne jest zawężenie i sprecyzowanie zakresu pochodnych imidazolu, jaki poruszony zostanie w pracy doktorskiej. Poniżej przedstawiono przegląd związków kompleksowych wybranych pochodnych imidazolu: histaminy, pochodnych posiadających krótkie podstawniki alifatyczne (nie dłuższe niż dwa atomy węgla pomiędzy pierścieniem a grupą funkcyjną) z grupą hydroksylową i aldehydową oraz pochodnych 2,2'-bisimidazolu. W przeglądzie uwzględnione zostały pochodne C-podstawione, potencjalnie zdolne do tworzenia pięcio- lub sześciocłonowego pierścienia chelatującego. Założono, że rolę atomów centralnych mają pełnić kationy metali bloku d: cynku, kadmu, miedzi, niklu, kobaltu, żelaza, manganu lub chromu. Przegląd wykonano w oparciu o krystalograficzną bazę danych CSD [94].

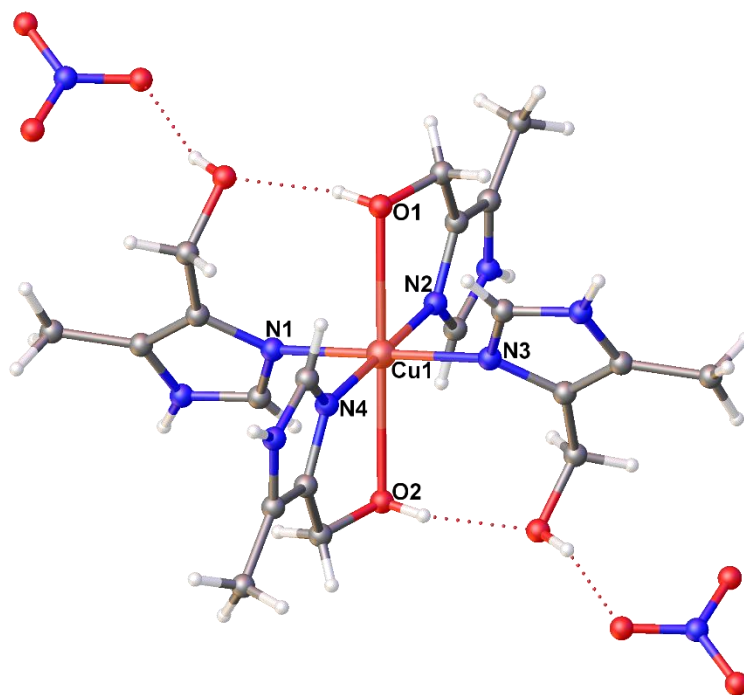
3.4.1 Przegląd literaturowy związków koordynacyjnych imidazoli z podstawnikiem zawierającym grupę hydroksylową

Dane literaturowe zawierają informację o ponad czterdziestu scharakteryzowanych strukturalnie kompleksach, spełniających przedstawione wcześniej kryteria. Siedem spośród nich to pochodne 4(5)-podstawione – cztery związki 4(5)-hydroksymetylo-5(4)-metyloimidazolu, w których atomem centralnym jest Co(II), Ni(II) lub Cu(II), a także trzy związki 4(5)-hydroksymetyloimidazolu z Co(II), Zn(II) oraz Cd(II) [72-74, 95, 96]. Wszystkie związki 4(5)-hydroksymetylo-5(4)-metyloimidazolu oraz związek Co(II) z 4(5)-hydroksymetyloimidazolem są kompleksami o LK = 6, niezależnie od tego czy zawierają dwie czy cztery cząsteczki imidazolu (Rys. 29).



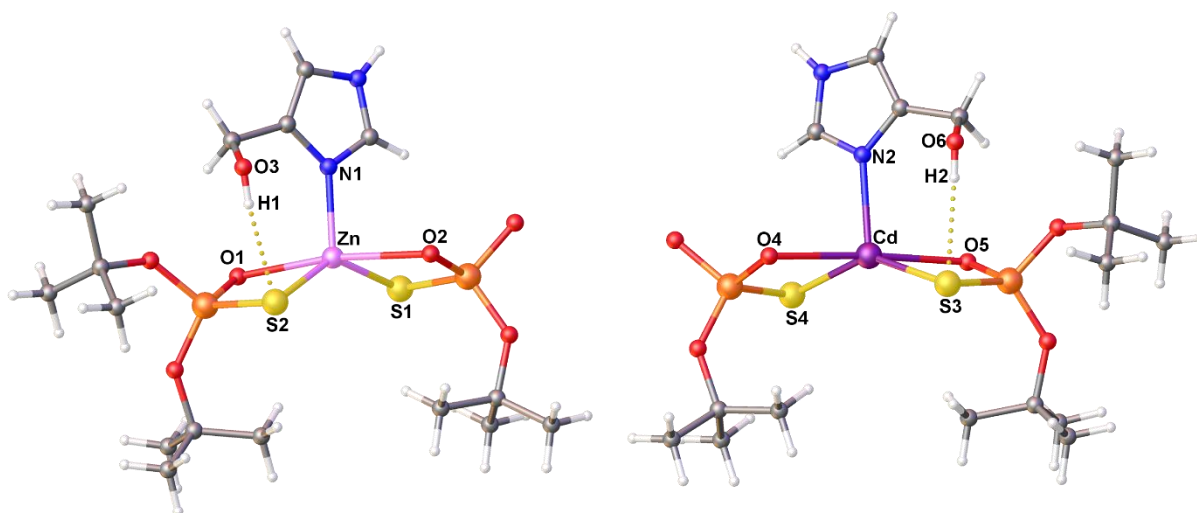
Rys. 29. Związki kompleksowe kobaltu(II) z 4(5)-hydroksymetylo-5(4)-metyloimidazolem, z dwiema (po lewej) oraz czterema (po prawej) cząsteczkami imidazolu [72, 95].

W każdym z nich dwie cząsteczki imidazolu są ligandami chelatującymi N- O-donorowymi, a ewentualne kolejne dwie wiążą się z atomem centralnym jedynie poprzez pirydynowy atom azotu. W przypadku tych pierwszych, podstawnik z grupą hydroksylową znajduje się zawsze w pozycji cztery pierścienia aromatycznego. W kompleksach z czterema cząsteczkami imidazolu (wszystkie z 4(5)-hydroksymetylo-5(4)-metyloimidazolem), te ligandy które są jednodonorowe obecne są również w postaci tautomeru 4-hydroksymetylowego, a układ ten jest stabilizowany przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich imidazoli. Wszystkie związki mają geometrię zniekształconej bipiramidy tetragonalnej. Główną przyczyną deformacji jest obecność pięcioczłonowego pierścienia chelatującego, kąt chelatacji zawiera się pomiędzy $75,8^\circ$ dla związku Cu(II) a $80,2^\circ$ dla Ni(II). Największy stopień zniekształcenia wykazuje kompleks Cu(II) ze względu na obecność efektu Jahn-Tellera i wydłużenie wiązań miedź – tlen w pozycjach aksjalnych (Rys. 30) [72, 95, 96].



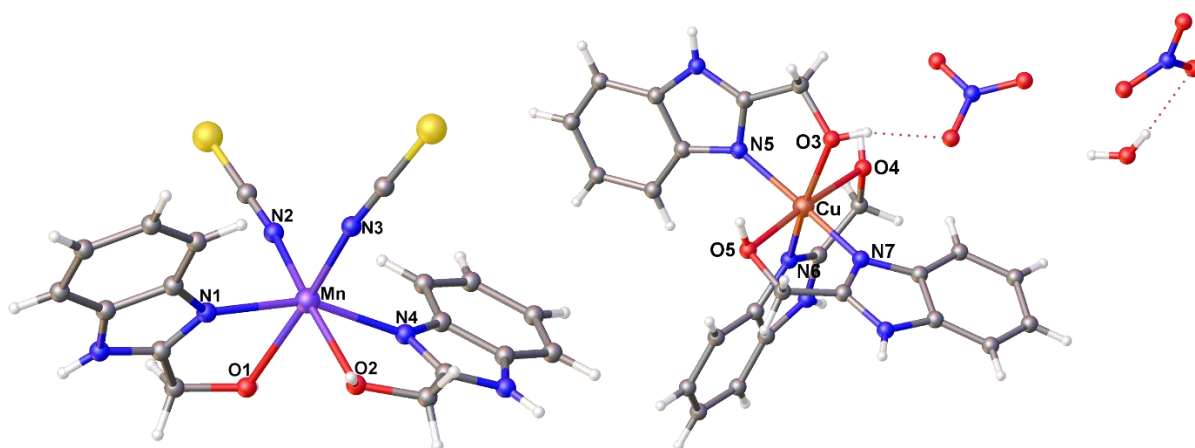
Rys. 30. Związek kompleksowy miedzi(II) z 4(5)-hydroksymetylo-5(4)-metyloimidazolem [96].

Dwa pozostałe związki to heteroleptyczne kompleksy kadmu(II) oraz cynku(II), zawierające po jednej cząsteczce 4(5)-hydroksymetyloimidazolu oraz po dwie cząsteczki TBST. Są to analogi strukturalne, o LK = 5, gdzie ligand silanotiolanowy występuje jako S- i O-donorowy, a 4(5)-hydroksymetyloimidazol jest ligandem jednodonorowym z wiązaniem metal – azot. W obu przypadkach grupa hydroksylowa tworzy jedynie wiązanie wodorowe z atomem siarki liganda silanotiolanowego, a imidazol występuje w postaci tautomeru 4-podstawionego (Rys. 31). Geometria centrum koordynacyjnego obu związków najbliższa jest bardzo mocno zniekształconej bipiramidzie trygonalnej, τ_5 wynosi 0,54 oraz 0,60 odpowiednio dla kompleksu Cd(II) i Zn(II) [73, 74].

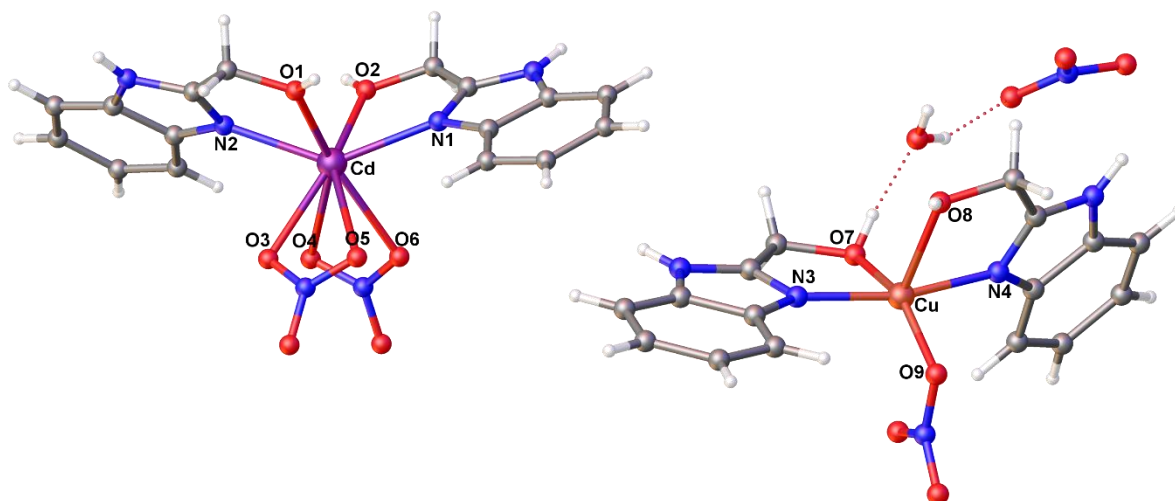


Rys. 31. Związki kompleksowe cynku(II) i kadmu(II) z 4(5)-hydroksymetyloimidazolem [73, 74]. Pominięto niektóre grupy *tert*-butylowe.

Dużo więcej struktur zostało scharakteryzowanych dla pochodnych imidazolu z podstawnikiem hydroksyalkilowym w pozycji drugiej pierścienia imidazolowego. Główny udział mają tutaj pochodne 2-hydroksymetylobenzoimidazolu. Benzoimidazol jest analogiem strukturalnym cząsteczki puryny, jest także częścią struktury kobalaminy – stąd duże zainteresowanie jego pochodnymi w otrzymywaniu związków modelowych. Znanych jest ponad dwadzieścia różnorodnych związków z 2-hydroksymetylobenzoimidazolem lub jego pochodnymi [76, 79, 81, 87, 88, 90, 92, 97-103]. Są to kompleksy Ni(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II) oraz Cd(II), zarówno homo- jak i heteroleptyczne, najczęściej o LK = 6 (Rys. 32), choć scharakteryzowano również związki Cd(II) o LK = 8 [79, 87] oraz związki Cu(II) o LK = 5 (Rys. 33) [79, 97].



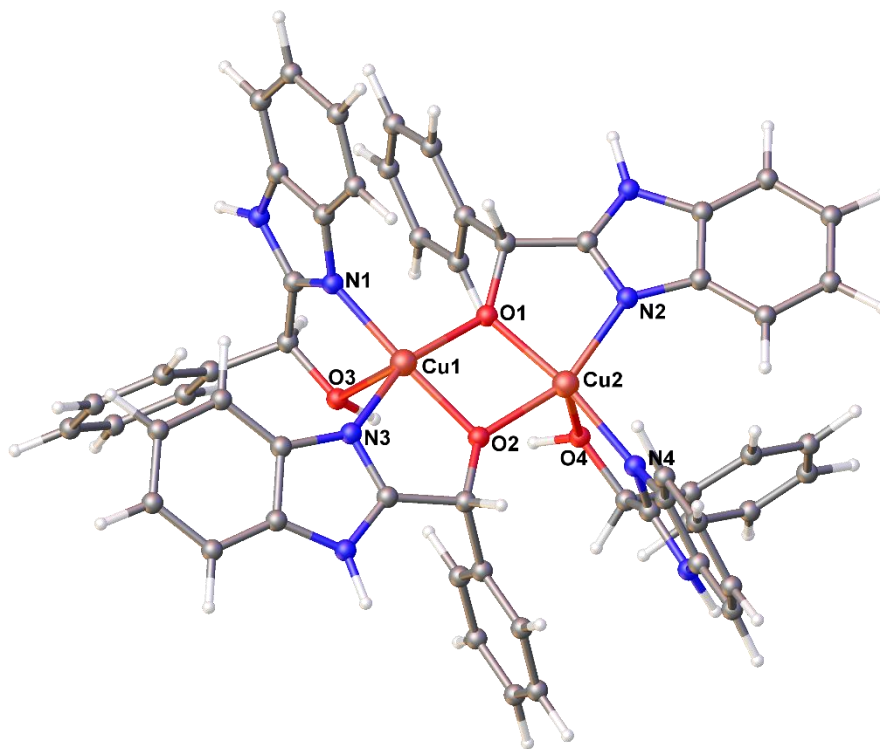
Rys. 32. Związki kompleksowe manganu(II) oraz miedzi(II) z 2-hydroksymetylobenzoimidazolem [79, 88].



Rys. 33. Związki kompleksowe kadmu(II) oraz miedzi(II) z 2-hydroksymetylobenzoimidazolem [79].

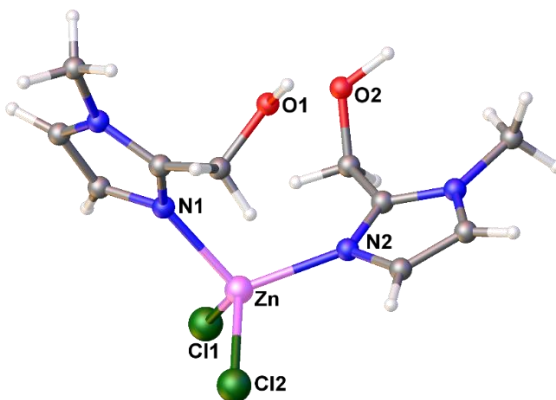
Niemal w każdym przypadku pochodne te występują w układach koordynacyjnych jako ligandy chelatujące. Zaobserwowano także zdolność do pełnienia roli liganda mostkującego po deprotonacji grupy hydroksylowej, powstają wtedy układy dwurdzeniowe (Rys. 34) [97, 101].

Ponieważ większość kompleksów z 2-hydroksymetylobenzoimidazolem zawiera po dwa lub trzy ligandy imidazolowe, których kąty chelatacji zawierają się w zakresie 70-80°, geometria wokół ich atomów centralnych jest wyraźnie zniekształcona [76, 79, 81, 87, 88, 90, 92, 97-103].



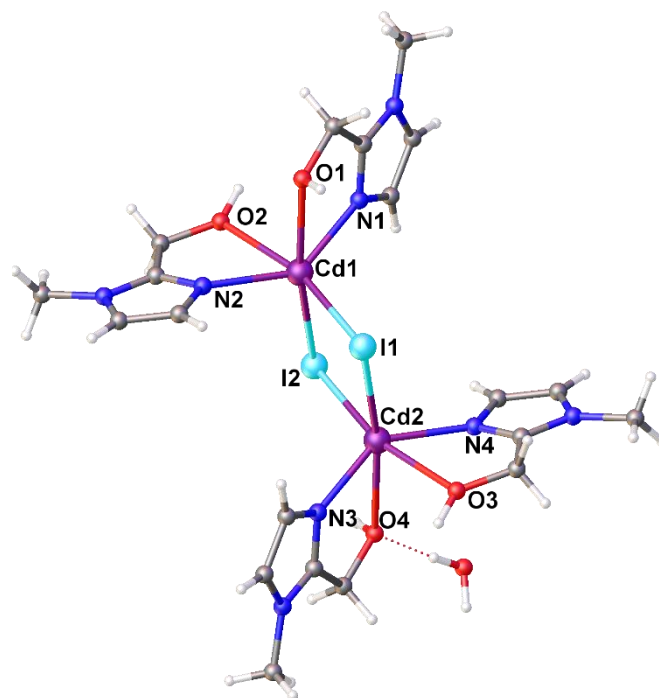
Rys. 34. Dwurdzeniowy kompleks miedzi(II) z 1-fenyl-2-hydroksymetylobenzoimidazolem. Na rysunku pominięto dwa jony chloranowe(VII) [97].

Znane są także związki koordynacyjne 1-metylo-2-hydroksymetyloimidazolu oraz 1-fenyl-2-hydroksymetyloimidazolu [75, 77, 78, 80, 89, 91, 104]. Wśród nich jest tylko jeden kompleks, w którym żadna z cząsteczek imidazolu nie wiąże się poprzez dodatkowe oddziaływanie metal – tlen (Rys. 35). Jest to jednordzeniowy kompleks cynku(II), o LK = 4, z dwiema cząsteczkami 1-metylo-2-hydroksymetyloimidazolu oraz dwoma jonami chlorkowymi związanymi z atomem centralnym. Centrum koordynacyjne ma kształt niemal idealnego tetraedru, $\tau_4 = 0,95$, $\tau_4' = 0,94$. Niezwiązane grupy hydroksylowe imidazolu współtworzą oddziaływania międzycząsteczkowe z ligandami chlorkowymi [78].



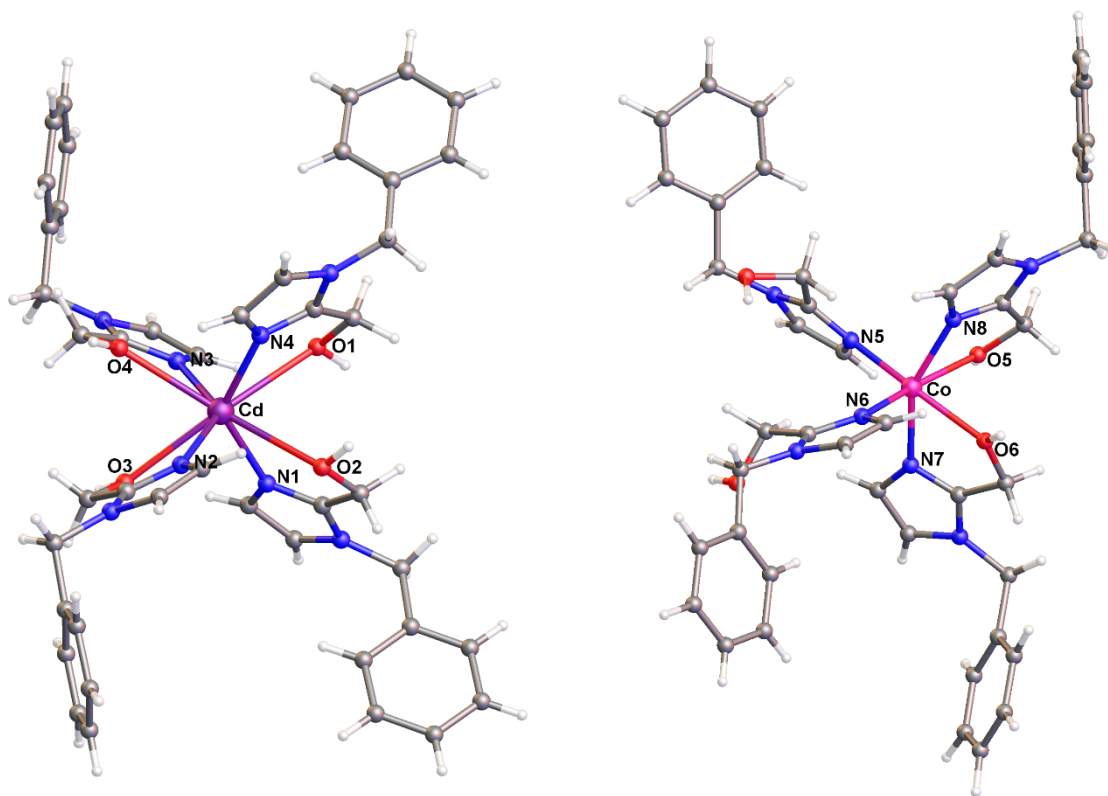
Rys. 35. Związek kompleksowy cynku(II) z 1-metylo-2-hydroksymetyloimidazolem [78].

W pozostałych związkach, dwóch kompleksach kadmu(II) i dwóch miedzi(II), 1-metylo-2-hydroksymetyloimidazol wykazuje właściwości chelatujące. Są to kompleksy o LK od 4 do 6. Kąty chelatacji zawierają się pomiędzy 68-75°, co wpływa na geometrię ich centrów koordynacyjnych [77, 89, 91]. Dwa z tych związków są dwurdzeniowe, po jednym kadmu(II) (Rys. 36) i miedzi(II). W strukturze tego drugiego, miedziowe centra koordynacyjne są połączone poprzez atom tlenu, pochodzący ze zdeprotonowanej grupy hydroksylowej [77, 91].



Rys. 36. Dwurdzeniowy związek koordynacyjny kadmu(II) z 1-metylo-2-hydroksymetylobenzimidazolem. Na rysunku pominięto przeciwjony [89].

Dla 1-benzyl-2-hydroksymetyloimidazolu scharakteryzowano układy koordynacyjne z Co(II), Cd(II), Zn(II) oraz Cu(II). Kompleksy te są homoleptyczne ze stosunkiem metal:ligand wynoszącym 1:4 (Rys. 37). Poza kompleksem kadmu, wszystkie wykazują LK = 6, z dwiema chelatującymi cząsteczkami liganda oraz dwiema łączącymi się jedynie przez pirydynowy atom azotu [75, 80, 104]. Centrum koordynacyjne związku cynku wykazuje rzadko spotykaną geometrię zniekształconego antygraniastosłupa trójkątnego [80]. W kompleksie kadmu (LK = 8), wszystkie cząsteczki liganda imidazolowego chelatują atom centralny, a geometria układu najbliższa jest zniekształconemu antygraniastosłupowi czworokątnemu [80]. Z kolei związki koordynacyjne miedzi oraz kobaltu wykazują geometrię zniekształconych bipiramid tetragonalnych. Większe odkształcenie, ze względu na efekt Jahn-Tellera, wykazuje kompleks miedzi. W układach z 1-benzyl-2-hydroksymetyloimidazolem kąty chelatacji zawierają się pomiędzy 70-77°, z wyjątkiem kompleksu kadmu gdzie wynoszą około 64° [75, 80, 104].



Rys. 37. Związki kompleksowe kadmu(II) oraz kobaltu(II) z 1-benzyl-2-hydroksymetyloimidazolem. Na rysunku pominięto przeciwnyony azotanowe(V) w obu związkach [75, 80].

Na podstawie danych literaturowych opisanej grupy ligandów można zauważyć, iż nie ma korelacji pomiędzy długością wiązania koordynacyjnego a rodzajem liganda imidazolowego. Natomiast wartość ta zależna jest od tego, jaki jon pełni rolę atomu centralnego, aczkolwiek nie są to duże różnice (Tab. 6). Wśród metali przejściowych czwartego okresu, długość wiązania metal – azot nieznacznie maleje wraz z rosnącą liczbą atomową. Tendencja ta nie jest zgodna ze zmianą długości promieni jonowych wykazywanych przez jony(II) tych metali. Wiązania metal – tlen nie wykazują już takiej zależności, zazwyczaj są też nieco dłuższe. Z kolei długości wiązań w związkach kompleksowych kadmu(II) wykazują wyższe wartości, co spowodowane jest wyraźnie większym promieniem jonowym atomu kadmu(II) w porównaniu do atomów czwartego okresu [72-81, 87-92, 95-104].

Nie są znane struktury związków kompleksowych z pochodnymi imidazolu zawierającymi grupę hydroksylową, które tworzyłyby sześciocłonowy pierścień chelatujący [94].

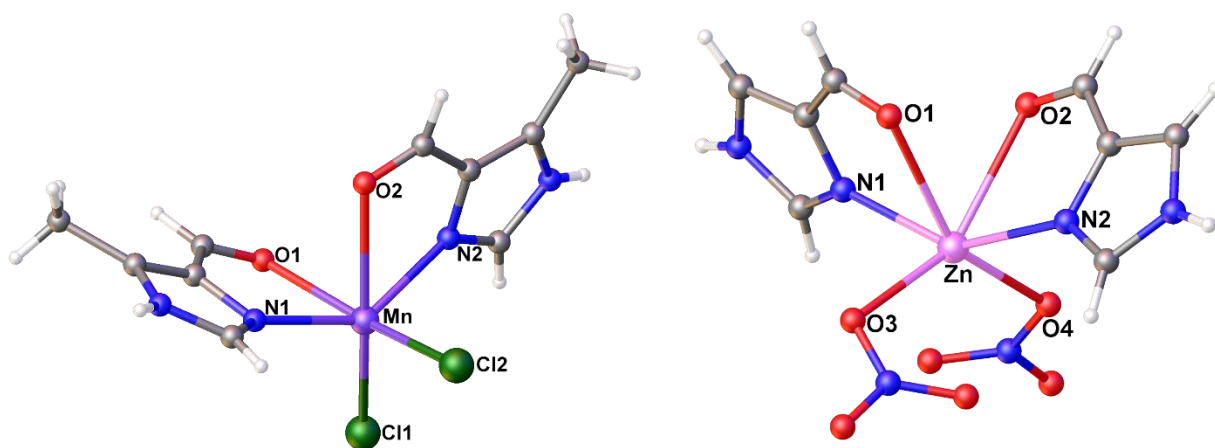
Tab. 6. Zakres długości wiązań metal – azot oraz metal – tlen występujący w związkach kompleksowych z ligandami imidazolowymi zawierającymi grupę hydroksylową. *Dla jonów miedzi w nawiasie podano wartość uwzględniającą efekt Jahn-Tellera [72-81, 87-92, 95-104].

	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
M – N [Å]	2,172 – 2,191	2,011 – 2,155	2,035 – 2,108	1,946 – 2,050	1,993 – 2,098	2,202 – 2,301
M – O [Å]	2,302 – 2,360	2,115 – 2,327	2,060 – 2,222	1,925 – 2,055 (2,573)*	2,173 – 2,390	2,377 – 2,735

3.4.2 Przegląd literaturowy związków koordynacyjnych imidazoli z podstawnikiem zawierającym grupę aldehydową

Znanych jest szesnaście struktur związków koordynacyjnych z ligandami imidazolowymi zawierającymi grupę aldehydową, w każdym przypadku jest ona przyłączona bezpośrednio do pierścienia imidazolowego – w pozycji 4(5) lub 2. Najwięcej kompleksów (dwanaście) scharakteryzowano strukturalnie dla 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolu, opisano także jeden kompleks 4(5)-formyloimidazolu, dwa 1-metylo-2-formyloimidazolu oraz jeden 2-formyloimidazolu. W związkach tych, rolę atomów centralnych pełnią jony Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) lub Mn(II). We wszystkich opisanych kompleksach, w których LK wynosi 6 albo 8, karboksylimidazole występują jako ligandy chelatujące, wiążące się z atomem centralnym poprzez pirydynowy atom azotu oraz atom tlenu grupy karboksylowej. Natomiast w związkach o LK = 4, łączą się z jonem metalu jedynie wiązaniem azot – metal [83-86, 93, 104-108].

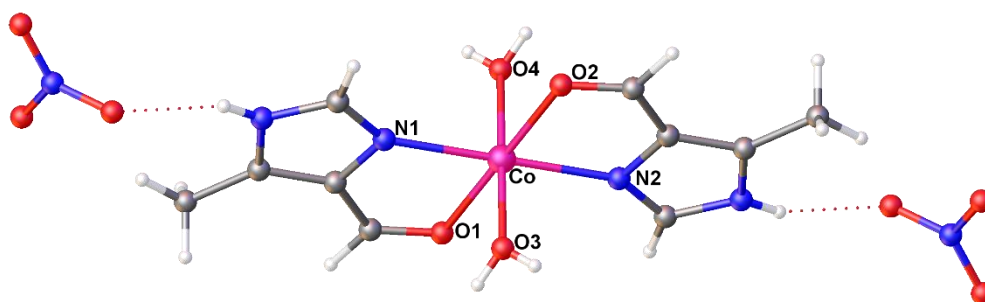
Wśród poznanych związków koordynacyjnych 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolu oraz 4(5)-formyloimidazolu, przeważają te o LK = 6. Związki 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolu z Mn(II) oraz 4(5)-formyloimidazolu z Zn(II) są kompleksami heteroleptycznymi, których centra koordynacyjne składają się z dwóch cząsteczek formyloimidazoli oraz dwóch przeciwjonów, odpowiednio chlorków oraz azotanów(V) (Rys. 38). Oba związki wykazują geometrię mocno zniekształconej bipiramidy tetragonalnej. Z jednej strony jest to skutkiem obecności pięciocłonowych pierścieni chelatujących, których kąty chelatacji wynoszą $69,40^\circ$ oraz $72,58^\circ$ dla związku Mn(II) oraz $70,17^\circ$ dla związku Zn(II). Z drugiej strony, niesymetryczne rozmieszczenie ligandów względem centrum metalicznego (izomery *cis*) skutkuje dużymi wartościami kątów pomiędzy wiązaniami przeciwjonów, metal – tlen grupy azotanowej(V) oraz metal – chlor, mierzącymi odpowiednio $126,62^\circ$ i $100,85^\circ$. Warto też zwrócić uwagę na różnicę w długościach wiązań koordynacyjnych, szczególnie w kompleksie Mn(II), dochodzącą do około $0,4\text{Å}$ [86, 105].



Rys. 38. Związki kompleksowe manganu(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem oraz cynku(II) z 4(5)-formyloimidazolem [86, 105].

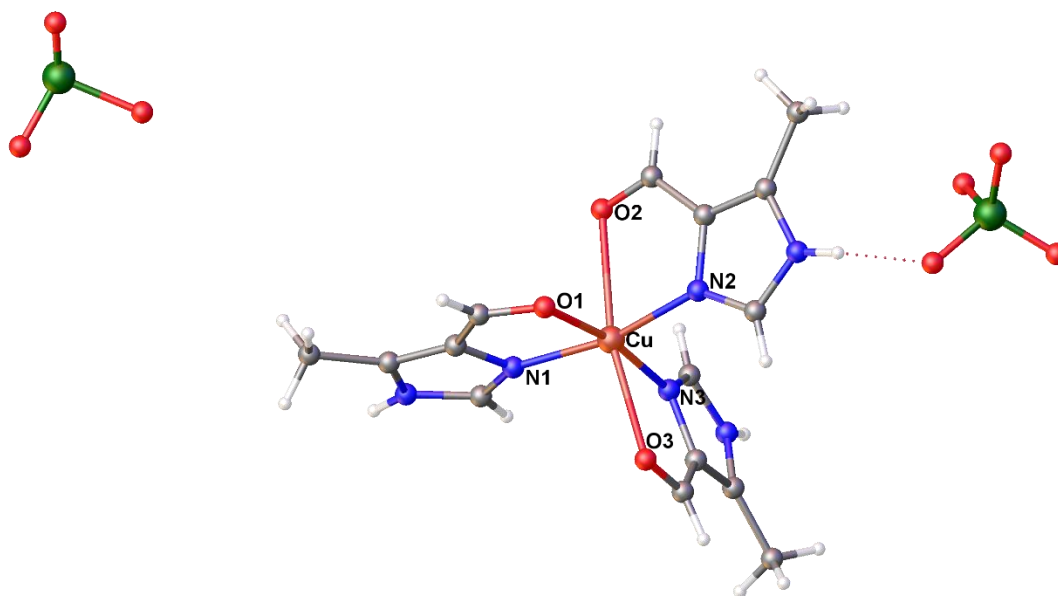
Związkiem zbliżonym strukturalnie do powyżej opisanych jest kompleks Co(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem. Różnicę stanowi umieszczenie przeciwjonów, dwóch grup azotanowych(V), które znajdują się poza sferą koordynacyjną, a ich miejsce w dwudodatnim układzie koordynacyjnym zajmują dwie cząsteczki wody (Rys. 39). Kompleks jest

geometrycznym izomerem *trans* oraz wykazuje dużo bardziej regularną geometrię w porównaniu do dwóch poprzednich. Jedynym znaczącym zniekształceniem jest obecność kątów chelatacji o miarach $77,94^\circ$ i $78,54^\circ$ [85].



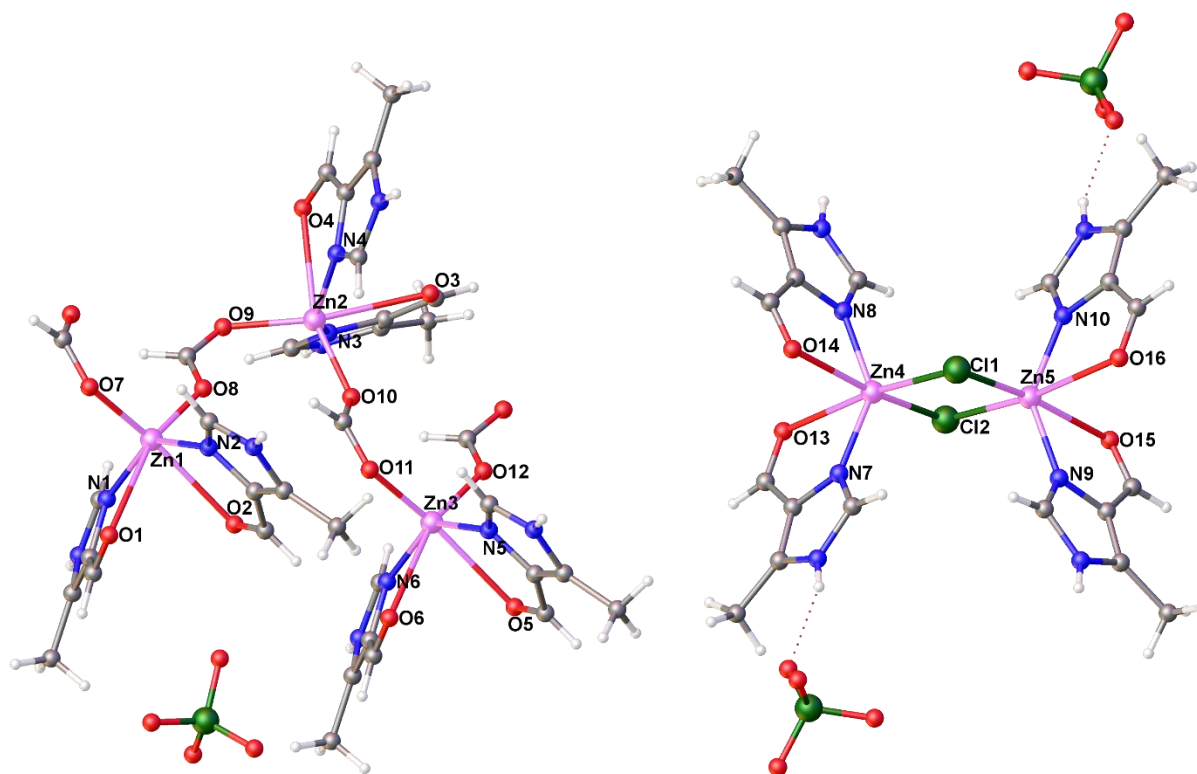
Rys. 39. Związek kompleksowy kobaltu(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formylimidazolem [85].

Jedynym znanym kompleksem, w którym z atomem centralnym wiążą się dokładnie trzy ligandy imidazolowe z grupą aldehydową jest homoleptyczny związek 4(5)-metylo-5(4)-formylimidazolu z Cu(II), o LK = 6 (Rys. 40). Kompleks jest jonem dwudodatnim, o geometrii bipyramidy tetragonalnej, zdeformowanej obecnością trzech pięciocząłowych pierścieni chelatujących (kąty chelatacji w zakresie $76,12 - 80,94^\circ$) oraz efektem Jahn-Tellera – wydłużeniem dwóch z trzech wiązań metal – tlen [83].



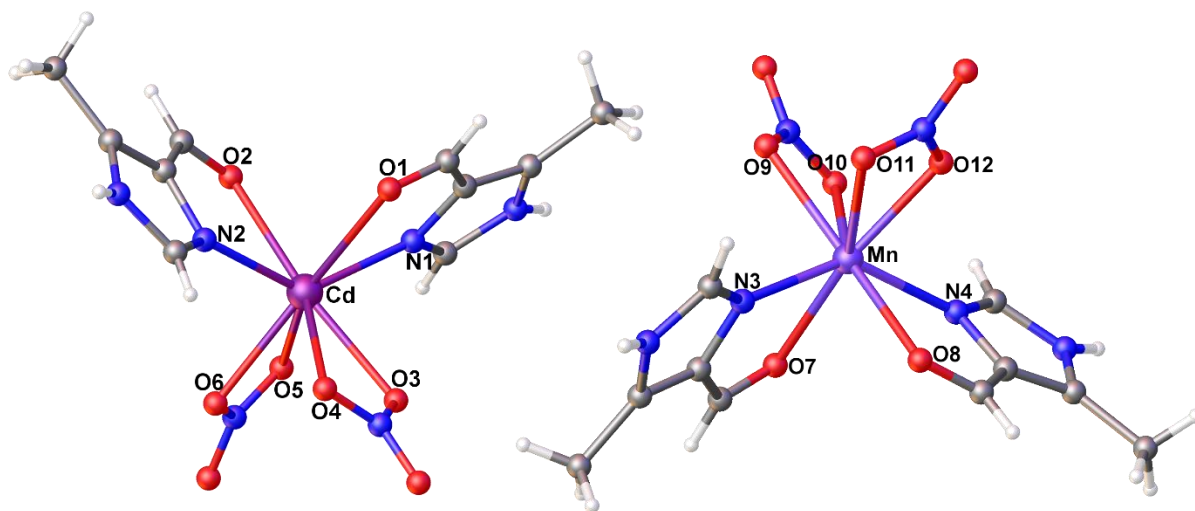
Rys. 40. Związek kompleksowy miedzi(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formylimidazolem [83].

Scharakteryzowano także dwa związki Zn(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem, oba o LK = 6, nie będące kompleksami jednordzeniowymi. Pierwszym z nich jest liniowy polimer koordynacyjny, w którym centra metaliczne połączone są anionami mrówczanowymi (Rys. 41). Na każdy atom cynku przypadają również dwie cząsteczki formyloimidazolu oraz jeden niezwiązany jon chloranowy(VII), pełniący rolę drugiego przeciwjonu. Geometria centrum metalicznego w dużym stopniu odbiega od oktaedrycznej, największy kąt $110,25^\circ$ pomiędzy wiązaniami metal – tlen reszt mrówczanowych, najmniejsze $70,79^\circ$ oraz $71,83^\circ$ to kąty chelatacji. Ponadto wiązania metal – tlen grupy karbonylowej są znacznie dłuższe od pozostałych wiązań koordynacyjnych o około $0,7\text{\AA}$ [93]. Drugim związkiem jest dwurdzeniowy kompleks Zn(II), z dwoma jonami chlorkowymi w roli ligandów mostkujących (Rys. 36). Z oba centrami metalicznymi wiążą się po dwie cząsteczki formyloimidazolu, również w tym przypadku długości wiązań metal – tlen są dłuższe o około $0,45\text{\AA}$ i $0,65\text{\AA}$ w porównaniu do wiązań metal – azot. Kąty chelatacji wynoszą $71,05^\circ$ oraz $73,39^\circ$. Stopień deformacji geometrii jest mniejszy niż w przypadku związku polimerycznego [106].

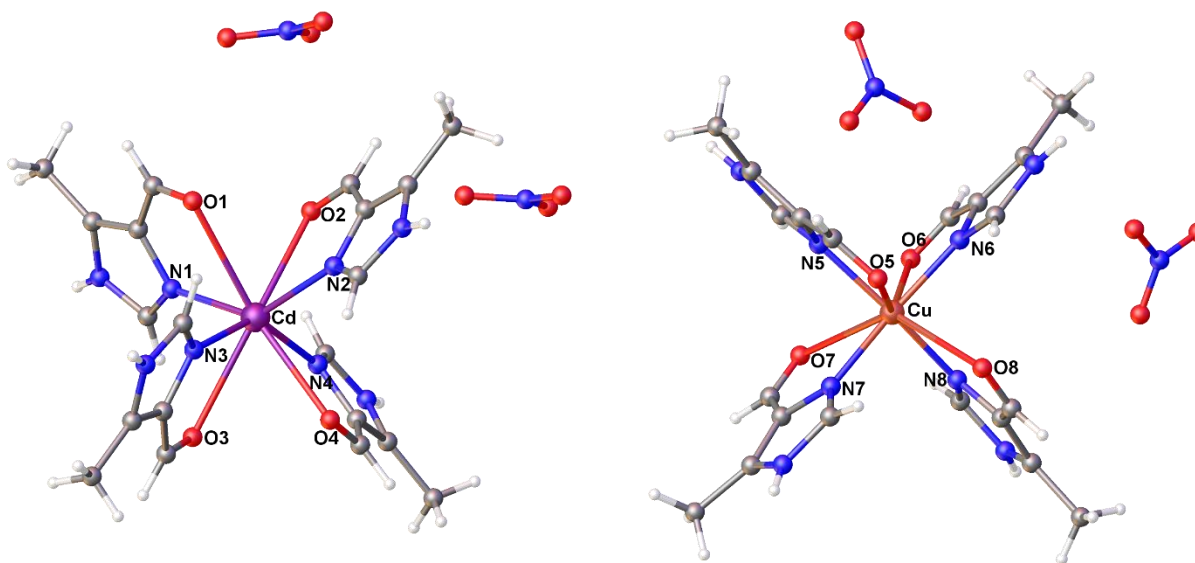


Rys. 41. Związki kompleksowe cynku(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem. Na rysunku pominięto część przeciwjonów chloranowych(VII) w związku po lewej [93, 106].

Dla pochodnej 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolu scharakteryzowane zostały cztery związki koordynacyjne o LK = 8, o geometrii zniekształconych dodekaedrów D_{2d} . Są to dwie pary analogów strukturalnych, kompleksy heteroleptyczne Cd(II) i Mn(II) oraz homoleptyczne Cd(II) i Cu(II). W tych pierwszych, atom centralny związany jest z dwiema cząsteczkami formyloimidazolu oraz dwoma anionami azotanowymi(V), które tworzą po dwa wiązania metal – tlen (Rys. 42). Kąty chelatacji przyjmują wartości $71,46^\circ$ i $72,68^\circ$ w związku Mn(II) oraz $69,31^\circ$ i $70,28^\circ$ w związku Cd(II) [86, 107]. W kompleksach homoleptycznych, centra metaliczne składają się z czterech ligandów imidazolowych, a przeciwjony azotanowe(V) znajdują się poza sferą koordynacyjną (Rys. 43). Kąty chelatacji przyjmują wartości $66,66^\circ$ i $67,60^\circ$ w związku Cd(II) oraz pomiędzy $66,70^\circ$ a $69,15^\circ$ w związku Cu(II), w którym to występuje również znaczne wydłużenie wiązań metal – tlen, do wartości około 3Å [85, 104].

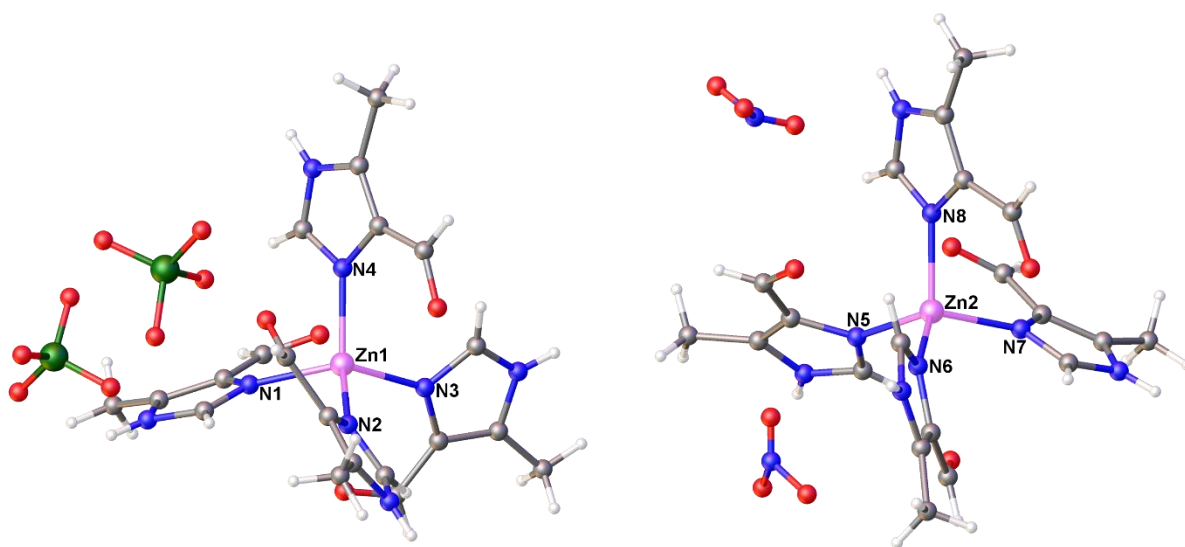


Rys. 42. Związki kompleksowe kadmu(II) oraz manganu(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem [86, 107].



Rys. 43. Związki kompleksowe kadmu(II) oraz miedzi(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem [85, 104].

Jedynymi znanymi związkami koordynacyjnymi z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem, o LK = 4 są dwa kompleksy Zn(II), zawierające po cztery cząsteczki tej pochodnej. Pełnią one rolę ligandów jednodonorowych, wiążąc się z atomem centralnym jedynie wiązaniem metal – azot pirydynowy. Jedyną strukturalną różnicą jest rodzaj przeciwjonów, są to jony nadchloranowe albo azotanowe(V) (Rys. 44). Oba związki posiadają tetraedryczną geometrię sfery koordynacyjnej, przy czym różnią się stopniem deformacji. Związek posiadający w swojej sieci krystalicznej jony azotanowe(V) charakteryzuje się niemal idealną geometrią swojego centrum metalicznego, parametr $\tau_4 = 0,97$ oraz $\tau_4' = 0,96$, z kolei drugi wykazuje już większe różnice w miarach kątów walencyjnych $\tau_4 = 0,80$, $\tau_4' = 0,76$ [84, 85].

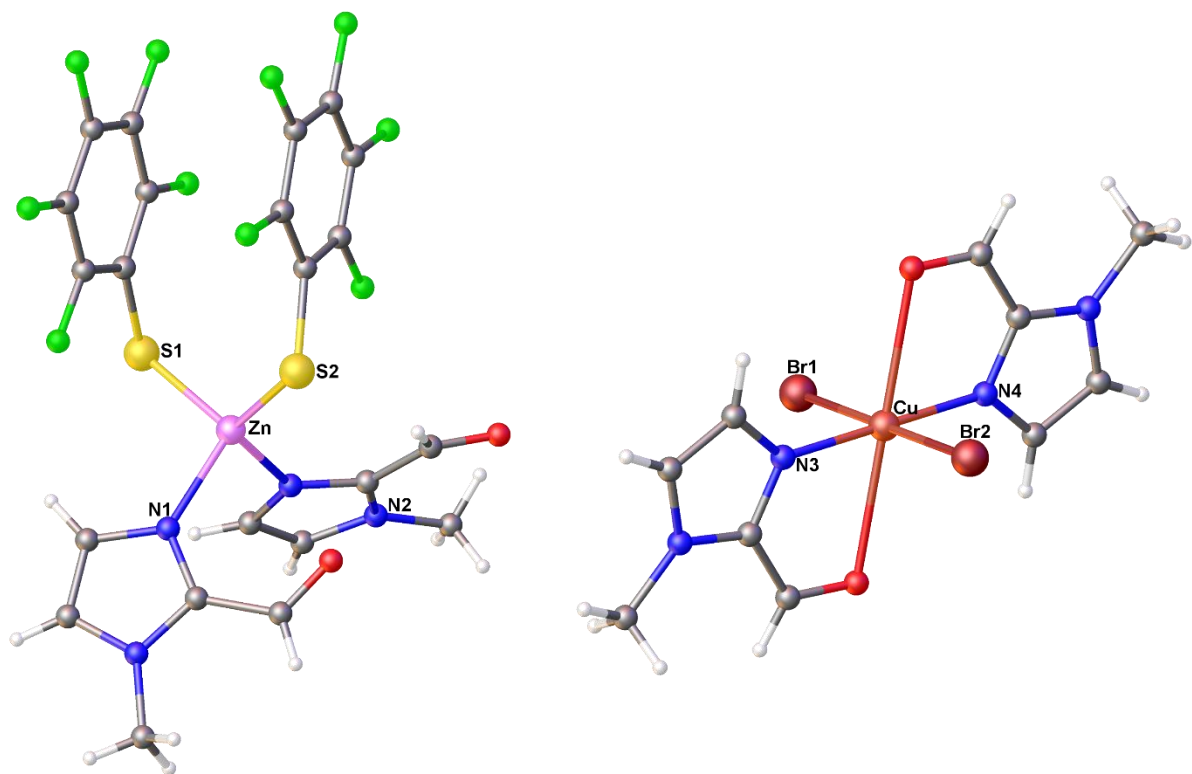


Rys. 44. Związki kompleksowe cynku(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem [84, 85].

We wszystkich scharakteryzowanych związkach koordynacyjnych 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolu oraz 4(5)-formyloimidazolu, ligandy te wiążą się z atomem centralnym w postaci tautomeru, w którym podstawnik karbonylowy znajduje się w pozycji 4 pierścienia imidazolowego, niezależnie od tego czy chelatują jon metalu czy też tworzą tylko jedno wiązanie ligand – metal.

Dane literaturowe zawierają informacje o trzech związkach koordynacyjnych z pochodnymi imidazolu, zawierającymi grupę aldehydową w pozycji 2 pierścienia aromatycznego. Pierwszym z nich jest kompleks Zn(II) z 2-formyloimidazolem, polimer koordynacyjny, w którym cząsteczki imidazolu uległy deprotonacji na pirolowym atomie azotu i pełnią funkcję ligandów mostkujących sąsiednie centra metaliczne. Każdy atom cynku wiąże się z czterema cząsteczkami imidazolu, a cała struktura przyjmuje trójwymiarowy kształt, o charakterze ZIF-u. Geometria centrów koordynacyjnych jest niemal idealnie tetraedryczna, parametry τ_4 oraz τ_4' wynoszą 0,99, wszystkie wiązania metal – azot są tej samej długości [109]. Drugim związkiem jest heteroleptyczny kompleks Zn(II) z 1-metylo-2-formyloimidazolem, o LK = 4. Układ koordynacyjny tworzony jest przez dwie cząsteczki formyloimidazolu, wiążące się jako ligandy N-donorowe, a także dwa S-donorowe ligandy – pochodne tiocykloheksanu. Centrum metaliczne przyjmuje kształt zniekształconego tetraedru, dłuższe wiązania metal – siarka oraz różnice w miarach kątów walencyjnych $\tau_4 = 0,84$,

$\tau_4' = 0,80$ (Rys. 45) [110]. Ostatnim związkiem jest kompleks Cu(II) z 1-metylo-2-formyloimidazolem, będący układem heteroleptycznym, o LK = 6. Cząsteczki formyloimidazolu chelatują jon metalu, a sferę koordynacyjną dopełniają dwa jony bromkowe (Rys. 45). Geometria centrum metalicznego ma kształt bipiramidy tetragonalnej, zniekształconej poprzez obecność dwóch kątów chelatacji o mierze $74,08^\circ$, a także dłuższe wiązania miedź – brom ($2,490\text{\AA}$) oraz miedź – tlen ($2,587\text{\AA}$) w stosunku do wiązań miedź – azot ($1,939\text{\AA}$) [82].



Rys. 45. Związki kompleksowe cynku(II) oraz miedzi(II) z 1-metylo-2-formyloimidazolem [82, 110].

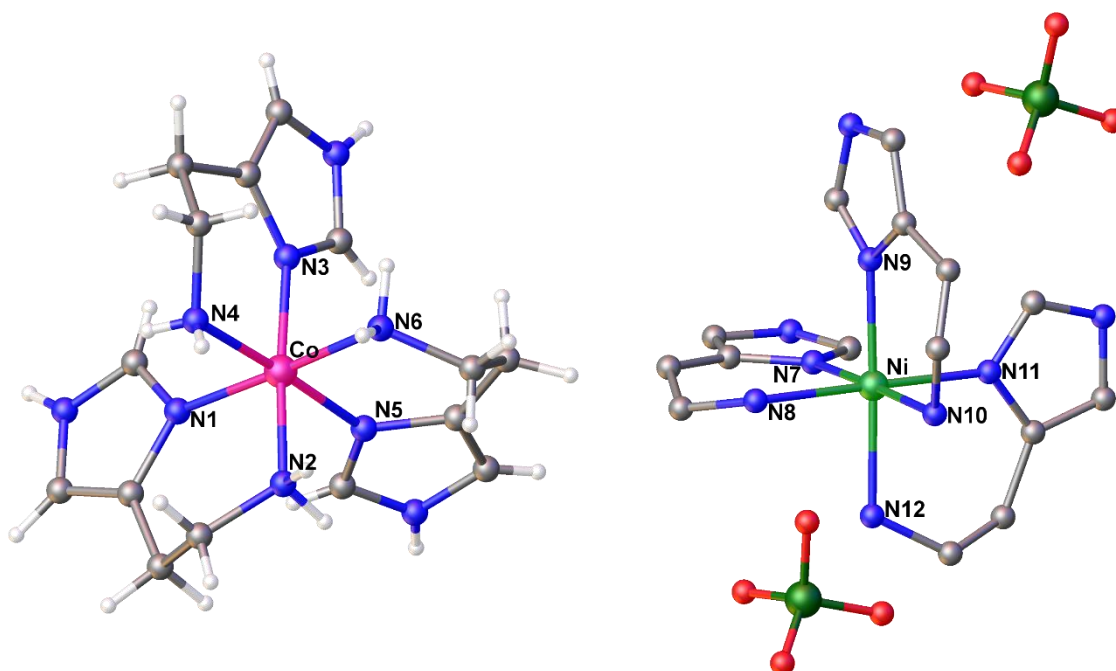
Na podstawie danych literaturowych opisanej grupy ligandów można sformułować analogiczne wnioski jak w poprzednim podrozdziale. Brak korelacji pomiędzy długością wiązania koordynacyjnego a rodzajem liganda imidazolowego. Wartość ta jest zależna jest od tego, jaki jon pełni rolę atomu centralnego, jednakże różnice są niewielkie (Tab. 7). Wśród metali przejściowych czwartego okresu, długość wiązania metal – azot nieznacznie maleje wraz z rosnącą liczbą atomową. Wiązania metal – tlen nie wykazują już takiej zależności, są też nieco dłuższe. Z kolei długości wiązań w związkach kompleksowych kadmu(II) wykazują wyższe wartości [82-86, 93, 104-110].

Tab. 7. Zakres długości wiązań metal – azot oraz metal – tlen występujący w związkach kompleksowych z ligandami imidazolowymi zawierającymi grupę karbonylową. *W nawiasie podano zakres długości wiązań objętych efektem Jahn-Tellera, w kompleksach o LK = 6 [82-86, 93, 104-110].

	Mn(II)	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
M – N [Å]	2,218 – 2,230	2,085 – 2,103	1,939 – 2,028	1,945 – 2,055	2,252 – 2,298
M – O [Å]	2,396 – 2,595	2,186 – 2,189	2,068 – 3,002 *(2,444 – 2,587)	2,494 – 2,692	2,543 – 2,745

3.4.3 Przegląd literaturowy związków koordynacyjnych z histaminą

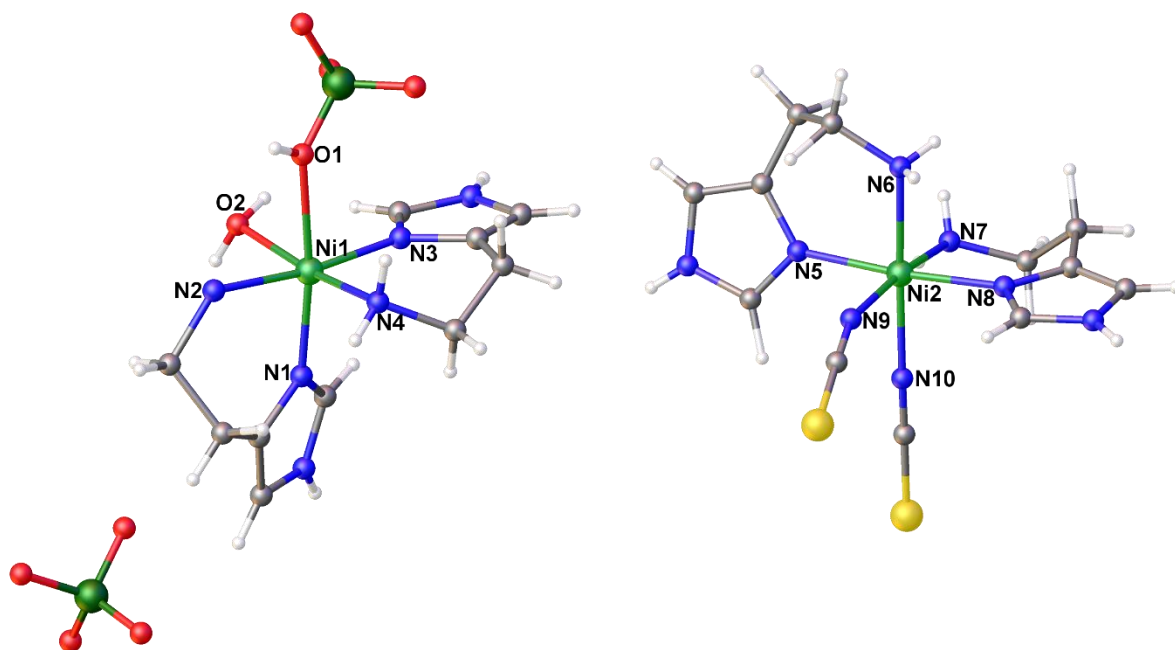
Dane literaturowe zawierają informację o ponad trzydziestu scharakteryzowanych strukturalnie związkach koordynacyjnych z histaminą. Niemal w każdym z nich przyjmuje ona postać tautomeru 4-podstawionego, wtedy też zawsze pełni rolę liganda chelatującego. Siedem ze scharakteryzowanych kompleksów to jednordzeniowe związki Ni(II), Cu(II) oraz Co(II), które zbudowane są jedynie z cząsteczek histaminy i przeciwjonów metali. Wszystkie z nich wykazują wartość LK = 6, niezależnie od ilości ligandów imidazolowych związanych z atomem centralnym. Dwa pierwsze są kompleksami homoleptycznymi Co(II) oraz Ni(II), w których sferę koordynacyjną tworzą trzy chelatujące cząsteczki histaminy (Rys. 46). Za sprawą sześciu wiązań metal – azot o niemal tej samej długości oraz kątach walencyjnych o mierze bliskiej 90°, geometria wokół centrum metalicznego w obu związkach jest bliska idealnie oktaedrycznej. Kąty chelatacji, odpowiednio dla kompleksów Ni(II) i Co(II), wynoszą 90,84° oraz od 91,55° do 92,32° [111, 112].



Rys. 46. Kationowe kompleksy kobaltu(II) oraz niku(II) z histaminą. W związku po lewej pominięto przeciwjony, zaś po prawej atomy wodoru [111, 112].

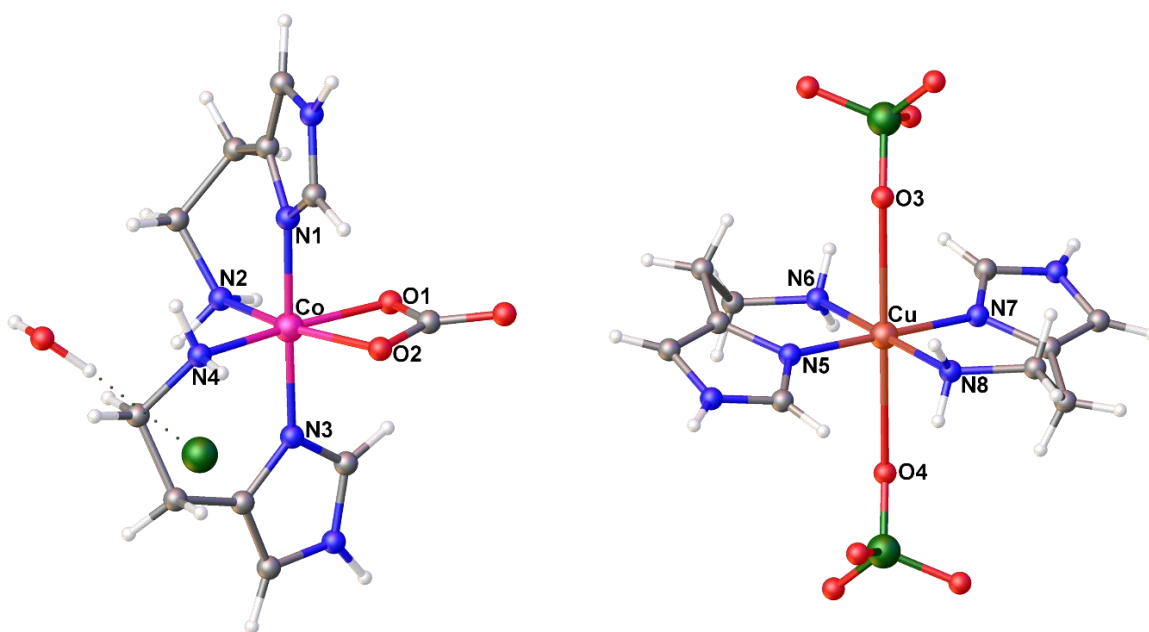
W pozostałych pięciu związkach koordynacyjnych atom centralny wiąże się z dwiema cząsteczkami histaminy. Dwa kompleksy Ni(II) oraz jeden Co(II) są koordynacyjnymi izomerami cis, ich sfery koordynacyjne dopełniane są odpowiednio przez aniony nadchloranowe, tiocyjanowe, azotanowe(V) oraz cząsteczkę wody w przypadku pierwszego ze związków Ni(II) (Rys. 47). Ich centra metaliczne przyjmują kształt nieco zniekształconych bipiramid tetragonalnych. Odkształcenia są najmniejsze dla kompleksu Ni(II) wykazującego skład sfery koordynacyjnej NiN₆, kąty chelatacji wynoszą 90,12° i 89,63°. W drugim ze związków Ni(II), o budowie sfery koordynacyjnej NiN₄O₂ kąty chelatacji przyjmują wartości 92,26° i 92,35°. Największe zniekształcenie geometrii wokół atomu centralnego wykazuje kompleks Co(II), w którym anion azotanowy(V) występuje jako ligand dwukleszczowy (dwa

wiązania metal – tlen), a miara kątu walencyjnego między tymi wiązaniami to $68,36^\circ$. Kąty chelatacji ligandów imidazolowych wynoszą $91,16^\circ$ oraz $93,23^\circ$ [113-115].



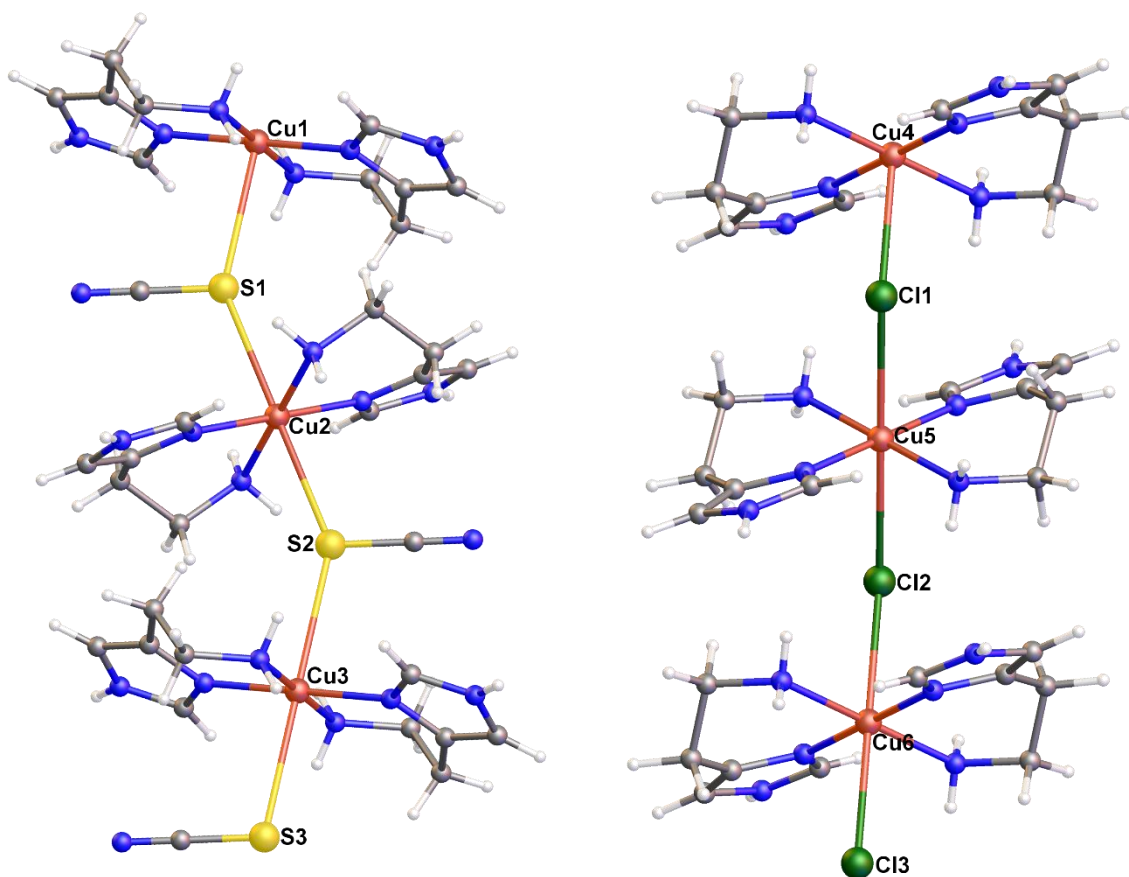
Rys. 47. Związki kompleksowe niklu(II) z histaminą [113, 114].

Ostatnie dwa kompleksy są związkami Cu(II), zbudowanymi z dwóch czasteczek histaminy oraz pary przeciwjonów (azotany(V) oraz chlorany(VII)), połączonych z atomem centralnym pojedynczym wiązaniem metal – tlen (Rys. 48). Oba układy koordynacyjne przyjmują kształt zniekształconych bipiramid tetragonalnych, głównie przez obecność efektu Jahn-Tellera wydłużającego aksjalne wiązania w obu kompleksach. Miary kątów chelatacji wynoszą $90,78^\circ$ i $91,15^\circ$ [116, 117].

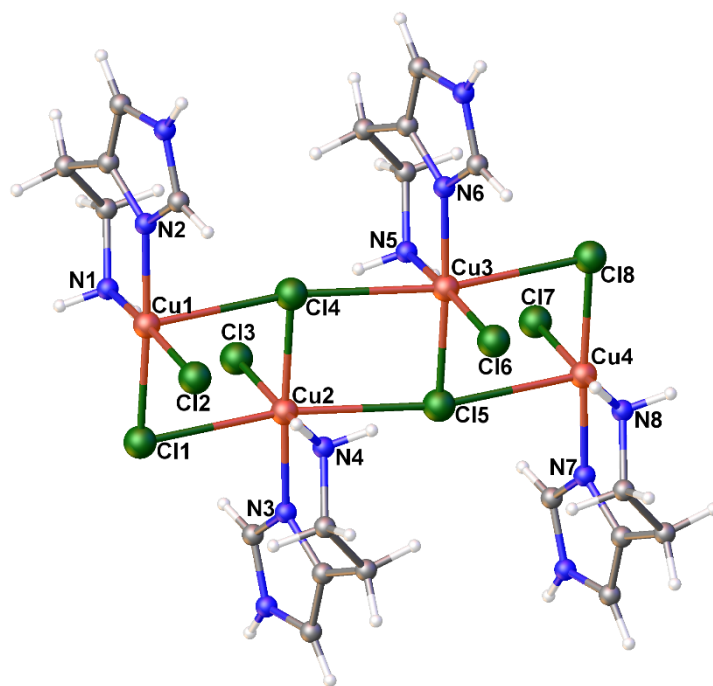


Rys. 48. Związki kompleksowe kobaltu(II) oraz miedzi(II) z histaminą [116, 117].

W literaturze scharateryzowano również związki Cu(II) będące polimerami koordynacyjnymi, które zbudowane są jedynie z cząsteczek histaminy oraz przeciwjonów. Charakteryzują się one LK = 6, a rolę ligandów mostkujących pełnią aniony chlorkowe lub tiocyjanianowe. Dwa z nich są polimerami liniowymi, w których na jeden atom metalu przypadają dwa ligandy imidazolowe oraz dwa aniony chlorkowe lub tiocyjanianowe (Rys. 49). Centra koordynacyjne mają postać zniekształconych oktaedrów, głównie na skutek znacznego wydłużenia wiązań pomiędzy atomami miedzi a atomem przeciwjonu (2,8Å – 3Å), w stosunku do wiązań miedź – azot (około 2Å). Kolejny związek jest polimerem drabinkowym, w którym kation metalu związany jest z jedną chelatującą cząsteczką histaminy oraz czterema anionami chlorkowymi, z czego trzy pełnią rolę ligandów mostkujących (Rys. 50). Centrum koordynacyjne przyjmuje kształt zniekształconego oktaedru, z różnicą w długości wiązań rzędu 1Å i miarami kątów walencyjnych między 84,9° – 94,5°. Kąty chelatacji histaminy w powyżej opisanych związkach wynoszą od 90,79° do 92,57° [118-121].

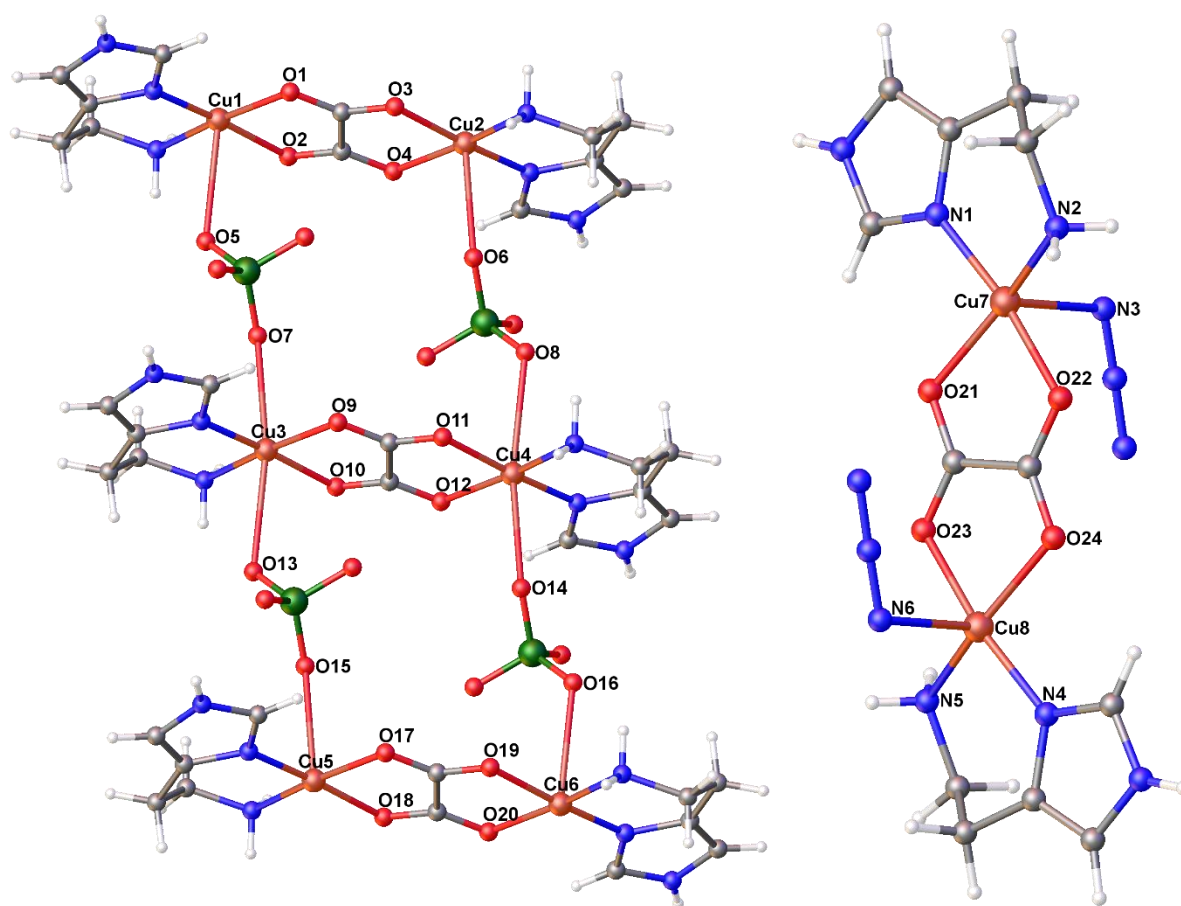


Rys. 49. Związki kompleksowe miedzi(II) z histaminą. Na rysunku pominięto przeciwjony znajdujące się poza sferą koordynacyjną [118, 119].



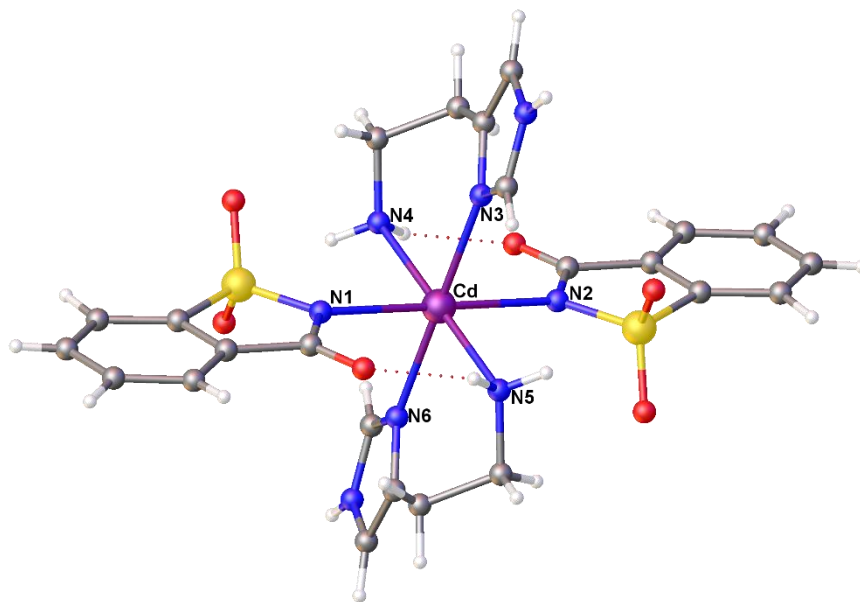
Rys. 50. Związek kompleksowy miedzi(II) z histaminą [121].

Dużą grupą poznanych związków są kompleksy z histaminą, do syntezy których wykorzystano anion szczawianowy. Ze względu na zdolność tego jonu do funkcjonowania jako ligand chelatujący i mostkujący, można go zastosować do syntezy wielordzeniowych układów koordynacyjnych. Wśród opisanych układów znajdują się głównie związki Cu(II) i jeden Cr(III), o LK = 5 lub 6, będące polimerami koordynacyjnymi albo kompleksami dwurdzeniowymi. Przykładowe związki przedstawiono na Rysunku 51. Pierwszy z nich jest polimerem koordynacyjnym, zbudowanym z cząsteczek histaminy oraz z anionów nadchloranowych i szczawianowych wiążących sąsiednie centra metaliczne. Sfery koordynacyjne przyjmują kształt zniekształconego oktaedru – efekt Jahn-Tellera i różnice w miarach kątów walencyjnych. Drugi związek jest układem dwurdzeniowym z anionem szczawianowym w roli liganda mostkującego. Pięciokoordynacyjny układ dopełnia chelatująca cząsteczka histaminy oraz jon azydkowy. Kształt obu centrów metalicznych jest zniekształconą piramidą tetragonalną, parametr $\tau_5 = 0,23$ oraz dłuższe wiązanie metal – azot anionu azydkowego. Kąty chelatacji histaminy w tej grupie związków zawierają się między $90,8^\circ$ – $95,1^\circ$ [122-127].



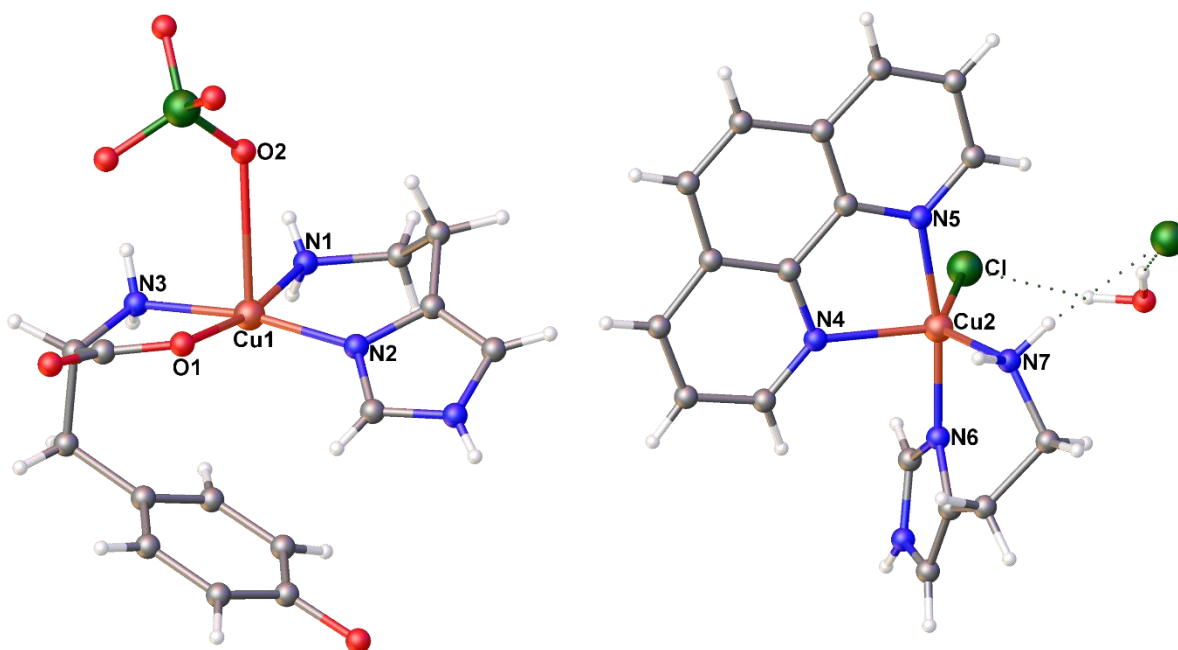
Rys. 51. Związki kompleksowe miedzi(II) z histaminą [124, 125].

Scharakteryzowano trzy heteroleptyczne związki kompleksowe z histaminą i anionem sacharynianowym. Są to kompleksy Cu(II), Ni(II) oraz Cd(II), cechujące się budową sfery koordynacyjnej typu MN_6 , tworzoną przez dwie chelatujące cząsteczki histaminy i dwa jony sacharynianowe (Rys. 52). Geometria ich centrów metalicznych jest oktaedryczna i cechuje się jedynie niewielkimi zniekształceniami. Długość wiązań pomiędzy metalem a atomem azotu pierścienia sacharynowego jest dłuższa o około $0,2\text{\AA}$ w związkach Cd(II) oraz Ni(II), natomiast w kompleksie Cu(II) o około $0,6\text{\AA}$ (efekt Jahn-Tellera). Kąty chelatacji w związkach Ni(II) oraz Cu(II) wynoszą odpowiednio $90,31^\circ$ i $90,77^\circ$. W kompleksie kadmu jest on mniejszy i ma miarę $86,01^\circ$ [128-130].



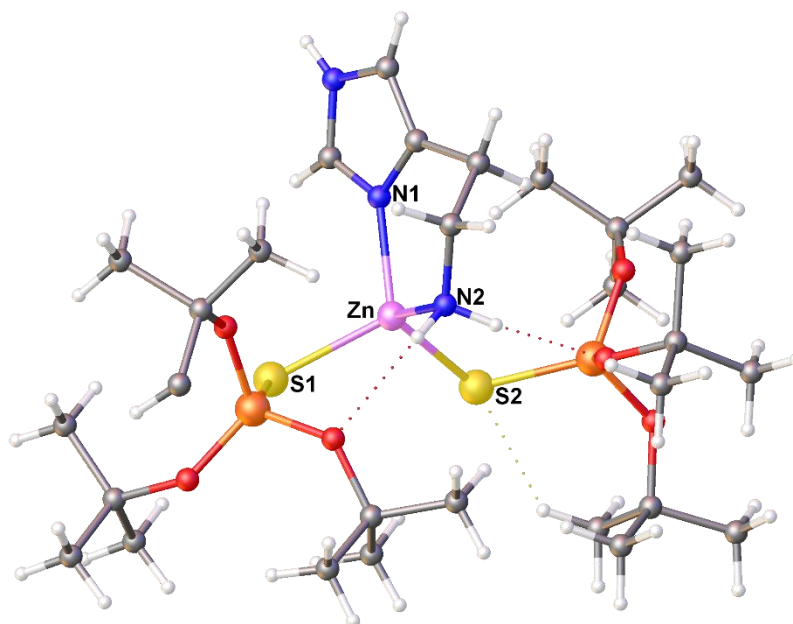
Rys. 52. Związek kompleksowy kadmu(II) z histaminą [128].

Kolejną grupą jest dziewięć kompleksów Cu(II), wszystkie o $LK = 5$, których sfery koordynacyjne współtworzone są przez histaminę oraz inne obojętne ligandy, m.in.: tyrozynę, fenyloalaninę, fenantrolinę. Przykładowe związki przedstawiono na Rysunku 53. W pierwszym z nich sfera koordynacyjna tworzona jest przez chelatujące cząsteczki histaminy i fenyloalaniny, a układ CuN_3O_2 dopełnia połączony pojedynczym wiązaniem anion chloranowy(VII). Centrum metaliczne przyjmuje kształt piramidy tetragonalnej, parametr $\tau_5 = 0,027$, wiązanie aksjalne metal – tlen jest dłuższe o ok. $0,7\text{\AA}$ w stosunku do wiązań w podstawie. Drugim związkiem jest kompleks histaminy z fenantroliną (oba ligandy chelatujące), a sferę koordynacyjną dopełnia jon chlorkowy. Jest to jedyny układ wśród tych związków, którego centrum metaliczne ma kształt bliższy bipiramidzie trygonalnej, parametr $\tau_5 = 0,617$. Układ jest mocno zdeformowany na skutek małego kąta chelatacji fenantroliny ($79,35^\circ$) oraz dłuższego wiązania metal – chlor w stosunku do czterech wiązań metal – azot. Kąty chelatacji histaminy w tej grupie związków zawierają się między $92,05^\circ$ – $95,17^\circ$ [131-138].



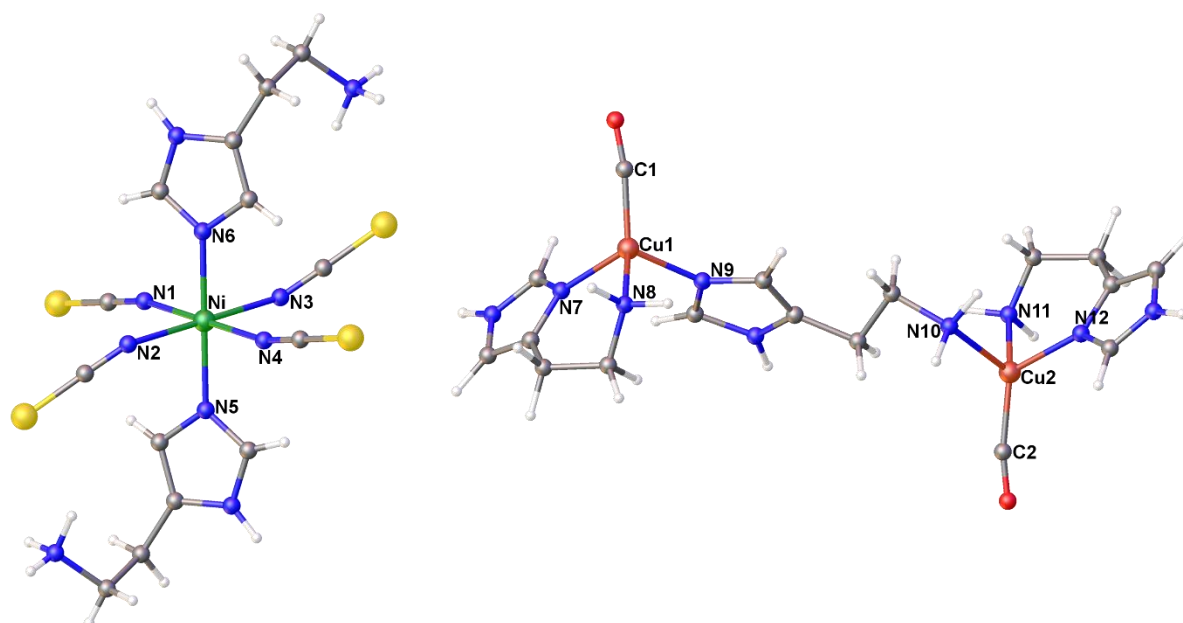
Rys. 53. Związki kompleksowe miedzi(II) z histaminą [131, 132].

Scharakteryzowano dwa związki koordynacyjne o LK = 4. Są to kompleksy Zn(II) oraz Co(II) z histaminą oraz ligandem silanotiolanowym, o analogicznej budowie. Atom centralny wiąże się z dwiema cząsteczkami TBST wiązaniem metal – siarka oraz z jedną cząsteczką histaminy dwoma wiązaniami metal – azot (Rys. 54). Geometria obu kompleksów jest zniekształcona tetraedryczna, parametr τ_4 wynosi 0,88 oraz 0,87, a τ_4' 0,87 oraz 0,85, odpowiednio dla związków Zn(II) i Co(II). Długości wiązań metal – siarka są większe o ok. 0,3Å, w porównaniu do wiązań metal - azot. Kąt chelatacji histaminy wynosi 95,74° dla kompleksu Zn(II) oraz 96,48° dla kompleksu Co(II) [74].



Rys. 54. Związek kompleksowy cynku(II) z histaminą i TBST [74].

Dane literaturowe zawierają informację jedynie o dwóch związkach koordynacyjnych, w których histamina występuje w postaci tautomeru 5-podstawionego. Pierwszym jest kompleks Ni(II), o LK = 6, zawierający dwie cząsteczki histaminy oraz cztery aniony tiocyjanianowe (Rys. 55). Grupy aminowe histaminy uległy sprotonowaniu w warunkach syntezy, wobec czego nie jest możliwe utworzenie drugiego oddziaływania metal – azot. Geometria układu NiN₆ jest oktaedryczna, nieznacznie zniekształcona [139]. Drugim przypadkiem jest dwurdzeniowy kompleks Cu(II), w którym dwie cząsteczki histaminy pełnią rolę ligandów chelatujących, a trzecia, będąca tautomerem 5-podstawionym, liganda mostkującego. Oba centra metaliczne wykazują LK = 4, na która składają się trzy wiązania miedź – azot oraz jedno pomiędzy miedzią a cząsteczką tlenku węgla(II) (Rys. 50). Centra koordynacji mają kształt zniekształconego tetraedru, wartości parametru τ_4 wynoszą 0,86 i 0,84, a τ_4' 0,84 i 0,82. Kąty chelatacji histaminy wynoszą 93,35° i 93,72° [140].



Rys. 55. Związki kompleksowe niklu(II) oraz miedzi(II) z histaminą. W układzie po prawej pominięto przeciwny [139, 140].

Na podstawie danych literaturowych kompleksów z histaminą można zauważyć, iż wartości długości wiązań koordynacyjnych metal – azot w niewielkim stopniu zależą od tego, jaki jon jest atomem centralnym (Tab. 8). W tym przypadku, wśród metali przejściowych czwartego okresu nie zaobserwowano korelacji pomiędzy rozmiarem wiązania metal – azot, a liczbą atomową metalu. Długości wiązań metal – tlen w kompleksach Ni(II) oraz Cu(II) przyjmują większe wartości. Podobnie jak w poprzednich grupach imidazoli, wiązania metal – azot w związkach kompleksowych kadmu(II) są dłuższe w porównaniu do atomów czwartego okresu [74, 111-140].



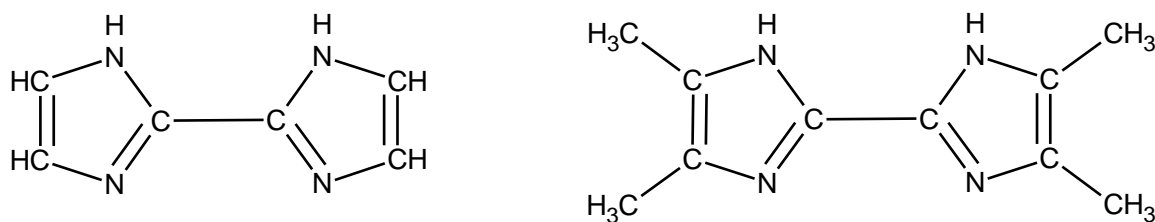
Tab. 8. Zakres długości wiązań metal – azot (pirydynowy pierścienia) oraz metal – tlen występujący w związkach kompleksowych z histaminą. *W nawiasie podano zakres długości wiązań objętych efektem Jahn-Tellera, w kompleksach o LK = 6 [74, 111-140].

	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
M – N [Å]	2,041 – 2,063	1,923 – 2,075	2,023 – 2,151	1,939 – 2,277	2,035 – 2,080	2,293 – 2,327
M – O [Å]	1,952 – 1,986	–	2,125 – 2,246	1,953 – 2,715 *(2,319 – 2,971)	–	–

3.4.4 Związki koordynacyjne 2,2'-biimidazolu oraz jego pochodne

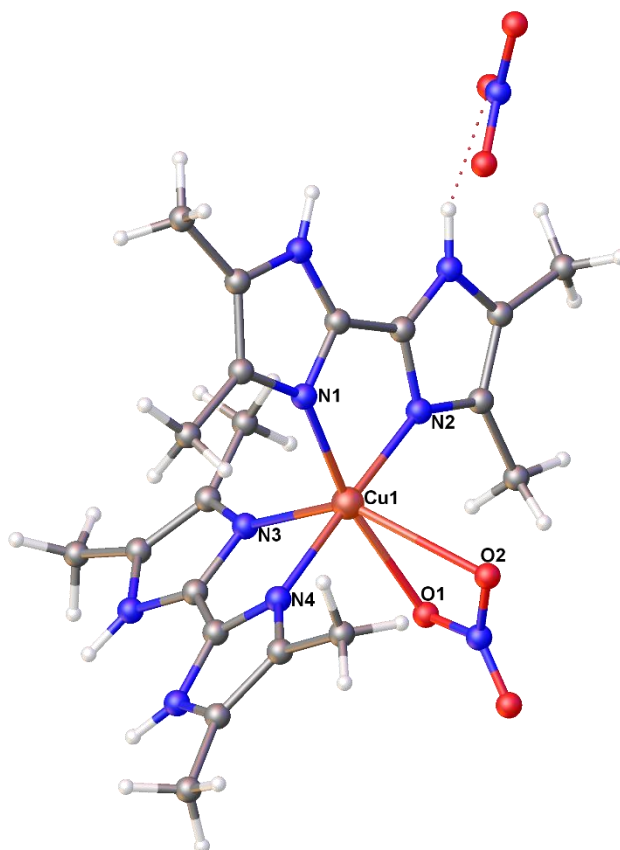
Krystalograficzna baza danych CSD zawiera ponad trzysta zdeponowanych struktur związków koordynacyjnych, w których 2,2'-biimidazol i jego pochodne występują w roli liganda chelatującego. Z drugiej strony, jedynie w przypadku dziesięciu kompleksów związki te pełnią rolę ligandów mostkujących [94]. W wyszukiwaniu uwzględniono jedynie pochodne zawierające dokładnie dwa pierścienie imidazolowe. Przyczyną tego zjawiska jest fakt, iż w cząsteczce biimidazolu optymalna delokalizacja elektronów π ma miejsce gdy połączone kowalencyjnie pierścienie aromatyczne znajdują się w jednej płaszczyźnie. Korzystniejsza energetycznie, płaska konformacja dwudonorowego liganda biimidazolowego faworyzuje powstawanie układów chelatujących. Jednakże obecność podstawników, szczególnie w pozycji *orto* do wiązania łączącego pierścienie aromatyczne (N-podstawione pochodne), może wymusić niewspółpłaszczyznowe ustawienie pierścieni ze względu sterycznych. Dla tych pochodnych, bardziej prawdopodobne będzie przyjmowanie roli ligandów mostkujących [141].

Pochodną 2,2'-biimidazolu, która została wykorzystana w części doświadczalnej niniejszej pracy jest 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol) (Rys. 56). Jest to ligand N- oraz dwudonorowy, który w dotychczas scharakteryzowanych strukturalnie związkach koordynacyjnych występuje wyłącznie jako ligand chelatujący.



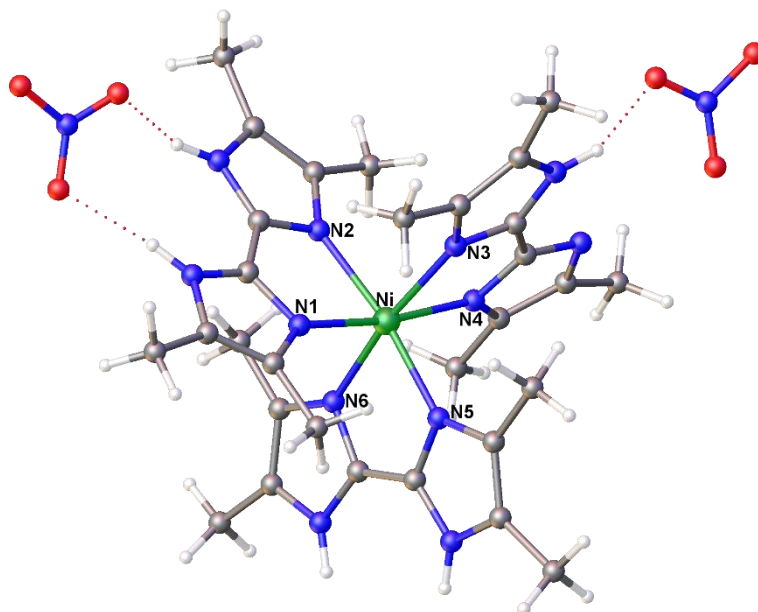
Rys. 56. Cząsteczki 2,2'-biimidazolu oraz 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)-u [141].

Znanych jest jedynie sześć związków koordynacyjnych z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em. Dwa pierwsze są jednordzeniowymi kompleksami Cu(II) i Zn(II), o LK = 6, zbudowanymi z dwóch chelatujących cząsteczek liganda imidazolowego oraz chelatującego anionu azotanowego(V) (Rys. 57). Geometria centrów koordynacyjnych w obu związkach jest mocno zdeformowana na skutek chelatacji biimidazolu; kąty chelatacji wynoszą 81,48° i 81,44° w związku Zn(II) oraz 80,85° i 82,06° w związku Cu(II). Ponadto kąty walencyjne między wiązaniami metal – tlen mają miarę 53,16° i 49,65°, odpowiednio dla kompleksów Zn(II) i Cu(II) [142].



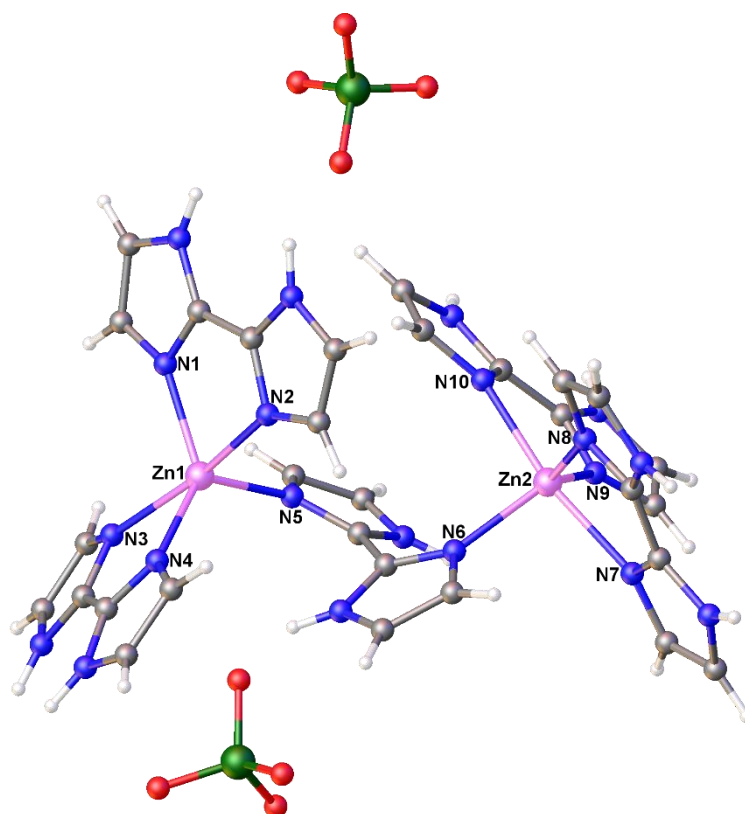
Rys. 57. Związek kompleksowy miedzi(II) z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)-em [142].

Kolejne cztery związki 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)u to kompleksy Ni(II), Zn(II) oraz Co(II) (dwa związki). Są to jednordzeniowe kompleksy o LK = 6 i analogicznej budowie – na jon metalu przypadają po trzy chelatujące ligandy biimidazolowe (Rys. 58). Rozmieszczenie atomów w centrach koordynacyjnych jest dużo regularniejsze niż w poprzednich dwóch związkach, przyjmują one kształt nieco zniekształconych bipiramid tetragonalnych. Długości wiązań metal – azot w obrębie tego samego kompleksu wykazują podobne wartości. Kąty chelatacji liganda imidazolowego mieszczą się w zakresach 79,35°-79,98°, 78,07°-78,88°, 78,10°-78,89° odpowiednio dla kompleksów Ni(II), Zn(II), Co(II) [143-145].



Rys. 58. Związek kompleksowy nikielu(II) z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)-em [144].

Przykładowym związkiem koordynacyjnym, w którym 2,2'-biimidazol pełni rolę liganda mostkującego, jest dwurdzeniowy kompleks Zn(II) (Rys. 59). Każde centrum metaliczne składa się z dwóch chelatujących cząsteczek biimidazolu oraz jednej wiążącej oba jony Zn(II). Sfery koordynacyjne przyjmują kształt mocno zniekształconych bipiramid trygonalnych, wartości parametru $\tau_5 = 0,63$ dla obu z nich. Długości wiązań metal – azot są do siebie zbliżone, a kąty chelatacji mają miary 78,86°-79,65°. Kąt między płaszczyznami pierścieni aromatycznych mostkującego biimidazolu wynosi 49,77° [146].



Rys. 59. Związek kompleksowy cynku(II) z 2,2'-biimidazolem. Na rysunku pominięto dwa przeciwjony chloranowe(VII) [146].

W tabeli 9 zebrano wartości długości wiązań koordynacyjnych w kompleksach z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)-em. Wiązania metal – azot są porównywalne dla wszystkich atomów centralnych występujących w tej grupie związków, z kolei metal – tlen przyjmują większe wartości [142-146].

Tab. 9. Zakres długości wiązań metal – azot oraz metal – tlen występujący w związkach kompleksowych z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em [142-146].

	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)
M – N [Å]	2,079 – 2,129	2,124 – 2,206	1,988 – 2,210	2,058 – 2,140
M – O [Å]	–	–	2,181 – 2,569	2,301 – 2,500

3.4.5 Przegląd literaturowy – podsumowanie

Imidazole wszystkich opisanych grup wykazują wysoki potencjał do tworzenia układów chelatujących. W przypadku kompleksów z pochodnymi zawierającymi grupę hydroksylową, większość tworzących je cząsteczek imidazoli występuje w związkach w tej roli. Dla kompleksów zbudowanych z mniej niż czterech ligandów imidazolowych, znane są jedynie trzy struktury gdzie nie wiążą się one podwójnym oddziaływaniem. W przypadku, gdy układ tworzą cztery cząsteczki imidazolu, typowym jest iż dwie chelatują jon metalu, a dwie łączą się jedynie wiązaniem metal – azot. Pochodne z grupami aldehydowymi tworzyły pojedyncze oddziaływanie jedynie w przypadku, gdy powstały kompleks wykazywał LK = 4 i jednocześnie zawierał tyle samo cząsteczek liganda, są to wyłącznie związki cynku(II). Pochodnymi, które z największym prawdopodobieństwem utworzą układ chelatujący są histamina oraz pochodne 2,2'-biimidazolu. We wszystkich związkach o znanej strukturze ligandy te występowały jako dwudonorowe i tylko w nielicznych wypadkach była to rola mostkująca. Imidazole zawierające dwa miejsca N-donorowe, zamiast jednego N- i jednego O-donorowego, wydają się najlepszym wyborem do syntezy układów chelatujących.

3.5 Trwałość związków kompleksowych

3.5.1 Trwałość termodynamiczna związków kompleksowych

Procesy powstawania związków koordynacyjnych są reakcjami równowagowymi, zgodnymi z prawem działania mas. Celem zcharakteryzowania ich przebiegu posłużyć się można wartością stałej równowagi K . Tworzenie związków kompleksowych jest najczęściej reakcją wieloetapową, w której kolejne cząsteczki liganda przyłączają się w kolejnych jej etapach. Proces ten można przedstawić za pomocą ogólnego równania (4), a stałe równowagi poszczególnych jej etapów równaniem (5) [147, 148].



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (5)$$

ML_n , ML_{n-1} – związki kompleksowe, M – jon metalu (atom centralny), L – ligand, n – etap reakcji

Trwałość związków kompleksowych można wyrazić za pomocą wartości stałych równowagi K_n , nazywanych też stałymi tworzenia lub stopniowymi stałymi trwałości. Kolejne stałe K_1 , K_2 , ..., K_n odpowiadają kolejnym etapom formowania się układu koordynacyjnego. Do opisu całkowitego procesu tworzenia związku kompleksowego stosuje się ogólną (skumulowaną) stałą trwałości β_n , gdzie n oznacza ilość ligandów wymaganych do wysycenia sfery koordynacyjnej. Wartość β_n definiuje się wzorem (6). Obie wartości stałych można również przedstawiać w postaci zlogarytmowanej $\log K$, $\log \beta$. Przyjmuje się, że związek koordynacyjny można uznać jako trwały termodynamicznie, gdy wartość skumulowanej stałej trwałości jest większa od 1. Odpowiada to ujemnej wartości standardowej entalpii swobodnej tworzenia kompleksu ΔG° [147, 148].

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad (6)$$

Trwałość związków kompleksowych w największym stopniu zależy od właściwości atomu centralnego oraz liganda, a również od charakteru tworzącego się między nimi oddziaływania. Jednym ze sposobów, pozwalającym na przewidzenie trwałości powstającego układu koordynacyjnego, jest wprowadzona przez Pearsona koncepcja twardych i miękkich kwasów i zasad, określana skrótem HSAB. Wprowadza ona pojęcie tzw. twardości, początkowo jedynie jakościowo, a z czasem twardości absolutnej [149-151], dzielącej jony metali oraz ligandy na twarde i miękkie (Tab. 10). Twarde jony metali (kwasy Lewisa) tworzą kompleksy o najwyższej trwałości z twardymi ligandami (zasadami Lewisa). Analogicznie, najbardziej stabilne związki z miękkimi atomami centralnymi otrzymamy w połączeniu z miękkimi ligandami. Twarde kwasy oraz zasady cechują się małą polaryzowalnością i małymi rozmiarami atomów akceptorowych i donorowych. Twarde atomy centralne charakteryzują się większym ładunkiem i małą elektroujemnością. Z kolei twarde ligandy posiadają atomy donorowe o dużej elektroujemności, np. N, O, F, co skutkuje dużą różnicą elektroujemności między donorem a akceptorem, a wiązanie ma w większej mierze charakter jonowy. Miękkie kwasy i zasady cechują się dużą polaryzowalnością oraz znacznymi rozmiarami atomów donorowych i akceptorowych. Miękkie atomy centralne mają mały ładunek, a różnice elektroujemności między donorem i akceptorem są niewielkie. Skutkuje to powstawaniem wiązania o bardziej kowalencyjnym charakterze. Podział między miękkimi i twardymi kwasami i zasadami nie jest wyraźny, stąd wyróżnia się także indywidua pośrednie. Koncepcja HSAB jest w dużej mierze zgodna z danymi otrzymywanymi na drodze eksperymentalnej [147-151].

Tab. 10. Przykładowy podział twardych i miękkich jonów metali (kwasów) oraz ligandów (zasad) [148].

Jony metali twarde	Jony metali pośrednie	Jony metali miękkie
H ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Si ⁴⁺ , CO ₂ , SO ₃ ,	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , B(CH ₃) ₃ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , SO ₂	Pd ²⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺ , Cd ²⁺ , BH ₃ , RO ⁺ , RS ⁺ , Br ₂ , I ₂ ,
Ligandy twarde	Ligandy pośrednie	Ligandy miękkie
NH ₃ , RNH ₂ , H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, CH ₃ COO ⁻ , NO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , N ₃ ⁻ , N ₂ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	H ⁻ , R ⁻ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , CO, SCN ⁻ , R ₃ P, RSH, RS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , I ⁻

Powstawanie związków koordynacyjnych jest procesem złożonym. Jony metalu oraz cząsteczki liganda w roztworach posiadają otoczki solwatacyjne złożone z cząsteczek rozpuszczalnika. By możliwa była reakcja chemiczna, prowadząca do utworzenia wiązania koordynacyjnego, konieczna jest częściowa desolvatacja obu reagentów. Dopiero wtedy może dojść do utworzenia oddziaływania donoro – akceptorowego. W zależności od rodzaju liganda oraz podczas kolejnych etapów procesu powstawania kompleksu (przyłączanie kolejnych cząsteczek liganda) konieczna może być również zmiana konformacji liganda lub reorganizacja struktury całego układu koordynacyjnego. Każdy z tych procesów wiąże się ze zmianą energii układu, a całkowita entalpia swobodna ΔG^σ reakcji kompleksowania jest równa sumie wszystkich przyczynków ΔG_i^σ . Dlatego też, trwałość termodynamiczna powstającego związku koordynacyjnego zależy od wszystkich procesów mających miejsce w trakcie trwania reakcji. Według równania (7), wartość ΔG^σ zależy od zmiany entalpii ΔH^σ oraz entropii ΔS^σ . Dlatego też, czynniki wpływające na trwałość kompleksu można podzielić na efekty entropowe i entalpowe [148, 152].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

Do najważniejszych czynników entalpowych należą: entalpia desolvatacji jony metalu i ligandów, siła powstającego wiązania koordynacyjnego, entalpia zmiany konformacji ligandów, entalpia zobojętnienia ładunku (reakcja kation – anion), oddziaływania steryczne i elektrostatyczne pomiędzy ligandami, efekty pola ligandów. Do najważniejszych czynników entropowych zalicza się: entropia związana ze swobodą ruchów cząsteczek w roztworze, entropia związana z liczbą swobodnych molekuł podczas powstawania związku koordynacyjnego, zmiana entropii wynikająca z reorganizacji struktury ligandów (wolnych oraz związanych), liczba i rozmiary powstających pierścieni chelatujących [148, 152].

3.5.2 Trwałość związków kompleksowych z ligandami imidazolowymi

W przypadku związków kompleksowych imidazolu oraz jego pochodnych z metalami bloku d, cechami liganda wpływającymi na trwałość powstających układów są:

- Zasadowość
- Zdolność π -akceptorowa
- Zdolność do tworzenia pierścienia chelatującego
- Obecność zawady sterycznej w pobliżu atomu dotującego parę elektronową
- Możliwość ulegania tautomeryzacji do formy bardziej stabilnej w danych warunkach

Zasadowość liganda imidazolowego określa jego zdolność do utworzenia σ -donorowego wiązania koordynacyjnego. Z jej wzrostem zwiększa się moc powstałego oddziaływania ligand – metal. Z kolei od zdolności π -akceptorowej zależy siła wiązania redonorowego metal – ligand (tzw. dotacja wsteczna). Obie te cechy mają istotny wpływ na trwałość powstających kompleksów. Porównując wartości logarytmów stałych trwałości związków koordynacyjnych amoniaku, imidazolu i pirydyny wynika, iż najwyższą stabilność wykazują te, w których ligandem jest imidazol (Tab. 11). Spośród tych trzech cząsteczek najsilniejszą zasadą jest amoniak, najsłabszą pirydyna. Z drugiej strony najwyższą zdolność π -akceptorową posiada cząsteczka pirydyny, a amoniak nie posiada jej wcale. Imidazol cechujący się wartościami pośrednimi, tworzy układy o największej trwałości [1].

Tab. 11. Logarytmy stałych trwałości związków kompleksowych amoniaku, imidazolu i pirydyny [1, 153, 154].

Ligand		LogK				
		Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)
NH ₃	K ₁	2,11	2,80	4,15	2,37	2,65
	K ₂	1,63	2,24	3,50	2,44	2,10
	K ₃	1,05	1,73	2,89	2,50	1,44
	K ₄	0,76	1,19	2,13	2,15	0,93
Imidazol	K ₁	2,45	3,00	4,20	2,52	2,80
	K ₂	1,90	2,50	3,42	2,32	2,10
	K ₃	1,40	2,00	2,88	2,32	1,55
	K ₄	-	1,50	2,10	2,00	1,10
Pirydyna	K ₁	1,15	1,78	2,41	0,88	1,30
	K ₂	0,55	1,22	1,88	0,47	0,84
	K ₃	-0,30	0,30	1,14	0,15	0,36
	K ₄	-	-0,30	0,60	-0,20	-0,20

Oprócz zdolności π -akceptorowej liganda duży wpływ na siłę wiązania redonorowego ma także zdolność π -donorowa atomu metalu. Ruten jest pierwiastkiem przejściowym piątego okresu, który wykazuje większą zdolność π -donorową w porównaniu do metali przejściowych okresu czwartego. Z tego powodu związki koordynacyjne rutenu(II) z ligandami o silnych właściwościach π -akceptorowych wykazują wyższą stabilność niż ich odpowiedniki z metalami okresu czwartego [155].

Zasadowość oraz zdolność π -akceptorowa pochodnych imidazolu zmienia się w zależności od rodzaju podstawnika. Właściwości te są ze sobą sprzężone, gdyż obie zależą od gęstości elektronowej na atomie azotu N₃, który odpowiada za tworzenia wiązania koordynacyjnego. Spadek zasadowości, spowodowany przez grupy wyciągające elektrony, powoduje jednoczesny wzrost możliwości π -akceptorowych. Analogicznie, wprowadzenie do pierścienia podstawnika alifatycznego skutkuje efektem odwrotnym. W tabeli 12 zestawiono skumulowane stałe trwałości związków koordynacyjnych wybranych pochodnych imidazolu z miedzią(II), wraz z ich zasadowością wyrażoną jako p*K*_a sprzężonego kwasu. Pochodne metylowe oraz dimetylowe pomimo zdecydowanie wyższej zasadowości (w porównaniu do niepodstawionego imidazolu), tworzą kompleksy o niższej stabilności. Przyczyną jest zawada steryczna w sąsiedztwie atomu będącego donorem pary elektronowej, jaką stanowią podstawniki w pozycji 2 lub 4 pierścienia. Drugim powodem jest obniżenie zdolności π -akceptorowej liganda przez grupy metylowe. W przypadku N-podstawionego imidazolu (1-etyloimidazol), gdy grupa alifatyczna oddalona jest od azotu N₃ i nie stanowi zawady sterycznej, mały wzrost zasadowości powoduje adekwatne zwiększenie stałych trwałości [16].

Tab. 12. Skumulowane stałe trwałości związków koordynacyjnych miedzi(II) z pochodnymi imidazolu [16, 156-163].

Ligand	p <i>K</i> _a	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log* β_1	Lit.
1 <i>H</i> -Imidazol	7,12	4,31	7,84	10,76	12,90	-2,81	[16]
4(5)-metyloimidazol	7,80	4,18	7,74	10,70	13,05	-3,62	[156]
1,2-dimetyloimidazol	8,21	3,70	6,80	9,18	10,80	-4,51	[157]
4,5-dimetyloimidazol	8,19	3,72	6,92	9,55	10,78	-4,47	[158]
1-metylo-2-hydroksymetyloimidazol	6,98	4,04	7,48	10,08	11,70	-2,94	[159]
1-metylo-2-formyloimidazol	5,16	2,87	5,63	7,62	8,85	-2,29	[16]
4-hydroksymetylo-5-metyloimidazol	7,14	3,95	7,26	10,26	11,79	-3,19	[160]
4-formylo-5-metyloimidazol	4,20	3,39	5,80	7,37	8,38	-0,81	[161]
4(5)-hydroksymetyloimidazol	6,67	3,60	7,05	9,53	10,90	-3,07	[162]
1-etyloimidazol	7,25	4,40	7,99	10,98	13,22	-2,85	[163]

Do ilościowego wyrażenia wpływu innych czynników niż zasadowość na stabilność związków kompleksowych, służy zmodyfikowana stała trwałości log* β_1 (8).

$$\log^*\beta_1 = \log \beta_1 - pK_a \quad (8)$$

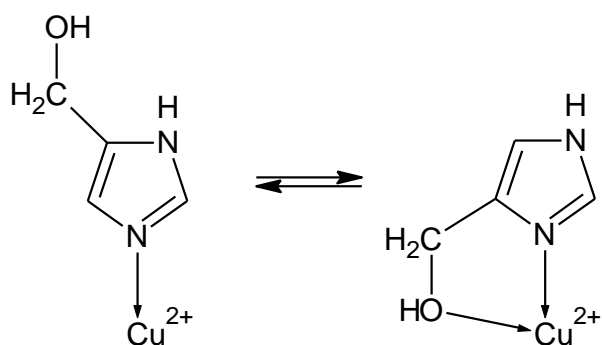
Parametr ten dla pochodnych alifatycznych ma wartości najmniejsze, co świadczy o dużym udziale zasadowości liganda w ogólnej trwałości związku kompleksowego. Dla imidazoli podstawionych grupami hydroksymetylowymi lub aldehydowymi wartość log* β_1 jest wyższa, gdyż układy koordynacyjne są stabilizowane przez dodatkowe oddziaływanie oraz wzrasta znaczenie zdolności π -akceptorowych [164].

Tworzenie przez ligand pierścienia chelatującego zazwyczaj wpływa korzystnie na trwałość powstających związków kompleksowych, choć nie jest to regułą. Odpowiedzialny za

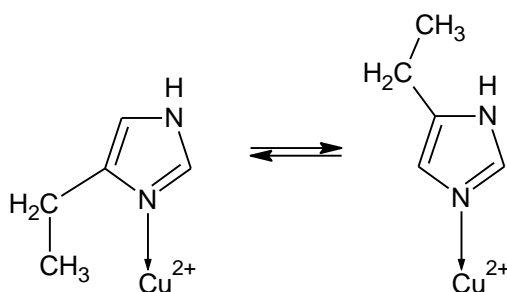
to jest tzw. efekt chelatowy. Utworzenie dodatkowego oddziaływania ligand – metal powoduje, iż odłączenie się takiego liganda od jonu centralnego wymaga zerwania dwóch wiązań naraz. Jest to dużo mniej prawdopodobne niż w przypadku ligandów jednodonorowych. Ponadto, tworzenie układu koordynacyjnego z pierścieniem chelatującym związane jest z dodatnim efektem entropowym. Związanie liganda dwukleszczowego wymaga odłączenia dwóch cząsteczek rozpuszczalnika od jonu metalu, przez co zwiększa się entropia układu ΔS° . Towarzyszy temu spadek entalpii swobodnej tworzenia kompleksu ΔG° , zgodnie z równaniem (6), a więc zwiększa się trwałość termodynamiczna układu [150].

Tworzenie układów chelatujących może znacząco zwiększyć stabilność związków koordynacyjnych. Przykładowo, mimo wyraźnie niższej zasadowości 1-metylo-2-hydroksymetyloimidazol tworzy kompleksy o większej trwałości w porównaniu do 1,2-dimetyloimidazolu. Jednocześnie 1-metylo-2-hydroksymetyloimidazol tworzy mniej stabilne układy niż 1*H*-imidazol, pomimo podobnej zasadowości i zdolności utworzenia dodatkowego oddziaływania. Przykład ten dobrze ukazuje wpływ zawady sterycznej wywoływanej przez podstawnik znajdujący się w bezpośrednim sąsiedztwie miejsca koordynacji [16].

Zdolność imidazoli do tautomeryzacji może mieć znaczący wpływ na trwałość powstających związków. W przypadku 4(5)-hydroksymetyloimidazolu tylko izomer 4-podstawiony ma zdolność do chelatowania atomu metalu (Rys. 60). Z kolei tautomer 4-podstawiony cząsteczki 4(5)-etyloimidazolu posiada zawadę steryczną w pobliżu miejsca koordynacji, zatem teoretycznie „korzystniejszą” formą jest tautomer 5-podstawiony (Rys. 61).



Rys. 60. Tautomery 4(5)-hydroksymetyloimidazolu.



Rys. 61. Tautomery 4(5)-etyloimidazolu.

4. Cel pracy

Celem niniejszej pracy była synteza oraz analiza właściwości homo- i heteroleptycznych związków koordynacyjnych metali przejściowych z ligandami imidazolowymi. Główna uwaga została poświęcona pochodnym imidazolu o właściwościach chelatujących, w szczególności 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolowi (histaminolowi), analogowi strukturalnemu histaminy, występującemu naturalnie w organizmach żywych. Kompleksy histaminolu nie były do tej pory otrzymywane i badane, być może ze względu na trudności związane z syntezą samego liganda. W syntezie związków koordynacyjnych wykorzystano przede wszystkim te jony metali przejściowych, które często spotykane są w układach biologicznych, m.in. cynk(II), miedź(II), nikiel(II) czy kobalt(II).

W ramach prowadzonych badań realizowano następujące zadania eksperymentalne:

- Synteza i izolacja ligandów imidazolowych: 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu, 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu.
- Scharakteryzowanie właściwości kwasowo – zasadowych histaminolu oraz zbadanie trwałości tworzonych przez niego związków kompleksowych z wybranymi jonami metali w roztworach wodnych
- Synteza związków koordynacyjnych histaminolu z jonami metali przejściowych oraz uzyskanie ich w postaci krystalicznej
- Badanie otrzymanych związków metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz technik spektroskopowych

5. Część doświadczalna

5.1 Aparatura i odczynniki

Do syntezy chemicznej związków koordynacyjnych oraz ich substratów użyto standardowej aparatury i szkła laboratoryjnego. Pochodne imidazolu otrzymano tak jak opisano poniżej (por. pkt. 5.2). Syntezę acetyloacetonianu cynku(II), tiolanu kadmu $\text{Cd}_2(\text{TBST})_4$ oraz tri-*tert*-butoksylanotiolu (TBST) wykonano na podstawie odpowiednio [165-167]. Wszystkie pozostałe odczynniki zostały nabyte ze źródeł komercyjnych (EMSURE, Sigma-Aldrich oraz POCH S.A) oraz użyte w otrzymanej postaci.

Rentgenowska analiza strukturalna została przeprowadzona przy użyciu dwóch dyfraktometrów. Monokryształy związków kompleksowych **1** i **2** zostały zmierzone na dyfraktometrze czołowym KUMA KM4 Xcalibur z molibdenowym źródłem promieniowania wyposażonym w detektor powierzchniowy CCD. Zbieranie i redukcja danych krystalograficznych odbywała się pod kontrolą oprogramowania CrysAlisPro [168], zaś programy Shelx [169] i Wingx [170] zostały użyte do rozwiązania i udokładnienia struktur. Monokryształy 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu, a także związków kompleksowych **3** – **12** zostały zmierzone przy użyciu dwukołowego dyfraktometru Stoe IPDS-II z molibdenowym źródłem promieniowania. Zbieranie i redukcja danych krystalograficznych odbywała się pod kontrolą oprogramowania X-Area 1.75 [171], zaś programy Olex [172] i Wingx [173] zostały użyte do rozwiązania i udokładnienia struktur.

Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR wykonane zostały przy użyciu spektrometru Bruker Avance III przy częstotliwości 400 MHz.

Pomiary temperatury topnienia zostały wykonane w rurkach kapilarnych przy użyciu aparatu Stuart MP3.

Analizę elementarną (zawartość C, H, S i N) wykonano w laboratorium Uniwersytetu Gdańskiego, przy użyciu aparatu Elemental Analyser Vario El Cube CHNS z detektorem TCD.

Widma IR w ciele stałym zostały wykonane za pomocą spektrometru Nicolet iS50 FT-IR wyposażonym w przystawkę ATR Specac Quest, kontrolowanym przez oprogramowanie Omnic. Pomiary wykonywano w zakresie $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Pomiary potencjometryczne wykonano przy użyciu zestawu do miareczkowania Multichannel Titration Station firmy Cerko Lab System oraz elektrody kombinowanej Schott – BlueLine 16 pH, skalibrowanej zgodnie z zalecaniami IUPAC [174] Temperatura w trakcie pomiaru kontrolowana była przez termostat cyrkulacyjny Lauda E100. Stałe trwałości związków kompleksowych wyznaczono za pomocą oprogramowania CVEQUID [175], bazującego na metodzie dopasowywania danych doświadczalnych do modelu teoretycznego [176]. Natomiast do wyznaczenia zależności udziałów procentowych poszczególnych indywiduów w funkcji pH wykorzystano program HySS [177].

Pomiary UV-Vis zostały przeprowadzone na spektrofotometrze Perkin–Elmer Lambda 650 wyposażonym w system kontroli temperatury Temperature Control – Peltier System. Miareczkowanie zostało wykonane za pomocą Multichannel Titration Station firmy Cerko Lab System.

5.2 Synteza ligandów imidazolowych

Syntezę 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu, 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu przeprowadzono według przepisu opublikowanego wcześniej [178], zmieniając skalę prowadzenia reakcji na mniejszą.

5.2.1 Synteza 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu

Reakcje prowadzono w reaktorze o poj. 2,5 dm³ z mieszadłem magnetycznym, w temperaturze 30-35°C. Przed rozpoczęciem reakcji przygotowano roztwór HgSO₄ (10 g siarczanu(VI) rtęci(II), 7,5 g 4 M kwasu siarkowego(VI), 67,5 cm³ wody destylowanej) oraz roztwór butynodiolu (300 ml alkoholu metylowego, 150,5 g 2-butyno-1,4-diolu (1,75 mola). W kolbie umieszczono 450 ml alkoholu metylowego, do którego dodano 20 cm³ roztworu HgSO₄. Roztwór butynodiolu dodawano do kolby reakcyjnej z wkraplacza, całość dodano w ciągu 3 godzin. Pozostały roztwór HgSO₄ dodawano porcjami po 7-8 cm³ co 15 minut, zaczynając po jednej godzinie od momentu rozpoczęcia reakcji. Po 4 i 7 godzinach dodano po 1 g stałego HgSO₄. Po upływie 9 godzin zaprzestano ogrzewania reaktora, a mieszaninę pozostawiono na noc z włączonym mieszadłem. Następnego dnia zawartość kolby zobojętniono za pomocą 20 g bezwodnego węgla sodu. Całość przesączono, oddzielając osad. Żółty roztwór zatężono na wyparce, pozostawiając około 200 cm³.

5.2.2 Synteza 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu

Ten etap syntezy przeprowadzono czterokrotnie, dzieląc otrzymany uprzednio roztwór 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu na cztery części. Reakcję wykonywano w reaktorze o pojemności 2,5 dm³ i zastosowano mieszadło mechaniczne. Temperaturę utrzymywano w granicach 65-75°C, czas trwania reakcji wynosił 2,5 godziny. W naczyniu umieszczano 875 cm³ 25 % wodnego roztworu amoniaku i 875 cm³ wody destylowanej. Następnie dodawano 175 g jednowodnego octanu miedzi (II), około 50 cm³ roztworu uzyskanego w poprzednim etapie oraz 43,75 cm³ 36 % wodnego roztworu aldehydu mrówkowego. Po zakończeniu reakcji naczynie schładzano w łaźni z lodem, a następnie odsączano powstały osad. Łącznie otrzymano 121,2 g (0,64 mola) soli miedzi 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu.

Otrzymany osad podzielono na dwie równe porcje. Dla obu z nich sposób postępowania był identyczny. Przygotowano 4 M roztwór kwasu octowego (115 ml 99,5 % kwasu octowego i 385 ml wody destylowanej), a następnie zawieszono w nim otrzymaną sól. Przez tak przygotowaną mieszaninę przepuszczano gazowy siarkowodór (około 15 minut), strącając w ten sposób siarczek miedzi(II). Powstałą w ten sposób zawiesinę odwirowano (5000 rpm, 15 minut), a następnie zlewano ciecz z nad czarnego osadu. Pozostały siarczek miedzi(II) przemyto 4 M kwasem octowym i ponownie zwirowano. Osad odrzucono, a ciecz zebrano i połączono z otrzymaną wcześniej.

Połączone roztwory 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu w kwasie octowym zatężono do małej objętości na wyparce, a następnie za pomocą 10 M wodorotlenku sodu doprowadzono do wartości pH = 9. Otrzymany roztwór poddano trzykrotnie ekstrakcji 1-butanolem. Rozdzielenie faz wspomagano wirowaniem (5000 rpm, 15 minut). Wytrącony w trakcie ekstrakcji osad przemywano 1-butanolem. Fazę wodną odrzucono, fazę butanolową zebrano i zatężono do małej objętości. W trakcie odparowania rozpuszczalnika ponownie wytrącił się osad, który

oddzielono poprzez wirowanie (5000 rpm, 15 minut) oraz przemyto 1-butanolem. Połączone roztwory ponownie zatężono do małej objętości. Pozostałość poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, oleistą ciecz zbierano w temperaturze 130-150°C, przy ciśnieniu 0,05 mmHg. Razem otrzymano 31,5 g produktu (0,25 mola).

5.2.3 Synteza 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu

17 g (0,135 mola) produktu poprzedniego etapu rozpuszczono w 45 ml 48 % wodnego roztworu kwasu bromowodorowego. Reakcje prowadzono w kolbie o pojemności 250 cm³ pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do momentu rozpoczęcia wrzenia cieczy, a następnie utrzymywano w tej temperaturze przez 90 minut. Po tym czasie kolbę schłodzono, a zawartość zatężono na wyparce do małej objętości. Pozostałość rozcieńczono wodą destylowaną i dodano węgla aktywnego. Całość wytrząsano, a następnie przesączono. Filtrat zatężono do małej objętości. Roztwór doprowadzono do pH = 9,1 za pomocą 10 M roztworu KOH, odparowano do sucha, dodano 100 ml 1-butanolu i ponownie odparowano. Pozostałą ciecz przesączono, a wytrącony osad trzykrotnie przemyto 1-butanolem. Połączone przesącze zatężono do małej objętości.

Do kolby z otrzymanym roztworem dodawano aceton do momentu pojawienia się zmętnienia, a następnie umieszczono ją w zamrażarce (-26°C). Po około dwóch tygodniach wytrącił się brązowy osad, który zebrano, a pozostałość cieczy zatężono, dodano acetonu i odstawiono ponownie do krystalizacji. Po paru dniach zebrano drugą porcję osadu. Przeprowadzono rekrystalizację w butanonie, zebrano 5,41 g (0,048 mola) białego produktu, zidentyfikowanego jako 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazol. Wydajność syntezy, uwzględniając wszystkie etapy, wyniosła 5,08 %. Analiza elementarna dla C₅H₈N₂O (112,13 g/mol), obliczono: C 53,56; H 7,19; N 24,98, oznaczono: C 53,11; H 7,16; N 24,59 %. T.t. 88°C. ¹H NMR (400 MHz, CH₃OD, 298 K): δ = 7.59 (s, 1 H, C2-H), 6.85 (s, 1 H, C5-H) 4.98 (s, 1 H, O1-H), 3.78 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, C7-H), 2.81 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H, C6-H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CH₃OD, 298 K): δ = 134.4 (s, C5), 133.9 (s, C2), 117.1 (s, C4), 61.2 (s, C7), 29.7 (s, C6) ppm. IR (ciało stałe): ν = 3115 (vs), 2994 (vs), 2959 (vs), 2905 (vs), 2838 (vs), 2771 (vs), 2559 (m), 2100 (vw), 1645 (w), 1592 (m), 1465 (m), 1435 (s), 1419 (s), 1380 (m), 1338 (m), 1258 (m), 1236 (w), 1191 (w), 1144 (vw), 1102 (s), 1073 (vs), 1026 (s), 957 (vw), 938 (m), 860 (m), 823 (s), 781 (s), 689 (w), 655 (s), 626 (w), 490 (w) cm⁻¹.

5.2.4 Otrzymanie monokryształów 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu

Do przeprowadzenia pomiaru rentgenograficznego konieczne było przeprowadzenie rekrystalizacji otrzymanego produktu, celem otrzymania monokryształów. Odważono 0,5 g 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, przeniesiono do kolby i dodano 10 ml ketonu izopropylowo-metylowego. Zawiesinę ogrzewano przez około godzinę, stale mieszając. Następnie roztwór przesączono i umieszczono w lodówce. Po około tygodniu otrzymano duże bezbarwne kryształy, dzięki którym ustalono strukturę krystaliczną 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu.

5.2.5 Synteza 4(5)-(β-bromoetylo)imidazolu

Odważono 13 g (0,103 mola) 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolu i rozpuszczono w 155 ml 48 % wodnego roztworu kwasu bromowodorowego. Reakcje prowadzono w kolbie

o pojemności 250 cm³ pod chłodnicą zwrotną. Roztór doprowadzono do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 48 godzin. Mieszaninę poreakcyjną odparowano do sucha, a stałą pozostałość rozpuszczono w wodzie i wytrząsano z dodatkiem węgla aktywnego. Po przesączeniu ponownie odparowano rozpuszczalnik, a resztki wody usunięto poprzez dwukrotne dodanie 1-butanolu i odparowanie do sucha. Krystalizację prowadzono z 1-butanolu, otrzymano 18,3 g (0,071 mola) produktu w postaci soli bromowodoru 4(5)-(β-bromoetylo)imidazolu. Wydajność reakcji 69,4 %. W przeciwieństwie do 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, otrzymane kryształy nie wymagały rekrytalizacji przed pomiarem rentgenograficznym. Analiza elementarna dla C₅H₇N₂Br·HBr (255,94 g/mol), obliczono: C 23,46; H 3,15; N 10,94, oznaczono: C 23,21; H 3,12; N 10,82 %. T.t. 155°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3118$ (vs), 2998 (vs), 2855 (s), 1681 (vw), 1610 (s), 1517 (w), 1448 (m), 1417 (m), 1354 (w), 1301 (vw), 1252 (m), 1203 (w), 1126 (m), 1062 (s), 1038 (w), 980 (w), 921 (w), 902 (vw), 836 (w), 841 (s), 743 (m), 625 (s), 610 (m) cm⁻¹.

5.3 Synteza związków koordynacyjnych

5.3.1 Synteza związków koordynacyjnych z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em

5.3.1.1 [Zn₂(μ-C₁₀H₁₄N₄)₂{SSi(O*t*Bu)₃}₄], związek kompleksowy 1

0,283 g (1 mmol) acetyloacetonianu cynku rozpuszczono w 5 ml metanolu, a następnie do tego samego roztworu dodano 0,62 ml (2 mmol) TBST. W osobnej kolbce zawieszono 0,190 g (1 mmol) 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazolu) w 10 ml toluenu. Oba roztwory zmieszano, a następnie mieszano i ogrzewano przez 2 godziny. Otrzymaną zawiesinę przesączone, nierozpuszczoną część odrzucono, a przesącz odstawiono do krystalizacji w -26°C. Po dwóch tygodniach w kolbie pojawiły się bezbarwne kryształy kompleksu 1. Analiza elementarna dla Si₄O₁₂N₈Zn₂H₁₃₆C₆₈ (1629,19 g/mol), obliczono: C 50,13; H 8,41; N 6,88; S 7,87, oznaczono: C 48,93; H 8,28; N 6,82; S 7,55 %. T.t. 215°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3140$ (w), 2970 (vs), 2927 (s), 1597 (w), 1473 (w), 1426 (w), 1387 (m), 1362 (s), 1239 (m), 1207 (m), 1186 (s), 1042 (vs), 1020 (vs), 988 (s), 911 (vw), 822 (m), 803 (m), 752 (w), 731 (vw), 688 (m), 645 (m), 542 (m), 499 (w), 481 (w), 461 (w), 421 (vw) cm⁻¹.

5.3.1.2 [Cd₂(μ-C₁₀H₁₄N₄)₂{SSi(O*t*Bu)₃}₄], związek kompleksowy 2

0,675 g (0,5 mmol) tiolanu kadmu Cd₂(TBST)₄ rozpuszczono w 12 ml mieszaniny rozpuszczalników metanol:toluol 1:1. W osobnej kolbce zawieszono 0,190 g (1 mmol) 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazolu) w 10 ml toluenu. Oba roztwory zmieszano, a następnie mieszano i ogrzewano przez 2 godziny. Otrzymaną zawiesinę przesączone, nierozpuszczoną część odrzucono, a przesącz odstawiono do krystalizacji w -26°C. Następnego dnia w kolbie pojawiły się bezbarwne kryształy kompleksu 2. Analiza elementarna dla Si₄O₁₂N₈Cd₂H₁₃₆C₆₈ (1723,24 g/mol), obliczono: C 47,39; H 7,95; N 6,50; S 7,44, oznaczono: C 46,82; H 7,83; N 6,46; S 7,36 %. T.t. rozkład powyżej 220°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3190$ (w), 2970(vs), 2927 (m), 1606(w), 1473 (w), 1418(w), 1397(m) 1362(s), 1260 (m), 1241 (m), 1183 (s), 1039 (vs), 1014 (vs), 990 (vs), 911 (w), 865 (vw), 819 (s), 802 (vs), 752 (w), 729 (w), 687 (s), 644 (m), 551 (m), 498 (w), 482 (w), 462 (w), 420 (vw) cm⁻¹.

5.3.1.3 $2[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4)(\text{Cl})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, związek kompleksowy **3**

0,056 g (0,25 mmol) chlorku kadmu(II) oraz 0,034 g (0,25 mmol) chlorku cynku(II) rozpuszczono w 10 ml metanolu. W osobnej kolbce zawieszono 0,095 g (0,5 mmol) 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)u w 15 ml metanolu. Oba roztwory zmieszano, dodano 10 ml toluenu i 0,31 ml (1 mmol) TBST, a następnie mieszano i ogrzewano przez 2 godziny. Powstałą mieszaninę przesączono i odstawiono klarowny roztwór do krystalizacji w -26°C . Po kilku tygodniach otrzymano kryształy związku kompleksowego **3**. Analiza elementarna dla $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{C}_{14}\text{N}_8\text{OZn}_2$ (685,10 g/mol), obliczono: C 36,82; H 4,71; N 16,36, oznaczono: C 37,04; H 4,98; N 16,07 %. T.t. rozkład powyżej 250°C . IR (ciało stałe): $\nu = 3521$ (w), 3228 (m), 3062 (w), 2926 (m), 1636 (vw), 1598 (s), 1508 (vw), 1421 (m), 1375 (w), 1331 (vw), 1260 (vw), 1202 (w), 1183 (w), 1057 (w), 1013 (vw), 975 (vw), 945 (vw), 706 (vw), 634 (vw), 569 (vw) cm^{-1} .

5.3.2 Synteza związków koordynacyjnych z 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolem

5.3.2.1 $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2]$, związek kompleksowy **4**

0,338 g (0,25 mmol) tiolanu kadmu $\text{Cd}_2(\text{TBST})_4$ rozpuszczono w 4 ml toluenu, a następnie dodano do 0,126 g (1 mmol) 4(5)-metoksyetyloimidazolu rozpuszczonego w 1 ml metanolu. Całość ogrzewano przez 60 minut, po czym odparowano rozpuszczalnik. Oleistą pozostałość rozpuszczono w heksanie i odstawniono do lodówki. Po paru tygodniach otrzymano bezbarwne kryształy związku koordynacyjnego **4**. Analiza elementarna dla $\text{CdC}_{36}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2$ (923,69 g/mol), obliczono: C 46,81; H 8,07; N 6,06; S 6,94, oznaczono: C 46,34; H 7,95; N 6,06; S 6,58 %. T.t. 88°C . IR (ciało stałe): $\nu = 3216$ (w), 3130 (w), 2971 (s), 2928 (m), 2829 (vw), 2809 (vw), 1576 (vw), 1496 (vw), 1474 (vw), 1397 (w), 1361 (m), 1323 (vw), 1239 (w), 1203 (m), 1183 (m), 1116 (m), 1085 (w), 1043 (s), 1026 (s), 976 (s), 911 (vw), 818 (m), 801 (w), 768 (vw), 686 (m), 639 (w), 624 (w), 548 (m), 505 (vw), 480 (vw), 459 (vw), 421 (vw) cm^{-1} .

5.3.3 Synteza związków koordynacyjnych z 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem

5.3.3.1 $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$, związek kompleksowy **5**

0,120 g (0,5 mmol) azotanu miedzi(II) rozpuszczono w 5 ml 2-butanonu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,056 g (0,5 mmol) 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu, również w 5 ml 2-butanonu. Zawartość obu kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbkę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po około 8 tygodniach otrzymano z oleju na dnie kolby zielone kryształy związku kompleksowego **5**. Analiza elementarna dla $\text{CuC}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8$ (317,70 g/mol), obliczono: C 18,90; H 3,17; N 17,64, oznaczono: C 19,11; H 3,26; N 17,78 %. T.t. 97°C . IR (ciało stałe): $\nu = 3266$ (vs), 3139 (vs), 2947 (s), 2919 (s), 2894 (s), 1723 (vw), 1596 (w), 1507 (s), 1447 (s), 1427 (s), 1355 (m), 1307 (vs), 1273 (vs), 1185 (s), 1099 (m), 1067 (w), 1034 (m), 1016 (s), 939 (vw), 867 (w), 820 (w), 803 (m), 758 (m), 706 (w), 622 (m), 507 (w), 422 (vw) cm^{-1} .

5.3.3.2 [Cu(C₅H₈N₂O)₂(NO₃)₂], związek kompleksowy **6**

0,120 g (0,5 mmol) azotanu miedzi(II) rozpuszczono w 5 ml metanolu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,112 g (1 mmol) 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, również w 5 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po upływie 4 tygodni otrzymano z oleju na dnie kolby niebiesko-zielone kryształy związku kompleksowego **6**. Analiza elementarna dla CuC₁₀H₁₆N₆O₈ (411,82 g/mol), obliczono: C 29,16; H 3,92; N 20,41, oznaczono: C 28,84; H 3,98; N 19,76 %. T.t 151°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3341$ (vs), 3154 (vs), 3134 (s), 3061 (s), 2973 (s), 2906 (s), 2861 (s), 2745 (s), 2431 (w), 1744 (vw), 1592 (m), 1506 (w), 1472 (w), 1455 (w), 1387 (vs), 1354 (s), 1296 (vs), 1276 (vs), 1240 (vs), 1227 (vs), 1187 (m), 1159 (s), 1080 (s), 1022 (s), 952 (m), 938 (w), 859 (m), 824 (m), 794 (m), 735 (s), 706 (m), 649 (vw), 622 (s), 528 (w), 422 (w) cm⁻¹.

5.3.3.3 [Cu(C₅H₈N₂O)₄](NO₃)₂, związek kompleksowy **7**

0,120 g (0,5 mmol) azotanu miedzi(II) rozpuszczono w 5 ml metanolu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,112 g (1 mmol) 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, również w 5 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po upływie 8 tygodni otrzymano z oleju na dnie kolby fioletowo-niebieskie kryształy związku kompleksowego **7**. Analiza elementarna dla CuC₂₀H₃₂N₁₀O₁₀ (636,08 g/mol), obliczono: C 37,76; H 5,07; N 22,02, oznaczono: C 37,66; H 5,10; N 21,86 %. T.t 137°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3146$ (vs), 3030 (s), 2938 (s), 2911 (s), 2888 (s), 1757 (vw), 1670 (vw), 1591 (m), 1574 (w), 1549 (vw), 1503 (m), 1476 (m), 1453 (s), 1421 (s), 1398 (m), 1340 (vs), 1317 (vs), 1271 (s), 1186 (m), 1110 (m), 1091 (w), 1065 (m), 1044 (m), 1018 (s), 969 (w), 946 (w), 931 (w), 857 (m), 819 (m), 770 (w), 655 (m), 638 (m), 620 (m), 497 (w) cm⁻¹.

5.3.3.4 [Co(C₅H₈N₂O)₂(H₂O)₂](NO₃)₂, związek kompleksowy **8**

0,291 g (1 mmol) sześciowodnego azotanu kobaltu(II) rozpuszczono w 5 ml metanolu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,224 g (2 mmol) 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, również w 5 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po około 2 miesiącach z oleju na dnie kolby otrzymano czerwone kryształy związku kompleksowego **8**. Analiza elementarna dla CoC₁₀H₂₀N₆O₁₀ (442,03 g/mol): C 27,10; H 4,55; N 18,96, oznaczono: C 27,11; H 4,26; N 19,78. T.t. 82°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3224$ (vs), 2929 (s), 1655 (w), 1591 (w), 1575 (w), 1501 (w), 1474 (w), 1331 (vs), 1269 (s), 1188 (m), 1105 (m), 1090 (w), 1064 (w), 1044 (w), 1022 (s), 964 (w), 946 (w), 857 (w), 821 (m), 771 (w), 657 (w), 637 (w), 621 (m), 501 (w) cm⁻¹.

5.3.3.5 [Ni(C₅H₈N₂O)₂(H₂O)₂](NO₃)₂, związek kompleksowy **9**

0,291 g (1 mmol) sześciowodnego azotanu niklu(II) rozpuszczono w 5 ml metanolu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,224 g (2 mmol) 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, również w 5 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po około 6 tygodniach z oleju na dnie kolby otrzymano zielone

kryształy związku kompleksowego **9**. Analiza elementarna dla $\text{NiC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (442,25 g/mol): C 27,11; H 4,55; N 18,97, oznaczono: C 28,84; H 3,99; N 19,76. T.t. 102°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3300$ (vs), 3151 (s), 2972 (m), 2913 (m), 1634 (w), 1585 (w), 1507 (w), 1483 (w), 1467 (w), 1431 (m), 1395 (s), 1311 (vs), 1270 (s), 1241 (m), 1189 (m), 1167 (m), 1085 (m), 1076 (s), 1037 (s), 944 (vw), 864 (w), 826 (m), 785 (w), 717 (w), 638 (w), 612 (m), 506 (w) cm^{-1} .

5.3.3.6 $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, związek kompleksowy **10**

0,251 g (1 mmol) czterowodnego azotanu manganu(II) rozpuszczono w 5 ml metanolu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,224 g (2 mmol) 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu, również w 5 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po około 3 miesiącach z oleju na dnie kolby otrzymano jasno brązowe kryształy związku kompleksowego **10**. Analiza elementarna dla $\text{MnC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (439,24 g/mol): C 27,34; H 4,59; N 19,13, oznaczono: C 26,71; H 4,49; N 18,48. T.t. 78°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3234$ (s), 3132 (m), 0334 (w), 2972 (w), 2922 (w), 2642 (vw), 1652 (w), 1571 (vw), 1505 (vw), 1473 (vw), 1402 (m), 1328 (m), 1241 (w), 1189 (w), 1090 (w), 1061 (w), 1046 (w), 1018 (m), 945 (vw), 930 (vw), 851 (w), 827 (w), 774 (w), 715 (vw), 620 (w), 568 (vw), 493 (vw) cm^{-1} .

5.3.3.7 $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, związek kompleksowy **11**

0,145 g (0,5 mmol) sześciowodnego azotanu niklu(II) rozpuszczono w 5 ml 2-butanonu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,224 g (2 mmol) 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu, w 20 ml 2-butanonu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Kolbę odstawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po około 3 latach z oleju na dnie kolby otrzymano małą ilość fioletowych kryształów związku kompleksowego **11**.

5.3.3.8 $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, związek kompleksowy **12**

0,283 g (1 mmol) acetyloacetonianu cynku(II) rozpuszczono w 20 ml metanolu. W oddzielnej kolbce rozpuszczono 0,224 g (2 mmol) 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu w 5 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano razem, podgrzano i pozostawiono mieszając na 60 minut. Powstałą zawiesinę przesączono, osad odrzucono, a przesącz zateżono do małej objętości i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po około 3 latach z oleju na dnie kolby otrzymano małą ilość bezbarwnych kryształów związku kompleksowego **12**.

W przypadku syntez związków koordynacyjnych **11** i **12** otrzymana ilość produktu nie pozwoliła na wykonanie dodatkowych pomiarów, poza pomiarem rentgenograficznym.

5.3.4 Synteza związków koordynacyjnych z 1*H*-imidazolem

5.3.4.1 $[\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{CH}_3\text{COO})_2$, związek kompleksowy **13**

0,266 g (1 mmol) dwuwodnego octanu kadmu(II) rozpuszczono w 2 ml metanolu. W osobnej kolbce rozpuszczono 0,272 g (4 mmol) 1*H*-imidazolu w 2 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano i pozostawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po kilku dniach otrzymano bezbarwne kryształy związku kompleksowego **13**.



Analiza elementarna dla $C_{22}H_{30}CdN_{12}O_4$ (638,96 g/mol): C 41,35; H 4,73; N 26,31, oznaczono: C 40,25; H 4,99; N 26,61. T.t. 63°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3129$ (s), 3025 (s), 2923 (s), 2832 (s), 2706 (s), 2622 (s), 1557 (vs), 1449 (m), 1401 (vs), 1341 (m), 1324 (s), 1252 (s), 1185 (vw), 1145 (w), 1097 (m), 1064 (vs), 1023 (w), 933 (m), 898 (w), 827 (m), 747 (s), 659 (s), 620 (m), 484 (vw) cm^{-1} .

5.3.4.2 $[Cd(C_3H_4N_2)_5(C_5H_8N_2O)](CH_3COO)_2$, związek kompleksowy **14**

0,417 g (0,65 mmol) związku kompleksowego **13** rozpuszczono w 5 ml metanolu. W osobnej kolbce rozpuszczono 0,073 g (0,65 mmol) 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu w 2 ml metanolu. Zawartość kolb zmieszano i pozostawiono do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Po tygodniu otrzymano bezbarwne kryształy związku kompleksowego **14**. Analiza elementarna dla $C_{24}H_{34}CdN_{12}O_5$ (683,02 g/mol): C 42,20; H 5,02; N 24,61, oznaczono: C 41,62; H 4,82; N 23,54. T.t. 65°C. IR (ciało stałe): $\nu = 3109$ (s), 3024 (s), 2920 (s), 2835 (s), 2704 (s), 2621 (s), 1670 (vs), 1538 (vs), 1454 (m), 1405 (vs), 1370 (m), 1329 (s), 1260 (m), 1160 (vw), 1144 (w), 1109 (m), 1099 (w), 1066 (vs), 1031 (w), 1018 (w), 991 (w), 931 (s), 907 (m), 824 (m), 744 (s), 659 (vs), 622 (m), 480 (vw) cm^{-1} .

5.4 Oznaczenie stałych trwałości związków koordynacyjnych z histaminolem metodą miareczkowania potencjometrycznego

Celem przeprowadzonych pomiarów potencjometrycznych było oznaczenie wartości stałej kwasowej pK_a histaminolu oraz stałych trwałości związków kompleksowych histaminolu z miedzią(II), cynkiem(II), kadmem(II), nikiem(II) i kobaltem(II). Metoda polegała na pomiarze SEM podczas miareczkowania roztworu kwasu azotowego(V) zawierającego rozpuszczony ligand roztworem wodorotlenku sodu (oznaczenie pK_a). Z kolei w celu oznaczenia stałych trwałości miareczkowano roztwór kwasu azotowego(V) zawierający ligand oraz sól azotanu(V) i odpowiedniego jonu metalu. Początkowo w takim układzie ligand znajduje się w formie sprotonowanej, niezdolnej do tworzenia związków kompleksowych. Wraz z biegiem pomiaru i dodawaniem roztworu wodorotlenku, stężenie liganda w swojej neutralnej, zdolnej do koordynacji postaci wzrasta, czego skutkiem jest rozpoczęcie reakcji kompleksowania, która przebiega stopniowo wraz z dodawanym titrantem. Układ pomiarowy składa się z mikrotitratora, naczynka pomiarowego, elektrody kombinowanej (zawierającej jednocześnie elektrodę odniesienia oraz pomiarową czułą na jony wodorowe), łaźni wodnej, mieszadła magnetycznego oraz komputera z oprogramowaniem sterującym i zbierającym dane. Naczynko pomiarowe zawiera roztwór miareczkowany, umieszcza się w nim elektrodę oraz mieszadło magnetyczne. Całość połączona jest z łaźnią wodną celem utrzymywania stałej temperatury w trakcie pomiaru. Roztwór titranta doprowadzany jest do naczynka pomiarowego przez mikrotitrator, którego praca jest zautomatyzowana i sterowana komputerowo. Oprogramowanie zbiera także na bieżąco pomiary elektrody. Wyniki uzyskuje się wykorzystując program iteracyjny, który dokonuje obliczeń w oparciu o dane pomiarowe, zadany model równowag i stężenia wyjściowe wszystkich składników roztworów. Wizualizacją jego pracy jest krzywa teoretyczna dopasowana do krzywej doświadczalnej tworzonej przez punkty pomiarowe. Dokładność obliczeń wzrasta wraz z dopasowaniem krzywych.

5.4.1 Przygotowanie roztworów

Przed przystąpieniem do pomiarów przygotowano następujące roztwory: 100 mM nadchloranu sodu, 30 mM wodorotlenku sodu, 6 mM kwasu azotowego(V), 6 mM wodoroftalanu potasu, a także roztwory ligandów i soli metali o stężeniach przedstawionych w Tabeli 13. Wszystkie roztwory przygotowano w kolbach miarowych, a naważki wykonano na wadze półmikroanalitycznej. Objętości stosowanych kolb miarowych oraz roztwory, którymi były one uzupełniane do kreski zestawiono również w Tabeli 13.

Roztwór nadchloranu sodu posłużył do zapewnienia stałej wartości siły jonowej ($I = 0,5 \text{ M}$), a także do przygotowania roztworów wodorotlenku sodu i kwasu azotowego(V). Roztwór wodoroftalanu potasu wykorzystano do wyznaczenia miana roztworów NaOH i HNO_3 . Do przygotowania roztworów ligandów imidazolowych użyto roztworów kwasu azotowego(V). Roztwory jonów metali z ligandami przygotowano z wykorzystaniem roztworów ligandów oraz azotanów odpowiednich metali. Oprócz roztworów z histaminolem, sporządzono także roztwór $1H$ -imidazolu oraz roztwór $1H$ -imidazolu zawierający azotan(V) miedzi(II). Na podstawie porównania wyników dla tego liganda z danymi literaturowymi oceniono poprawność wykonanych czynności oraz stosowanej metody.

Tab. 13. Odczynniki używane w trakcie pomiarów potencjometrycznych.

Numer roztworu	Roztwór	Rozpuszczalnik/Roztwór uzupełniający objętość	Objętość [ml]	Stężenie [mM]
1	NaClO_4	H_2O	500	100
2	Wodoroftalan potasu	H_2O	100	6
3	NaOH	Roztwór 1	100	30
4	HNO_3	Roztwór 1	250	6
5	$1H$ -imidazol	Roztwór 4	100	3,99
6	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 1H$ -imidazol	Roztwór 5	25	1,04
7	Histaminol	Roztwór 4	100	4,03
8	Histaminol	Roztwór 4	100	4,01
9	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Histaminol}$	Roztwór 7	25	0,98
10	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Histaminol}$	Roztwór 7	25	1,03
11	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Histaminol}$	Roztwór 7	25	0,99
12	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Histaminol}$	Roztwór 8	25	0,96
13	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Histaminol}$	Roztwór 8	25	1,01
14	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Histaminol}$	Roztwór 8	25	1,07

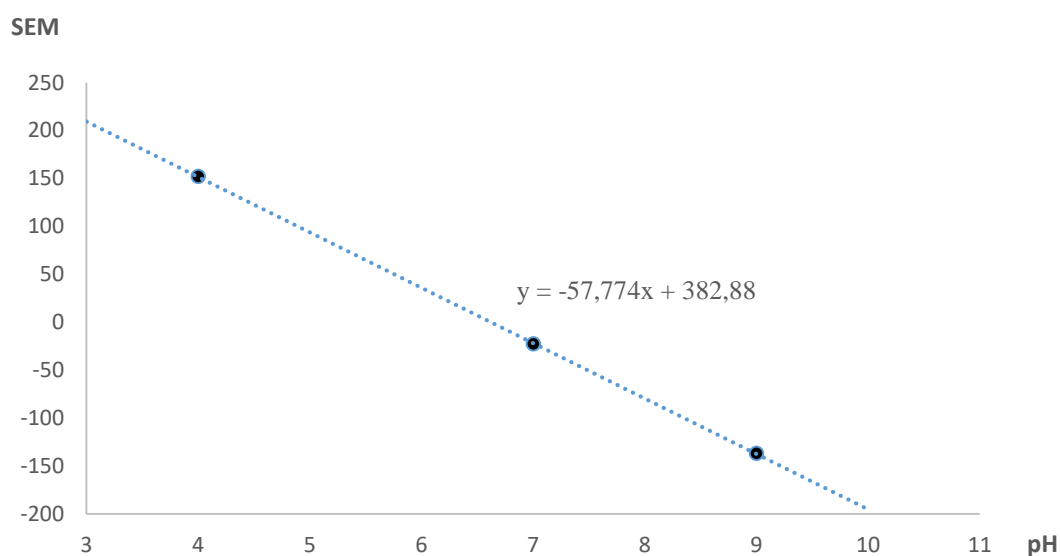
5.4.2 Kalibracja titratora i elektrody

Do kalibracji titratora wykorzystano siedem naczynek o pojemności 5 cm³. Naczynka zważono, a następnie do każdego z nich dodano, za pomocą automatycznego dozownika tę samą objętość wody destylowanej. Napełnione naczynka zważono i obliczono masę zadozowanej wody w każdym z nich. Średnia arytmetyczna z tak uzyskanych wyników stanowi współczynnik kalibracji, który wprowadza się do oprogramowania sterującego titratorem.

Kalibrację elektrody przeprowadzono za pomocą trzech roztworów buforowych, o wartościach pH: 4, 7, 9. W naczynku pomiarowym umieszczono 5 cm³ buforu i zanurzono w nim elektrodę. Po ustabilizowaniu odczytu elektrody zapisywano wartość SEM dla danego buforu. Pomiary prowadzono w temperaturze 25°C. Z zebranych danych wykonano wykres zależności SEM od pH. Metodą regresji liniowej wyznaczono równanie funkcji (Rys. 62), której parametry a i b są współczynnikami kalibracji elektrody, odpowiednio E⁰ i B (9)(10).

$$(9) y = ax + b$$

$$(10) SEM = B \times pH + E^0$$



Rys. 62. Wykres zależności SEM(pH).

Parametry E⁰ i B wykorzystywane są przez oprogramowanie do przeliczania wartości SEM, mierzonej przez elektrodę, na wartości pH (11).

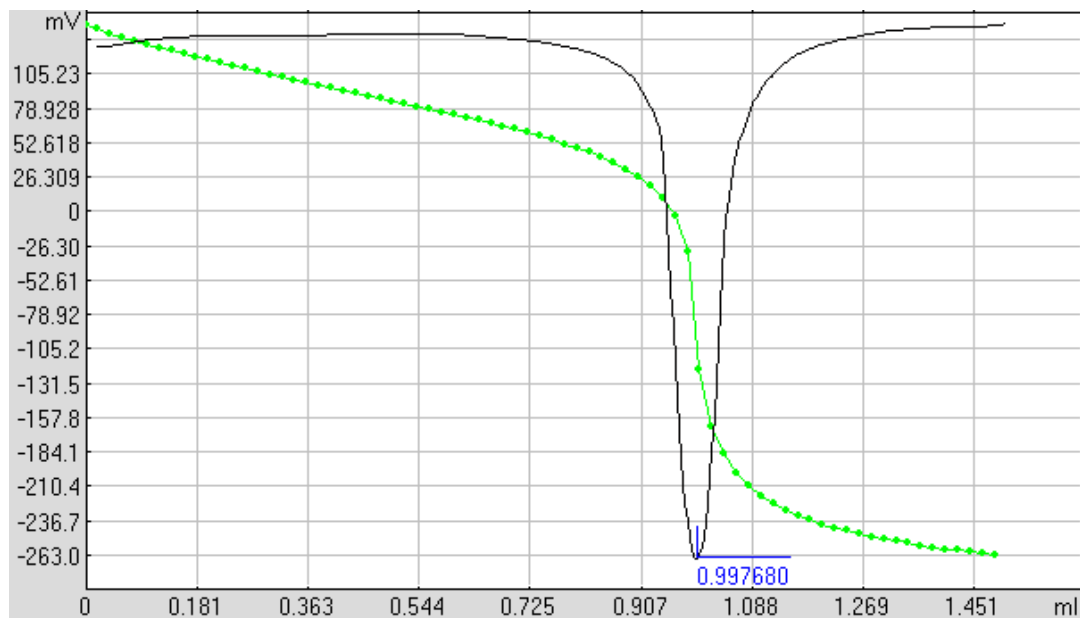
$$(11) pH = \frac{SEM - E^0}{B}$$

5.4.3 Wyznaczenie miana roztworów kwasu azotowego(V) i wodorotlenku sodu

Miano przygotowanych roztworów wodorotlenku sodu wyznaczono miareczkując nimi 6 mM roztwór wodoroftalanu potasu. Parametry miareczkowania: 5 cm³ roztworu wodoroftalanu potasu, doza titranta 0,02 cm³, liczba dozowań 75, przerwa między dozowaniami 30 sekund. Wynikiem miareczkowania była zależność SEM od objętości

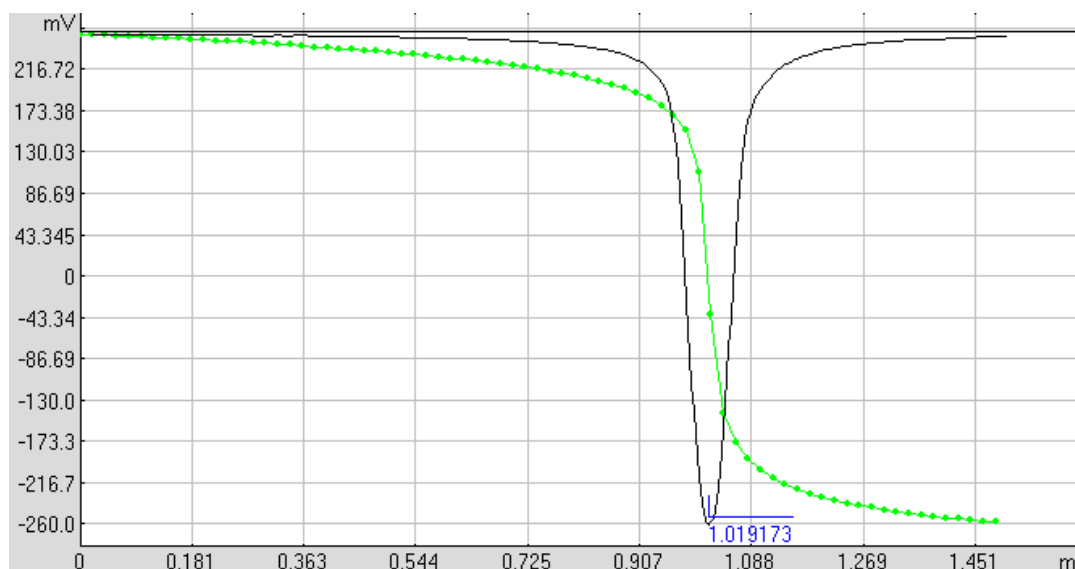


dodanego titranta (NaOH). Obliczono pochodną otrzymanej funkcji, która posiada minimum w punkcie równoważnikowym miareczkowania (Rys. 63). Wykorzystując wartość objętości titranta dla tego minimum obliczono stężenie roztworu wodorotlenku sodu. Miareczkowanie wykonywano trzykrotnie, ostateczne miano roztworu NaOH obliczano ze średniej arytmetycznej.



Rys. 63. Wyznaczanie miana roztworu NaOH. Zależność SEM(V_{NaOH}) oraz jej pochodna.

Miano przygotowanych roztworów kwasu azotowego(V) wyznaczono poprzez miareczkowanie zmianowanym uprzednio roztworem wodorotlenku sodu. Parametry miareczkowania: 5 cm^3 roztworu kwasu azotowego(V), dawka titranta $0,02 \text{ cm}^3$, liczba dozowań 75, przerwa między dozowaniami 30 sekund. Wynikiem miareczkowania była zależność SEM od objętości dodanego wodorotlenku. Obliczono pochodną otrzymanej funkcji, posiadającą minimum w punkcie równoważnikowym miareczkowania (Rys. 64). Wykorzystując wartość objętości titranta dla tego minimum obliczono stężenie roztworu kwasu azotowego(V). Miareczkowanie wykonywano trzykrotnie, ostateczne miano roztworu HNO_3 obliczano ze średniej arytmetycznej.



Rys. 64. Wyznaczanie miana roztworu HNO_3 . Zależność $\text{SEM}(V_{\text{NaOH}})$ oraz jej pochodna.

5.4.4 Pomiar wartości $\text{p}K_a$ dla 1*H*-imidazolu i 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu

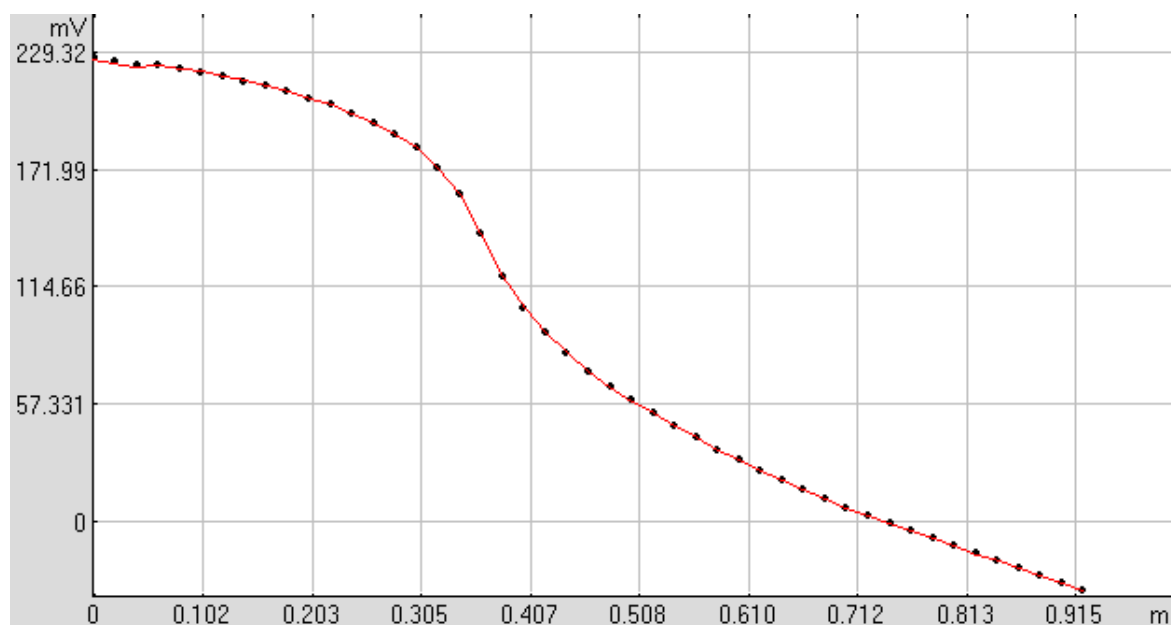
Roztwory obu ligandów poddano miareczkowaniu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. Parametry miareczkowania: 5 cm^3 roztworu liganda, doza titranta $0,02 \text{ cm}^3$, liczba dozowań 90, przerwa między dozowaniami 45 sekund, temperatura pomiaru 25°C . Otrzymana zależność SEM od objętości dodanego titranta posiada dwa punkty przegięcia. Pierwszy odpowiada równowadze pomiędzy sprotonowaną a obojętną formą liganda, drugi odpowiada równowadze pomiędzy jonami wodorowymi a hydroksylowymi, tak jak w trakcie wyznaczania miana (Rys. 65). Wartości $\text{p}K_a$ wyznaczono z wykorzystaniem oprogramowania CVEQUID. Dla każdego z ligandów wykonano po dwa powtórzenia, jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną.



Rys. 65. Miareczkowanie roztworu liganda 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu roztworem NaOH . Zależność $\text{SEM}(V_{\text{NaOH}})$ wraz z dopasowaną krzywą.

5.4.5 Oznaczenie stałych trwałości związków kompleksowych z 1*H*-imidazolem oraz 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem

Roztwory jonów metali, zawierające sprotonowany ligand imidazolowy, poddano miareczkowaniu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. W trakcie miareczkowania pod wpływem działania zasady powstaje niesprotonowany ligand, zdolny do tworzenia związku koordynacyjnego. Proces jego powstawania ma swoje odzwierciedlenie w krzywej SEM(V_{NaOH}). Parametry miareczkowania: 5 cm³ roztworu soli metalu, doza titranta 0,02 cm³, liczba dozowań 100, przerwa między dozowaniami 60 sekund, temperatura pomiaru 25°C. Do obliczeń uwzględniono jedynie punkty pomiarowe do osiągnięcia pH = 8. Przy tej wartości roztwór zawiera jedynie śladowe ilości imidazolu w formie sprotonowanej, a jednocześnie zaczynają powstawać wodorotlenki jonów metali. Uwzględnienie dalszych pomiarów wymagałoby wprowadzenia dodatkowych parametrów do modelu równowag, co utrudniłoby obliczenia i obniżyło ich dokładność. Stałe trwałości powstających związków koordynacyjnych wyznaczono z wykorzystaniem oprogramowania CVEQUID. Dla każdego roztworu jonu metalu wykonano po dwa powtórzenia, jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną. Przykładowy rezultat miareczkowania przedstawia Rysunek 66.



Rys. 66. Miareczkowanie roztworu soli miedzi(II) z 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem roztworem NaOH. Zależność SEM(V_{NaOH}) wraz z dopasowaną krzywą.

5.5 Analiza związków miedzi(II) z 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolem w roztworze z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis

Za pomocą titratora wykorzystanego w pomiarach potencjometrycznych, przeprowadzono miareczkowanie wodnych roztworów azotanu miedzi(II) wodnymi roztworami histaminolu. Pomiarzy wykonano w kuwetach o objętości 5 ml w temperaturze 25°C, objętość początkowa roztworu miareczkowanego $V_o = 2,2$ cm³, doza titranta 0,04 cm³, przerwa między dozowaniami 300 s. Widma UV-Vis mierzono za każdym razem przed zadozowaniem roztworu histaminolu. Ponieważ wartość absorbancji zmienia się w znacznym



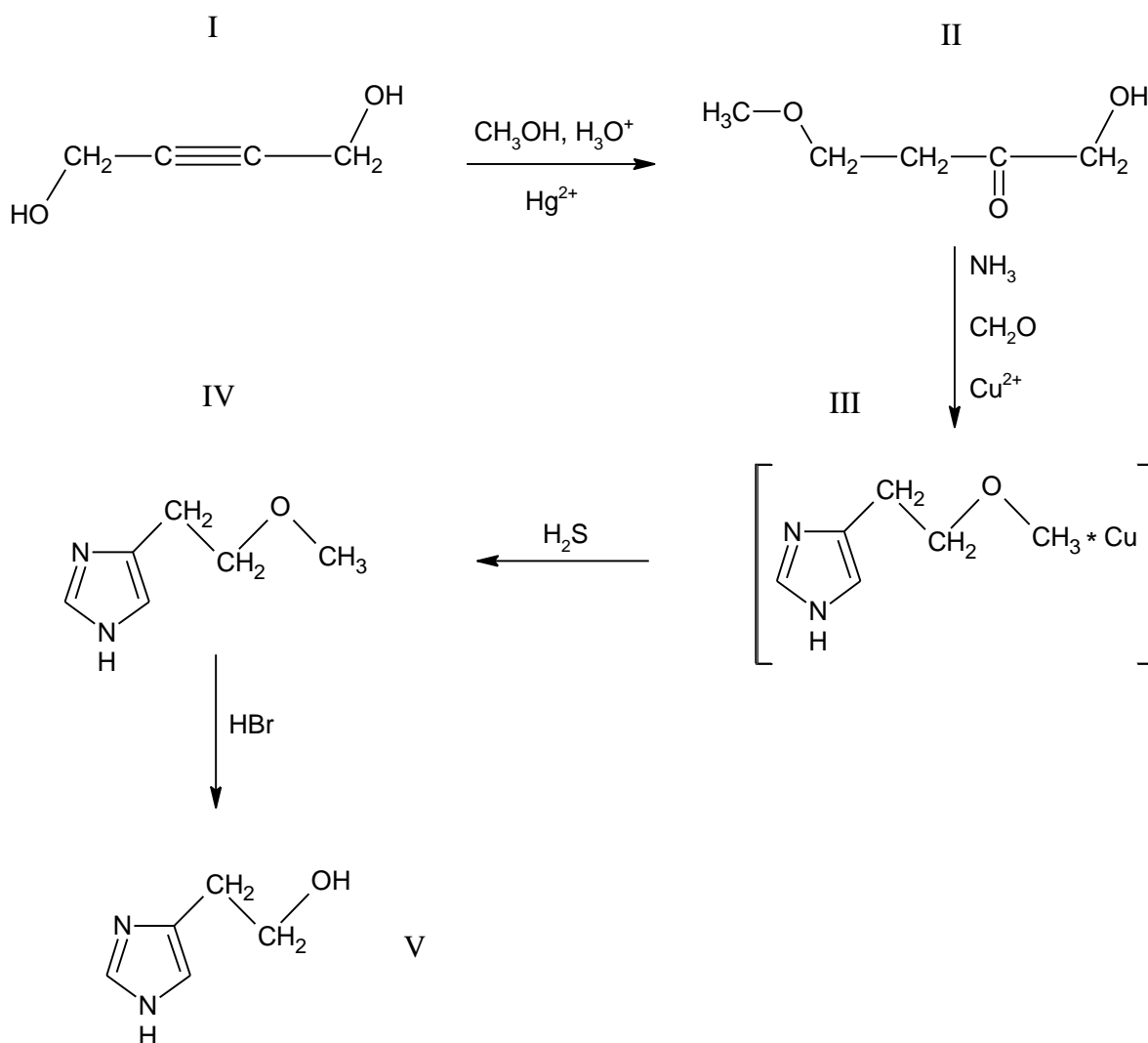
stopniu w zależności od długości fali, konieczne było przeprowadzenie trzech pomiarów, osobno dla zakresu długości fali 200-300 nm, 240-400 nm oraz powyżej 440 nm. Odpowiednio dla podanych zakresów λ , początkowe stężenia jonów miedzi(II) wynosiły 0,01 mM, 0,5 mM, 10 mM, a stężenia histaminolu (titrant) 0,25 mM, 12 mM, 250 mM. Widmo liganda wykonano dla stężenia 0,04 mM. Miareczkowanie prowadzono do momentu, gdy stosunek jon metalu:ligand osiągnie wartość 1:8.

6. Wyniki i dyskusja

6.1 Synteza ligandów imidazolowych

6.1.1 Synteza 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu

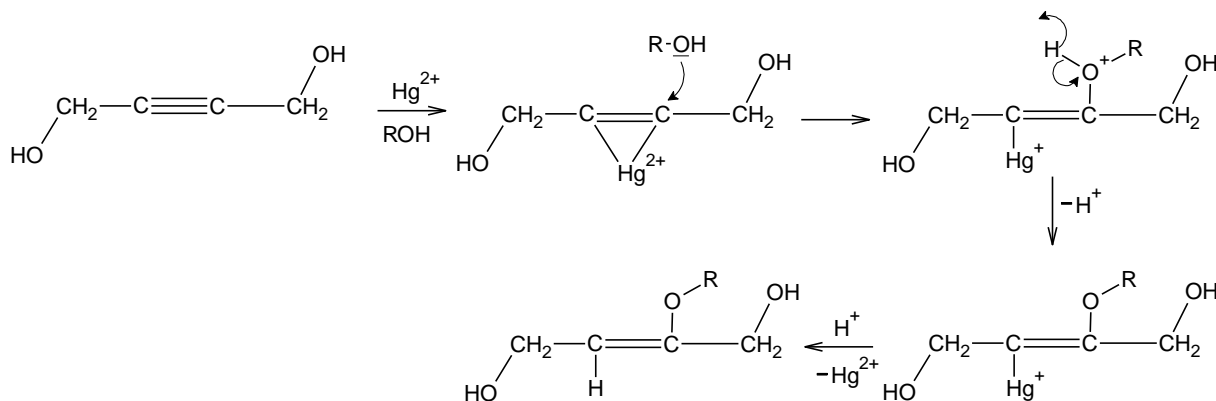
Przeprowadzona synteza 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu jest złożonym wieloetapowym procesem, którego substratem wyjściowym jest 2-butyno-1,4-diol. Schemat ogólny całej syntezy przedstawia Rysunek 67 [178].



Rys. 67. Schemat syntezy otrzymywania 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu [178].

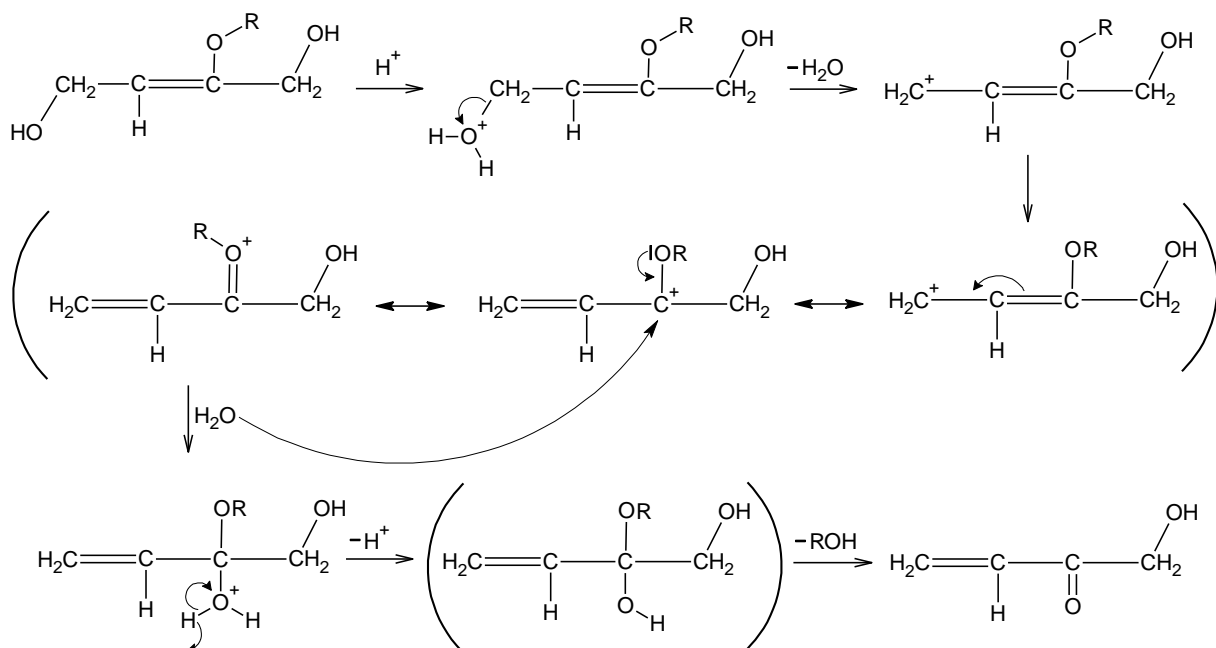
Pierwszym etapem syntezy jest otrzymanie 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu (II). Substratami tej reakcji są: 2-butyno-1,4-diol (I), wodny roztwór kwasu siarkowego(VI) i siarczynu(VI) rtęci oraz metanol, będący jednocześnie rozpuszczalnikiem [178].

W pierwszej kolejności cząsteczka 2-butyno-1,4-diolu ulega oksyrtęciowaniu i przyłączeniu grupy –OR do wiązania potrójnego, gdzie R: H, CH₃, C₄H₄OH (Rys. 68) [179, 180].



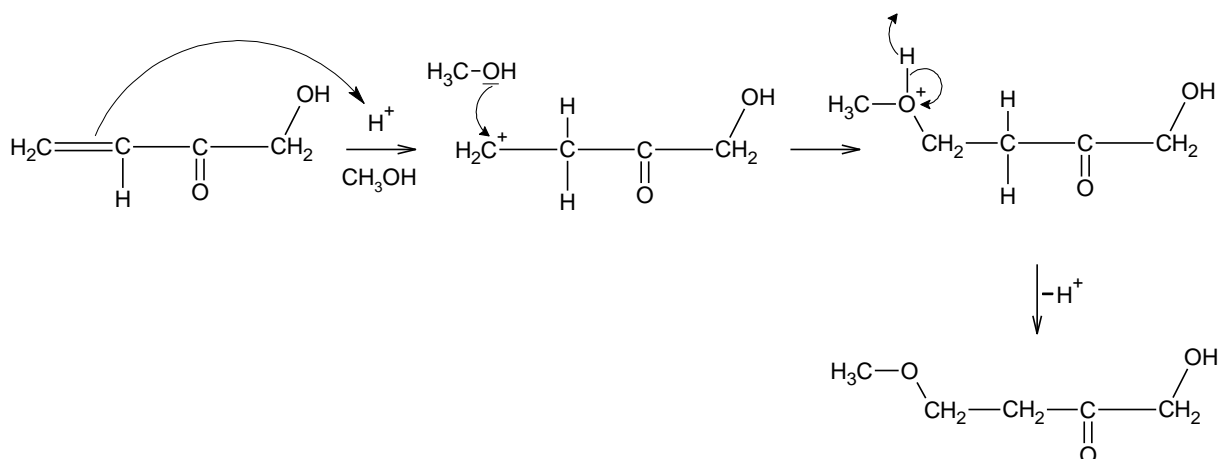
Rys. 68. Oksyrtęciowanie 2-butyno-1,4-diolu.

W następnym kroku mechanizm reakcji przypomina przegrupowanie Meyera-Shustera, na skutek czego powstaje nietrwały układ, posiadający atom węgla połączony z dwoma atomami tlenu. Ulega on rozkładowi z wydzieleniem cząsteczki ROH (Rys. 69) [179].



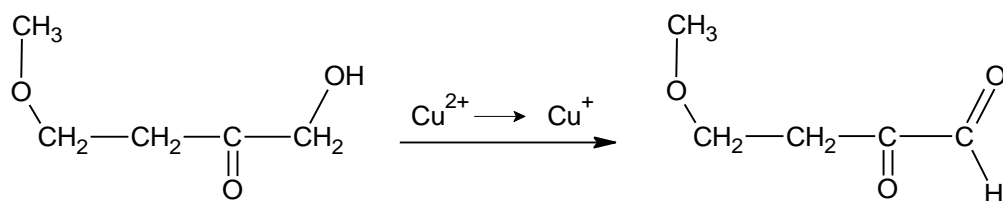
Rys. 69. Przegrupowanie i odłączenie ROH.

Ostatnim elementem reakcji jest addycja metanolu do wiązania podwójnego. Ze względu na obecność grupy karbonylowej, proton przyłącza się do atomu węgla sąsiedniego do niej. Addycja wodoru do drugiego z atomów węgla wiązania podwójnego doprowadziłaby do powstania niestabilnego układu, posiadającego dwa ładunki dodatnie obok siebie (karbokation drugorzędowy oraz cząstkowy ładunek na węglu karbonylowym) (Rys. 70) [179, 180].



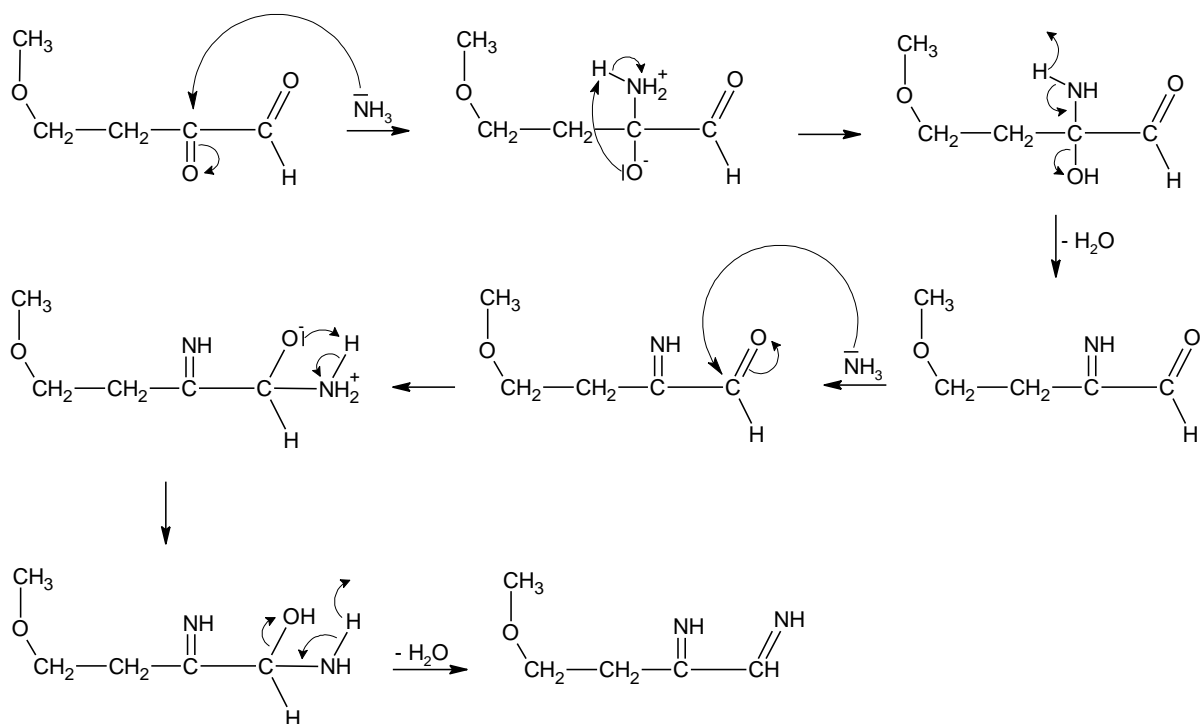
Rys. 70. Addycja metanolu i utworzenie 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu.

Etap drugi syntezy (Rys. 67) obejmuje cyklizację 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu (II) do 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu (III) w reakcji Weidenhagena. Metoda ta wykorzystuje właściwości octanu miedzi(II), który w środowisku amoniakalnym utlenia ilościowo α -hydroksyketony do odpowiadających im dikarbonyli (Rys 71). [2, 178, 181].



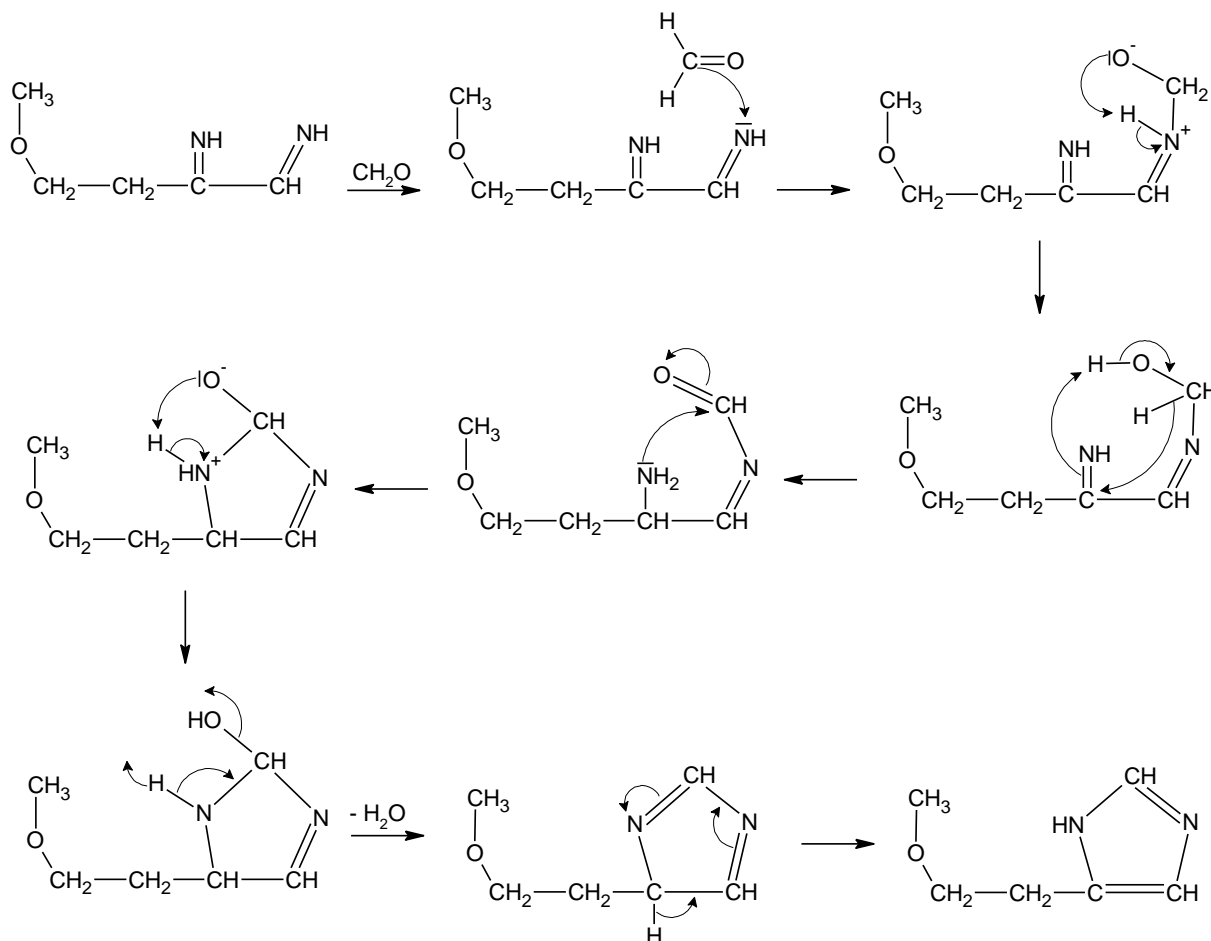
Rys. 71. Utlenienie 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanonu.

Substratami tej reakcji są: roztwór otrzymany w etapie pierwszym (zawierający 1-hydroksy-4-metoksy-2-butanon), jednowodny octan miedzi(II), aldehyd mrówkowy oraz amoniak (reakcja prowadzona jest w 12,5% wodnym roztworze amoniaku). Powstały w wyniku utlenienia jonami miedzi(II) dikarbonyl ulega reakcji substytucji nukleofilowej, w której nukleofilem jest cząsteczka amoniaku. Efektem jest zamiana grup karbonylowych na iminowe (Rys. 72) [178, 179].



Rys. 72. Substytucja grup karbonylowych na iminowe.

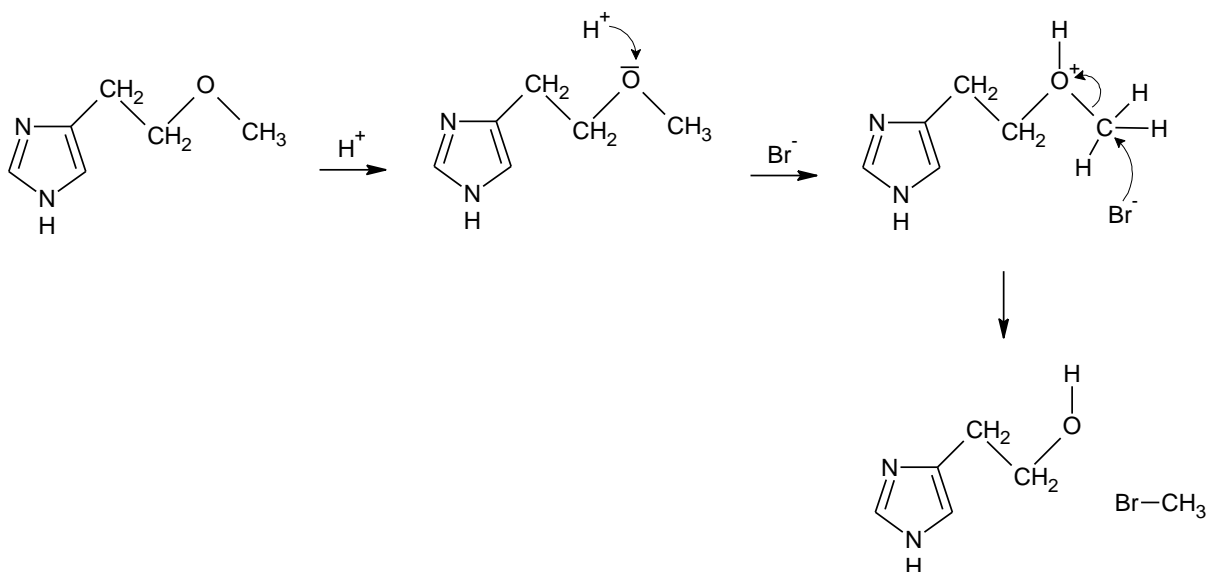
Następnie ma miejsce addycja aldehydu mrówkowego, poprzez atak elektrofilowy na wolną parę elektronową jednego z atomów azotu. Cyklizacja następuje wskutek ataku wolnej pary elektronowej drugiego z atomów azotu na atom węgla pochodzący od przyłączonego aldehydu. Powstaje pięcioczłonowy pierścień imidazolowy, z podstawioną w pozycji 4(5) grupą metoksyetylową. Tworzy on nierozpuszczalną w tych warunkach sól miedzi(I), którą oddziela się od mieszaniny reakcyjnej (Rys. 73) [178, 181].



Rys. 73. Addycja aldehydu i utworzenie pierścienia imidazolowego.

Trzecim etapem (Rys. 67) jest izolacja czystego 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu. Jony miedzi można usunąć poprzez nasycenie zawiesiny otrzymanej soli pochodnej imidazolu (III) w kwasie octowym gazowym siarkowodorem, co powoduje wytrącenie siarczku miedzi. Po kilku etapach oczyszczania, powstały 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazol (IV) oddziela się poprzez destylację próżniową [178].

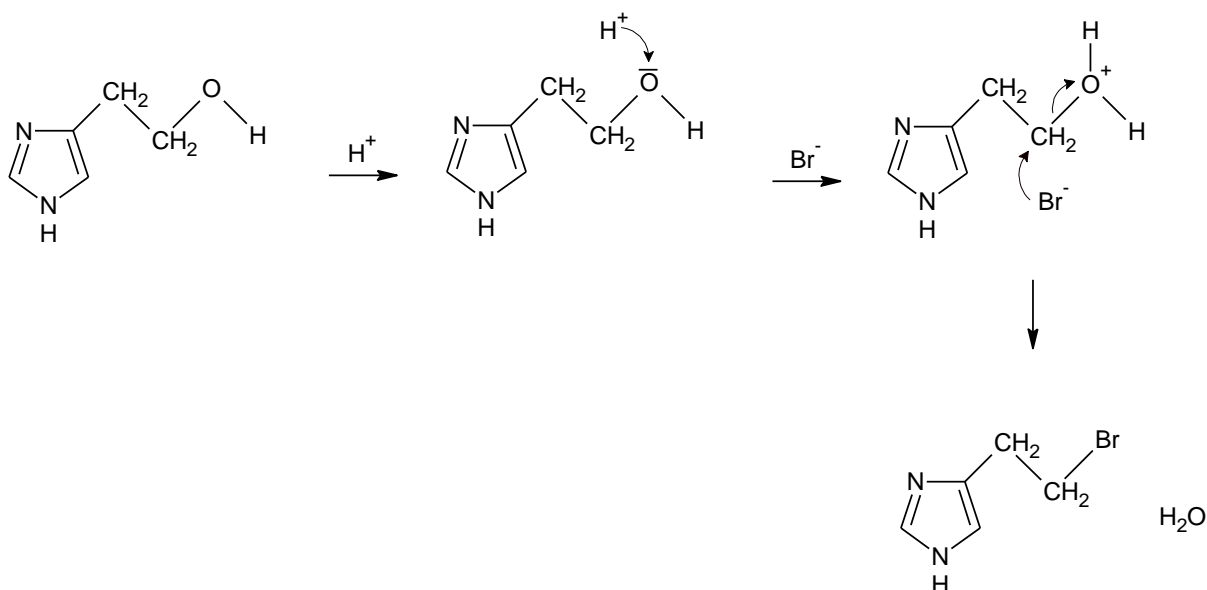
Ostatnim etapem syntezy (Rys. 67) jest usunięcie metylowej grupy ochronnej w reakcji 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu (IV) ze stężonym kwasem bromowodorowym. Mechanizm reakcji przedstawiono na Rysunku 74. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się oczyszczaniu (m.in. usunięcie bromowodoru), a 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazol izoluje się na drodze krystalizacji [178, 180].



Rys. 74. Reakcja 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu z kwasem bromowodorowym.

6.1.2 Synteza 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu

Substratem do otrzymania tej pochodnej jest 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazol oraz stężony kwas bromowodorowy. Reakcja ta zachodzi w dwóch etapach, z czego pierwszym jest powstanie 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu, analogicznie jak przedstawiono powyżej (Rys. 74). Różnica spowodowana jest czasem prowadzonej reakcji, poprzez jego wydłużenie (z 1,5 do 48 godzin) powstająca hydroksypochozna reaguje ponownie z kwasem bromowodorowym, wg mechanizmu przedstawionego na Rysunku 75. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się oczyszczaniu, a bromowoderek 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu izoluje się poprzez krystalizację [178, 180].



Rys. 75. Reakcja 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu z kwasem bromowodorowym.

Wydajność przeprowadzonej reakcji była wysoka i wyniosła 69,4 % (lit. 70% [178]). W odróżnieniu od syntezy histaminolu, produkt otrzymano w postaci soli z bromowodorkiem, nie przeprowadzając etapu usuwania go w trakcie obróbki mieszaniny poreakcyjnej. Czystość otrzymanego produktu była wysoka (zgodność t.t. oraz analizy elementarnej).

6.1.3 Synteza ligandów – dyskusja

W przeprowadzonej syntezie nie wyizolowano 1-hydrokso-4-metokso-2-butanonu, dlatego nie jest możliwe obliczenie wydajności pierwszego etapu. W etapie drugim, otrzymano łącznie 121 g soli miedzi. Przy założeniu, że zebrany osad zawierał wyłącznie sól miedzi i 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolu, łączna wydajność dwóch pierwszych etapów wynosiłaby 36,6 %. W odnośniku literaturowym nie podano danych liczbowych dla tej reakcji. Łączna wydajność otrzymywania 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolu, wyizolowanego na drodze destylacji, wyniosła 14,3% (lit. 28% [178]) względem substratu wyjściowego (2-butyno-1,4-diolu).

Przyczynę niższej wydajności należy upatrywać w dwóch powodach. Pierwszym są straty w trakcie oczyszczania produktów reakcji (sączenie, usuwanie jonów miedzi(II), ekstrakcja). Szczególną uwagę należy zwrócić na etap strącania jonów miedzi(II) w postaci siarczku. Powstający osad jest bardzo drobny, tworzy mazistą zwiesinę, bardzo trudną do sączenia. Osad ten oddzielono za pomocą kilkukrotnego wirowania i przemywania rozpuszczalnikiem. Publikacja, według której wykonano syntezę [178], podaje dwa sposoby na usunięcie jonów miedzi, przy czym strącanie w postaci siarczku jest przedstawione jako metoda alternatywna. Została ona jednak wybrana, gdyż druga zakładała zastosowanie żelazicyjanków, a także spowodowałaby dodatkowe rozcieńczenie roztworu. Drugim powodem jest otrzymywanie coraz mniejszych ilości soli miedzi i 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolu podczas przeprowadzania etapu drugiego syntezy. Etap wykonano czterokrotnie, wykorzystując taką samą objętość roztworu 1-hydrokso-4-metokso-2-butanonu. W kolejnych powtórzeniach otrzymano kolejno: 39,1 g; 37,8 g; 27,8 g; 16,5 g produktu, zachowując niemal identyczne warunki reakcji. Ponieważ reakcje te przeprowadzono na przestrzeni dwóch miesięcy, sugeruje to że znajdujący się w mieszaninie poreakcyjnej 1-hydrokso-4-metokso-2-butanon jest albo nietrwały albo ulega dalszym przemianom chemicznym.

Wydajność czwartego etapu syntezy, otrzymywanie 4(5)-(β-hydroksoetylo)imidazolu, wyniosła 35,6% (lit. 80% [178]). Pomimo zachowania warunków reakcji opisanych w literaturze, otrzymano o ponad połowę mniej produktu. Problemem była krystalizacja, która nie przebiegła tak jak została opisana w cytowanej pracy. Podczas przeprowadzania rekrytalizacji w butanonie, w kolbie po rozpuszczeniu pozostała pewna ilość brązowego oleju, który najprawdopodobniej zawierał m.in. nieprzereagowany substrat. Jego obecność mogła także utrudnić proces krystalizacji, przez co część produktu pozostała w roztworze. Podczas początkowej krystalizacji z mieszaniny 1-butanol : aceton, 4(5)-(β-hydroksoetylo)imidazol zbierano dwukrotnie (drugi raz po zateżeniu), nie udało się wykrystalizować go po raz trzeci. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych etapów, przyczyną obniżenia wydajności mogły być straty w trakcie oczyszczania produktu reakcji (sączenie, usunięcie bromowodoru, ekstrakcja).

Mimo iż syntezy 4(5)-(β-hydroksoetylo)imidazolu i 4(5)-(β-bromoetylo)imidazolu przeprowadzone zostały w tych samych warunkach (zbliżona skala, temperatura), wykorzystując ten sam substrat oraz reagent, to osiągnięta wydajność dla pierwszego z tych związków jest

dużo niższa niż wartość literaturowa, podczas gdy dla drugiego niemal się z nią pokrywa. Pomiędzy tymi procesami istnieją jednak dwie zasadnicze różnice. Po pierwsze, cały proces biegnie w szeregu od metoksypochodnej, poprzez hydroksypochodną, do bromopochodnej, będącej produktem końcowym. W przypadku otrzymywania bromopochodnej, prowadząc reakcje dostatecznie długo otrzymujemy w mieszaninie reakcyjnej niemal wyłącznie produkt końcowy. Natomiast podczas syntezy histaminolu, zatrzymujemy bieżące reakcje w najbardziej optymalnym (wg [178]) momencie. Niemniej, w otrzymanym układzie znajdują się wszystkie trzy pochodne, z dużą przewagą hydroksypochodnej [178]. Modyfikacja warunków reakcji (zastosowana zmiana skali) mogła negatywnie wpłynąć na proporcje powstałych produktów. Ponadto obecność pozostałych dwóch pochodnych w zwiększonych ilościach mogła utrudnić izolację 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu. Po drugie, podczas syntezy histaminolu przeprowadzono etap usuwania bromowodoru w trakcie oczyszczania produktu reakcji, natomiast 4(5)-(β-bromoetylo)imidazol otrzymano w postaci soli z bromowodorkiem. Wykonanie tej dodatkowej operacji również może mieć kluczowy wpływ na wydajność końcową.

Podsumowując, z powodzeniem wykonano syntezę 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu, a otrzymane ilości liganda umożliwiły przeprowadzenie dalszych, zaplanowanych badań. Łączna wydajność całej syntezy wyniosła zaledwie 5,08 % względem substratu wyjściowego (lit. 22,4 % [178]). Należy jednak zauważyć, iż cała reakcja została przeprowadzona w zmniejszonej skali, w zależności od etapu dwu- lub czterokrotnie, co również może być przyczyną osiągnięcia znacznie niższej wydajności, niezależnie od pozostałych powodów przedstawionych powyżej. Oczywiście jest, że bez dalszych badań niemożliwym jest ocenienie, które z wymienionych przyczyn są najbardziej kluczowe. Niemniej, zważając na niską wydajność oraz czasochłonność całego procesu, należy go ocenić jako mało efektywny. W trakcie pisania niniejszej dysertacji, opublikowany został artykuł o otrzymywaniu alkoholi z amin, w tym z amin biogennych, na drodze enzymatycznej. Autorom pracy udało się uzyskać histaminol z histaminy z wydajnością 68 %, w wyniku dwuetapowej reakcji i bez konieczności izolacji produktu przejściowego. Z tego powodu metoda ta wydaje się bardzo ciekawą alternatywą w porównaniu do klasycznej syntezy na drodze chemicznej [182].

6.2 Synteza i krystalizacja związków koordynacyjnych

Reakcje syntezy związków koordynacyjnych z histaminolem, takie jak opisane w rozdziale 5.3, są prostymi i szybko zachodzącymi reakcjami. Można to stwierdzić na podstawie gwałtownej zmiany barwy, która towarzyszyła niemal każdej wykonanej syntezie. W większości wypadków mieszanina poreakcyjna była klarowna, a z biegiem czasu nie stwierdzano wytrącania osadów ani dalszej zmiany barwy.

Głównym problemem napotkanym w trakcie pozyskiwania kryształów związków kompleksowych był sam etap krystalizacji. Zastosowano kilka technik krystalizacyjnych, lecz jedyną skuteczną okazało się powolne odparowywanie rozpuszczalnika. Próbkę pozostawiano otwartą, zabezpieczoną u wylotu kolby przed dostawianiem się zanieczyszczeń z powietrza. Z czasem jak rozpuszczalnik odparowywał, na dnie naczynia pozostawała substancja o oleistej postaci. Dalsze pozostawienie jej w tych samych warunkach skutkowało, w przypadku części z przygotowanych próbek, otrzymaniem monokryształów. Korzystając z tej metody otrzymano kryształy większości związków koordynacyjnych opisanych w niniejszej pracy (związki **5 – 14**), w tym wszystkich kompleksów z histaminolem. W przypadku związków **5 – 12**, do

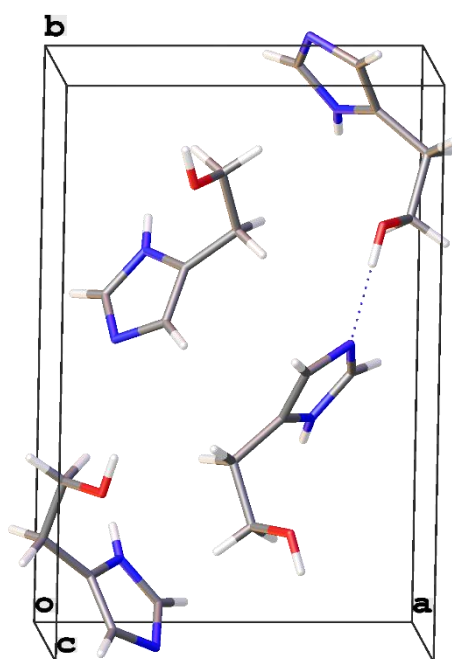
których syntezy wykorzystano wyłącznie histaminol oraz sól metalu, czas krystalizacji wynosił od czterech tygodni do około trzech lat.

Ze względu na trudności z otrzymywaniem kryształów związków kompleksowych z histaminolem, podjęta została próba wykorzystania *1H*-imidazolu jako liganda pomocniczego. Miała ona na celu umożliwienie i przyspieszenie procesu krystalizacji. Kryształy związków kompleksowych jonów metali przejściowych z *1H*-imidazolem można łatwo i szybko otrzymać, czego potwierdzeniem jest związek koordynacyjny **13**. Jego krystalizacja zajmuje kilka dni i jest to proces w pełni powtarzalny. Dzięki zastosowaniu *1H*-imidazolu udało się uzyskać związek **14**, który jest pierwszym poznany kompleksem kadmu(II) z histaminolem. Jego kryształy uzyskano po około tygodniu, co jest czasem o wiele krótszym w porównaniu do otrzymanych uprzednio związków koordynacyjnych.

6.3 Struktury krystaliczne ligandów imidazolowych

6.3.1 Struktura 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu

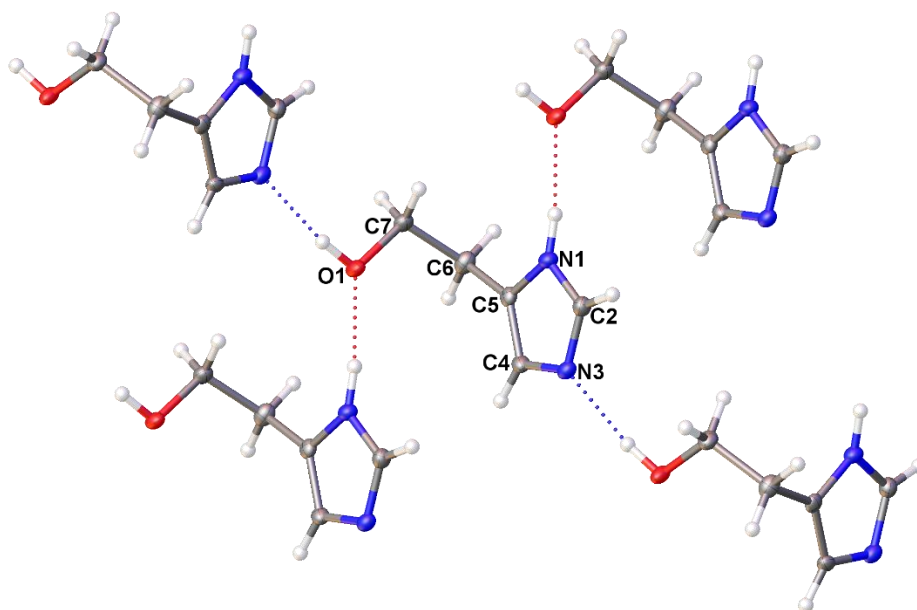
4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazol krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym, w grupie przestrzennej $P2_1nb$. W jednej komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki tego związku, wszystkie w postaci tautomeru 5-podstawionego (Rys. 76). Wybrane dane krystalograficzne zamieszczono w Tabeli 1S.



Rys.76. Upakowanie w komórce elementarnej w strukturze 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu.

Każda z cząsteczek histaminolu współtworzy cztery wiązania wodorowe, po jednym z wykorzystaniem obu atomów azotu pierścienia imidazolowego oraz dwa poprzez atomy grupy hydroksylowej (Rys. 77; Tab. 7S). Skutkiem tego jest utworzenie warstw cząsteczek histaminolu powiązanych oddziaływaniami $NH\cdots O$ oraz $OH\cdots N$ w płaszczyźnie bc . Pomędzy nimi obecne są także oddziaływania van der Waalsa, $OH\cdots\pi$ oraz $\pi\cdots\pi$. Cały układ jest stabilizowany przez liczne oddziaływania $CH\cdots\pi$ pomiędzy cząsteczkami znajdującymi się

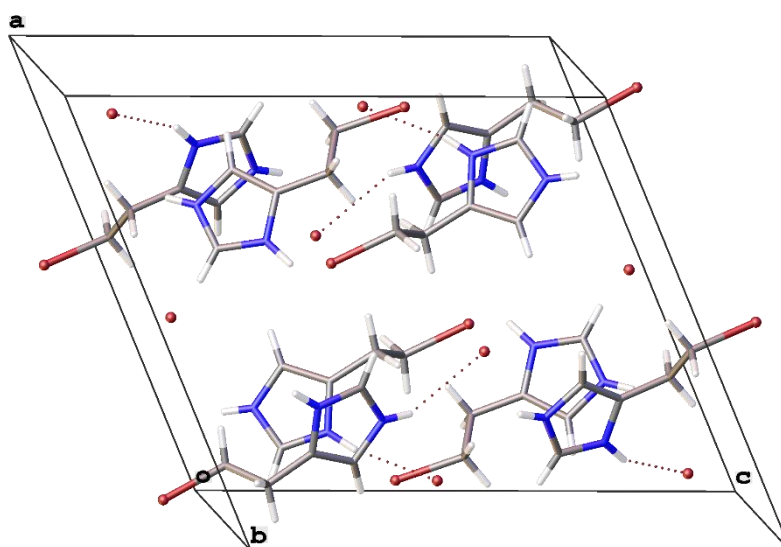
w sąsiednich warstwach, odpowiadając za samoorganizację molekularną w kryształach w kierunku *a*.



Rys. 77. Struktura 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu oraz wiązania wodorowe w płaszczyźnie *bc*. Podpisano atomy w części symetrycznie niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

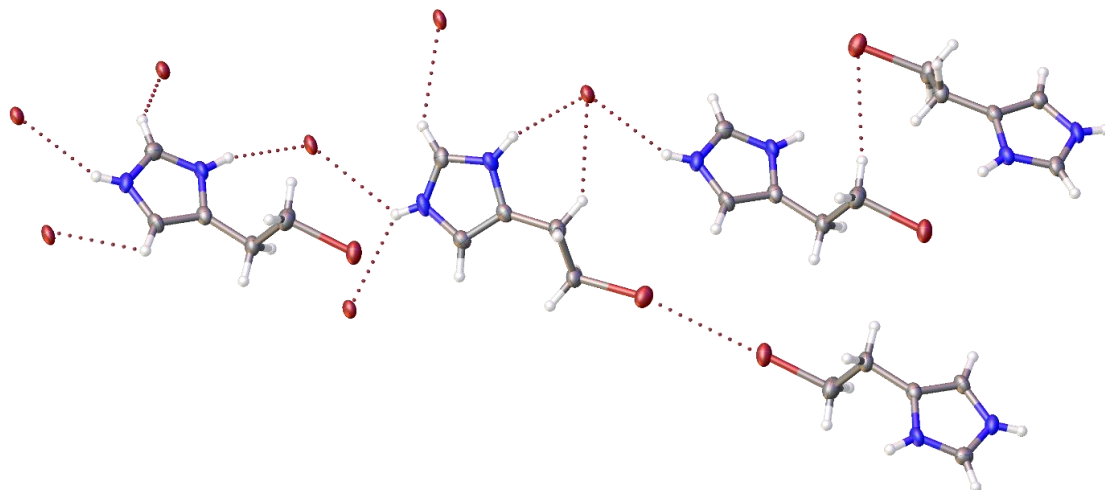
6.3.2 Struktura 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu \cdot HBr

Bromowodorek 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Związek ma charakter jonowy. Częsteczki imidazolu obecne są w formie sprotonowanej na pirydynowym atomie azotu, a rolę przeciwjonów pełnią jony bromkowe. Na każdą komórkę elementarną przypada po osiem kationów imidazolowych i anionów bromkowych (Rys.78). Wybrane dane krystalograficzne zamieszczono w Tabeli 1S.



Rys.78. Upakowanie w komórce elementarnej w strukturze 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu.

Sieć oddziaływań w strukturze krystalicznej zdominowana jest przez te pomiędzy dodatnio naładowanymi kationami imidazolowym, a anionami bromkowymi. Zaobserwowano także oddziaływania typu $\text{CH}\cdots\text{Br}$, $\text{CH}\cdots\text{Br}^-$ oraz wiązania halogenowe $\text{CBr}\cdots\text{BrC}$. Te ostatnie klasyfikowane są jako oddziaływanie $\text{RX}\cdots\text{XR}$ typu I (symetryczne), gdzie X = atom halogenu, R = C, N, O, itd. (Rys. 79) [183, 184].

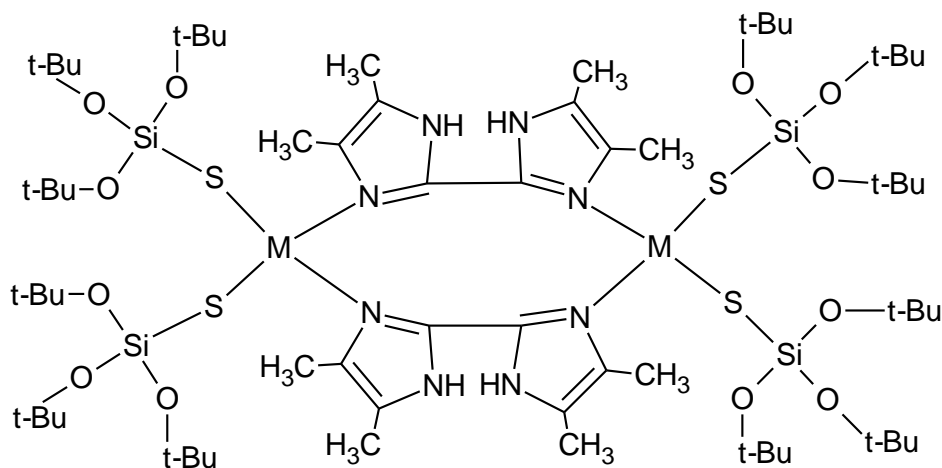


Rys. 79. Oddziaływania w strukturze 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

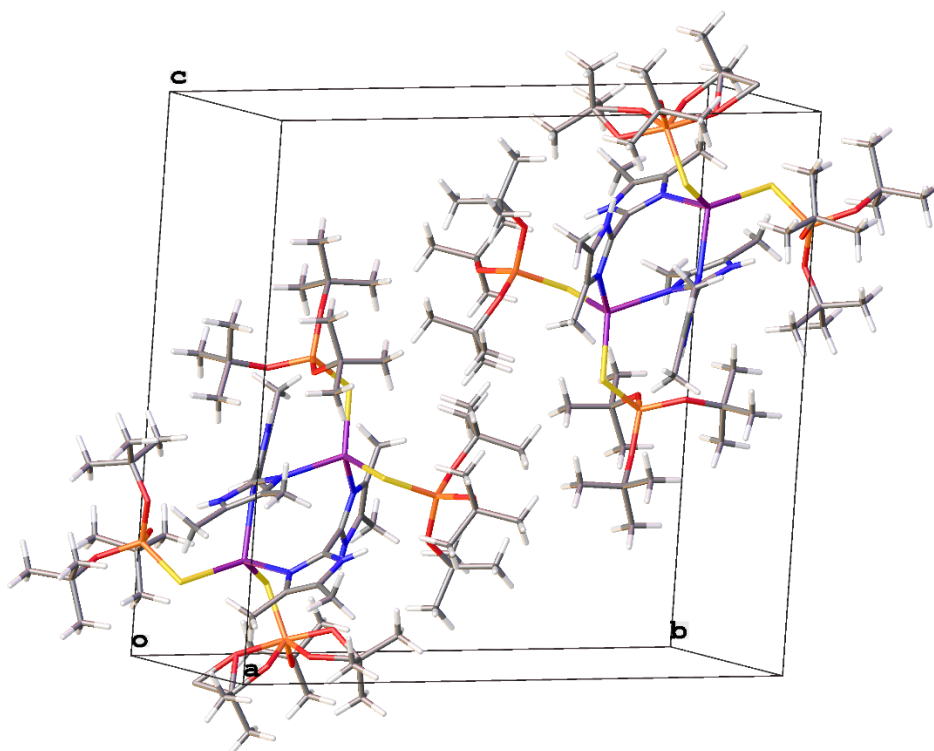
6.4 Struktury krystaliczne związków koordynacyjnych

6.4.1 Związki kompleksowe z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano trzy związki koordynacyjne z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em. Dwa z nich to kompleksy o wzorze ogólnym $[\text{M}_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4)_2(\text{TBST})_4]$, gdzie $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ (**1**), $\text{Cd}(\text{II})$ (**2**). Są to heteroleptyczne kompleksy, o niemal identycznej budowie strukturalnej – różnicą pozostaje jedynie jon metalu (Rys. 80). Wykazują również bardzo duże podobieństwo struktury krystalicznej (Tab. 2S). Oba związki cechuje układ trójskośny i grupa przestrzenna $P\bar{1}$, a ich komórki elementarne są niemal idealnie izomorficzne, parametr podobieństwa komórek przyjmuje wartość $\Pi = 0,0126$. Również upakowanie cząsteczek jest analogiczne dla obu związków (Rys. 81).



Rys. 80 Wzór strukturalny związków koordynacyjnych, $\text{M} = \text{Zn}$ (**1**), Cd (**2**).



Rys. 81. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym **2**.

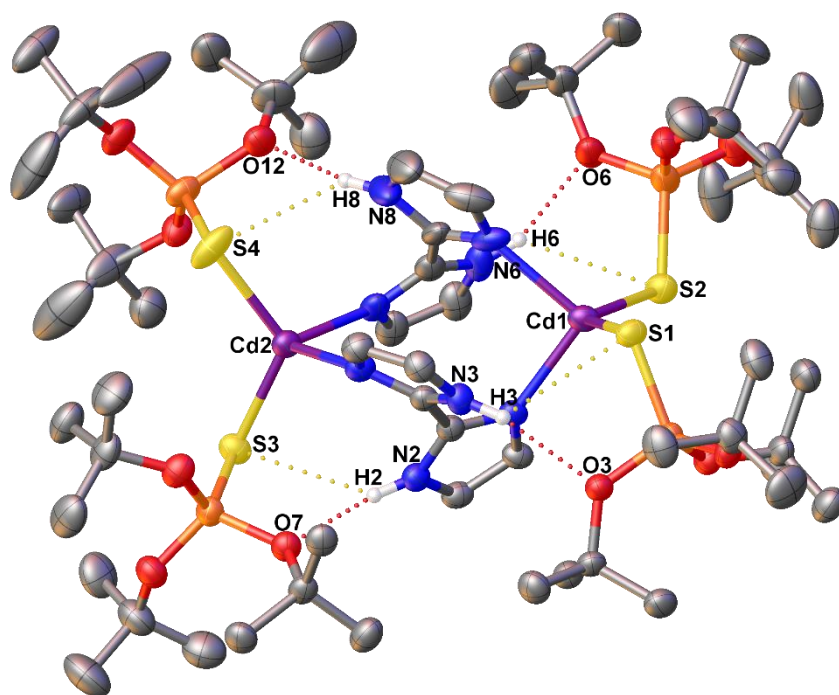
Związki kompleksowe **1** i **2** są układami dwurdzeniowymi, w których rolę liganda mostkującego pełnią dwie cząsteczki 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)u. Oba centra koordynacyjne wykazują $LK = 4$, każdy jon metalu związany jest z dwoma atomami azotu pierścieni imidazolowych oraz dwoma atomami siarki pochodzących z dwóch cząsteczek liganda silanotiolanowego TBST. Centra koordynacyjne przyjmują geometrię zniekształconych tetraedrów, parametr geometryczny τ_4 wynosi odpowiednio 0,90 i 0,88 dla Zn1 i Zn2 oraz 0,87 dla Cd1 i Cd2. Z kolei parametr τ_4' przyjmuje wartości 0,89 i 0,87 dla Zn1 i Zn2 oraz 0,85 dla Cd1 i Cd2. Oba współczynniki wykazują nieznacznie większe zniekształcenia w związku kompleksowym Cd(II). W przypadku wszystkich czterech centrów koordynacyjnych, największe miary wśród kątów walencyjnych przyjmują te pomiędzy wiązaniami metal – siarka obu ligandów silanotiolanowych, czego przyczyną jest najpewniej duża zawada steryczna powodowana przez cząsteczkę TBST. Zjawisko to zostało już zaobserwowane w układach tego typu [185-189]. Z drugiej strony, najmniejsze miary wykazują kąty walencyjne pomiędzy wiązaniami metal – azot (Tab. 14).

Tab. 14. Parametry geometryczne centrów koordynacyjnych w związkach **1** i **2**.

Związek kompleksowy	1	2	Związek kompleksowy	1	2
	M = Zn	M = Cd		M = Zn	M = Cd
Długości wiązań (Å)			Miary kątów walencyjnych (°)		
S1 – M1	2,3033 (13)	2,4825 (13)	N7 – M1 – N1	101,00 (17)	96,61(16)
S2 – M1	2,2904 (14)	2,4820 (15)	N7 – M1 – S2	114,79 (12)	114,74 (11)
S3 – M2	2,2887 (14)	2,4814 (14)	N1 – M1 – S2	105,40 (11)	104,56 (11)
S4 – M2	2,2944 (15)	2,4705 (16)	N7 – M1 – S1	100,95 (12)	101,76 (12)
N1 – M1	2,131 (4)	2,365 (4)	N1 – M1 – S1	116,01 (10)	115,13 (10)
N4 – M2	2,139 (4)	2,364 (4)	S2 – M1 – S1	117,72 (5)	121,53 (5)
N5 – M2	2,137 (4)	2,374 (5)	N4 – M2 – N5	100,97 (16)	98,32 (15)
N7 – M1	2,101 (4)	2,339 (5)	N4 – M2 – S4	103,31 (11)	101,65 (11)
			N5 – M2 – S4	111,15 (12)	114,53 (12)
			N4 – M2 – S3	115,29 (11)	115,42 (11)
			N5 – M2 – S3	104,29 (13)	102,68 (13)
			S4 – M2 – S3	120,31 (7)	122,11 (6)

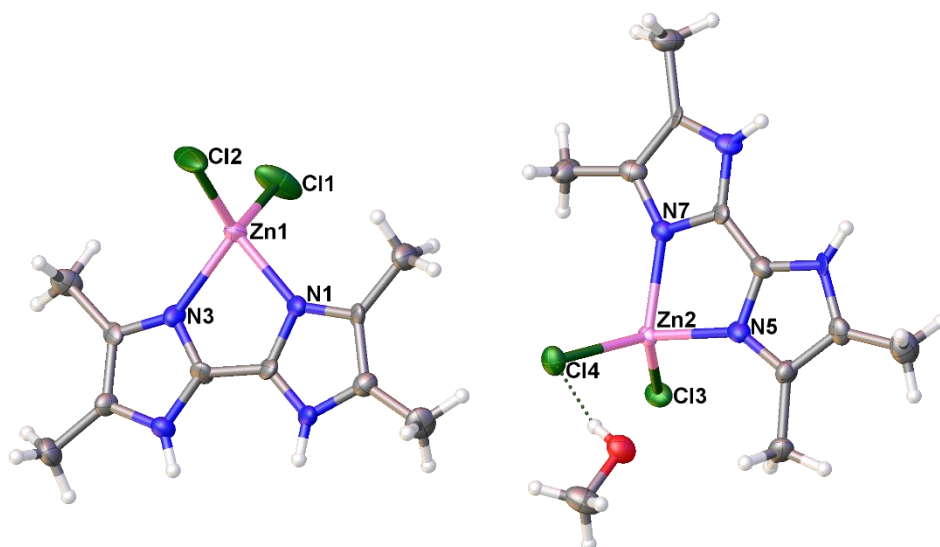
Zarówno w kompleksie cynku(II), jak i kadmu(II), wartości długości wiązań koordynacyjnych metal – siarka są większe niż w znanych literaturze związkach z ligandami silanotiolanowymi [185-189]. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku długości wiązań metal – azot, w porównaniu do znanych związków z pochodnymi bisimidazolu, pełniącymi rolę mostkującą [146, 190-192]. Sytuacja ta również najprawdopodobniej wynika z dużej zawady sterycznej wokół centrów koordynacyjnych w obu kompleksach. Warto również zauważyć, iż długości wszystkich wiązań koordynacyjnych w kompleksie **2** mają wartości większe o 0,18-0,24 Å, co spowodowane jest większym promieniem jonowym kadmu(II) w porównaniu do cynku(II). Również odległość pomiędzy atomami centralnymi jest większa, dla związków **1** i **2** wynosi odpowiednio 5,402 Å i 5,686 Å. Konsekwencją tego jest to, że mimo bardzo zbliżonej budowy strukturalnej związku te nie wykazują równie wysokiego stopnia izostrukturalności, $I_i = 76,63\%$.

Jak już wspomniano w pkt. 3.4.1, pełnienie roli liganda mostkującego jest nietypowe dla pochodnych 2,2'-bisimidazolu innych niż N-podstawione, znajdujących się w formie neutralnej (niezdeprotonowanej). Do tej pory scharakteryzowano zaledwie kilka takich układów [146, 190, 191]. Związki **1** oraz **2** są pierwszymi znanymi kompleksami, w których 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol) występuje w roli liganda mostkującego. W wyniku reakcji kompleksowania, pierścienie aromatyczne w cząsteczkach bisimidazoli nie są już współpłaszczyznowe. Kąty dwuścienne pomiędzy nimi wynoszą 53,48° i 52,65° w związku **1** oraz 54,07° i 53,32° w związku **2**. Struktury obu związków kompleksowych stabilizowane są poprzez osiem wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań o charakterze wiązań wodorowych. Są one utworzone pomiędzy grupami NH pierścieni imidazolowych a atomami siarki oraz azotu ligandów silanotiolanowych (Rys. 82). Parametry geometryczne tych oddziaływań zebrano w Tabelach 8S i 9S.

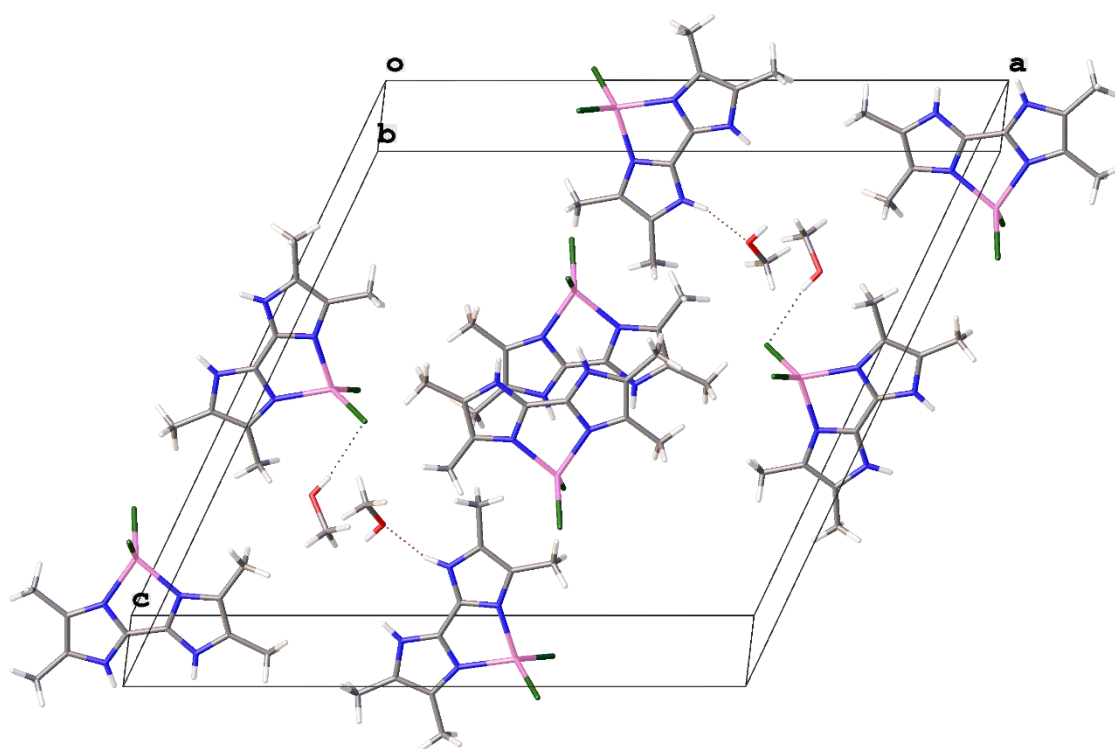


Rys. 82. Struktura związku koordynacyjnego **2**. Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru oraz podstawniki metylowe na pierścieniach imidazolowych. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

Trzecim otrzymanym związkiem koordynacyjnym z 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)em jest układ o wzorze $2 \cdot [\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4)(\text{Cl})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ (**3**). Jego kryształy pozyskano w wyniku nieudanej próby syntezy mieszanego kompleksu dwurdzeniowego cynkowo kadmowego, analogicznego do związków **1** i **2**. Związek koordynacyjny **3** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Wybrane dane krystalograficzne zebrano w Tabeli 2S. Na część asymetrycznie niezależną przypadają dwie cząsteczki kompleksu cynku(II) oraz jedna metanolu, wykorzystanego jako jeden z rozpuszczalników w trakcie syntezy (Rys. 83). Obie cząsteczki kompleksu posiadają identyczną budowę strukturalną oraz bardzo zbliżone wartości parametrów geometrycznych (Tab. 15). Są to układy o LK = 4, w których atom cynku(II) związany jest z dwoma jonami chlorkowymi oraz chelatującą cząsteczką 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)u, tworzącą z nim dwa wiązania metal – azot. Oba centra koordynacyjne przyjmują geometrię lekko zniekształconych tetraedrów, parametry geometryczne τ_4 oraz τ_4' są sobie równe i wynoszą 0,92 i 0,90 odpowiednio dla Zn1 i Zn2. Najmniejszymi kątami walencyjnymi są kąty chelatacji 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)u, wynoszą $82,4^\circ$ oraz $82,6^\circ$, co oznacza że mają miarę o kilka stopni większą niż te w dotychczas poznanych związkach tego liganda. Pozostałe kąty walencyjne mają zbliżone do siebie miary. Długości wiązań cynk – azot posiadają wartości zgodne z danymi literaturowymi. Podobnie jak w innych kompleksach, gdzie 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol) występuje jako ligand chelatujący, pierścienie imidazolowe są współpłaszczyznowe [142-145]. Upakowanie w komórce elementarnej przedstawiono na Rysunku 84.



Rys. 83. Struktura związku koordynacyjnego **3**. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

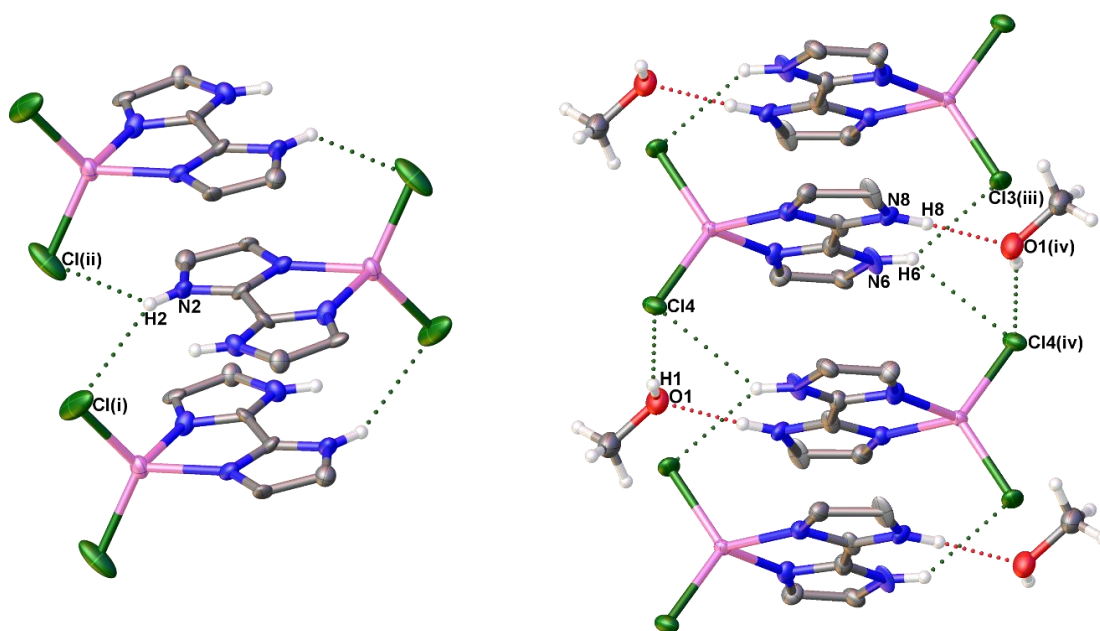


Rys. 84. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym **3**.

Tab. 15. Parametry geometryczne centrów koordynacyjnych w związku **3**.

Długości wiązań (Å)			
Zn1—N3	2,054 (8)	Zn2—N5	2,051 (11)
Zn1—N1	2,056 (11)	Zn2—N7	2,056 (8)
Zn1—Cl2	2,204 (5)	Zn2—Cl3	2,191 (3)
Zn1—Cl1	2,218 (5)	Zn2—Cl4	2,234 (4)
Miary kątów walencyjnych (°)			
N3—Zn1—N1	82,4 (4)	N5—Zn2—N7	82,6 (4)
N3—Zn1—Cl2	114,6 (4)	N5—Zn2—Cl3	111,5 (4)
N1—Zn1—Cl2	113,2 (4)	N7—Zn2—Cl3	116,6 (4)
N3—Zn1—Cl1	113,3 (4)	N5—Zn2—Cl4	116,4 (4)
N1—Zn1—Cl1	115,3 (4)	N7—Zn2—Cl4	111,1 (4)
Cl2—Zn1—Cl1	114,30 (18)	Cl3—Zn2—Cl4	114,77 (12)

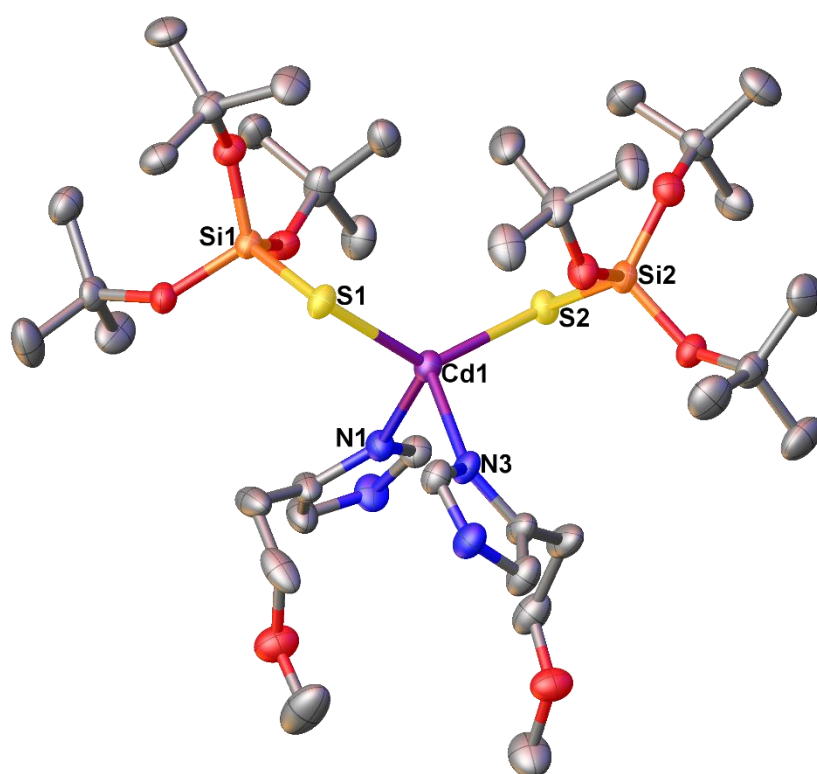
Przyczyną wspomnianych powyżej niewielkich różnic geometrycznych jest solwatacja rozpuszczalnika. Cząsteczki kompleksu cynku(II) w związku **3** możemy pod tym względem podzielić na dwie grupy – co druga z nich związana jest z jedną cząsteczką metanolu. Ponieważ w powstającej sieci wiązań wodorowych połączone są ze sobą tylko te cząsteczki kompleksu, które należą do tej samej grupy, skutkuje to znaczną różnicą w ich upakowaniu. W strukturze związku **3** można wyróżnić sześć odmiennych wiązań wodorowych (Tab 10S). Cząsteczki kompleksu nie wiążące rozpuszczalnika współtworzą po cztery wiązania wodorowe NH...Cl (Rys. 85, po lewej), wykorzystując grupę NH jednego z pierścieni imidazolowych i związane z atomem cynku(II) atomy chloru. Cząsteczki kompleksu drugiej grupy współtworzą cztery analogiczne wiązania NH...Cl oraz dwa dodatkowe z wykorzystaniem cząsteczek rozpuszczalnika – NH...O i OH...Cl (Rys. 85, po prawej).



Rys. 85. Wiązania wodorowe w związku koordynacyjnym **3**. Prawą i lewą część rysunku wykonano oddzielnie. Pominięto podstawniki metylowe pierścieni imidazolowych. Operacje symetrii: (i) $-x+2, -y+3, -z+2$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+2$; (iii) $-x+1, -y+3, -z+2$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+2$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

6.4.2 Związek kompleksowy z 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolem

Związek koordynacyjny **4**, o wzorze $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2]$, krystalizuje w trójskośnym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Na jedną komórkę elementarną przypadają dwie cząsteczki tego kompleksu. Wybrane dane krystalograficzne zebrano w Tabeli 3S. Związek **4** jest jednordzeniowym kompleksem kadmu(II) o LK = 4, który zbudowany jest z dwóch cząsteczek 4(5)-(β-metoksyetylo)imidazolu oraz dwóch ligandów silanotiolanowych TBST (Rys. 86). Pochodna imidazolu pełni rolę liganda jednodonorowego i nie tworzy dodatkowego oddziaływania poprzez atom tlenu podstawnika. Obie cząsteczki są obecne w postaci tautomeru 4-podstawionego, co jest dość zaskakujące, gdyż podstawnik w tej pozycji teoretycznie stwarza większą zawadę steryczną dla miejsca koordynacji. Jednocześnie grupy metoksyetylowe nie współtworzą żadnych wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań, które mogłyby stabilizować taki układ.



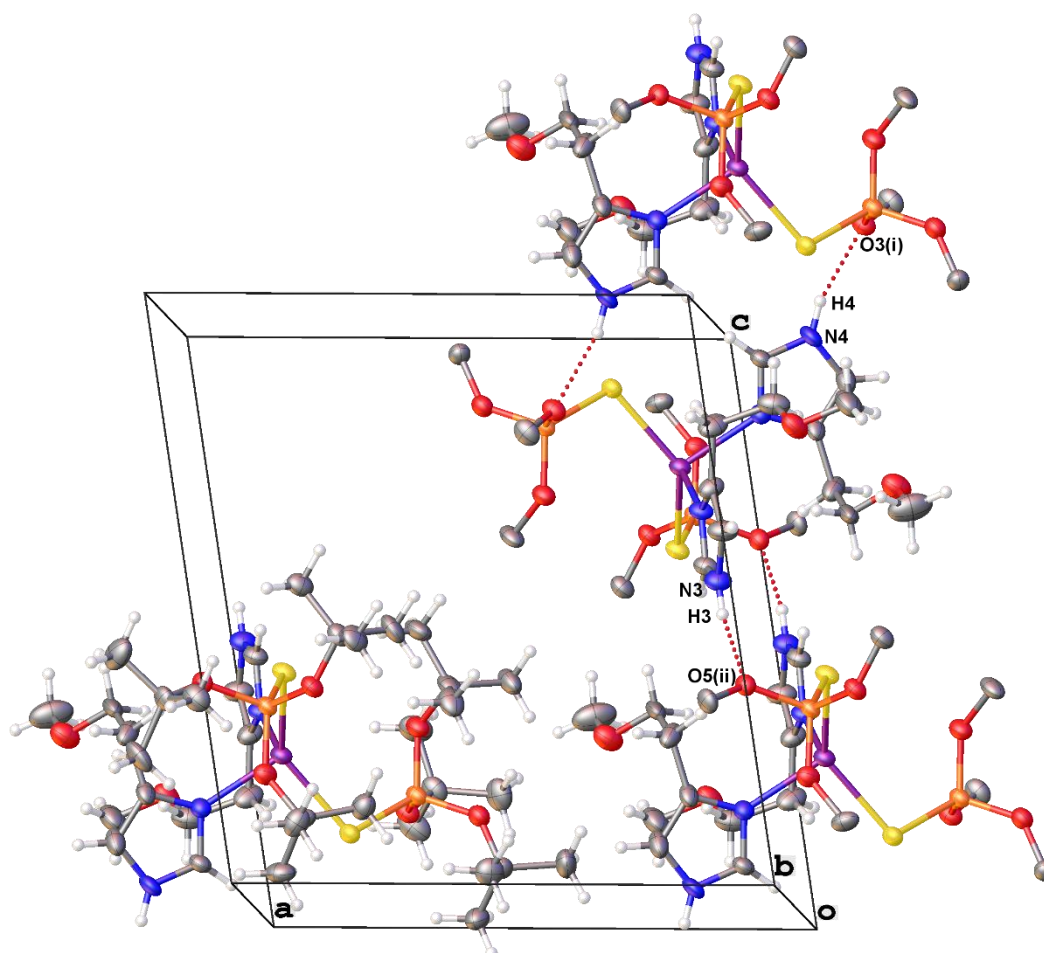
Rys. 86. Struktura związku koordynacyjnego **4**. Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

Centrum koordynacyjne ma postać CdN_2S_2 , przyjmując formę zniekształconego tetraedru, $\tau_4 = 0,81$, $\tau_4' = 0,76$. Odkształcenie geometrii układu w dużym stopniu spowodowane jest obecnością dwóch ligandów silanotiolanowych o dużej zawadzie przestrzennej. Z tego powodu kąt między dwoma wiązaniami kadm – siarka wynosi $130,88^\circ$, podczas gdy miary pozostałych kątów walencyjnych są zdecydowanie mniejsze (Tab. 16). Również długość wiązań kadm – siarka jest o około $0,2 \text{ \AA}$ większa od długości wiązań kadm – azot.

Tab. 16. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku 4.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Cd-S1	2,480 (2)	S1-Cd-S2	130,88 (7)
Cd-S2	2,477 (2)	S1-Cd-N1	111,7 (2)
Cd-N1	2,284 (6)	S1-Cd-N2	98,3 (2)
Cd-N2	2,279 (6)	S2-Cd-N1	100,0 (2)
		S2-Cd-N2	114,2 (2)
		N1-Cd-N2	97,4 (2)

Każda cząsteczka kompleksu współtworzy cztery międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy grupą NH pierścienia imidazolowego a atomem tlenu liganda silanotiolanowego sąsiedniej cząsteczki (Rys. 87). Parametry wiązań wodorowych umieszczono w Tabeli 11S.

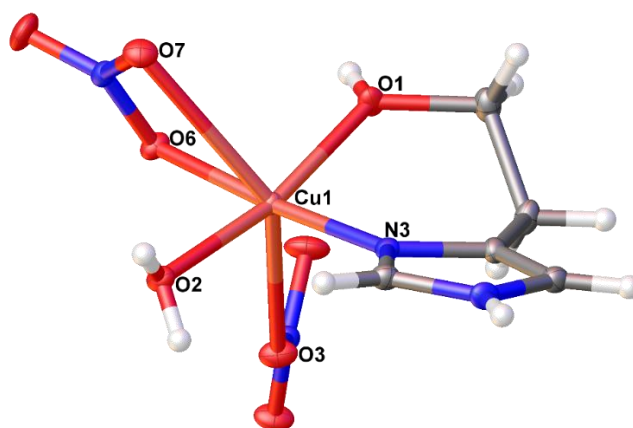


Rys. 87. Upakowanie w komórce elementarnej w związku 4 oraz międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Pominięto część grup metylowych cząsteczek TBST. Operacje symetrii: (i) $-x, -y+1, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

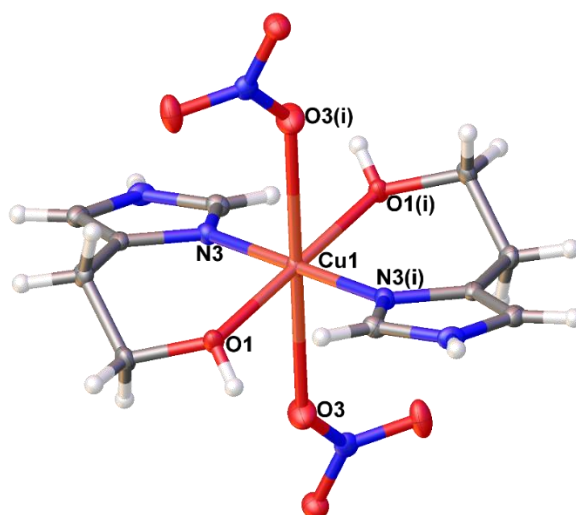
6.4.3 Związki kompleksowe z 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolem

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano trzy związki koordynacyjne miedzi(II) z 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolem. Kompleksy **5** – **7** są jednordzeniowe, wykazują LK = 6, a w swojej budowie posiadają odpowiednio jedną, dwie i cztery cząsteczki histaminolu. Odzwierciedlają one niejako kolejne etapy reakcji tworzenia związku koordynacyjnego, z rosnącą liczbą cząsteczek liganda imidazolowego. Związek nr **5** (Rys. 88), o wzorze chemicznym $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$, krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym o grupie przestrzennej $P2_1$. Atom miedzi(II) związany jest z czterema ligandami: jedną chelatującą cząsteczką histaminolu, cząsteczką wody oraz dwoma jonami azotanowymi(V), z czego jeden z nich tworzy dwa oddziaływania z atomem centralnym. Cząsteczka histaminolu tworzy dwa wiązania koordynacyjne, jedno poprzez pirydynowy atom azotu pierścienia imidazolowego, drugie z wykorzystaniem atomu tlenu grupy hydroksylowej. Układ posiada tylko jedno wiązanie N-donorowe oraz pięć oddziaływań miedź – tlen. Związek **6** (Rys. 89), o wzorze $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$, charakteryzuje się jednoskośnym układem krystalograficznym oraz grupą przestrzenną $P2_1/c$. Składa się on z dwóch chelatujących ligandów imidazolowych oraz dwóch reszt azotanowych(V), które wiążąc się pojedynczym wiązaniem metal – tlen, dopełniają sferę koordynacyjną. Związek koordynacyjny **7** (Rys. 90) $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ krystalizuje w trójskośnym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Atom metalu związany jest z czterema cząsteczkami histaminolu, z czego dwie pełnią rolę ligandów chelatujących, a dwie pozostałe ligandów jednodonorowych, połączonych jedynie wiązaniem metal – azot pirydynowy. Struktura zawiera także dwa aniony azotanowe(V) będące przeciwjonami dla dwudodatniego układu koordynacyjnego. Wybrane dane krystalograficzne związków **5** – **7** zestawiono w Tabelach 3S i 4S. Upakowanie cząsteczek w komórkach elementarnych przedstawiono na Rysunkach 91 – 93.

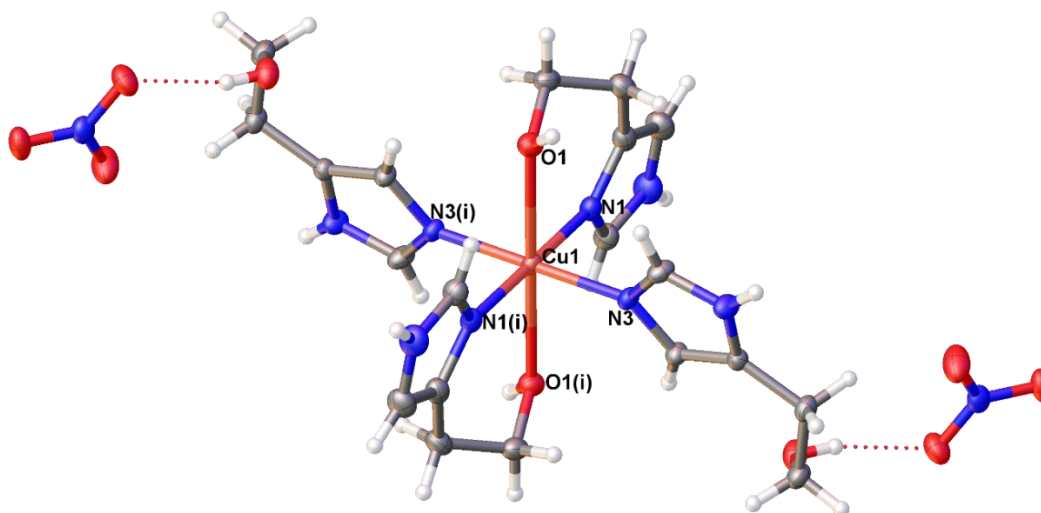
W związkach **5** – **7** wszystkie cząsteczki histaminolu, które pełnią rolę ligandów chelatujących, przyjmują postać tautomeru 4-podstawionego. Jest to typowe dla pochodnych imidazoli, które w pozycji 4(5) posiadają podstawnik zapewniający im możliwość utworzenia dodatkowego oddziaływania. Z drugiej strony, cząsteczki histaminolu w związku **7**, wiążące się pojedynczym wiązaniem metal - azot, czynią to w formie 5-podstawionej. Zjawisko to należy tłumaczyć zwiększeniem stabilności układu na skutek oddalenia podstawnika od miejsca koordynacji, co powoduje mniejszą zawadę steryczną. Podobną sytuację obserwujemy w związku kompleksowym niklu(II) z histaminą (Rys. 55), gdzie dwa niechelatuje ligandy również przyjmują postać tautomeru 5-podstawionego [139]. Analogicznego sposobu koordynacji nie obserwuje się natomiast dla kompleksów 4(5)-hydroksymetylo-5(4)-metyloimidazolu, analogicznych w budowie do związku **7** (Rys. 29 (po prawej) i 30) [94, 95]. Zmiana koordynacji nie obniżyłaby znacząco zawady sterycznej, a grupy hydroksymetylowe współtworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, stabilizujące cały układ.



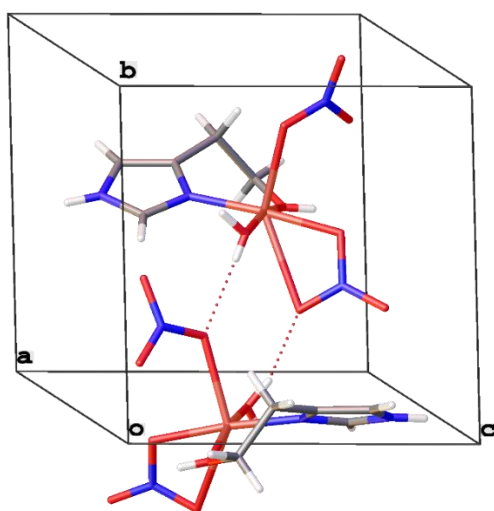
Rys. 88. Struktura związku koordynacyjnego 5. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.



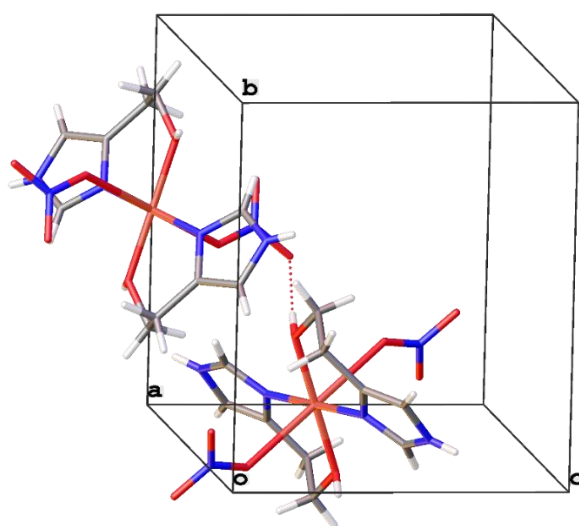
Rys. 89. Struktura związku koordynacyjnego 6. Operacje symetrii: (i) $-x+2, -y, -z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.



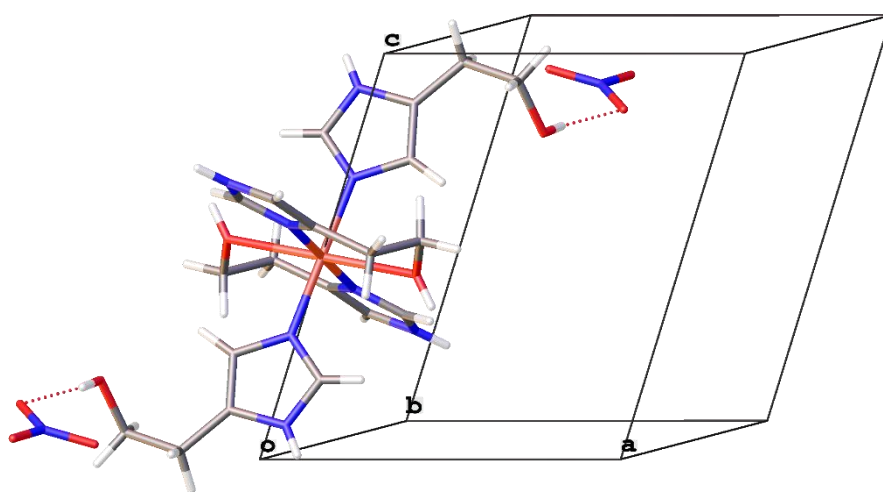
Rys. 90. Struktura związku koordynacyjnego 7. Operacje symetrii: (i) $-x, -y, -z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.



Rys. 91. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym 5.



Rys. 92. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym 6.



Rys. 93. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym 7.

W związkach **5** – **7** wraz ze wzrostem liczby cząsteczek histaminolu wzrasta udział wiązań N-donorowych w tworzeniu centrum koordynacji, których uproszczony skład przyjmuje postać odpowiednio CuNO_5 , CuN_2O_4 , CuN_4O_2 . Dzieje się tak dlatego, iż w pierwszej kolejności tworzy się wiązanie metal – azot, a dopiero w drugiej metal – tlen. Tendencja ta obserwowana jest dla związków kompleksowych z hydroksylowymi i aldehydowymi pochodnymi imidazoli niezależnie od wartości LK. W układach koordynacyjnych zawierających 4 cząsteczki liganda imidazolowego dochodzi do znacznego lub całkowitego wysycenia sfery koordynacyjnej poprzez utworzone oddziaływania metal – azot, a wiązania metal – tlen albo tworzy tylko część ligandów (Rys. 29 i 30, związek **7**) [95, 96], albo nie powstają wcale (Rys. 44) [84, 85]. Związek **5** wykazuje najbardziej nieregularną geometrię, a główną przyczyną nieregularności są jony azotanowe(V). Utworzenie przez jeden z nich dwóch wiązań koordynacyjnych skutkuje nieregularnym rozmieszczeniem atomów, co odzwierciedla szeroki zakres kątów walencyjnych, od $54,51^\circ$ do $121,53^\circ$ (Tab. 17). Ponadto w kompleksie występuje wydłużenie dwóch wiązań miedź – tlen, po jednym do każdego anionu azotanowego(V). Geometrię związku **5** można rozpatrywać jako mocno zniekształconą oktaedryczną, z atomami O1, O2, O6 i N3 leżącymi w podstawie figury, współtworzącymi wiązania o podobnej długości. Wtedy nieregularność dwóch wspomnianych oddziaływań należy przypisać efektowi Jahn-Tellera. Centrum koordynacyjne w związku **6** wykazuje geometrię zniekształconej bipiramidy tetragonalnej. Dwa atomy azotu oraz dwa tlenu pochodzące z chelatujących cząsteczek histaminolu znajdują się w podstawie wielościanu. Wiązania miedź – tlen grupy azotanowej(V) są nachylone do jej płaszczyzny pod kątem $76,26^\circ$. Są one również dłuższe od pozostałych (efekt Jahn-Tellera), powodując odkształcenie tetragonalne $T = 0,76$. Miary pozostałych kątów walencyjnych są bliższe kątowi prostemu, a długości wiązań ekwatorialnych mają zbliżone wartości (Tab. 18). Kompleks **7** również posiada geometrię oktaedryczną, a stopień jej zniekształcenia jest najmniejszy ze wszystkich trzech związków miedzi(II). Kąty walencyjne mają miary bliskie 90° , a wiązania miedź – tlen mają niemal tę samą długość (Tab. 19). Podobnie jak w związku **6**, wiązania aksjalne są dłuższe niż ekwatorialne, powodując rozciągnięcie figury wzdłuż jednej osi. Jednakże w tym przypadku atomy tlenu w pozycjach aksjalnych pochodzą z grup hydroksylowych chelatujących cząsteczek histaminolu, a zniekształcenie tetragonalne jest nieco mniejsze, $T = 0,80$. Na podstawie scharakteryzowanych do tej pory struktur kompleksów miedzi(II) z pochodnymi imidazolu, można stwierdzić że stopień odkształceń tego typu zależy od kompozycji centrum koordynacyjnego [96, 104, 117, 119, 124, 193-198]. Gdy jego skład przyjmuje postać CuN_2O_4 , obserwowane wartości T przyjmują dość szeroki zakres od 0,72 do 0,86 [124, 195, 196]. Z kolei dla centrów koordynacyjnych typu CuN_4O_2 wartości zazwyczaj przyjmują wartość zbliżoną do $T = 0,80$, jak w związku **7** [96, 104, 117, 193, 194]. Związek **6** posiada analogiczną budowę do scharakteryzowanego uprzednio związku miedzi(II) z histaminą [117]. Również jest to układ o LK = 6, zbudowany z dwóch cząsteczek liganda imidazolowego oraz dwóch reszt azotanowych(V). Jednakże geometria jego centrum koordynacyjnego jest wyraźnie mniej zniekształcona, przypominająca dużo bardziej tę, którą cechuje się związek **7**, wykazujący taki sam skład CuN_4O_2 . Wpisuje się to w tendencję, wyznaczoną przez otrzymane związki miedzi(II), iż im większy udział wiązań metal – azot w tworzonego układu, tym bardziej regularna geometria centrum metalicznego.

Tab. 17. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku 5.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Cu1—N3	1,942 (3)	N3—Cu1—O1	89,34 (11)
Cu1—O1	1,978 (3)	N3—Cu1—O2	93,08 (11)
Cu1—O2	1,992 (3)	O1—Cu1—O7	92,28 (13)
Cu1—O3	2,324 (3)	N3—Cu1—O7	121,53 (9)
Cu1—O6	1,996 (2)	O1—Cu1—O6	88,35 (11)
Cu1—O7	2,583 (3)	O2—Cu1—O6	88,29 (10)
		N3—Cu1—O3	96,09 (9)
		O1—Cu1—O3	103,87 (9)
		O2—Cu1—O3	88,28 (13)
		O6—Cu1—O3	88,45 (9)
		O2—Cu1—O7	75,83 (11)
		O6—Cu1—O7	54,51 (10)

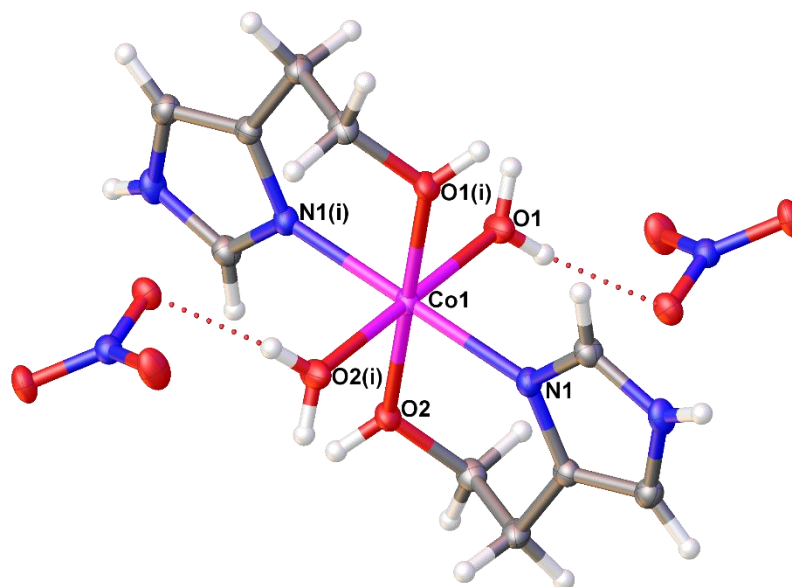
Tab. 18. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku 6. Operacje symetrii: (i) $-x+2, -y, -z+1$.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Cu1—N3	1,948 (15)	N3—Cu1—O1 ⁱ	88,44 (5)
Cu1—N3 ⁱ	1,949 (15)	N3 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	91,56 (5)
Cu1—O1 ⁱ	1,997 (12)	N3—Cu1—O1	91,57 (5)
Cu1—O1	1,997 (12)	N3 ⁱ —Cu1—O1	88,44 (5)
Cu1—O1	2,628 (13)	O3—Cu1—O1 ⁱ	103,76 (6)
Cu1—O1 ⁱ	2,628 (13)	O1—Cu1—O1 ⁱ	76,24 (6)
		O3 ⁱ —Cu1—O1	103,76 (6)
		O1 ⁱ —Cu1—O3 ⁱ	76,24 (6)
		N1—Cu1—O3	85,51 (6)
		N1—Cu1—O3 ⁱ	94,49 (6)
		O3 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	85,51 (6)
		N1 ⁱ —Cu1—O3	94,49 (6)

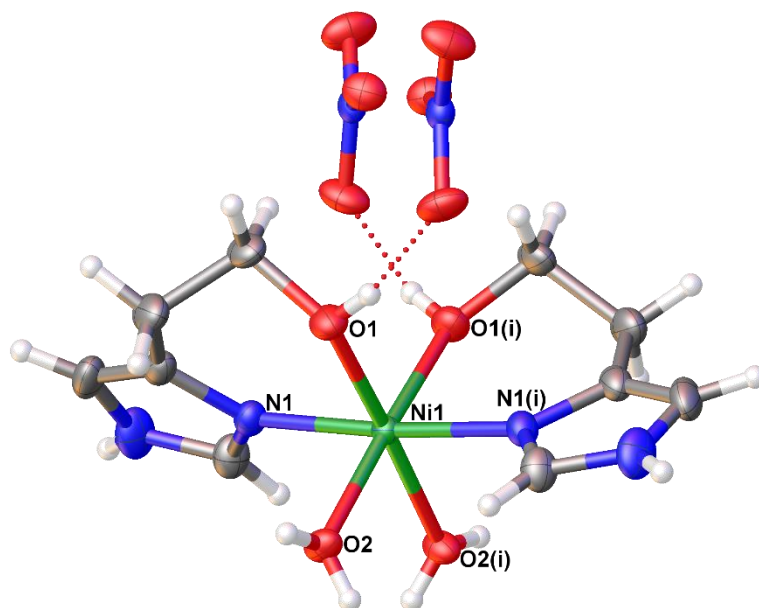
Tab. 19. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku 7. Operacje symetrii: (i) $-x, -y, -z+1$.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Cu1—N1 ⁱ	2,016 (2)	N3—Cu1—N1 ⁱ	91,42 (9)
Cu1—N1	2,016 (2)	N3 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	88,58 (9)
Cu1—N3	2,015 (2)	N3—Cu1—N1	88,58 (9)
Cu1—N3 ⁱ	2,015 (2)	N3 ⁱ —Cu1—N1	91,42 (9)
Cu1—O1	2,518 (2)	N3—Cu1—O1	92,14 (9)
Cu1—O1 ⁱ	2,518 (2)	N3—Cu1—O1 ⁱ	87,86 (9)
		N3 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	92,14 (9)
		N3 ⁱ —Cu1—O1	87,86 (9)
		N1—Cu1—O1	87,54 (9)
		N1—Cu1—O1 ⁱ	92,46 (9)
		N1 ⁱ —Cu1—O1	92,46 (9)
		N1 ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	87,54 (9)

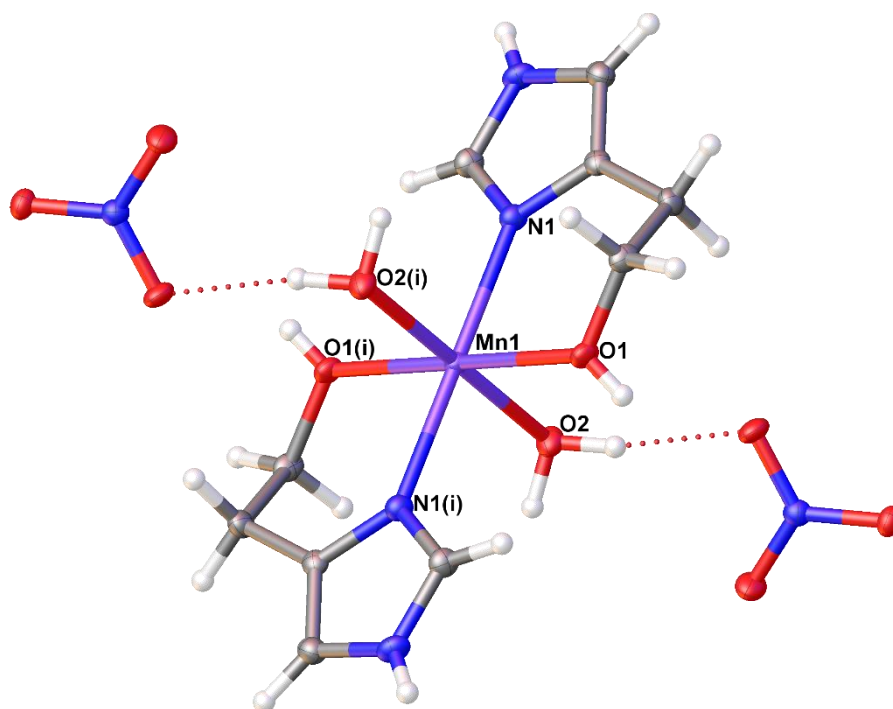
Scharakteryzowano strukturalnie trzy związki koordynacyjne o wzorze ogólnym $[M(C_5H_8N_2O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$, gdzie M = Co(II) (**8**), Ni(II) (**9**), Mn(II) (**10**). Są to układy jednodzeniowe, o LK = 6, zawierające po dwie chelatujące cząsteczki histaminolu, które wiążą się poprzez pirydynowy atom azotu oraz atom tlenu grupy hydroksylowej podstawnika. Wszystkie ligandy imidazolowe znajdują się w formie 4-podstawionego tautomeru. Sfery koordynacyjne dopełniane są przez dwie cząsteczki wody. Jony kompleksowe mają ładunek +2, a rolę przeciwjonów pełnią aniony azotanowe(V). Struktury związków **8** – **10** przedstawiono na Rysunkach 94 – 96.



Rys. 94. Struktura związku koordynacyjnego **8**. Operacje symetrii: (i) $-x, -y, -z$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.



Rys. 95. Struktura związku koordynacyjnego **9**. Operacje symetrii: (i) $-x+1/2, y, -z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

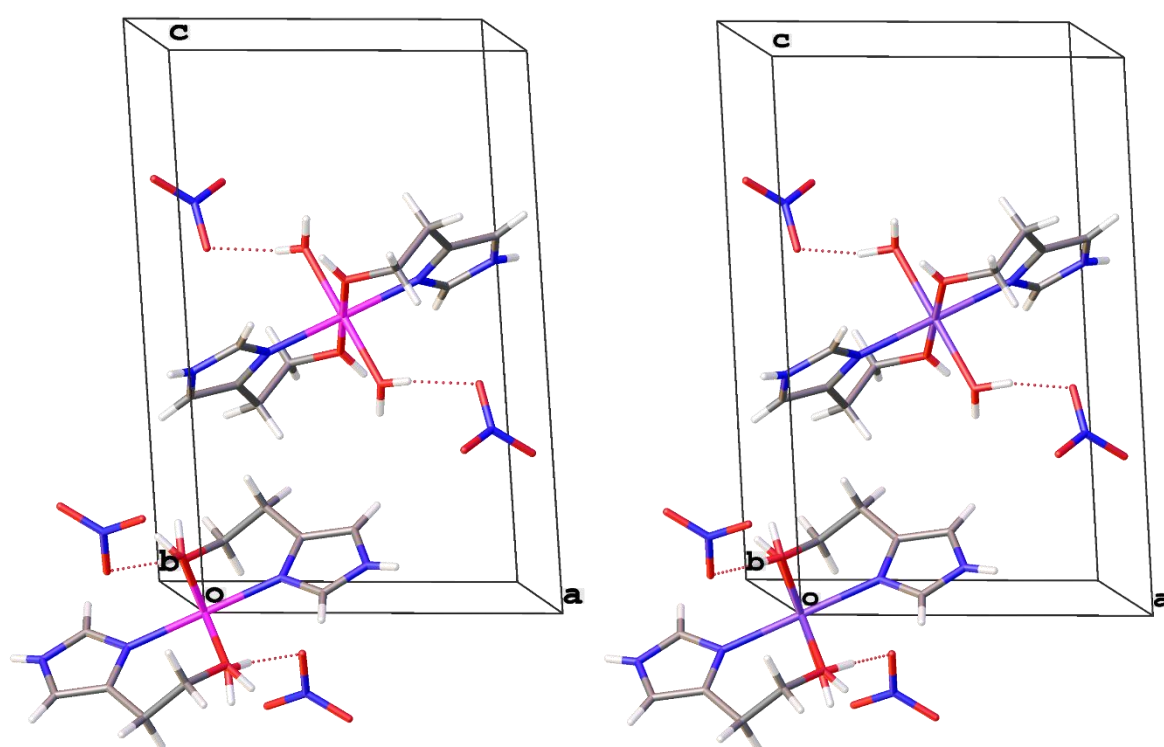


Rys. 96. Struktura związku koordynacyjnego **10**. Operacje symetrii: (i) $-x+1, y+1, -z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

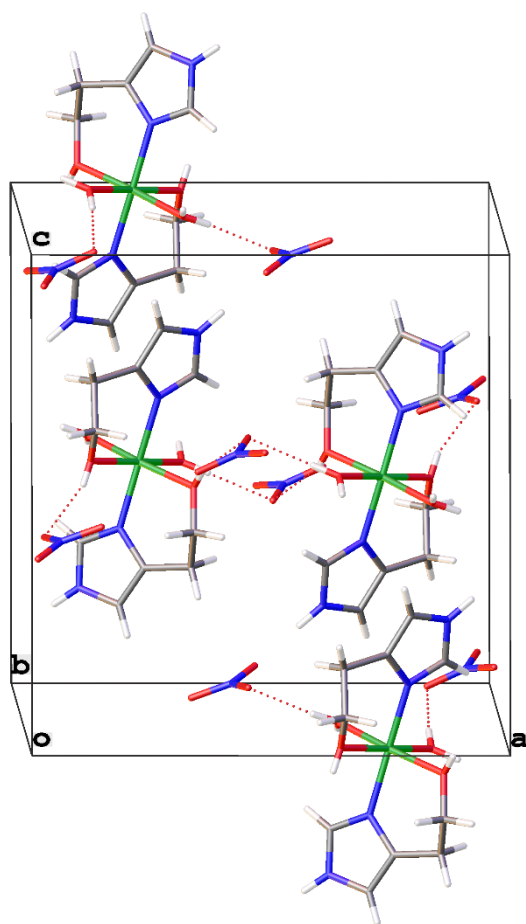
Związki **8** oraz **10** wykazują bardzo duże podobieństwo budowy swoich sieci krystalicznych. Oba charakteryzują się jednoskośnym układem krystalograficznym oraz grupą przestrzenną $P2_1/n$. Ich komórki elementarne mają niemal identyczne wymiary oraz objętość, parametr podobieństwa $\Pi = 0,0119$. Również sposób upakowania cząsteczek jest tożsamy dla obu

związków (Rys. 97), a parametr izostrukturalności $I_i = 89,62\%$ świadczy o bardzo zbliżonym rozkładzie atomów w cząsteczce. Związek **9** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej $I2/a$. Pomimo podobieństwa strukturalnego, układ koordynacyjny niklu(II) posiada odmienną budowę swojej sieci krystalicznej niż układy **8** i **10**. Różni się wymiarami, objętością oraz kształtem komórki elementarnej, a także liczbą jonów kompleksowych przypadającą na każdą z nich (Rys. 98). Wybrane dane krystalograficzne związków koordynacyjnych **8** – **10** zebrano w Tabeli 4S i 5S.

Opisane powyżej różnice w budowie sieci krystalicznej związków **8** – **10** wynikają z odmiennego rozmieszczenia ligandów w ich sferze koordynacyjnej. W przypadku kompleksu niklu(II), analogiczne ligandy O-donorowe znajdują się względem siebie w pozycji *cis*, natomiast w związkach kobaltu(II) oraz manganu(II) w pozycji *trans*. Z kolei pierścienie imidazolowe wiążą się po dwóch stronach centrum metalicznego w każdym z układów.



Rys. 97. Upakowanie w komórce elementarnej w związkach koordynacyjnych **8** (po lewej) oraz **10** (po prawej).



Rys. 98. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym **9**.

Centra koordynacyjne w związkach **8** – **10** mają geometrię lekko zniekształconych bipiramid tetragonalnych. Miary kątów pomiędzy wiązaniami nie odbiegają znacznie od wartości 90 stopni, a długości wiązań w obrębie każdego z kompleksów są do siebie zbliżone (Tab. 20 – 22). Najmniej zniekształconą strukturę wykazuje związek kobaltu(II). Przyczyną nieco większych odkształceń w związku manganu są mniejsze kąty chelatacji w porównaniu do pozostałych dwóch układów, mierzące $85,20^\circ$. Natomiast w kompleksie niklu(II), zniekształcenie geometrii jest konsekwencją niesymetrycznego rozmieszczenia ligandów względem atomu centralnego. Wartość kąta walencyjnego pomiędzy związanymi grupami hydroksylowymi wynosi $96,88^\circ$, co jest największą wartością w tym kompleksie. Miary pozostałych kątów walencyjnych we wszystkich trzech związkach koordynacyjnych nie różnią się o więcej niż 3° od miary kąta prostego. Kąty chelatacji w związkach **8** i **9** wynoszą $87,07^\circ$ oraz $88,80^\circ$. Długości wiązań koordynacyjnych w układach kobaltu(II), niklu(II) i manganu(II) są zbliżone, a tendencja jest zgodna z różnicami promieni jonowych tychże pierwiastków. W literaturze scharakteryzowano dwa związki koordynacyjne o budowie bardzo zbliżonej do związku **8**. Są to kompleksy kobaltu(II) z 4(5)-metylo-5(4)-formyloimidazolem oraz 4(5)-hydroksymetyloimidazolem (Rys. 29 (po lewej) i 39), zawierające po dwa ligandy imidazolowe i dwie cząsteczki wody. Geometria ich centrów koordynacyjnych jest jednak nieco bardziej zniekształcona niż związku **8**, za sprawą mniejszych (pięcioramennych) pierścieni chelatujących, o kątach walencyjnych $77,36^\circ$ i $78,54^\circ$ [72, 85].

Tab. 20. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **8**. Operacje symetrii: (i) $-x, -y, -z$.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Co1—O2 ⁱ	2,0884 (15)	O2 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	89,66 (6)
Co1—O2	2,0884 (15)	O2—Co1—N1 ⁱ	90,34 (6)
Co1—N1 ⁱ	2,1021 (15)	O2 ⁱ —Co1—N1	90,34 (6)
Co1—N1	2,1022 (15)	O2—Co1—N1	89,66 (6)
Co1—O1	2,1277 (13)	O2 ⁱ —Co1—O1	89,01 (6)
Co1—O1 ⁱ	2,1277 (13)	O2—Co1—O1	90,99 (6)
		N1 ⁱ —Co1—O1	92,93 (5)
		N1—Co1—O1	87,07 (5)
		O2 ⁱ —Co1—O1 ⁱ	90,99 (6)
		O2—Co1—O1 ⁱ	89,01 (6)
		N1 ⁱ —Co1—O1 ⁱ	87,07 (5)
		N1—Co1—O1 ⁱ	92,93 (5)

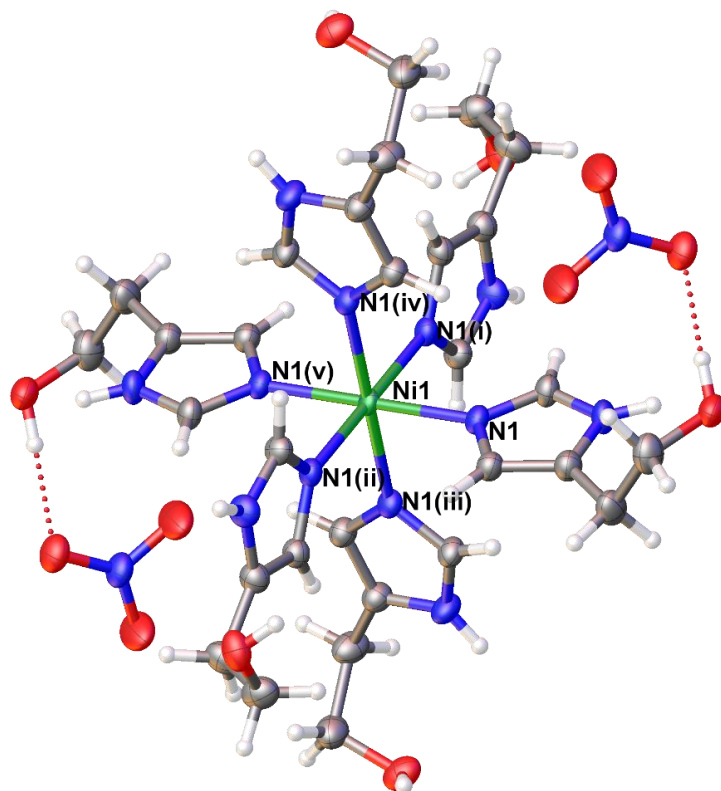
Tab. 21. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **9**. Operacje symetrii: (i) $-x+1/2, y, -z+1$.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Ni1—N1 ⁱ	2,0457 (16)	N1 ⁱ —Ni1—O2 ⁱ	90,71 (6)
Ni1—N1	2,0457 (16)	N1—Ni1—O2 ⁱ	92,80 (6)
Ni1—O2 ⁱ	2,0662 (14)	N1 ⁱ —Ni1—O2	92,80 (6)
Ni1—O2	2,0662 (14)	N1—Ni1—O2	90,71 (6)
Ni1—O1	2,0787 (15)	O2 ⁱ —Ni1—O2	87,21 (9)
Ni1—O1 ⁱ	2,0787 (15)	N1 ⁱ —Ni1—O1	87,98 (6)
		N1—Ni1—O1	88,80 (7)
		O2—Ni1—O1	87,98 (6)
		N1 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	88,80 (7)
		N1—Ni1—O1 ⁱ	87,98 (6)
		O2 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	87,98 (6)
		O1—Ni1—O1 ⁱ	96,88 (9)

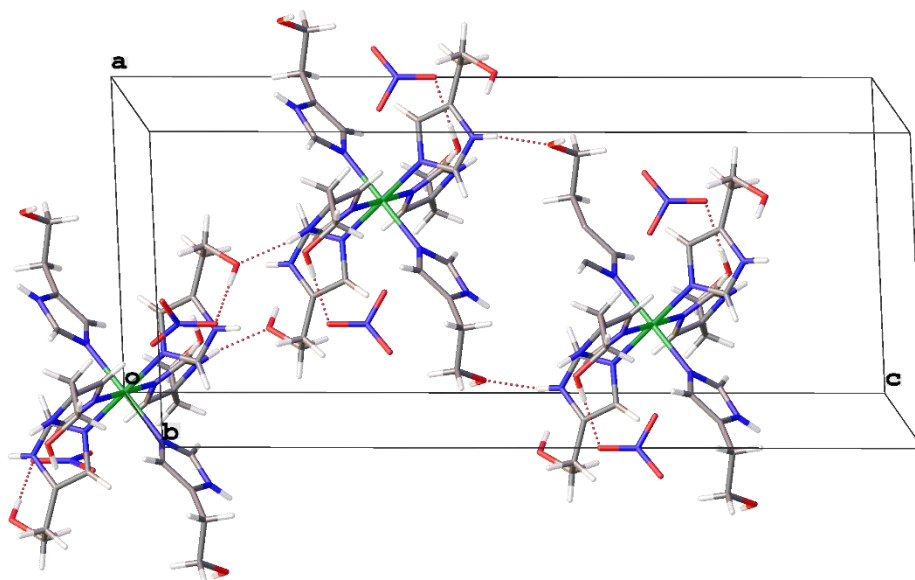
Tab. 22. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **10**. Operacje symetrii:
(i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Mn1—O2	2,1966 (14)	O2—Mn1—N1	89,21 (6)
Mn1—O2 ⁱ	2,1966 (14)	O2 ⁱ —Mn1—N1	90,79 (6)
Mn1—N1	2,2048 (16)	O2—Mn1—N1 ⁱ	90,79 (6)
Mn1—N1 ⁱ	2,2049 (16)	O2 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	89,21 (6)
Mn1—O1 ⁱ	2,2054 (15)	O2—Mn1—O1 ⁱ	89,12 (6)
Mn1—O1	2,2054 (15)	O2 ⁱ —Mn1—O1 ⁱ	90,88 (6)
		N1—Mn1—O1 ⁱ	94,80 (6)
		N1 ⁱ —Mn1—O1 ⁱ	85,20 (6)
		O2—Mn1—O1	90,88 (6)
		O2 ⁱ —Mn1—O1	89,12 (6)
		N1—Mn1—O1	85,20 (6)
		N1 ⁱ —Mn1—O1	94,80 (6)

Związek koordynacyjny **11**, o wzorze ogólnym $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, krystalizuje w heksagonalnym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej $R\bar{3}$. Wybrane dane krystalograficzne zebrano w Tabeli 5S. Związek **11** jest jednordzeniowym kompleksem niklu(II) o LK = 6, który zbudowany jest z sześciu cząsteczek 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu (Rys. 99). Pełnią one rolę ligandów jednodonorowych, wiążących się za pomocą pirydynowego atomu azotu pierścienia imidazolowego i nie tworzą dodatkowego oddziaływania metal – tlen. Wszystkie cząsteczki histaminolu obecne są w postaci tautomeru 5-podstawionego, co można tłumaczyć zwiększeniem stabilności kompleksu na skutek zmniejszenia zawady sterycznej w centrum koordynacji. Jednocześnie grupy hydroksylowe biorą udział w tworzeniu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, co dodatkowo stabilizuje taki układ. Cząsteczki kompleksu mają ładunek dodatni, a rolę przeciwjonów pełnią dwa aniony azotanowe(V). Upakowanie w komórce elementarnej przedstawiono na Rysunku 100.



Rys. 99. Struktura związku koordynacyjnego **11**. Operacje symetrii: (i) $-y+1, x-y+1, z$; (ii) $y-1/3, -x+y+1/3, -z+4/3$; (iii) $-x+y, -x+1, z$; (iv) $x-y+2/3, x+1/3, -z+4/3$; (v) $-x+2/3, -y+4/3, -z+4/3$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.



Rys. 100. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym **11**.

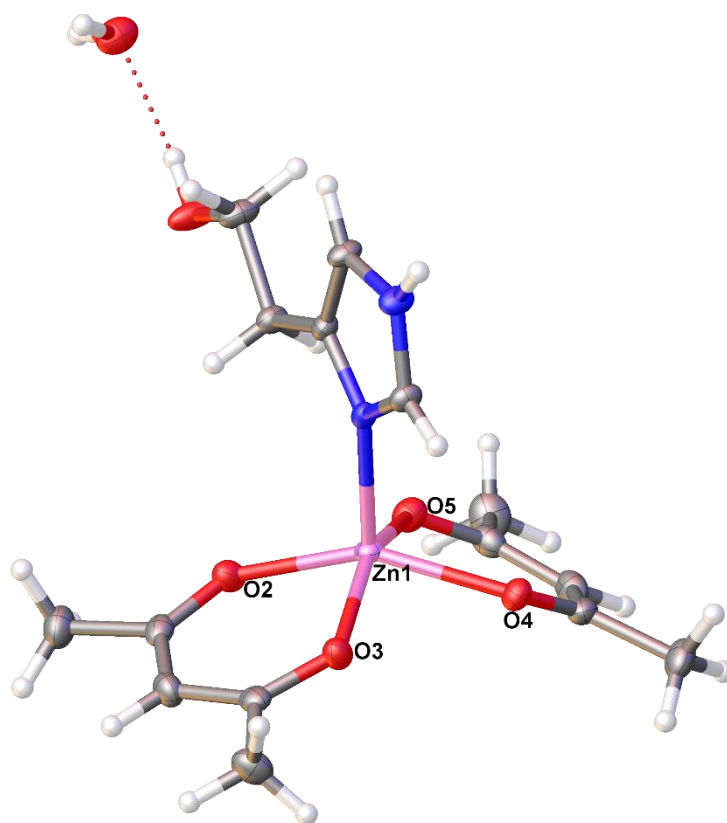
Centrum koordynacyjne związku **11** ma postać NiN_6 przyjmując geometrię niemal idealnego oktaedru. Miary kątów walencyjnych niemal nie odbiegają od wartości 90° , a długości wszystkich wiązań metal – azot są identyczne (Tab. 23). Przyczyną tak wysoce regularnego rozkładu atomów wokół centrum metalicznego należy upatrywać w fakcie, iż sześć identycznych ligandów tworzy sześć równowartościowych chemicznie oddziaływań,

jednocześnie wysycając sferę koordynacyjną i nie dopuszczając do powstania ani jednego oddziaływania metal – tlen, co skutkowałaby przynajmniej lekkim odkształceniem geometrii kompleksu. Obserwujemy tu to samo zjawisko tworzenia w pierwszej kolejności wiązań metal – azot, a dopiero w drugiej metal – tlen, co w przypadku związku koordynacyjnego **7**. W wykonanym przeglądzie literaturowym (Rozdział 3.4) nie jest obecna struktura o analogicznej budowie, a otrzymany kompleks nikiel(II) jest pierwszym scharakteryzowanym strukturalnie związkiem, w którym atom centralny wiąże się z aż sześcioma ligandami imidazolowymi o potencjalnych właściwościach chelatujących (uwzględniając założony zakres jonów metali oraz ligandów) [94].

Tab. 23. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **11**. Operacje symetrii: (i) $-y+1, x-y+1, z$; (ii) $y-1/3, -x+y+1/3, -z+4/3$; (iii) $-x+y, -x+1, z$; (iv) $x-y+2/3, x+1/3, -z+4/3$; (v) $-x+2/3, -y+4/3, -z+4/3$.

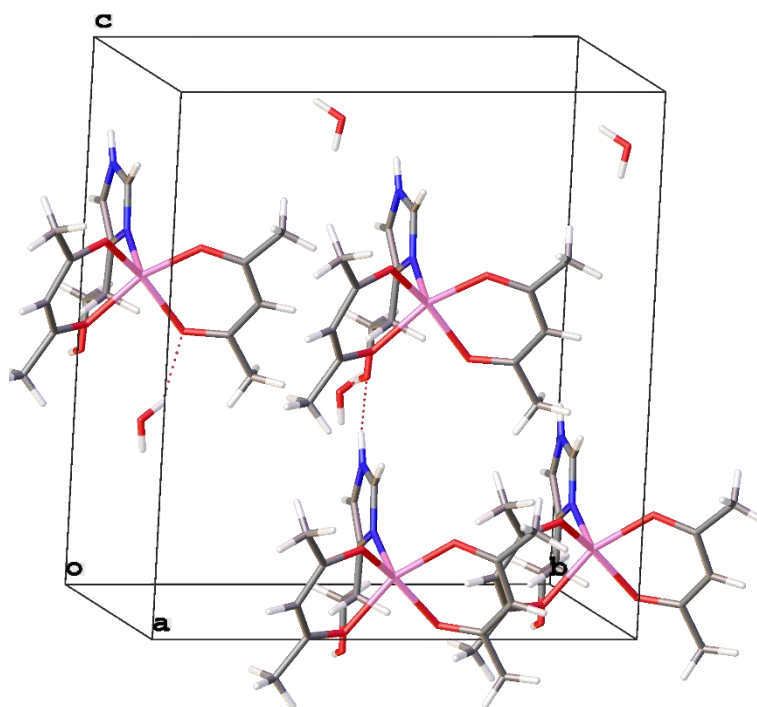
Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Ni1—N1	2,1163 (14)	N1 ⁱ —Ni1—N1 ⁱⁱⁱ	89,95 (5)
Ni1—N1 ⁱ	2,1162 (14)	N1 ⁱⁱ —Ni1—N1 ⁱⁱⁱ	90,05 (5)
Ni1—N1 ⁱⁱ	2,1162 (14)	N1 ⁱ —Ni1—N1	89,95 (5)
Ni1—N1 ⁱⁱⁱ	2,1163 (15)	N1 ⁱⁱ —Ni1—N1	90,05 (5)
Ni1—N1 ^{iv}	2,1163 (15)	N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N1	89,95 (5)
Ni1—N1 ^v	2,1164 (14)	N1 ⁱ —Ni1—N1 ^{iv}	90,05 (5)
		N1—Ni1—N1 ^{iv}	90,05 (5)
		N1 ⁱ —Ni1—N1 ^v	90,05 (5)
		N1 ⁱⁱ —Ni1—N1 ^v	89,95 (5)
		N1 ⁱⁱⁱ —Ni1—N1 ^v	90,05 (5)
		N1 ⁱⁱ —Ni1—N1 ^{iv}	89,95 (5)
		N1 ^{iv} —Ni1—N1 ^v	89,94 (5)

Jedynym kompleksem cynku(II) z histaminolem, który udało się strukturalnie scharakteryzować, jest związek koordynacyjny **12**, o wzorze $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$. Krystalizuje on w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *Cc*. Wybrane dane krystalograficzne zebrano w Tabeli 5S, a upakowanie w komórce elementarnej przedstawiono na Rysunku 102. Cząsteczka kompleksu zbudowana jest z jonu cynku(II) związanego z dwoma chelatującymi jonami acetyloacetonianowymi oraz jednym ligandem imidazolowym, którego grupa hydroksylowa nie tworzy dodatkowego oddziaływania metal – tlen. Do części asymetrycznie niezależnej należy jeszcze cząsteczka wody, współtworząca wiązanie wodorowe z grupą –OH (Rys. 101). Kompleksy tworzone przez jony cynku(II) z pochodnymi imidazoli często wykazują wartości LK mniejsze od sześciu, a obecne w nich ligandy z grupami hydroksylowymi oraz aldehydowymi nie tworzą układów chelatujących (Rys. 35, 44, 45) [78, 82, 84, 85].



Rys. 101. Struktura związku koordynacyjnego **12**. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

Histaminol, mimo iż nie tworzy układu chelatującego, obecny jest w postaci tautomeru 4-podstawionego. Analogiczna sytuacja miała miejsce w związku koordynacyjnym **4**. Warto zwrócić uwagę, że oba te kompleksy wykazują niższe wartości LK (4 oraz 5), niż te w których niechelatująca cząsteczka histaminolu przyjmuje postać tautomeru 5-podstawionego, dla których LK = 6 w każdym przypadku. Możliwe jest postawienie tezy, iż przyjmowanie formy 4-podstawionej będzie miało miejsce w przypadku kompleksów o niższej LK, gdzie zagęszczenie atomów wokół jonu metalu jest mniejsze. Z kolei czynnikiem stabilizującym taki układ mógłby być nieco większy efekt indukcyjny podstawnika oddziałujący na pirydynowy atom azotu (podstawnik znajduje się bliżej), co zwiększyłoby nieco zasadowość liganda i siłę wiązania sigma donorowego. Podobnymi układami do związku **12** są opisane w literaturze związki cynku(II) i kadmu(II) z 4(5)-hydroksymetyloimidazolem (Rys. 31), w których ligand ten także występuje w postaci tautomeru 4-podstawionego. Oba związki są również zbliżone geometrycznie do opisywanego kompleksu cynku(II) [73, 74].



Rys. 102. Upakowanie w komórce elementarnej w związku koordynacyjnym **12**.

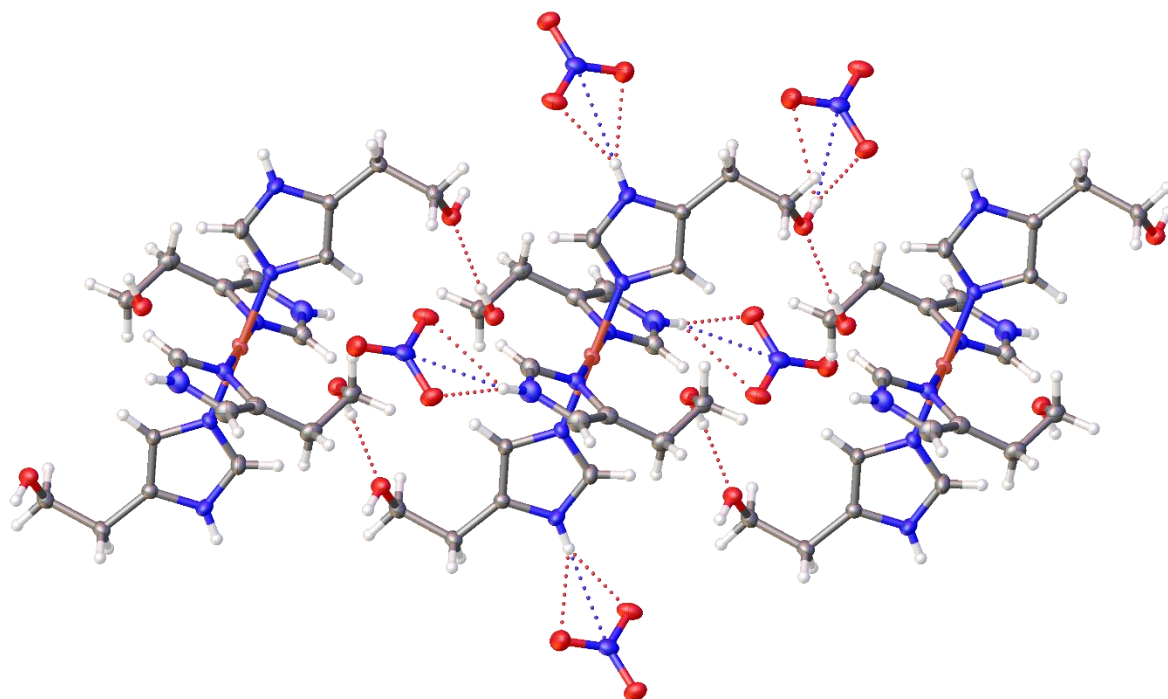
Centrum koordynacyjne przyjmuje praktycznie idealną geometrię piramidy tetragonalnej, parametr $\tau_5 = 0,00$, co jest skutkiem symetrycznego rozmieszczenia w podstawie figury czterech atomów tlenu, należących do grup acetyloacetonianowych. Jednakże, jon cynku(II) nie leży z nimi w jednej płaszczyźnie, a kąty pomiędzy wiązaniem metal – azot, a każdym z wiązań metal – tlen wynoszą więcej niż 90° . Długości wszystkich pięciu wspomnianych oddziaływań są do siebie zbliżone. Parametry geometryczne centrum metalicznego związku **12** zebrano w Tabeli 24.

Tab. 24. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **12**.

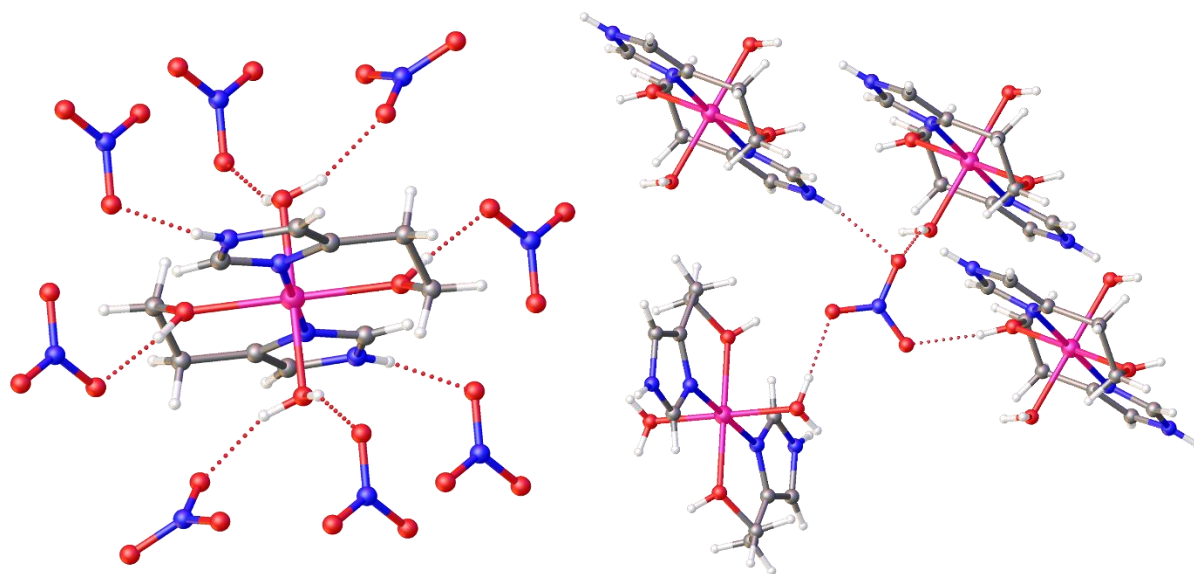
Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Zn1—N1	2,044 (5)	O5—Zn1—O3	151,31 (18)
Zn1—O2	2,055 (4)	O5—Zn1—N1	103,69 (18)
Zn1—O4	2,070 (4)	O3—Zn1—N1	104,89 (16)
Zn1—O5	2,022 (4)	O5—Zn1—O2	85,34 (16)
Zn1—O3	2,022 (4)	O3—Zn1—O2	88,61 (15)
		N1—Zn1—O2	107,05 (16)
		O5—Zn1—O4	87,97 (15)
		O3—Zn1—O4	83,96 (15)
		N1—Zn1—O4	101,75 (17)
		O2—Zn1—O4	151,20 (17)

We wszystkich koordynacyjnych związkach histaminolu cząsteczki kompleksu oraz ich przeciwjony powiązane są w swoich sieciach krystalicznych znaczną liczbą wiązań

wodorowych, a ich tworzeniu sprzyja budowa liganda imidazolowego. Powstające oddziaływania współtworzone są przez grupę NH pierścienia imidazolowego, grupę hydroksylową podstawnika, grupy azotanowe(V) pochodzące z soli metali stosowanych w syntezie oraz w niektórych przypadkach związane cząsteczki wody. Przykładowe sieci wiązań tworzone przez cząsteczki kompleksów przedstawiono na Rysunkach 103 i 104. Pełen wykaz wiązań wodorowych obecnych w związkach **5 – 12** został zestawiony w Tabelach 12S – 19S.



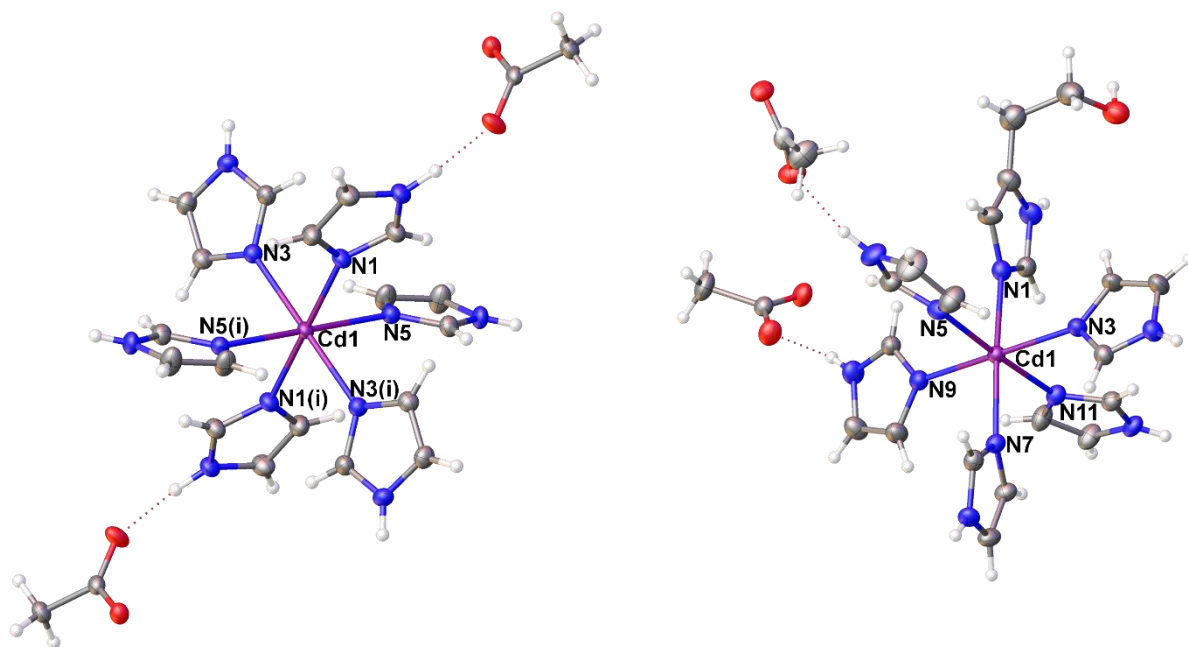
Rys. 103. Sieć wiązań wodorowych w związku koordynacyjnym **7**.



Rys. 104. Sieć wiązań wodorowych w związku koordynacyjnym **8**.

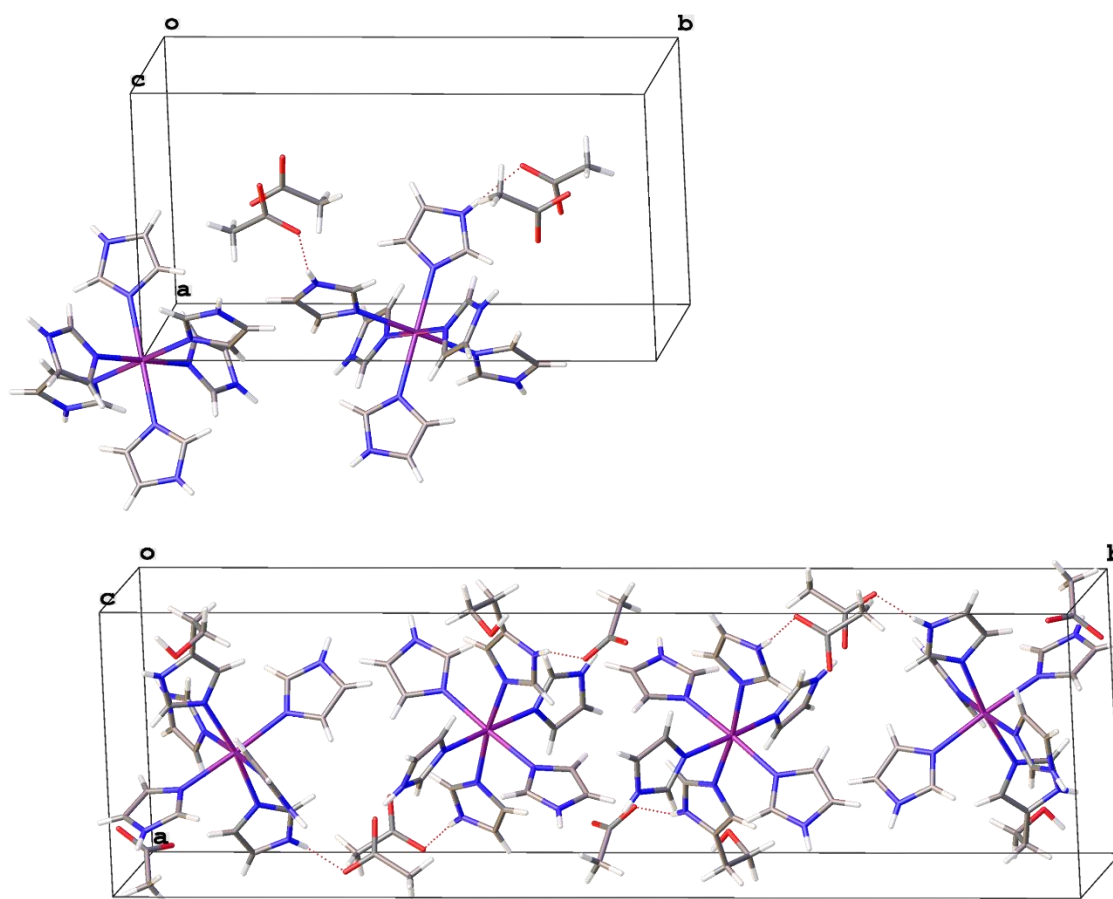
6.4.4 Związki kompleksowe z 1*H*-imidazolem

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano kryształy dwóch związków koordynacyjnych z 1*H*-imidazolem oraz ustalono ich struktury. Związek **13** jest homoleptycznym kompleksem o wzorze $[\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{CH}_3\text{COO})_2$, którego sfera koordynacyjna składa się z kadmu(II) oraz sześciu cząsteczek liganda imidazolowego. Jego kryształy zostały wykorzystane, wraz z 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolem, do otrzymania związku **14**, który jest układem heteroleptycznym, zbudowanym z pięciu cząsteczek 1*H*-imidazolu oraz jednej histaminolu, o wzorze $[\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_5(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})_2$. Oba związki koordynacyjne wykazują LK = 6, atom centralny związany jest z każdym z ligandów imidazolowych pojedynczym wiązaniem kadm – azot. Zawierają także po dwa jony octanowe, będące przeciwjonami dla dodatnio naładowanych jonów kompleksowych (Rys. 105). Cząsteczka histaminolu w związku **14** wiąże się w postaci tautomeru 5-podstawionego (obniżenie zawady sterycznej) i nie tworzy oddziaływania metal – tlen na skutek znacznego już wysycenia sfery koordynacyjnej. Jest to analogiczna sytuacja do związku **11**.



Rys. 105. Struktura związku koordynacyjnego **13** (po lewej) oraz **14** (po prawej). Operacje symetrii: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

Co prawda związki **13** i **14** krystalizują w takim samym układzie krystalograficznym (jednoskośny) oraz grupie przestrzennej ($P2_1/c$), jednak substytucja liganda imidazolowego powoduje znaczące zmiany w budowie sieci krystalicznej. Układ z histaminolem posiada większe wymiary komórki elementarnej, wartość b jest niemal dwukrotnie większa, objętość V zwiększyła się ponad dwukrotnie. Zmianie uległ sposób upakowania cząsteczek oraz wartość liczby $Z - z$ 2 na 4 (Rys. 106). Omawiane dane krystalograficzne zebrano w Tabeli 6S.



Rys. 106. Upakowanie w komórce elementarnej w związkach koordynacyjnych **13** (na górze) oraz **14** (na dole).

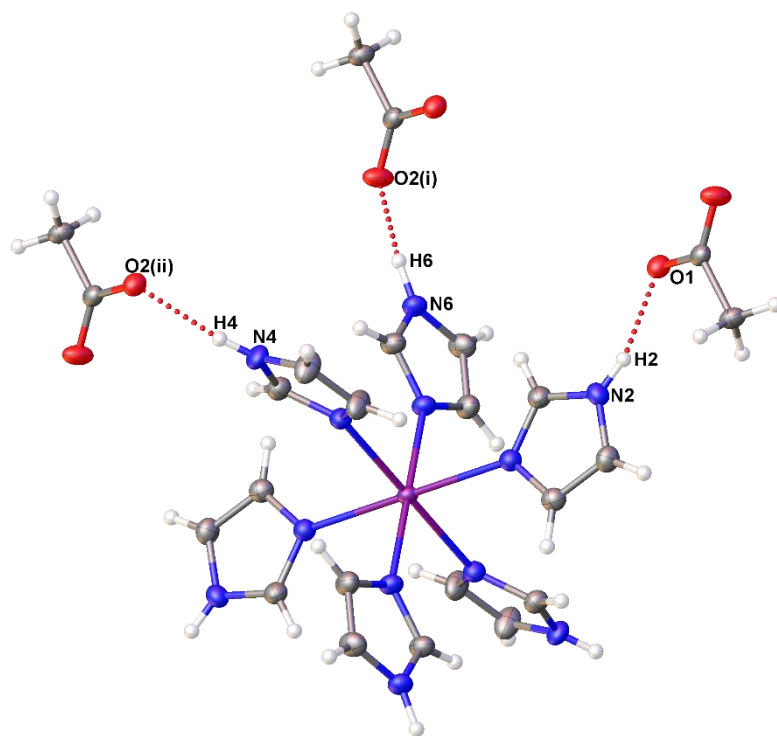
Geometria centrum koordynacyjnego w związku **13** jest niemal idealnie oktaedryczna. Długości wiązań kadm – azot różnią się nieznacznie, a miary kątów walencyjnych nie odbiegają o więcej niż 1° od wartości kątów prostych (Tab. 25). Układ wykazuje budowę centrum koordynacyjnego typu MN_6 , tak samo jak związek **11**, którego geometria jest bardzo zbliżona, pomimo że tworzy go inny ligand imidazolowy. Związek **13** posiada środek symetrii na atomie metalu, a związane pierścienie aromatyczne ligandów imidazolowych, znajdujące się po przeciwnych stronach centrum koordynacyjnego, leżą w jednej płaszczyźnie. Tych dwóch ostatnich cech nie wykazuje związek **14**. Po substytucji liganda geometria wokół jonu metalu jest w większym stopniu zniekształcona, co odzwierciedlają miary kątów walencyjnych (Tab. 26). Zmianie ulega również sieć wiązań wodorowych. W związku **13** znajdują się trzy różne wiązania wodorowe (Rys. 107), a jedna cząsteczka kationowego kompleksu współtworzy sześć oddziaływań tego typu. Wszystkie oddziaływania są utworzone pomiędzy grupą NH pierścienia imidazolowego, a atomem tlenu anionu octanowego. W związku **14** znajdują się analogiczne oddziaływania oraz obecne jest jedno dodatkowe, pomiędzy grupą hydroksylową histaminolu, a jonem octanowym (Rys. 108). Parametry wiązań wodorowych umieszczono w Tabelach 20S i 21S.

Tab. 25. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **13**. Operacje symetrii:
(i) $-x+2$, $-y+1$, $-z+1$.

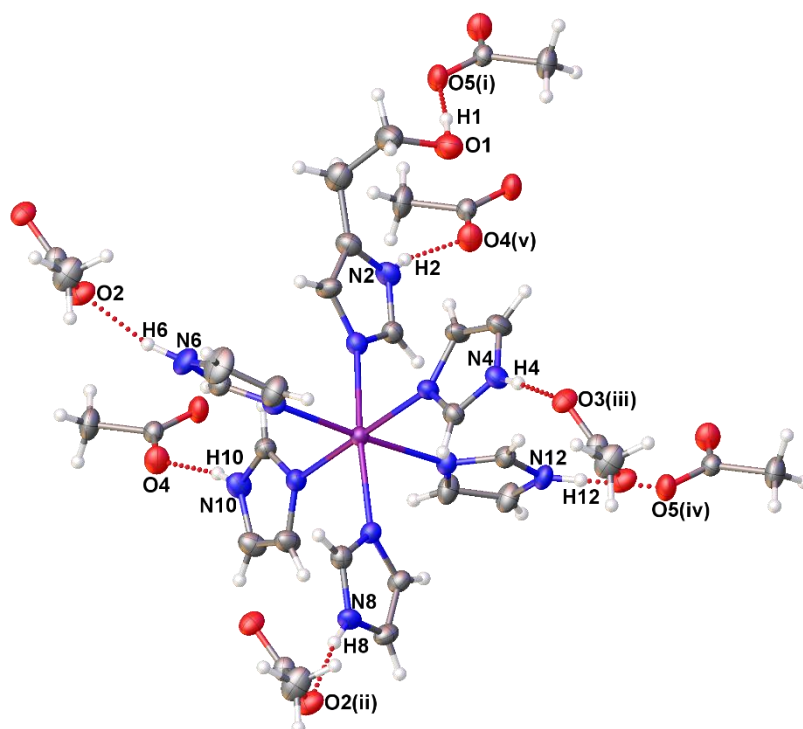
Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Cd1—N1	2,3262 (19)	N1—Cd1—N3	89,78 (7)
Cd1—N1 ⁱ	2,3263 (19)	N1 ⁱ —Cd1—N3	90,22 (7)
Cd1—N3	2,355 (2)	N1—Cd1—N3 ⁱ	90,22 (7)
Cd1—N3 ⁱ	2,355 (2)	N1 ⁱ —Cd1—N3 ⁱ	89,78 (7)
Cd1—N5	2,3780 (19)	N1—Cd1—N5	90,54 (7)
Cd1—N5 ⁱ	2,3780 (19)	N1 ⁱ —Cd1—N5	89,46 (7)
		N3—Cd1—N5	89,69 (7)
		N3 ⁱ —Cd1—N5	90,31 (7)
		N1—Cd1—N5 ⁱ	89,46 (7)
		N1 ⁱ —Cd1—N5 ⁱ	90,54 (7)
		N3—Cd1—N5 ⁱ	90,31 (7)
		N3 ⁱ —Cd1—N5 ⁱ	89,69 (7)

Tab. 26. Parametry geometryczne centrum koordynacyjnego w związku **14**.

Długości wiązań (Å)		Miary kątów walencyjnych (°)	
Cd1—N3	2,322 (4)	N3—Cd01—N5	91,83 (16)
Cd1—N9	2,333 (4)	N9—Cd01—N5	91,76 (16)
Cd1—N5	2,336 (4)	N3—Cd01—N7	92,50 (14)
Cd1—N7	2,336 (4)	N9—Cd01—N7	90,00 (15)
Cd1—N1	2,369 (4)	N5—Cd01—N7	96,77 (15)
Cd1—N11	2,392 (4)	N3—Cd01—N1	89,47 (14)
		N9—Cd01—N1	87,54 (15)
		N5—Cd01—N1	90,67 (15)
		N3—Cd01—N11	87,98 (15)
		N9—Cd01—N11	88,26 (15)
		N7—Cd01—N11	86,79 (14)
		N1—Cd01—N11	85,78 (14)



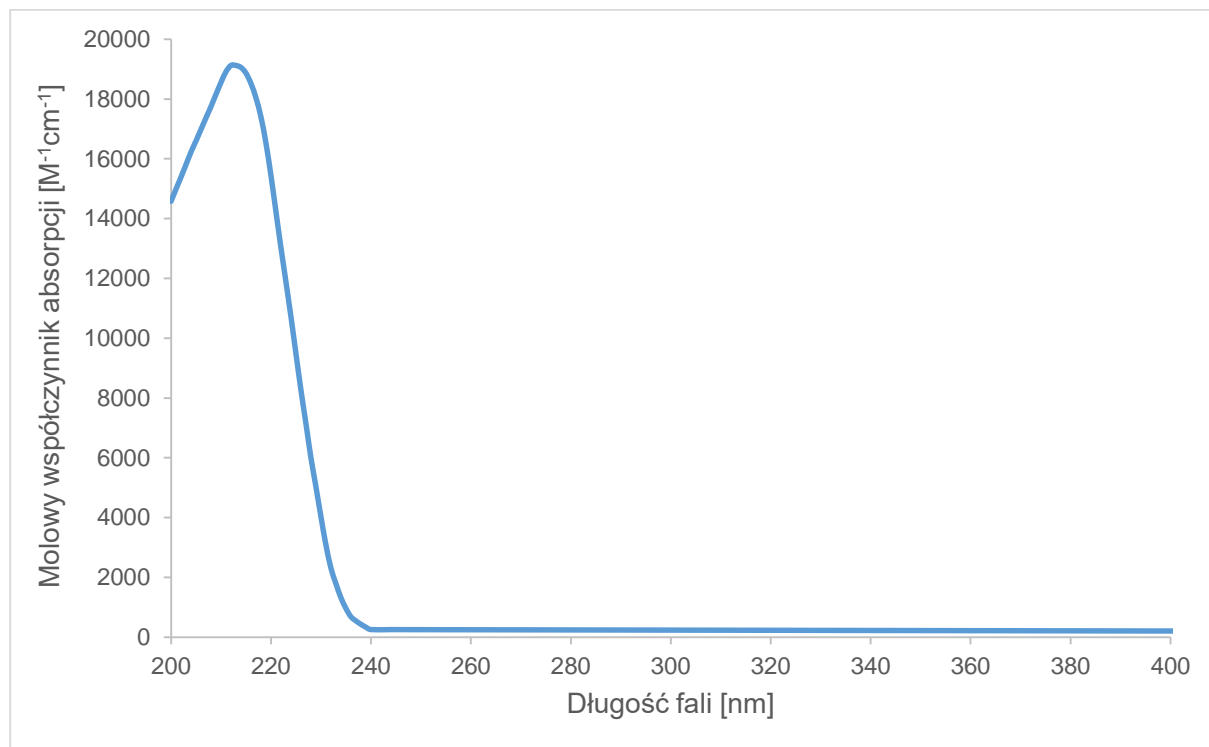
Rys. 107. Wiązania wodorowe w związku koordynacyjnym **13**. Operacje symetrii: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x, y, z-1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.



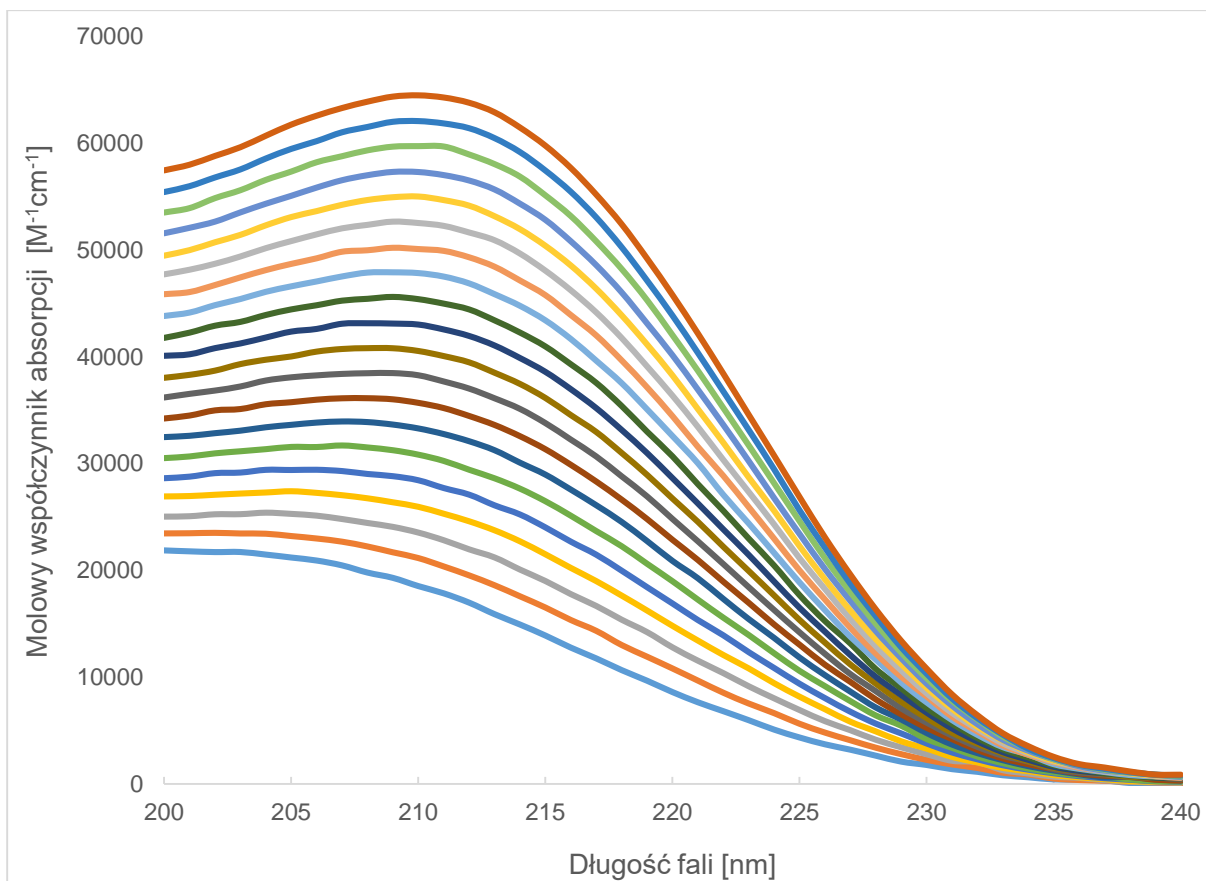
Rys. 108. Wiązania wodorowe w związku koordynacyjnym **14**. Operacje symetrii: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x+1, y, z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, y, z+1$. Elipsoidy drgań termicznych 50 %.

6.5 Analiza związków koordynacyjnych miedzi(II) z histaminolem w roztworach wodnych z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis

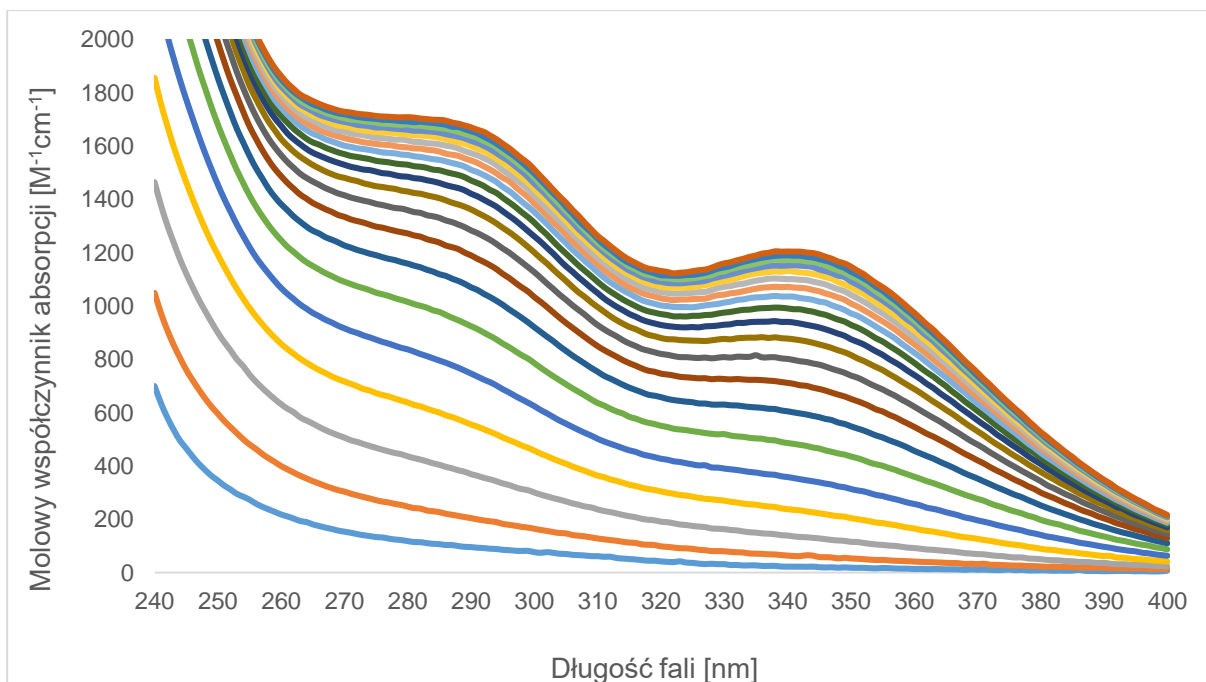
Celem pomiaru było porównanie widm UV-Vis związków kompleksowych miedzi(II) z histaminolem wykonywanych wraz ze zmieniającą się proporcją stężeń metal:ligand, tak by śledzić proces zapełniania się sfery koordynacyjnej atomu centralnego. Widma roztworów związków kompleksowych oraz samego histaminolu przedstawiono na Rysunkach 109-112. Dla niezwiązanego liganda obecne jest tylko jedno pasmo wewnątrzligandowego przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max} = 212$ nm). Pasma to ulega przesunięciu ku fioletowi na skutek związania liganda z jonem miedzi(II), z λ_{\max} przy około 200 nm (Rys. 110). Podczas dalszego miareczkowania roztworem histaminolu pasmo to przesuwa się ku czerwieni, wzrasta również molowy współczynnik absorpcji. Ciągłość tego efektu spowodowana jest stale rosnącym stężeniem histaminolu, zarówno w formie związanej z jonem metalu, jak i niezwiązanej w późniejszych etapach miareczkowania. W zakresie UV (Rys. 111) obserwujemy dwa pasma przeniesienia ładunku z cząsteczek liganda na atom metalu $\pi_1 \rightarrow \text{Cu(II)}$ (λ w zakresie od 260-320 nm) oraz $\pi_2 \rightarrow \text{Cu(II)}$ (λ_{\max} przy 336-342 nm), są one nieobecne w widmie UV roztworu histaminolu. Wzrost intensywności obu pasm staje się minimalny w pewnym momencie miareczkowania, co świadczy o wysyceniu sfery koordynacyjnej zdecydowanej większości jonów Cu(II). W przypadku związków kompleksowych miedzi(II) z imidazolami zwykle obserwuje się pasmo przejścia $n \rightarrow \text{Cu(II)}$ przy zakresie λ 200 – 220 nm, jednakże w tym przypadku najprawdopodobniej nakłada się ono z pasmem przejścia wewnątrzligandowego $\pi \rightarrow \pi^*$. W zakresie promieniowania widzialnego (Rys. 112) występuje szerokie pasmo absorpcji d-d, które wraz z postępującym procesem kompleksowania przesuwa się w kierunku światła niebieskiego do wartości λ_{\max} ok. 600 nm. Zmiana położenia maksimum absorpcji oznacza wzrost różnicy energii pomiędzy orbitalami molekularnymi d w układzie miedz(II) – histaminol [197, 198].



Rys. 109. Widmo wodnego roztworu histaminolu w zakresie UV.

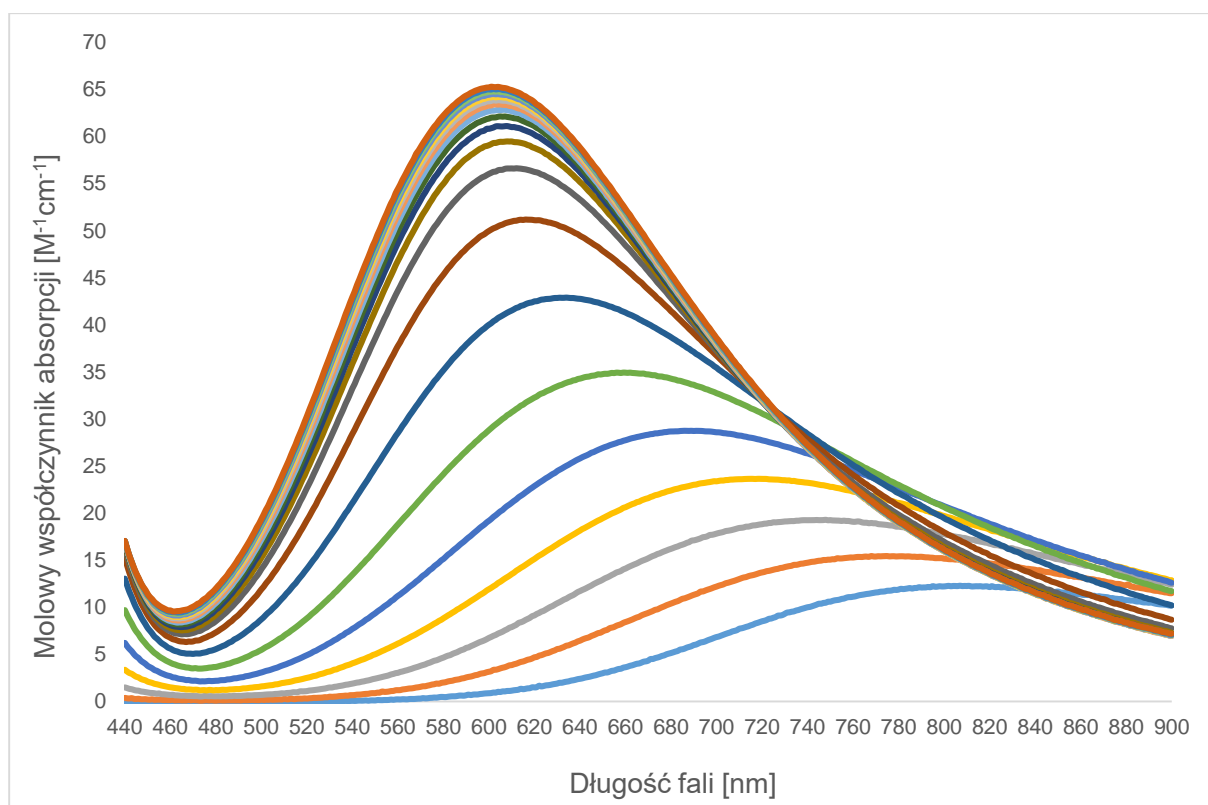


Rys. 110. Widma związków koordynacyjnych miedzi(II) z histaminolem podczas miareczkowania w zakresie długości fali 200 – 240 nm.



Rys. 111. Widma związków koordynacyjnych miedzi(II) z histaminolem podczas miareczkowania w zakresie długości fali 240 – 400 nm.



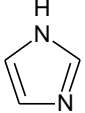
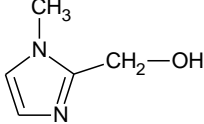
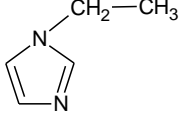
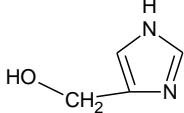
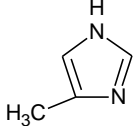
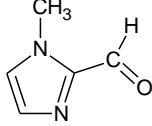
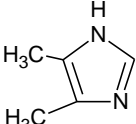
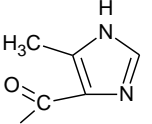
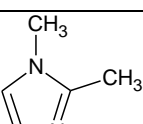
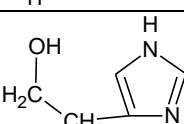


Rys. 112. Widma związków koordynacyjnych miedzi(II) z histaminolem podczas miareczkowania w zakresie długości fali 440 – 900 nm.

6.6 Wyniki pomiarów potencjometrycznych

W wyniku przeprowadzonych pomiarów oznaczono wartości pK_a dla 1*H*-imidazolu oraz 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu wynoszące odpowiednio 7,11 i 7,25. Wartość zmierzona dla 1*H*-imidazolu jest zgodna z danymi literaturowymi. Wszystkie podawane w tym rozdziale wartości wartości pK_a są wartościami stałej kwasowej sprotonowanych cząsteczek danej pochodnej imidazolu (sprzężonego kwasu). Zasadowość pochodnych imidazolu zależna jest od gęstości elektronowej na pirydynowym atomie azotu N_3 . Obecność podstawników „wyciągających” elektrony, takich jak grupa hydroksylowa, obniża właściwości zasadowe (spadek wartości pK_a sprzężonego kwasu). Z drugiej strony obecność grupy metylowej lub etylowej wywołuje dodatni efekt indukcyjny zwiększający gęstość elektronową na atomie N_3 , skutkiem czego zasadowość pochodnej imidazolu wzrasta. 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazol posiada przyłączony do pierścienia aromatycznego podstawnik alifatyczny zbudowany z dwóch atomów węgla oraz grupy hydroksylowej na jego końcu. Zmierzona wartość $pK_a = 7,25$ świadczy o obecności niewielkiego dodatniego efektu indukcyjnego oddziałującego na atom azotu N_3 , wywołanego obecnością tegoż podstawnika. Jednakże efekt ten jest znacznie mniejszy niż np. w przypadku podstawnika metylowego w cząsteczce 4(5)-metyloimidazolu (Tab. 27). Obecność grupy hydroksylowej osłabia dodatni efekt indukcyjny wywołany obecnością fragmentu alkilowego podstawnika, jednak jej odległość od atomu N_3 jest zbyt duża by móc obniżyć właściwości zasadowe liganda, co jest obserwowane dla np. 4(5)-hydroksymetyloimidazolu.

Tab. 27. Wartości pK_a wybranych ligandów. Dane literaturowe [16, 156-159, 161-163] oraz pomiarowe. Wyniki własne pogrubioną czcionką.

Ligand	pK_a	Ligand	pK_a
	7,12 (literaturowa) 7,11 (zmierzona)		6,98
	7,25		6,67
	7,80		5,16
	8,19		4,20
	8,21		7,25

Oznaczono wartości czterech kolejnych stałych trwałości K_1 , K_2 , K_3 i K_4 dla związków koordynacyjnych histaminolu z jonami miedzi(II), cynku(II), kadmu(II), kobaltu(II) oraz niklu(II). Wyniki zebrano w Tabeli 28, przedstawiając je w postaci logarytmów skumulowanych stałych trwałości dla poszczególnych kompleksów. Najwyższą stabilność przejawiają związki koordynacyjne histaminolu z jonami miedzi(II), następnie niklu(II) oraz kadmu(II), najmniejszą kobaltu(II) i cynku(II). Uzyskane wyniki są zgodne z szeregiem stabilności kompleksów metali przejściowych Irvinga-Williamsa.

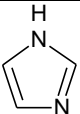
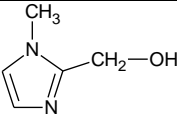
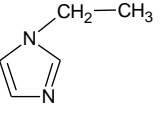
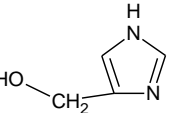
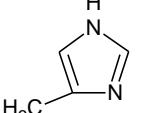
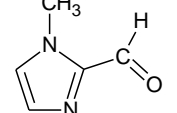
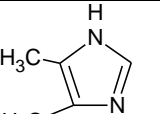
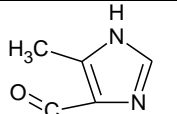
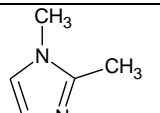
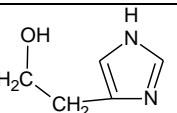
Tab. 28. Skumulowane stałe trwałości związków kompleksowych histaminolu z wybranymi jonami metali, $T = 25^\circ$, $I = 0,5$ M.

Jon metalu	$\text{Log } \beta_1$	$\text{Log } \beta_2$	$\text{Log } \beta_3$	$\text{Log } \beta_4$
Cu(II)	4,40±0,02	8,08±0,03	10,99±0,26	14,12±0,17
Ni(II)	3,15±0,02	6,17±0,12	8,28±0,07	10,87±0,06
Co(II)	2,76±0,06	5,74±0,06	7,79±0,08	10,36±0,09
Zn(II)	2,75±0,12	5,71±0,15	8,27±0,16	9,87±0,11
Cd(II)	2,80±0,13	5,66±0,11	9,63±0,07	11,71±0,10

Do porównania stabilności związków koordynacyjnych histaminolu z innymi ligandami imidazolowymi posłużono się wartościami stałych dla kompleksów z miedzią(II). Dane literaturowe dla wybranych ligandów wraz z otrzymanymi wynikami zestawiono w Tabeli 29. Wyniki otrzymane dla 1*H*-imidazolu nie odbiegają znacząco od danych literaturowych, co potwierdza prawidłowość wykonanych oznaczeń. Natomiast wartości stałych otrzymanych dla histaminolu są wyższe w porównaniu do pozostałych pochodnych imidazolowych. Wzrost

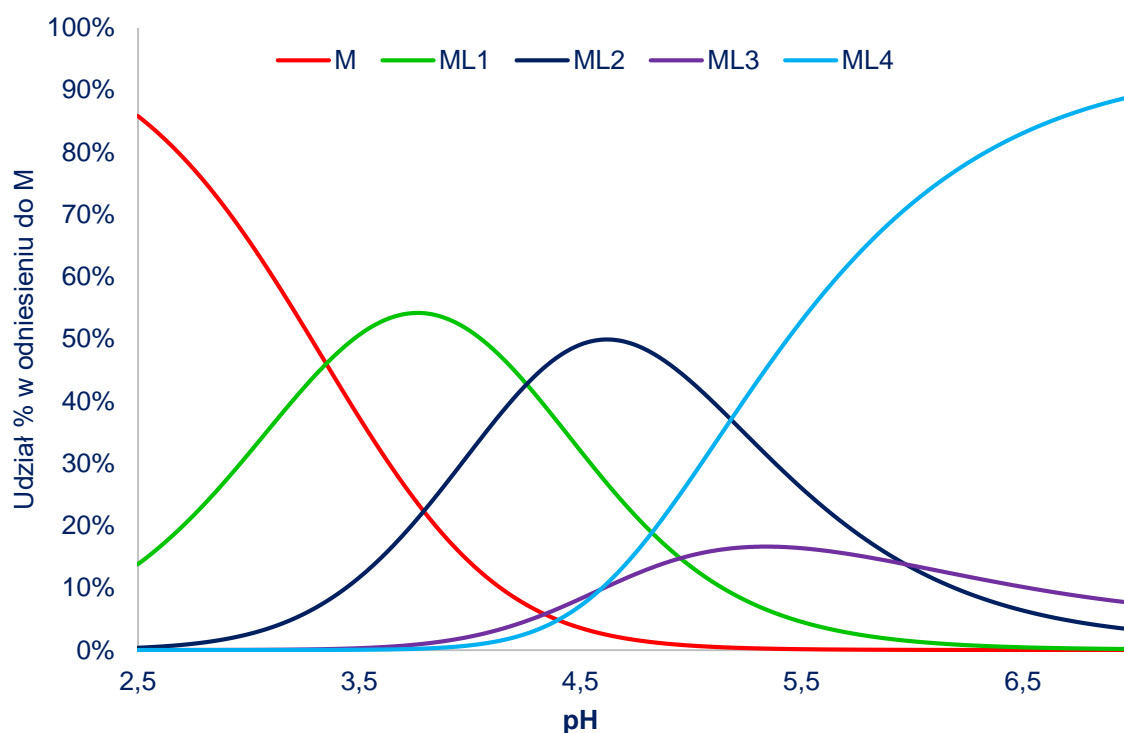
zasadowości ligandów, spowodowany obecnością grupy alkilowej w pozycji 2 lub 4 pierścienia imidazolowego, nie skutkuje powstawaniem bardziej stabilnych kompleksów. Pochodne te mają obniżoną zdolność π -akceptorową, a obecność podstawnika zwiększa zawadę steryczną blisko miejsca koordynacji. Porównanie stałych tworzenia kompleksów dla histaminolu oraz wspomnianych ligandów sugeruje obecność dodatkowego czynnika stabilizującego układ, jakim najpewniej jest utworzenie dodatkowego oddziaływania metal – tlen i powstanie układu chelatującego. Z drugiej strony, pochodne hydroksylowe i karbonylowe, których właściwości chelatujące zostały potwierdzone, wykazują niższe stałe trwałości w porównaniu do 1*H*-imidazolu głównie ze względu na ich obniżoną zasadowość [16]. Wynika z tego, iż wysokie wartości stałych trwałości związków koordynacyjnych 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu są sumarycznym efektem odpowiednio wysokiej zasadowości liganda oraz zdolności do chelatowania jonu metalu. Warto również zauważyć, że stałe kompleksów histaminolu są bardzo zbliżone do wartości dla 1-etyloimidazolu. Ligandy te mają bardzo zbliżoną wartość pK_a , jednak drugi z nich nie ma możliwości tworzenia dodatkowego oddziaływania. Wy tłumaczeniem tej sytuacji jest fakt, iż podstawnik w 1-etyloimidazolu znajduje się daleko od azotu N₃ tworzącego wiązanie koordynacyjne, nie powodując przez to tak dużej zawady sterycznej w cząsteczce kompleksu jak podstawnik histaminolu.

Tab. 29. Wartości skumulowanych stałych trwałości wybranych związków kompleksowych miedzi(II) z ligandami imidazolowymi. Wyniki własne pogrubioną czcionką. Dane literaturowe [16, 156-159, 161-163].

Ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	Ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
	4,31	7,84	10,76	12,90		4,04	7,48	10,08	11,70
	4,29	7,81	10,64	13,06					
	4,40	7,99	10,98	13,22		3,60	7,05	9,53	10,90
	4,18	7,74	10,70	13,05		2,87	5,63	7,62	8,85
	3,72	6,92	9,55	10,78		3,39	5,80	7,37	8,38
	3,70	6,80	9,18	10,80		4,40	8,08	10,99	14,12

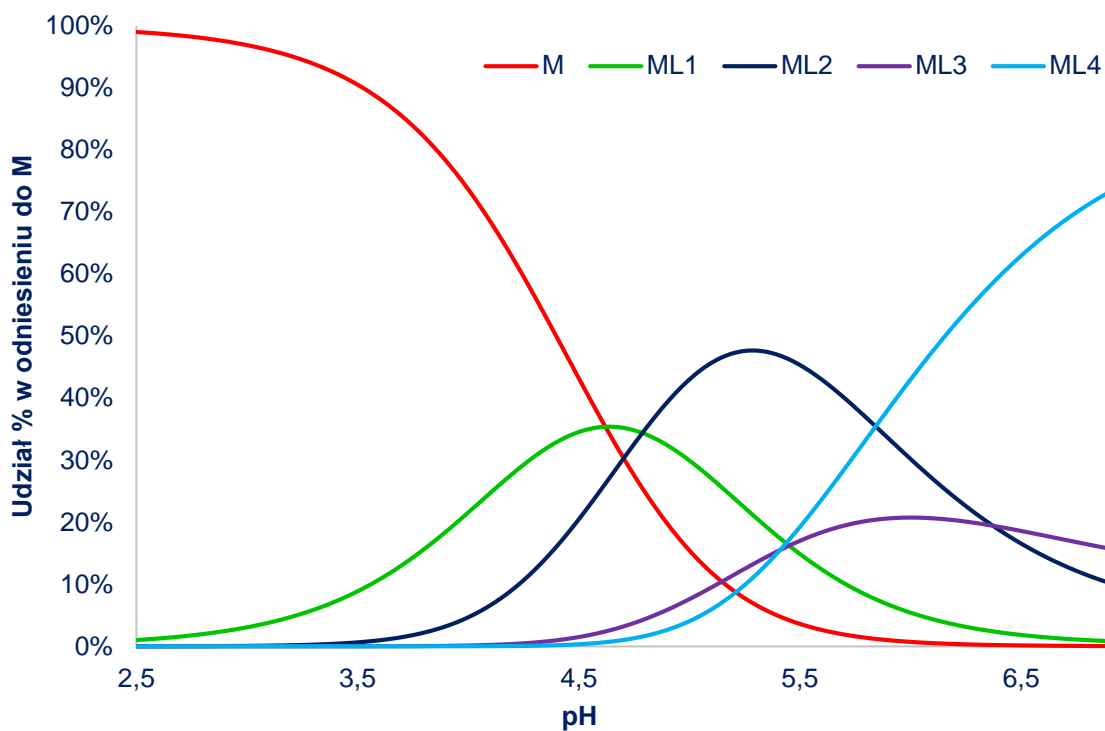
Na podstawie oznaczonych stałych trwałości związków koordynacyjnych, wyznaczone zostały zależności udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w układzie metal – histaminol w zależności od pH. Pozwalają one na prześledzenie przebiegu reakcji kompleksowania metalu oraz określenie, jak zmienia się skład powstających związków koordynacyjnych w trakcie trwania tego procesu. Na Rysunku 113 przedstawiono zależność wyznaczoną dla jonów miedzi(II). Od samego początku reakcji kompleksowania obserwujemy szybki spadek wolnych jonów miedzi(II) oraz tworzenie układu jednopodstawionego ML1. Z biegiem reakcji ilość tej formy zaczyna maleć, wraz ze wzrostem stężenia kompleksu

dwupodstawionego ML2, który następnie ustępuje formie czteropodstawionej ML4. W trakcie trwania miareczkowania, powstaje także układ z trzema cząsteczkami liganda (ML3), jednakże w mniejszych ilościach w porównaniu do pozostałych, a jego maksymalny udział nie przekracza 20 % w żadnym momencie trwania reakcji. W końcowym roztworze formą zdecydowanie dominującą jest kompleks z czterema cząsteczkami liganda, stanowiąc niemal 90 % wszystkich związków koordynacyjnych. W wyniku przeprowadzonych syntez udało się otrzymać i wyizolować układy miedź(II) – histaminol zawierające jedną, dwie oraz cztery cząsteczki tego liganda (por. rozdział 6.3.3), odpowiadające formom ML1, ML2, ML4. Pomimo starań, nie uzyskano związku podstawionego trzema cząsteczkami imidazolu. W świetle uzyskanych wyników w roztworze należy stwierdzić, iż najprawdopodobniej przyczyną owych trudności jest niskie stężenie ML3 powstające w trakcie reakcji kompleksowania, a forma ta nie jest dominującym indywiduum koordynacyjnym w żadnym zakresie stężeń liganda, zdolnego do wiązania jonu metalu. Nie można jednak wykluczyć, iż problemem może być sam proces krystalizacji, np. na etapie tworzenia się zarodków kryształu.

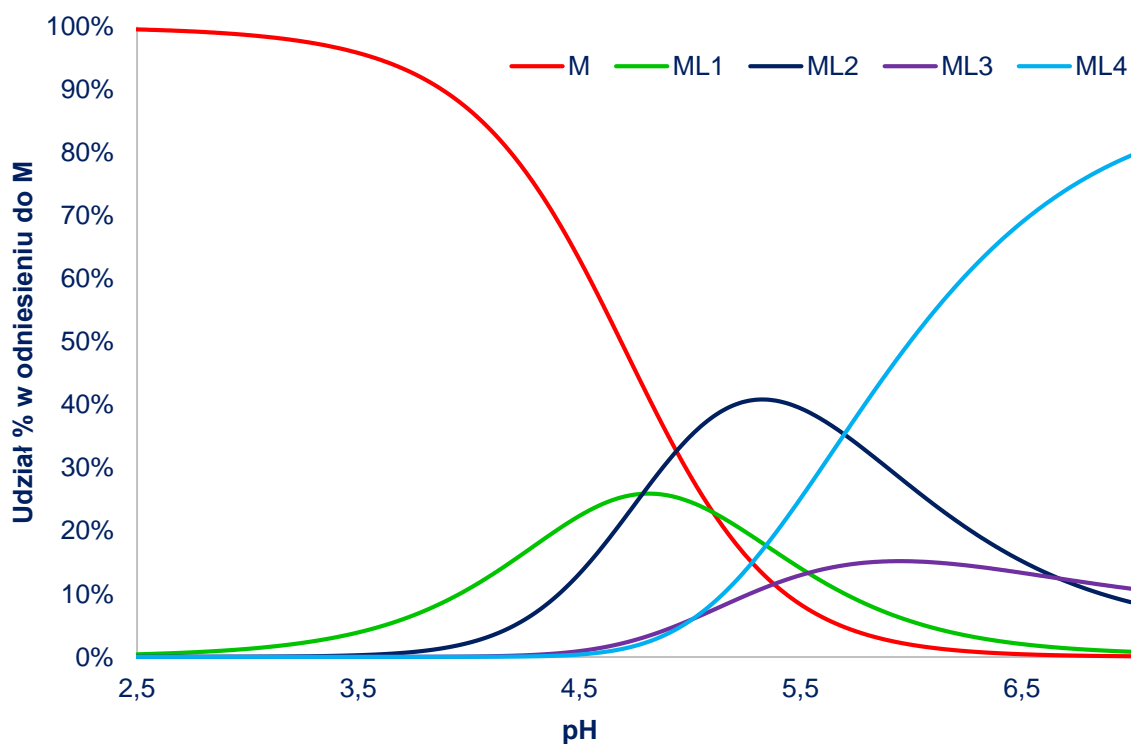


Rys. 113. Zależność udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w układzie jon miedzi(II) – histaminol (M:L = 1:4) od pH. M – wolne jony metalu, ML_n – kompleks utworzony z n cząsteczek liganda.

Podobny do jonów miedzi(II), a bardzo zbliżony między sobą przebieg wyznaczonych zależności mają jony nikiel(II) oraz kobaltu(II) (Rys. 114 i 115). W ich przypadku, spadek stężenia wolnych jonów metalu następuje wolniej, co wynika z niższej trwałości ich kompleksów w porównaniu z jonami miedzi(II). Podczas trwania reakcji kolejnymi formami obecnymi w roztworze w największej ilości są jedno-, dwu- i czteropodstawiona, przy czym udziały tej ostatniej w końcowej mieszaninie wynoszą niemal 80 %. Podobnie jak w przypadku kompleksów miedzi(II), forma ML3 powstaje w mniejszej ilości.

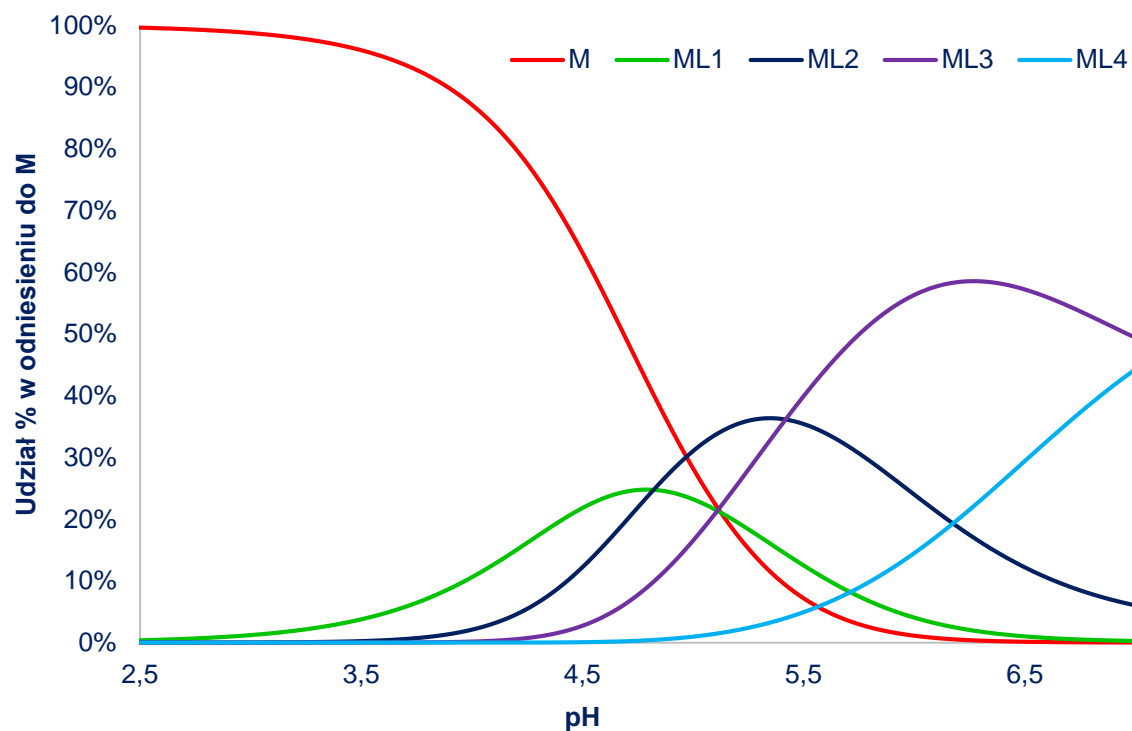


Rys. 114. Zależność udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w układzie jon nikiel(II) – histaminol (M:L = 1:4) od pH. M – wolne jony metalu, ML_n – kompleks utworzony z n cząsteczek liganda.

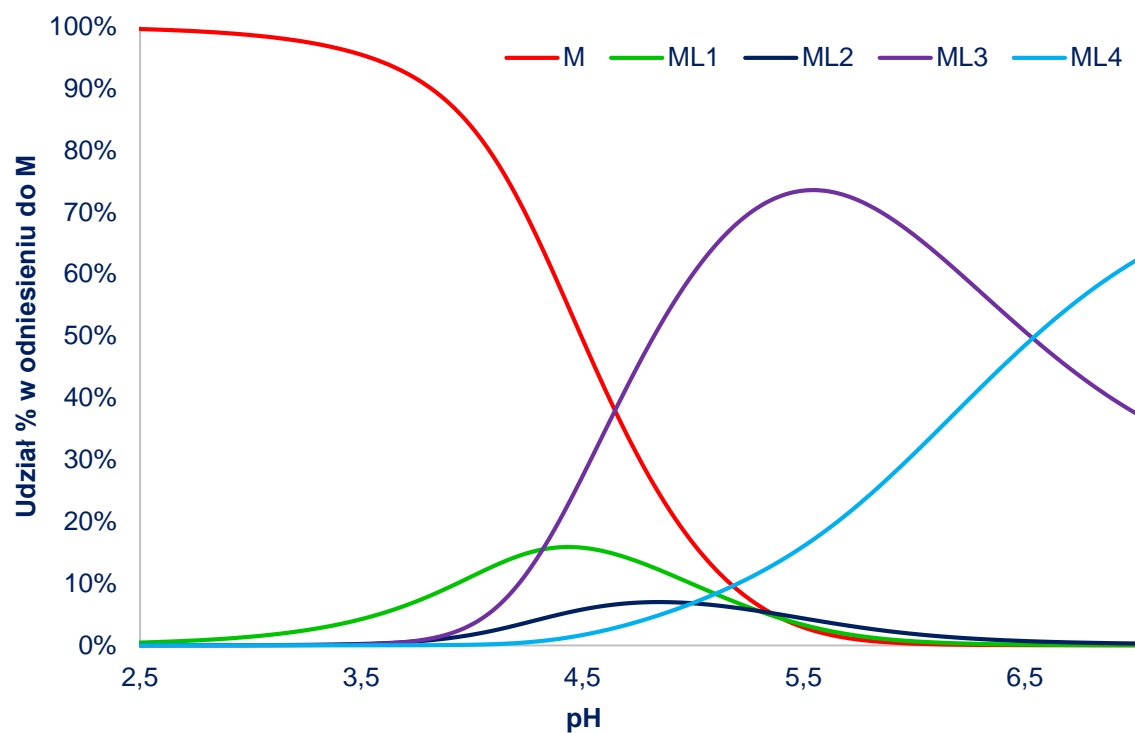


Rys. 115. Zależność udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w układzie jon kobaltu(II) – histaminol (M:L = 1:4) od pH. M – wolne jony metalu, ML_n – kompleks utworzony z n cząsteczek liganda.

Nieco odmienny przebieg mają wyznaczone zależności dla jonów cynku(II) oraz kadmu(II) (Rys. 116 i 117). Główną różnicą jest obecność dominującej w pewnym zakresie stężeń liganda formy trzypodstawionej. W przypadku kompleksowania jonów kadmu(II), kompleks ML3 powstaje na wczesnym etapie reakcji i podczas niemal całego jej przebiegu pozostaje głównym produktem, ustępując dopiero na jej końcu formie czteropodstawionej.



Rys. 116. Zależność udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w układzie jon cynku(II) – histaminol (M:L = 1:4) od pH. M – wolne jony metalu, ML_n – kompleks utworzony z n cząsteczek liganda.



Rys. 117. Zależność udziałów procentowych poszczególnych indywiduów obecnych w układzie jon kadmu(II) – histaminol (M:L = 1:4) od pH. M – wolne jony metalu, ML_n – kompleks utworzony z n cząsteczek liganda.

7. Podsumowanie oraz wnioski

W ramach prowadzonych badań:

- z powodzeniem przeprowadzono syntezę ligandów: 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu, 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu. Dwa pierwsze otrzymano w postaci czystych związków, ostatni w postaci soli z bromowodorkiem.
- Scharakteryzowano właściwości kwasowo-zasadowe histaminolu.
- Oznaczono stałe trwałości związków koordynacyjnych histaminolu z wybranymi jonami metali przejściowych w roztworach wodnych. Powstające układy cechują się wysoką stabilnością w porównaniu do kompleksów innych ligandów imidazolowych. Spowodowane jest to budową cząsteczki histaminolu i wynikającym z niej właściwościami.
- Przeanalizowano przebieg reakcji kompleksowania dla wybranych jonów metali przejściowych. Oznaczono główne formy koordynacyjne obecne w trakcie trwania tego procesu i po jego zakończeniu.
- Scharakteryzowano strukturalnie 2 ligandy imidazolowe oraz 14 związków koordynacyjnych.
- Otrzymano struktury trzech związków kompleksowych miedzi(II) z histaminolem, które ilustrują kolejne etapy tworzenia się wysyczonego przez ligand układu koordynacyjnego.
- Z powodzeniem wykorzystano 1*H*-imidazol jako ligand pomocniczy do otrzymania związku kadmu(II) z histaminolem.
- Scharakteryzowano strukturalnie dwa związki koordynacyjne 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol)u, gdzie związek ten pełni nietypową dla niego rolę liganda mostkującego.

Ponadto stwierdzono, iż:

- histaminol w związkach koordynacyjnych tworzy przede wszystkim wiązanie metal – azot, a ilość powstających układów chelatujących zależna jest od ilości ligandów imidazolowych przypadających na jeden atom metalu.
- Potwierdzono zdolność histaminolu do tworzenia układów chelatujących oraz wysoką tendencję do występowania w tej roli w związkach kompleksowych
- Jeśli histaminol tworzy jedynie wiązanie metal – azot, to w przypadku gdy jest to kompleks o LK = 6, histaminol występuje w formie tautomeru 5-podstawionego.
- W przypadku kompleksów histaminolu oraz 4(5)-(β -metoksyetylo)imidazolu o LK < 6, ligandy te wiążą się w postaci tautomeru 4-podstawionego.

8. Źródła literaturowe

- [1] R.J. Sundberg, R.B. Martin, *Chem. Rev.* **4** (1974) 471.
- [2] K. Hofmann, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Volume 6: Imidazole and its derivatives*, Wiley, Londyn, 1953.
- [3] J. Revuelta, F. Machetti, S. Cicchi, *Five-Membered Heterocycles: 1,3-Azoles*, W: J. Alvarez-Builla, J.J. Vaquero, J. Barluenga, *Modern Heterocyclic Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2011.
- [4] S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.* **20** (1966) 783.
- [5] R.R. Gupta, M. Kumar, V. Gupta, *Heterocyclic Chemistry: Volume II: Five-Membered Heterocycles*, Springer, Berlin, 1999.
- [6] E. Clementi, H. Clementi, D.R. Davis, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 4725.
- [7] E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 4731.
- [8] D.R. Lide, W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition*, Internet Version, 2010.
- [9] H. Walbaand, R.W. Isensee, *J. Org. Chem.* **26(8)** (1961) 2789.
- [10] G. Yagil, *Tetrahedron* **23** (1967) 2855.
- [11] P. George, G.I.H. Hanania, D.H. Irvine, I. Abu-Issa, *J. Chem. Soc.* (1964) 5689.
- [12] K. Baaranowska, N. Piwowarska, A. Herman, A. Dołęga, *New J. Chem.* **36** (2012) 1574.
- [13] S. Kiviniemi, A. Sillanpaa, M. Nissinen, K. Rissanen, M.T. Lamsa, J. Pursiainen, *Chem. Commun.* **10** (1999) 897.
- [14] A. Takemura, L.J. McAllister, S. Hart, N.E. Pridmore, P.B. Karadakov, A.C. Whitwood, D.W. Bruce, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 6721.
- [15] J.D. Vaughan, Z. Mughrabi, E.C. Wu, *J. Org. Chem.* **35(4)** (1970) 1141.
- [16] B. Barszcz, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 2259.
- [17] N. Masciocchi, G.A. Ardizzoia, G. LaMonica, A. Maspero, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 6983.
- [18] P. Drozdowski, B. Pawlak, T. Glowiak, *Transition Met. Chem.* **28** (2003) 727.
- [19] M. Pasquali, G. Marini, C. Floriani, A.G. Manfredotti, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2525.
- [20] H. Fuess, H. Bartunik, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 2803.
- [21] J. Berg, L. Stryer, J.L. Tymoczko, *Biochemia PWN*, Warszawa, 2007.
- [22] H. Siegel, A. Saha, N. Saha, P. Carloni, L.E. Kapinos, R. Griesser, *J. Inorg. Biochem.* **78** (2000) 129.
- [23] I. Torok, P. Surdy, A. Rockenbauer, L. Korecz Jr, G.J. Koolhaas, T. Gajda, *J. Inorg. Biochem.* **71** (1998) 7.
- [24] I. Bertini, A. Rosato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **18** (2007) 2546.

- [25] C. Andreini, I. Bertini, A. Rosato, *Acc. Chem. Res.* **42(10)** (2009) 1471.
- [26] B. Sarkar, T.P.A. Kruck, Copper-amino acid complexes in human serum, W: J. Peisach, P. Aisen, W.E. Blumberg (Eds.), *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York, 1966, pp, 183.
- [27] G. Kastas, H. Pasaoglu, B. Karabulut, *Polyhedron* **30** (2011) 2599.
- [28] D. Mikulski, K. Basinski, A. Gasowska, R. Bregier-Jarzebowska, M. Molski, L. Lomozik, *Polyhedron* **31** (2012) 285.
- [29] A. Dołęga, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 916.
- [30] S.W. Fox, *Chem. Rev.* **32(1)** (1943) 47.
- [31] B. Sarkar, *J. Inorg. Biochem.* **79** (2000) 187.
- [32] D. Wierzbicka, G. Gromadzka, *Postepy Hig. Med. Dosw.* **68** (2014) 912.
- [33] N. Liu, L. Shi-li Lo, S. H. Askary, L. Jones, T.Z. Kidane, T. Trang, M. Nguyen, J. Goforth, Y.-H. Chu, E. Vivas, M. Tsai, T. Westbrook, M.C. Linder, *J. Nutr. Biochem.* **18** (2007) 597.
- [34] V. Pelmeshnikov, P.E.M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **128(23)** (2006) 7466.
- [35] P.R. Carey, F.D. Sönnichsen, V.C. Yee, *IUBMB Life* **56(10)** (2004) 575.
- [36] H. Nicholson, B.F. Anderson, T. Bland, S.C. Shewry, J.W. Tweedie, E.N. Baker, *Biochemistry* **36** (1997) 341.
- [37] P.T. Gomme, K.B. McCann, J. Bertolini, *Drug Discov. Today* **10(4)** (2005) 267.
- [38] J.W. Whittaker, *Arch. Biochem. Biophys.* **525** (2012) 111.
- [39] M. Jutel, T. Watanabe, M. Akdis, K. Blaser, C.A. Akdis, *Curr Opin Immunol*, **14(6)** (2002) 735.
- [40] C.A. Akdis, K. Blaser, *J. Allergy Clin. Immunol.* **112(1)** (2003) 15.
- [41] P. Górski, *Alergia* **4** (2007) 33.
- [42] G. Marone, F. Granata, G. Spadaro, A. Genovese, M. Triggiani, *J. Allergy Clin. Immunol.* **112(4 Suppl)** (2003) S83.
- [43] E.N. Marieb, K. Hoehn, *Human Anatomy & Physiology* Pearson, Boston, 2013.
- [44] J. Bergmark, G. Granerus, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* **34(4)** (1974) 365.
- [45] P. Garnuszek, J.K. Maurin, J. Witowska-Jarosz, *Inorganica Chim. Acta* **338** (2002) 119.
- [46] J.J. Bonnet, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **95 (15)** (1973) 4829.
- [47] A. Torreggiani, M. Tamba, S. Bonora, G. Fini, *Biopolymers* **72** (2003) 290.
- [48] S. Materazzi, R. Curini, A. Gentili, G. D'Ascenzo, *Thermochirica Acta* **307** (1997) 45.
- [49] M. Bordiga, F. Travaglia, M. Locatelli, M. Arlorio, J.D. Coisson, *J. Agric. Food Chem.* **58** (2010) 10202.
- [50] E. López-Rituerto, A. Avenoza, J.H. Busto, J.M. Peregrina, *J. Agric. Food Chem.* **61** (2013) 9464.
- [51] Z. Tarnok, I. Tarnok, *Agents Actions* **18** (1986) 34.

- [52] I.K. Cheah, B. Halliwell, *Biochimica et Biophysica Acta* **1822** (2012) 784.
- [53] R. Kohen, Y. Yamamoto, K.C. Cundy, B.N. Ames, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **85** (1988) 3175.
- [54] A. Kolodziejczyk, *Naturalne związki organiczne*, PWN, Warszawa, 2006.
- [55] B. Narasimhan, D. Sharma, P. Kumar, *Med. Chem. Res.* **20(11)** (2011) 1119.
- [56] E.B. Anderson, T.E. Long, *Polymer* **51** (2010) 2447.
- [57] L. De Luca, *Curr. Med. Chem.* **13(1)** (2006) 1.
- [58] A. Bhatnagar, P.K. Sharma, N. Kumar, *Int. J. PharmTech. Res.* **3** (2011) 268.
- [59] D. Dembereinyamba, K.S. Kim, S. Choi, S.Y. Park, H. Lee, C.J. Kim, I.D. Yoo, *Bioorg. Med. Chem.* **12(5)** (2004) 853.
- [60] V.K. Kapoor, R. Chadha, P.K. Venisetty, S. Prasanth, *J. Sci. Ind. Res.* **62** (2003) 659.
- [61] S. Nakamura, *Pharm. Bull.* **3(5)** (1955) 379.
- [62] P.J. Barnes, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **188** (2013) 901.
- [63] M.N. Pemberton, R.J. Oliver, E.D. Theaker, *Br. Dent. J.* **196(9)** (2004) 529.
- [64] E. Vasquez, R. Pollak, E. Benedetti, *Clin. Transplant.* **15** (2001) 95.
- [65] S.N. Riduan, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 9055.
- [66] L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser, *Dalton Trans.* **9** (2007) 955.
- [67] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **90** (2015) 47.
- [68] A.W. Addison, N.T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **7** (1984) 1349.
- [69] R.J. Dudley, B.J. Hathaway, P.G. Hodgson, *J. Chem. Soc. A* (1971) 3355.
- [70] L. Kálmán, G. Argay, D. Scharfenberg-Pfeiffer, E. Höhne, B. Ribár, *Acta Cryst.* **B47** (1991) 168.
- [71] L. Kálmán, L. Párkányi, G. Argay, *Acta Cryst.* **B49** (1993) 1039.
- [72] K. Kurdziel, T. Głowiak, *J. Coord. Chem.* **60(8)** (2007) 877.
- [73] A. Dołęga, K. Baranowska, Ż. Jarzabek, *Acta Cryst.* **E64** (2008) m1515.
- [74] A. Dołęga, K. Baranowska, A. Pladzyk, K. Majcher, *Acta Cryst.* **C64** (2008) m259.
- [75] B. Barszcz, T. Głowiak, K. Detka, *Polyhedron* **22** (2003) 1329.
- [76] L. Alagna, S.S. Hasnain, B. Piggott, D.J. Williams, *Biochem. J.* **220** (1984) 591.
- [77] Y.-H. Zhou, D.-L. Sun, J. Tao, L.-Q. Chen, Y.-F. Huang, Y.-K. Li, Y. Cheng, *J. Coord. Chem.* **67(14)** (2014) 2393.
- [78] S.P. Yang, L.-S. Long, X.-M. Chen, L.-N. Ji, *Acta Cryst.* **C55** (1999) 869.
- [79] B. Barszcz, A. Jabłońska-Wawrzycka, K. Stadnicka, J. Jezierska, *Polyhedron* **27** (2008) 3500.

- [80] B. Barszcz, A. Jabłońska-Wawrzycka, K. Stadnicka, S.A. Hodorowicz, *Inorg. Chem. Commun.*, **8** (2005) 951.
- [81] A. Jabłońska-Wawrzycka, B. Barszcz, K. Stadnicka, *J. Therm. Anal. Calorim.* **101** (2010) 463.
- [82] L. Koskinen, S. Jääskeläinen, P. Hirva, M. Haukka, *Solid State Sciences* **35** (2014) 81.
- [83] J.M. Dominguez-Vera, A. Rodriguez, R. Cuesta, R. Kivekäs, E. Colacio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 561.
- [84] L.-S. Long, Y.-P. Ren, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Appl. Organometal. Chem.* **17** (2003) 319.
- [85] B. Barszcz, S. A. Hodorowicz, K. Stadnicka, A. Jabłońska-Wawrzycka, *Polyhedron* **24** (2005) 627.
- [86] A. Jabłońska-Wawrzycka, B. Barszcz, M. Zienkiewicz, M. Hodorowicz, J. Jezińska, K. Stadnicka, Ł. Lechowicz, W. Kaca, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **129** (2014) 632.
- [87] D. Sun, K.-Q. Pan, H.-J. Xu, *Asian J. Chem.* **26(21)** (2014) 7355.
- [88] J. Palion-Gazda, B. Machura, T. Klemens, J. Kłak, *Polyhedron* **81** (2014) 465.
- [89] Y.-Y. Yang, L. Szeto, G.-F. Ouyang, Z.-Q. Huang, W.-T. Wong, S.W. Ng, *Appl. Organometal. Chem.* **19** (2005) 352.
- [90] M. Goodgame, S.D. Holt, B. Piggott, D.J. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **107** (1985) 49.
- [91] Y.-Y. Yang, Z.-Q. Huang, X.-M. Chen, W.-T. Wong, S.W. Ng, *Appl. Organometal. Chem.* **19** (2005) 354.
- [92] L.-L. Zheng, J.-D. Leng, R. Herchel, Y.-H. Lan, A.K. Powell, M.-L. Tong, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 2229.
- [93] S.K. Jana, S.K. Seth, H. Puschmann, M. Hossain, S. Dalai, *RSC Adv.* **8** (2014) 57855.
- [94] The Cambridge Structural Database, C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171.
- [95] K. Kurdziel, T. Głowiak, J. Jezińska, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 459.
- [96] K. Kurdziel, T. Głowiak, J. Jezińska, *Polyhedron* **21** (2002) 1857.
- [97] B. Piggott, M.B. Hursthouse, P. Thornton, N.P.C. Walker, *Polyhedron* **7(4)** (1988) 323.
- [98] Y.-L. Zhou, H. Liang, M.-H. Zeng, *Acta Cryst.* **E66** (2010) m188.
- [99] Y.-L. Zhou, M.-H. Zeng, S.W. Ng, *Acta Cryst.* **E63** (2007) m15.
- [100] Y.-L. Zhou, H. Liang, M.-H. Zeng, *Acta Cryst.* **E66** (2010) m189.
- [101] B. Piggott, *Polyhedron* **8** (1989) 769.
- [102] M.-H. Zeng, Y.-L. Zhou, S.W. Ng, *Acta Cryst.* **E62** (2006) m2101.
- [103] G.J. Hamilton, J.R. Ferraro, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1979) 515.

- [104] B. Barszcz, T. Głowiak, J. Jezierska, *Polyhedron* **18** (1999) 3713.
- [105] M.S. Won, Y.H. Lee, E. Rukmini, J.M. Harrowfield, Y. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* **38** (2013) 156.
- [106] L.-S. Long, L.-S. Zheng, X.-M. Chen, S.W. Ng, *Main Group Met. Chem.* **24(7)** (2001) 461.
- [107] B. Barszcz, S. Hodorowicz, A. Jabłońska-Wawrzycka, K. Stadnicka, *J. Coord. Chem.* **58(3)** (2005) 203.
- [108] G. Brewer, C. Brewer, R.J. Butcher, M. Zemba, *Inorg. Chem. Commun.* **64** (2016) 35.
- [109] D. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12626.
- [110] B. Müller, A. Schneider, M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 1900.
- [111] T.M. Muzioł, G. Wrzeszcz, Ł. Chrząszcz, *Polyhedron* **30** (2011) 169.
- [112] J.-J. Bonnet, Y. Jeannin, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **95** (1972) 61.
- [113] A. Wojtczak, M. Jaskolski, Z. Kosturkiewicz, *Acta Cryst.* **C41** (1985) 1752.
- [114] J.-J. Bonnet, Y. Jeannin, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **93** (1970) 287.
- [115] A. Wojtczak, Z. Kosturkiewicz, A. Surdykowski, *Acta Cryst.* **C46** (1990) 578.
- [116] J.-J. Bonnet, Y. Jeannin, *Acta Cryst.* **B26** (1970) 318.
- [117] C.-G. Zhang, C.-Y. Duan, Q. Hu, D.-Y. Yan, *J. Chem. Cryst.* **29** (1999) 1153.
- [118] A. Wojtczak, M. Jaskolski, Z. Kosturkiewicz, *Acta Cryst.* **C43** (1987) 645.
- [119] F.B. Stocker, P. Fadden, S. Dreher, D. Britton, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3251.
- [120] M.L. Glowka, Z. Galdecki, W. Kaimierczak, C. Maslinski, *Acta Cryst.* **B36** (1980) 2148.
- [121] I. Belfilali, S. Louhibi, R. Mahboub, R. Touzani, S. El Kadiri, T. Roisnel, *Res. Chem. Intermed.* **41** (2013) 1819.
- [122] N. Sakagami, E. Kita, P. Kita, J. Wisniewska, S. Kaizaki, *Polyhedron* **18** (1999) 2001.
- [123] A.H. Calva, A.L.P. Velasco, A.M. Martinez, A. Perez-Benitez, S. Bernes, E.G. Vergara, *J. Chem. Cryst.* **41** (2011) 1461.
- [124] K.S. Min, M.P. Suh, *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 183.
- [125] C. Liu, K.A. Abboud, *Acta Cryst.* **E69** (2013) m337.
- [126] G. Kastias, H. Pasaoglu, B. Karabulut, *J. Mol. Struct.* **1000** (2011) 39.
- [127] C. Liu, K.A. Abboud, *Acta Cryst.* **71** (2015) 1379.
- [128] G. Kastias, H. Pasaoglu, B. Karabulut, I. Bulut, *Chem. Phys. Lett.* **488** (2010) 162.
- [129] I. Bulut, H. Pasaoglu, G. Kastias, A. Bulut, *Acta Cryst.* **E63** (2007) m2409.
- [130] I. Bulut, I. Ucar, B. Karabulut, A. Bulut, *J. Mol. Struct.* **834** (2007) 276.

- [131] E.Y. Bivian-Castro, S. Bernes, J. Escalante, G. Mendoza-Diaz, *Acta Cryst.* **C60** (2004) m205.
- [132] O. Yamauchi, A. Odani, T. Kohzuma, H. Masuda, K. Toriumi, K. Sato, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4066.
- [133] E.Y. Bivian-Castro, F. Cervantes-Lee, G. Mendoza-Diaz, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 349.
- [134] F. Zhang, T. Yajima, H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5777.
- [135] M. Scarpellini, A. Neves, A.J. Bortoluzzi, A.C. Joussef, *Acta Cryst.* **C57** (2001) 356.
- [136] P. Castan, D. Deguenon, F. Dahan, *Acta Cryst.* **C47** (1991) 2656.
- [137] E.Y. Bivian-Castro, M.G. Lopez, M. Pedraza-Reyes, S. Bernes, G. Mendoza-Diaz, *Bioinorg. Chem. Appl.* (2009) 603651.
- [138] C.-C. Su, T.-Y. Chang, *J. Coord. Chem.* **31** (1994) 79.
- [139] A. Wojtczak, M. Jaskolski, Z. Kosturkiewicz, *Acta Cryst.* **C39** (1983) 545.
- [140] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, C. Guastini, *Chem. Commun.* (1979) 197.
- [141] R.P. Thummel, V. Gouille, B. Chen, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 3057.
- [142] E.E. Bernarducci, P.K. Bharadwaj, R.A. Lalancette, K. Krogh-Jespersen, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3911.
- [143] R.-Q. Zou, Q. Xu, *Acta Cryst.* **E61** (2005) m1075.
- [144] S. De A. Curtis, K. Kurdziel, S. Materazzi, S. Vecchio, *Thermochim. Acta* **510** (2010) 75.
- [145] J.G. Malecki, M. Balanda, T. Gron, R. Kruszynski, *Struct. Chem.* **23** (2012) 1219.
- [146] C. Kirchner, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3569.
- [147] A. Bielański, *Podstawy Chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2005.
- [148] B. Sieklucka, R. Podgajny, *Termodynamika tworzenia kompleksów metali*, W: Z. Stasicka, G. Stochel, *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2014.
- [149] R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.* **45** (1968) 581.
- [150] R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.* **64** (1987) 561.
- [151] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 734.
- [152] J. Ribas Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [153] J. Bjerrum, *Chem. Rev.* **46** (1950) 381.
- [154] J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.* **27** (1973) 970.
- [155] G.D. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **94(21)** (1972) 7351.
- [156] B. Lenarcik, K. Obłąk, *Roczniki Chem.* **51** (1977) 2079.
- [157] B. Lenarcik, B. Barszcz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 24.

- [158] B. Lenarcik, K. Kurdziel, *Pol. J. Chem.* **55** (1981) 737.
- [159] J. Kulig, J. Kurdziel, B. Barszcz, B. Lenarcik, *Pol. J. Chem.* **65** (1991) 2159.
- [160] K. Kurdziel, T. Głowiak, J. Jezierska, *Polyhedron* **21** (2002) 1857.
- [161] B. Barszcz, T. Głowiak, J. Jezierska, *Polyhedron* **18** (1999) 3713.
- [162] J. Kulig, J. Kurdziel, B. Barszcz, B. Lenarcik, *Pol. J. Chem.* **65** (1991) 2159.
- [163] B. Lenarcik, B. Barszcz, *Pol. J. Chem.* **53** (1979) 963.
- [164] B. Barszcz, M. Gabryszewski, J. Kulig, B. Lenarcik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2025.
- [165] M. Hassanein, I.F. Hewaidy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373** (1970) 80.
- [166] A. Pladzyk, K. Baranowska, D. Gudat, S. Godlewska, M. Wiczerzak, J. Chojnacki, M. Bulman, K. Januszewicz, A. Dołęga, *Polyhedron* **30** (2011) 1191.
- [167] R. Piękoś, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318** (1962) 212.
- [168] CrysAlisPro version 1,171, Oxford Diffraction, Yarnton, England, 2009.
- [169] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **B64** (2008) 112.
- [170] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837.
- [171] STOE i Cie GmbH, X-area 2015: Darmstadt, str. software package for collecting single-crystal data on STOE area-detector diffractometers, for image processing, scaling reflection intensities and for outlier rejection.
- [172] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339.
- [173] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849.
- [174] I. Brandariz, J. Barriada, T. Vilarino, M.S. de Vicente, *Monatsh. Chem.* **135** (2004) 1475.
- [175] J. Kostrowicki, A. Liwo, *Comput. Chem.* **11** (1987) 195.
- [176] J. Kostrowicki, A. Liwo, *Talanta* **37** (1990) 645.
- [177] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.* **184** (1999) 311.
- [178] W. Bloemhoff, K.E.T. Kerling, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **89** (1970) 1181.
- [179] G.F. Hennion, F.P. Kupiecki, *J. Org. Chem.* **18(11)** (1953) 1601.
- [180] M.B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry*, Wiley, New Jersey, 2007.
- [181] Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Wiley, New Jersey, 2010.
- [182] M.L. Contente, F. Paradisi, *Nat. Catal.* **1** (2018) 452.



- [183] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478.
- [184] G.R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725.
- [185] A. Dołęga, A. Konitz, E. Baum, W. Wojnowski, *Acta Cryst.* **E61** (2005) m2582.
- [186] A. Pladzyk, A. Dołęga, K. Baranowska, *Acta Cryst.* **E63** (2007) m1434.
- [187] A. Dołęga, K. Baranowska, J. Gajda, S. Kaźmierski, M. Potrzebowski, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 2973.
- [188] A. Pladzyk, Z. Hnatejko, K. Baranowska, *Polyhedron* **79** (2014) 116.
- [189] A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, N. Stanulewicz, Z. Hnatejko, *Opt. Mater.* **36** (2013) 554.
- [190] J. Ying, X.-L. Lin, Y.-J. Liu, R. Xiao, X.-L. Wang, A.-X. Tian, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 1351.
- [191] C.A. Hester, R.G. Baughman, H.L. Collier, *Polyhedron* **16** (1997) 2893.
- [192] L.M. Gruia, F.D. Rochon, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **85** (2007) 520.
- [193] N. Camerman, J.K. Fawcett, T.P.A. Kruck, B. Sarkar, A. Camerman, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2690.
- [194] G. Facchin, M.H. Torre, E. Kremer, E.J. Baran, A. Mombrú, H. Pardo, M.P. Araujo, A.A. Batista, A.J. Costa-Filho, *Inorg. Chim. Acta* **355** (2003) 408.
- [195] E. Shimizu, M. Kondo, Y. Fuwa, R.P. Sarker, M. Miyazawa, M. Ueno, T. Naito, K. Maeda, F. Uchida, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 1191.
- [196] L.-Z. He, S.-J. Li, W.-D. Song, D.-L. Miao, *Acta Cryst.* **E66** (2010) m896.
- [197] E. Bernarducci, P.K. Bharadwaj, K. Krogh-Jespersen, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3860.
- [198] E. Bernarducci, W.F. Schwindinger, J.L. Hughey IV, K. Krogh-Jespersen, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1686.

9. Tabele uzupełniające

Tab. 1S. Wybrane dane krystalograficzne struktur 4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu oraz 4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu \cdot HBr.

Nazwa związku	4(5)-(β -hydroksyetylo)imidazolu	4(5)-(β -bromoetylo)imidazolu \cdot HBr
Wzór empiryczny	C ₅ H ₈ N ₂ O	C ₅ H ₈ Br ₂ N ₂
M_r [g/mol]	112,13	255,95
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	Rombowy, $P2_1nb$	Jednoskośny, $P2_1/n$
Temperatura pomiaru [K]	120 (2)	120 (2)
a [Å]	4,9082 (6),	13,643 (4)
b [Å]	8,4767 (10)	8,5986 (12)
c [Å]	13,111 (2)	14,784 (2)
α [°]	90	90
β [°]	90	113,981 (16)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	545,5 (2)	1584,6 (6)
Z	4	8
μ [mm ⁻¹]	0,10	12,32
Wymiary kryształu [mm]	0,4 \times 0,25 \times 0,1	0,24 \times 0,18 \times 0,08
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	2735, 899, 883	12670, 2704, 2618
R_{int}	0,028	0,054
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ [Å ⁻¹]	0,616	0,594
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,024, 0,063, 1,06	0,034, 0,096, 1,06
Liczba refleksów	899	2704
Liczba refleksów	82	179
Liczba więzów	1	0
Δ_{max} , Δ_{min} [e Å ⁻³]	0,17, -0,15	0,9, -0,87

Tab. 2S. Wybrane dane krystalograficzne związków koordynacyjnych 1 – 3.

Nr związku koordynacyjnego	1	2	3
Wzór empiryczny	$C_{68}H_{136}N_8O_{12}S_4Si_4Zn_2$	$C_{68}H_{133}Cd_2N_8O_{12}S_4Si_4$	$2(C_{10}H_{14}Cl_2N_4Zn) \cdot CH_3OH$
M_r [g/mol]	1629,18	1720,22	685,08
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	Triclinic, $P\bar{1}$	Triclinic, $P\bar{1}$	Jednoskośny, $P2_1/n$
Temperatura pomiaru [K]	120 (2)	120 (2)	120 (2)
a [Å]	13,1730 (3)	13,3522 (5)	21,733 (3)
b [Å]	18,0159 (5)	18,3127 (7)	7,2564 (5)
c [Å]	20,2680 (5)	20,4152 (6)	21,849 (2)
α [°]	85,570 (2)	85,869 (3)	90
β [°]	73,775 (2)	74,089 (3)	114,825 (8)
γ [°]	74,412 (2)	74,772 (3)	90
V [Å ³]	4448,6 (2)	4632,0 (3)	3127,3 (6)
Z	2	2	4
μ [mm ⁻¹]	0,74	0,65	1,90
Wymiary kryształu [mm]	0,34 × 0,24 × 0,14	0,37 × 0,26 × 0,12	0,52 × 0,26 × 0,12
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	30026, 16537, 10966	32242, 17236, 13233	11859, 3290, 2734
R_{int}	0,052	0,040	0,038
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ [Å ⁻¹]	0,606	0,606	0,617
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,071, 0,211, 1,03	0,058, 0,179, 1,16	0,089, 0,202, 1,28
Liczba refleksów	16537	17236	3290
Liczba refleksów	946	945	335
Liczba więzów	1	0	0
Δ_{max} , Δ_{min} [e Å ⁻³]	0,96, -1,22	1,16, -1,04	0,87, -0,91

Tab. 3S. Wybrane dane krystalograficzne związków koordynacyjnych 4 – 6.

Nr związku koordynacyjnego	4	5	6
Wzór empiryczny	$C_{36}H_{74}CdN_4O_8S_2Si_2$	$C_5H_{10}CuN_4O_8$	$C_{10}H_{16}CuN_6O_8$
M_r [g/mol]	923,69	317,71	411,83
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	Trójskośny, $P\bar{1}$	Jednoskośny, $P2_1$	Jednoskośny, $P2_1/c$
Temperatura pomiaru [K]	120 (2)	120 (2)	120 (2)
a [Å]	13,8340 (11)	7,706 (5)	8,1098 (15),
b [Å]	14,1329 (11)	9,128 (9)	10,650 (2)
c [Å]	14,2225 (11)	8,699 (6)	8,8171 (16)
α [°]	77,689 (6)	90	90
β [°]	79,219 (6)	116,23 (5)	101,334 (15)
γ [°]	63,917 (6)	90	90
V [Å ³]	2426,2 (4)	548,8 (8)	746,7 (2)
Z	2	2	2
μ [mm ⁻¹]	0,63	2,03	1,52
Wymiary kryształu [mm]	0,38 × 0,05 × 0,04	0,21 × 0,16 × 0,11	0,29 × 0,20 × 0,14
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	24173, 24173, 14461	12408, 2166, 2074	4433, 1463, 1245
R_{int}	0,099	0,035	0,039
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ [Å ⁻¹]	0,687	0,617	0,617
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,084, 0,297, 1,00	0,019, 0,046, 1,00	0,024, 0,064, 1,02
Liczba refleksów	24173	2166	1463
Liczba refleksów	499	175	123
Liczba więzów	0	1	0
Δ_{max} , Δ_{min} [e Å ⁻³]	1,60, -2,59	0,26, -0,24	0,37, -0,32

Tab. 4S. Wybrane dane krystalograficzne związków koordynacyjnych 7 – 9.

Nr związku koordynacyjnego	7	8	9
Wzór empiryczny	$C_{20}H_{32}CuN_8O_4 \cdot 2(NO_3)$	$C_{10}H_{20}CoN_4O_4 \cdot 2(NO_3)$	$C_{10}H_{20}NiO_4 \cdot 2(NO_3)$
M_r [g/mol]	636,09	443,25	443,03
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	Trójskośny, $P\bar{1}$	Jednoskośny, $P2_1/n$	Jednoskośny, $I2/a$
Temperatura pomiaru [K]	120 (2)	120 (2)	120 (2)
a [Å]	8,396 (7)	9,033 (2)	13,9160 (16)
b [Å]	8,876 (8)	6,7723 (14)	8,3219 (7)
c [Å]	9,783 (9)	14,144 (5)	15,0727 (19)
α [°]	82,75 (7)	90	90
β [°]	72,38 (7)	94,96 (3)	91,214 (10)
γ [°]	75,82 (7)	90	90
V [Å ³]	672,6 (10)	862,0 (4)	1745,1 (3)
Z	1	2	4
μ [mm ⁻¹]	0,89	1,06	1,18
Wymiary kryształu [mm]	0,09 × 0,07 × 0,06	0,31 × 0,25 × 0,18	0,34 × 0,25 × 0,19
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	20527, 3615, 2930	4637, 1679, 1423	6057, 1708, 1543
R_{int}	0,048	0,026	0,031
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ [Å ⁻¹]	0,686	0,617	0,617
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,034, 0,077, 1,04	0,027, 0,070, 1,06	0,029, 0,073, 1,04
Liczba refleksów	3615	1679	1708
Liczba refleksów	203	136	135
Liczba więzów	0	3	0
Δ_{max} , Δ_{min} [e Å ⁻³]	0,38, -0,45	0,33, -0,29	0,40, -0,21

Tab. 5S. Wybrane dane krystalograficzne związków koordynacyjnych **10** – **12**.

Nr związku koordynacyjnego	10	11	12
Wzór empiryczny	$C_{10}H_{20}MnN_4O_4 \cdot 2(NO_3)$	$C_{30}H_{48}N_{12}NiO_6 \cdot 2(NO_3)$	$C_{15}H_{22}N_2O_5Zn \cdot H_2O$
M_r [g/mol]	439,26	855,51	393,73
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	Jednoskośny, $P2_1/n$	Heksagonalny, $R\bar{3}$	Jednoskośny, Cc
Temperatura pomiaru [K]	120 (2)	120 (2)	120 (2)
a [Å]	9,1514 (17)	11,4112 (6)	8,306 (4)
b [Å]	6,7643 (18)	11,4112 (6)	13,989 (6)
c [Å]	14,389 (3)	25,9231 (15)	15,374 (9)
α [°]	90	90	90
β [°]	94,810 (16)	90	90,39 (4)
γ [°]	90	120	90
V [Å ³]	887,6 (3)	2923,3 (4)	1786,3 (15)
Z	2	3	4
μ [mm ⁻¹]	0,81	0,58	1,41
Wymiary kryształu [mm]	0,5 × 0,29 × 0,10	0,60 × 0,41 × 0,29	0,17 × 0,11 × 0,08
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	7316, 1740, 1477	7458, 1282, 1200	13041, 3462, 3085
R_{int}	0,042	0,064	0,047
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ [Å ⁻¹]	0,617	0,617	0,617
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,031, 0,078, 1,04	0,035, 0,091, 1,09	0,037, 0,090, 1,07
Liczba refleksów	1740	1282	3462
Liczba refleksów	132	100	226
Liczba więzów	0	3	2
Δ_{max} , Δ_{min} [e Å ⁻³]	0,43, -0,33	0,32, -0,35	0,40, -0,59

Tab. 6S. Wybrane dane krystalograficzne związków koordynacyjnych **13** – **14**.

Nr związku koordynacyjnego	13	14
Wzór empiryczny	C ₂₂ H ₃₀ CdN ₁₂ O ₄	C ₂₄ H ₃₄ CdN ₁₂ O ₅
<i>M_r</i> [g/mol]	638,98	683,03
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	Jednoskośny, <i>P2₁/c</i>	Jednoskośny, <i>P2₁/c</i>
Temperatura pomiaru [K]	120 (2)	120 (2)
<i>a</i> [Å]	9,687 (7)	10,4717 (4)
<i>b</i> [Å]	18,038 (6)	34,8158 (13)
<i>c</i> [Å]	8,054 (3)	8,3405 (3)
α [°]	90	90
β [°]	93,02 (5)	94,753 (3)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1405,3 (13)	3030,3 (2)
<i>Z</i>	2	4
μ [mm ⁻¹]	0,83	0,78
Wymiary kryształu [mm]	0,38 × 0,19 × 0,08	0,21 × 0,18 × 0,14
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	16091, 2753, 2310	22820, 5923, 4671
<i>R</i> _{int}	0,047	0,057
(sin θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0,617	0,617
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,026, 0,071, 1,02	0,05, 0,155, 1,15
Liczba refleksów	2753	5923
Liczba refleksów	188	405
Liczba więzów	0	0
Δ _{max} , Δ _{min} [e Å ⁻³]	0,59, -0,30	1,17, -0,60

Tab. 7S. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w strukturze krystalicznej 4(5)-(β-hydroksyetylo)imidazolu. Operacje symetrii: (i) *x*, *y*, *z*-1; (ii) -*x*+1/2, *y*+1/2, *z*+1/2.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H··· <i>A</i> (°)
N1—H1A···O1 ⁱ	0,89 (3)	1,94 (3)	2,809 (2)	166 (2)
O1—H1···N3 ⁱⁱ	0,88 (3)	1,89 (3)	2,7557 (17)	172 (3)

Tab. 8S. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w związku koordynacyjnym **1**.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2···O7	0,88 (3)	2,30 (3)	3,130 (5)	156,3 (13)
N2—H2···S3	0,88 (3)	2,87 (3)	3,492 (4)	129,5 (13)
N3—H3···O3	0,88 (3)	2,38 (3)	3,219 (5)	159,6 (13)
N3—H3···S1	0,88 (3)	2,81 (3)	3,408 (4)	126,2 (13)
N6—H6···O6	0,88 (3)	2,10 (3)	2,943 (7)	160,6 (13)
N6—H6···S2	0,88 (3)	2,92 (3)	3,521 (5)	127,1 (13)
N8—H8···O12A	0,88 (3)	2,58 (3)	3,39 (1)	154,5 (13)
N8—H8···S4	0,88 (3)	2,64 (3)	3,302 (8)	133,1 (13)

Tab. 9S. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w związku koordynacyjnym **2**.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2···O7	0,88 (2)	2,23 (2)	3,073 (6)	161,1 (12)
N2—H2···S3	0,88 (2)	2,96 (2)	3,568 (5)	128,1 (12)
N3—H3···O3	0,88 (2)	2,26 (2)	3,123 (5)	165,1 (12)
N3—H3···S1	0,88 (2)	2,91 (2)	3,475 (5)	123,2 (12)
N6—H6···O6	0,88 (2)	2,14 (2)	2,980 (6)	159,6 (12)
N6—H6···S2	0,88 (2)	2,96 (2)	3,590 (5)	129,7 (12)
N8—H8···O12	0,88 (2)	2,18 (2)	3,051 (9)	168,9 (12)
N8—H8···S4	0,88 (2)	2,90 (2)	3,456 (9)	122,7 (12)

Tab. 10S. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w związku koordynacyjnym **3**. Operacje symetrii: (i) -x+2, -y+3, -z+2; (ii) -x+2, -y+2, -z+2; (iii) -x+1, -y+3, -z+2; (iv) -x+1, -y+2, -z+2.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2···Cl1 ⁱ	0,86 (6)	2,82 (5)	3,515 (12)	139,5 (16)
N2—H2···Cl2 ⁱⁱ	0,86 (6)	2,66 (5)	3,357 (11)	138,6 (16)
N6—H6···Cl3 ⁱⁱⁱ	0,86 (6)	2,59 (5)	3,280 (10)	138,4 (16)
N6—H6···Cl4 ^{iv}	0,86 (6)	2,88 (5)	3,569 (12)	138,7 (16)
N8—H8···O1 ^{iv}	0,86 (6)	1,92 (5)	2,750 (12)	162,8 (16)
O1—H1···Cl4	0,82 (6)	2,40 (5)	3,182 (12)	159,3 (16)

Tab. 11S. Wiązania wodorowe w związku **4**. Operacje symetrii: (i) -x, -y+1, -z+2; (ii) -x, -y+1, -z+1.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N4—H4···O3 ⁱ	0,86 (4)	2,10 (4)	2,940 (9)	163,8 (14)
N3—H3···O5 ⁱⁱ	0,86 (4)	2,07 (4)	2,910 (10)	165,0 (14)

Tab. 12S. Wiązania wodorowe w związku **5**. Operacje symetrii: (i) $x, y, z-1$; (ii) $-x+2, y-1/2, -z+2$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (iv) $-x+1, y-1/2, -z+1$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N1—H1 \cdots O6 ⁱ	0,86 (5)	2,07 (5)	2,910 (4)	165 (4)
O1—H1A \cdots O5 ⁱⁱ	0,73 (5)	2,01 (5)	2,715 (4)	162 (5)
O1—H1A \cdots N2 ⁱⁱ	0,73 (5)	2,66 (5)	3,342 (4)	156 (4)
O1—H1A \cdots O4 ⁱⁱ	0,73 (5)	2,65 (5)	3,192 (4)	134 (4)
O2—H2A \cdots O7 ⁱⁱⁱ	0,84 (6)	1,91 (6)	2,726 (5)	163 (5)
O2—H2B \cdots O5 ^{iv}	0,65 (5)	2,60 (5)	3,005 (4)	123 (5)
O2—H2B \cdots O3 ^{iv}	0,65 (5)	2,12 (6)	2,767 (5)	175 (6)

Tab. 13S. Wiązania wodorowe w związku **6**. Operacje symetrii: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x+2, -y, -z+2$; (iii) $x-1, y, z$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1—H1 \cdots O2 ⁱ	0,80 (3)	1,89 (3)	2,6786 (19)	170 (3)
O1—H1 \cdots N2 ⁱ	0,80 (3)	2,61 (3)	3,308 (2)	147 (2)
N1—H1A \cdots O2 ⁱⁱ	0,74 (2)	2,56 (2)	3,042 (2)	125 (2)
N1—H1A \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,74 (2)	2,39 (2)	2,952 (2)	133 (2)
N1—H1A \cdots O4 ⁱⁱ	0,74 (2)	2,60 (2)	3,147 (2)	133 (2)

Tab. 14S. Wiązania wodorowe w związku **7**. Operacje symetrii: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $x-1, y, z$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2A \cdots O3 ⁱ	0,83 (3)	2,51 (3)	3,106 (4)	130 (2)
N2—H2A \cdots N5 ⁱ	0,83 (3)	2,64 (3)	3,413 (4)	157 (3)
N2—H2A \cdots O4 ⁱ	0,83 (3)	2,05 (3)	2,865 (3)	169 (3)
N4—H4 \cdots O3 ⁱⁱ	0,83 (2)	2,18 (3)	2,958 (4)	157 (2)
N4—H4 \cdots N5 ⁱⁱ	0,83 (2)	2,53 (3)	3,332 (4)	164 (2)
N4—H4 \cdots O5 ⁱⁱ	0,83 (2)	2,26 (2)	2,961 (4)	142 (2)
O1—H1 \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,83 (3)	1,96 (3)	2,786 (3)	171 (2)
O2—H2 \cdots O4	0,78 (3)	2,02 (3)	2,791 (3)	166 (3)

Tab. 15S. Wiązania wodorowe w związku **8**. Operacje symetrii: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (iii) $x-1, y, z$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1—H1 \cdots O5 ⁱ	0,845 (9)	1,965 (9)	2,806 (2)	174 (2)
O2—H2A \cdots O4 ⁱⁱ	0,84 (3)	1,87 (3)	2,712 (2)	177 (2)
O2—H2A \cdots N3 ⁱⁱ	0,84 (3)	2,61 (3)	3,398 (2)	157 (2)
O2—H2B \cdots O3	0,76 (2)	2,06 (2)	2,8086 (19)	173 (3)
N2—H2 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,80 (2)	2,13 (2)	2,927 (2)	174 (2)
N2—H2 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,80 (2)	2,61 (2)	3,120 (2)	123,5 (19)

Tab. 16S. Wiązania wodorowe w związku **9**. Operacje symetrii: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x-1/2, y+1/2, z-1/2$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O2—H2A \cdots O4 ⁱ	0,78 (3)	2,00 (3)	2,781 (2)	175 (3)
O2—H2A \cdots N3 ⁱ	0,78 (3)	2,70 (3)	3,395 (2)	150 (3)
O2—H2B \cdots O3 ⁱⁱ	0,81 (3)	2,08 (3)	2,883 (2)	172 (3)
O2—H2B \cdots N3 ⁱⁱ	0,81 (3)	2,63 (3)	3,335 (2)	145 (2)
O1—H1 \cdots O3	0,75 (3)	2,12 (3)	2,840 (2)	161 (3)
N2—H2 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,91 (3)	2,39 (3)	3,289 (3)	170 (2)
N2—H2 \cdots O5 ⁱⁱⁱ	0,91 (3)	2,35 (3)	3,017 (2)	130 (2)
N2—H2 \cdots N3 ⁱⁱⁱ	0,91 (3)	2,69 (3)	3,543 (3)	157 (2)

Tab. 17S. Wiązania wodorowe w związku **10**. Operacje symetrii: (i) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O2—H2A \cdots O4 ⁱ	0,90 (3)	1,95 (3)	2,787 (2)	152,7 (27)
O2—H2B \cdots O3	0,90 (3)	1,86 (3)	2,733 (2)	163,1 (27)
O2—H2B \cdots O5	0,90 (3)	2,63 (3)	3,290 (2)	130,4 (27)
O2—H2B \cdots N3	0,90 (3)	2,57 (3)	3,419 (2)	156,6 (27)
O1—H1 \cdots O5 ⁱⁱ	0,74 (3)	2,08 (3)	2,818 (2)	175 (3)
N2—H2 \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,81 (3)	2,12 (3)	2,923 (2)	168 (3)

Tab. 18S. Wiązania wodorowe w związku **11**. Operacje symetrii: (i) $y, -x+y+1, -z+1$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1—H1 \cdots O2	0,89 (4)	1,88 (4)	2,7678 (18)	179 (4)
O1—H1 \cdots N3	0,89 (4)	2,60 (4)	3,413 (2)	153 (3)
N2—H2 \cdots O1 ⁱ	0,86 (4)	1,96 (4)	2,791 (2)	163 (4)

Tab. 19S. Wiązania wodorowe w związku **12**. Operacje symetrii: (i) $x, -y+1, z+1/2$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x-1, -y+1, z-1/2$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2 \cdots O1 ⁱ	0,86 (3)	1,89 (3)	2,710 (8)	158,4 (16)
O1—H1 \cdots O6	0,82 (3)	1,86 (3)	2,680 (7)	174,2 (16)
O6—H6D \cdots O2 ⁱⁱ	0,85 (3)	2,17 (3)	2,910 (6)	146 (2)
O6—H6E \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0,85 (3)	2,02 (3)	2,836 (6)	161,3 (16)

Tab. 20S. Wiązania wodorowe w związku **13**. Operacje symetrii: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x, y, z-1$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2 \cdots O1	0,93 (3)	1,78 (3)	2,688 (3)	168 (2)
N6—H6 \cdots O2 ⁱ	0,83 (3)	1,94 (3)	2,745 (3)	162 (3)
N4—H4 \cdots O2 ⁱⁱ	0,81 (3)	1,92 (3)	2,725 (3)	172 (3)

Tab. 21S. Wiązania wodorowe w związku **14**. Operacje symetrii: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x+1, y, z+1$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $x, y, z+1$.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
O1—H1 \cdots O5 ⁱ	0,95 (8)	1,81 (8)	2,753 (6)	170 (7)
N8—H8 \cdots O2 ⁱⁱ	0,80 (7)	1,96 (7)	2,757 (6)	171 (6)
N4—H4 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,89 (7)	1,86 (7)	2,750 (6)	176 (6)
N10—H10 \cdots O4	0,81 (7)	1,91 (7)	2,712 (6)	168 (6)
N6—H6 \cdots O2	0,88 (7)	1,87 (7)	2,726 (6)	163 (7)
N12—H12 \cdots O5 ^{iv}	0,81 (7)	1,91 (7)	2,705 (6)	169 (7)
N2—H2 \cdots O4 ^v	0,71 (6)	2,05 (6)	2,743 (7)	165 (6)

10. Wykaz dorobku naukowego

Publikacje:

1. **P. Maślewski**, K. Kazimierczuk, Z. Hnatejko, A. Dołęga, Isostructural zinc and cadmium silanethiolates with bridging biimidazole co-ligands – Enhanced luminescence of zinc complex. *Inorg. Chim. Acta.* **459** (2017) 22–28.
2. **P. Maślewski**, D. Wyrzykowski, M. Witwicki, A. Dołęga, Histaminol and its complexes with copper(II) – studies in solid state and solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12** (2018) 1399-1408.

Materiały konferencyjne:

1. **P. Maślewski**, A. Dołęga, K. Kazimierczuk, Struktura heteroleptycznych związków kompleksowych cynku oraz kadmu z bis-imidazolem i ligandem silanotiolanowym. 57 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 24-26 czerwca 2015, poster.
2. **P. Maślewski**, A. Dołęga, Związki kompleksowe miedzi(II) z 4(5)-hydroksyetyloimidazolem. 58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk 21-25 września 2015, poster.
3. **P. Maślewski**, A. Dołęga, Struktura związku koordynacyjnego kadmu z pochodną imidazolu i ligandem silanotiolanowym, 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 22-24 czerwca 2016, poster.
4. **P. Maślewski**, A. Dołęga, Analiza strukturalna związków kompleksowych miedzi(II) z histaminolem. 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań 19-23 września 2016, poster.
5. **P. Maślewski**, D. Wyrzykowski, A. Dołęga, Copper(II) complexes with 4(5)-(2-hydroxyethyl)-imidazole, XX International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz 5-9 grudnia 2016, komunikat ustny.
6. **P. Maślewski**, A. Dołęga, Struktura związków koordynacyjnych kobaltu(II) oraz niklu(II) z 4(5)-hydroksyetyloimidazolem, 59 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 28-30 czerwca 2017, poster.
7. **P. Maślewski**, D. Wyrzykowski, A. Dołęga, Analiza trwałości związków koordynacyjnych metali przejściowych czwartego okresu z 4(5)-hydroksyetyloimidazolem, 60 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław 18-21 września 2017, poster.
8. **P. Maślewski**, W. Kentner, A. Dołęga, Wpływ substytucji ligandów imidazolowych na strukturę sieci krystalicznej w związkach koordynacyjnych kadmu(II), 60 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 27-29 czerwca 2018, poster.