

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie
Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych
Instytut Chemii

Ksenia Szmigiel-Bakalarz

**Syntezy, struktury, widma oscylacyjne i obliczenia metodami DFT
nowych kompleksów metali z N, O-donorowymi ligandami
na bazie indolu i 7-azaindolu**

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. Barbary Morzyk-Ociepy, prof. UJD

Częstochowa 2021

Serdeczne podziękowania składam przede wszystkim
Pani dr hab. Barbarze Morzyk-Ociepie, prof. UJD
*za wskazanie naukowej ścieżki, życzliwość, poświęcony czas
oraz wszechstronną i nieocenioną pomoc w realizacji niniejszej pracy.*

.....

Dziękuję także:

- Pani prof. Danucie Michalskiej
z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej
*za umożliwienie wykonania pomiarów widm ramanowskich i widm w zakresie dalekiej
podczerwieni*
- Pani prof. Ilonie Turowskiej-Tyrk
z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej
za wyznaczenie struktur krystalicznych
- Panu prof. Olivierowi Oeckler i dr Markusowi Nentwig
z Instytutu Mineralogii i Krystalografii Uniwersytetu w Lipsku
*za serdeczne przyjęcie na staż naukowy, przekazaną wiedzę oraz za wyznaczenie
struktur krystalicznych*
- Pani prof. Joannie Wietrzyk
z Instytutu Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu
za umożliwienie wykonania badań aktywności antyproliferacyjnej
- Pani dr hab. Renacie Barczyńskiej-Felusiak, prof. UJD i mgr Monice Lewańskiej
za wykonanie badań aktywności przeciwgrzybiczej

.....

Rodzinie i Bliskim dziękuję *za wsparcie.*

Badania sfinansowano z dotacji na badania naukowe lub prace rozwojowe oraz zadania z nimi związane, służące rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie: projekty badawcze DSM/WMP/6532/2016, DSM/WMP/5543/2017, DSM/WMP/6533/2018 - „*Synteza struktura, widma oscylacyjne i obliczenia metodami DFT nowych kompleksów metali opartych na karboksylanach i aldehydach*”, z dotacji MNiSW na działalności statutową Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego/ Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych UJD, projektu „*Inkubator Innowacyjności*”, oraz w ramach grantu obliczeniowego we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym - „*Nowe kompleksy metali przejściowych z ligandami N,O,S-donorowymi w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz teoretycznych*”. Ponadto zagraniczne staże naukowe w Instytucie Mineralogii i Krystalografii Uniwersytetu w Lipsku zostały zrealizowane w ramach programów: ERASMUS+ (18.09-18.11.2017) oraz NAVA PROM (21.07-04.08.2019) „*Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej*”, POWR.03.03.00-00-PN13/18.

STRESZCZENIE

Związki kompleksowe, metaloorganiczne i polimery koordynacyjne obejmują obszar chemii, który doświadczył niesamowitego rozwoju w ciągu ostatnich dziesięcioleci, na co wskazuje nie tylko liczba opublikowanych artykułów naukowych, ale także stale poszerzający się zakres badań i zastosowań tego typu związków.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza nowych związków kompleksowych czterech N,O-donorowych ligandów na bazie indolu (kwasu indolo-3-karboksyłowego, kwasu 5-metoksyindolo-3-karboksyłowego) i 7-azaindolu (kwasu 7-azaindolo-3-karboksyłowego, 7-azaindolo-3-karboaldehydu) z wybranymi jonami metali. Zasadniczym elementem było wyznaczenie struktur krystalicznych i molekularnych otrzymanych związków kompleksowych oraz dwóch badanych ligandów, opracowanie ich szczegółowej charakterystyki spektroskopowej (FT-IR i FT-Raman) oraz zbadanie aktywności biologicznej wybranych ligandów i ich związków kompleksowych.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano po raz pierwszy monokryształy kwasu 7-azaindolo-3-karboksyłowego i 7-azaindolo-3-karboaldehydu oraz dziesięć nowych związków kompleksowych. Dla sześciu związków kompleksowych wyznaczono struktury krystaliczne i molekularne za pomocą badań rentgenograficznych. Dla wszystkich związków opracowano pełną i szczegółową interpretację widm oscylacyjnych przy użyciu metod chemii kwantowej (DFT). W tym celu wykonano obliczenia struktur molekularnych i widm oscylacyjnych dla badanych układów z użyciem modeli teoretycznych, które obrazują struktury występujące w sieciach krystalicznych tych związków oraz z uwzględnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych. Szczegółową interpretację widm oscylacyjnych przeprowadzono w oparciu o obliczone rozkłady energii potencjalnej. W pracy wykazano również, że kompleksowanie obu badanych pochodnych 7-azaindolu jonami Pt(II) i Pd(II) oraz kwasu indolo-3-karboksyłowego jonami Co(II) prowadzi do wzrostu aktywności biologicznej otrzymanych związków kompleksowych w porównaniu z wolnymi ligandami. Szczególnie obiecujące wyniki otrzymano dla związku kompleksowego 7-azaindolo-3-karboaldehydu z jonami Pt(II) i polimeru koordynacyjnego kwasu indolo-3-karboksyłowego z jonami Co(II).

Uzyskane wyniki są istotne dla chemii koordynacyjnej, bionieorganicznej, spektroskopii oscylacyjnej oraz potencjalnie, chemii medycznej. Przeprowadzone badania dostarczają cennych informacji na temat oddziaływania pochodnych indolu i 7-azaindolu z jonami Pt(II), Pd(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) i Na(I), a wykonana analiza spektroskopowa może być przydatna do charakterystyki innych, podobnych strukturalnie związków.

ABSTRACT

Complexes, metal-organic compounds and coordination polymers encompass an area of chemistry that has grown tremendously in the last decades, as indicated by not only a great number of research papers published but also the ever-expanding scope of the research and applications of this type of compounds.

The main scientific objective of this doctoral dissertation was the synthesis of new complexes of four N,O-donor ligands based on indole (indole-3-carboxylic acid, 5-methoxyindole-2-carboxylic acid) and 7-azaindole (7-azaindole-3-carboxylic acid, 7-azaindole-3-carboxaldehyde) with selected metal ions. The basic element was determination of crystal and molecular structures of the obtained complexes and of the two investigated ligands, elaboration of their detailed spectroscopic characteristics (FT-IR and FT-Raman) and study of biological activity of selected ligands and their complexes.

As a result of the conducted studies, single crystals of 7-azaindole-3-carboxylic acid and 7-azaindole-3-carboxaldehyde and ten new complexes were obtained for the first time. For six complexes, crystal and molecular structures were determined by X-ray analysis. A complete and detailed interpretation of the vibrational spectra using quantum chemistry methods (DFT) was elaborated for all compounds. For this purpose, calculations of molecular structures and vibrational spectra for the investigated systems were performed with the use of theoretical models that illustrate the structures present in the crystal lattices of these compounds and taking into account the intermolecular interactions. A detailed vibrational spectra interpretation was carried out based on the calculated potential energy distributions. The study also showed that the complexation of both examined 7-azaindole derivatives with Pt(II) and Pd(II) ions and of indole-3-carboxylic acid with Co(II) ions leads to an increase in biological activity of the obtained complexes compared to the free ligands. Particularly promising results have been obtained for the 7-azaindole-3-carbaldehyde complex with Pt(II) ions and for the coordination polymer of indole-3-carboxylic acid with Co(II) ions.

The obtained results are important for coordination chemistry, bioinorganic chemistry, vibrational spectroscopy and potentially medical chemistry. The research provides valuable information on interactions of indole and 7-azaindole with Pt(II), Pd(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Na(I) ions and the spectroscopic analysis performed can be useful for characterization of other structurally similar complexes.

Spis treści.

1. WSTĘP	1
2. PRZEGLĄD LITERATUROWY	4
2.1. Kwasy karboksylowe jako ligandy	4
2.1.1. Kwas indolo-2-karboksylowy (I2CAH2) i jego 5-metoksy pochodna (5MeOI2CAH2)	5
2.1.2. Kwas indolo-3-karboksylowy (I3CAH2)	8
2.2. 7-azaindol i jego pochodne jako ligandy.....	9
2.2.1. 7-azaindol (7AIH).....	9
2.2.2. Kwas 7-azaindolo-3-karboksylowy (7AI3CAH2).....	11
2.2.3. 7-azaindolo-3-karboaldehyd (7AI3CAH).....	12
3. TEZY I CELE PRACY	13
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	14
4.1. Krystalizacja monokryształów ligandów	14
4.2. Preparatyka związków kompleksowych	14
4.2.1. <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂] i [Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO.....	14
4.2.2. <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	15
4.2.3. [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	15
4.2.4. [Na(7AI3CAH)(H ₂ O) ₂] _n	15
4.2.5. <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂].....	15
4.2.6. [Cd(5MeOI2CAH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n i [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄] ·2DMSO	16
4.2.7. [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n	16
4.3. Metodyka badań	17
4.3.1. Badania rentgenograficzne.....	17
4.3.2. Pomiar widm w podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego	17
4.3.3. Obliczenia kwantowo-chemiczne	18
4.3.4. Badania aktywności biologicznej	19
5. WYNIKI I DYKUSJA	21
5.1. Struktura krystaliczna i molekularna oraz widma oscylacyjne 7AI3CAH	21
5.1.1. Struktura krystaliczna i molekularna 7AI3CAH	21
5.1.2. Widma oscylacyjne 7AI3CAH	27

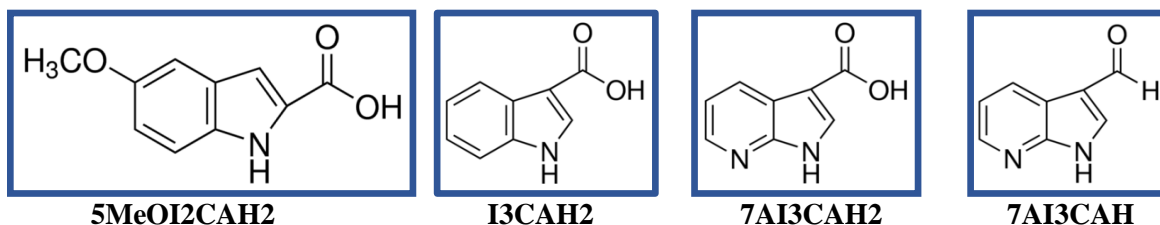
5.2. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pt(II), Cu(II) i Pd(II).....	34
5.2.1. Struktura krystaliczna i molekularna <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂].....	34
5.2.2. Struktura krystaliczna i molekularna [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	39
5.2.3. Widma oscylacyjne <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] i [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	46
5.2.4. Struktura krystaliczna i molekularna [Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO	54
5.2.5. Struktura molekularna [PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	60
5.2.6. Widma oscylacyjne [Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO i [PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	62
5.3. Struktura krystaliczna i molekularna oraz widma oscylacyjne 7AI3CAH ₂	70
5.3.1. Struktura krystaliczna i molekularna 7AI3CAH ₂	70
5.3.2. Widma oscylacyjne 7AI3CAH ₂	78
5.4. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne związków kompleksowych 7AI3CAH ₂ z jonami Na(I), Pt(II) i Pd(II)	82
5.4.1. Struktura krystaliczna i molekularna [Na(7AI3CAH)(H ₂ O) ₂] _n	82
5.4.2. Widma oscylacyjne [Na(7AI3CAH)(H ₂ O) ₂] _n	89
5.4.3. Struktury molekularne <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]	95
5.4.4. Widma oscylacyjne <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]	101
5.5. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne związków kompleksowych 5MeOI2CAH ₂ z jonami Cd(II).....	110
5.5.1. Struktura krystaliczna i molekularna [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO	110
5.5.2. Widma oscylacyjne [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO	119
5.5.3. Struktura molekularna i widmo MIR [Cd(5MeOI2CAH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	126
5.6. Struktura krystaliczna i widma FT-IR polimeru koordynacyjnego I3CAH ₂ z jonami Co(II).....	132
5.6.1. Struktura krystaliczna [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n	132
5.6.2. Widmo FT-IR [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n	139
5.7. Badania aktywności biologicznej wybranych ligandów i ich związków kompleksowych.....	144
5.7.1. Badania aktywności przeciwgrzybiczej <i>in vitro</i> I3CAH ₂ i [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n	144
5.7.2. Badania aktywności antyproliferacyjnej <i>in vitro</i> 7AI3CAH i 7AI3CAH ₂ i ich związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II).....	146
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	149

7. BIBLIOGRAFIA	155
8. SUPLEMENT DO PRACY	165
8.1. Dorobek naukowy	165
8.2. Tabele S1-S14	169
8.3. Rys. S1-S4.....	217
WYKAZ RYSUNKÓW	222
WYKAZ TABEL.....	227

1. WSTĘP

Chemia koordynacyjna jest bezustannie rozwijającą się nauką, badającą właściwości i struktury tej klasy związków. Wiele zastosowań związków kompleksowych, polimerów koordynacyjnych [1] i związków metaloorganicznych [2] jest determinowanych przez odpowiedni dobór atomu lub jonu centralnego oraz ligandów. Różne jony centralne przyjmują różne liczby koordynacyjne, co skutkuje określonymi geometriami koordynacyjnymi. W przeciwieństwie do ograniczonego wyboru jonów metali, różne organiczne ligandy zapewniają bardziej efektywne możliwości konstruowania związków kompleksowych, polimerów koordynacyjnych, czy związków metaloorganicznych. Donorowe atomy tlenu ligandów pochodzą często od takich grup funkcyjnych jak $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ i $-\text{PO}_3\text{H}$, podczas gdy donorowe atomy azotu pochodzą głównie od N-heterocyklicznych związków organicznych, takich jak pirydyna, pirazyna, pirazol, imidazol, triazol i tetrazol. Różnorodny dobór atomu metalu i ligandów pozwala na racjonalne projektowanie związków o pożądanym właściwościach fizycznych i chemicznych.

Przedmiotem niniejszej pracy są cztery ligandy, dwie pochodne indolu: kwas 5-metoksyindolo-2-karboksylowy (5MeOI2CAH2) i kwas indolo-3-karboksylowy (I3CAH2) oraz dwie pochodne 7-azaindolu: kwas 7-azaindolo-3-karboksylowy (7AI3CAH2) i 7-azaindolo-3-karboaldehyd (7AI3CAH), których wzory strukturalne przedstawiono na schemacie 1.



Schemat 1. Wzory strukturalne badanych ligandów.

Duże zainteresowanie pochodnymi indolu i 7-azaindolu wynika głównie z ich biologicznych właściwości [3-6].

Już w latach 60-tych XX wieku wykazano, że 5MeOI2CAH2 wykazuje zdolność do obniżania poziomu glukozy [7-9]. Jednak związek ten nie zyskał wówczas szerszego zastosowania w leczeniu cukrzycy typu 2, ze względu na powodowane skutki uboczne [10]. Późniejsze badania wskazały, że 5MeOI2CAH2 jest silnym inhibitorem oddychania i transportu jonów potasu w *Archaeobacterium Haloferax-Volcanii* [11] oraz inhibitorem transportu zależnego od białka wiążącego w *Escherichia coli* [12] i *Salmonella typhimurium*

[13]. Kolejne badania wskazały na rolę tego kwasu w ochronie zagrożonych komórek nerwowych przed uszkodzeniem podczas udaru mózgu [14, 15]. Ostatnie prace związane są z możliwością zastosowania tego związku oraz jego pochodnych jako potencjalnych leków w terapii choroby Alzheimera [16]. Pochodne 5MeOI2CAH2 reprezentują także nową klasę środków przeciwnowotworowych [17, 18]. Szersze znaczenie biologiczne ma kwas 6-hydroksy-5-metoksyindolo-2-karboksylowy, który powstaje podczas progresji czerniaka złośliwego (jest związkiem przejściowym w procesie powstawania melaniny) i dlatego przedstawiany jest jako biomarker do prognozowania przeżycia pacjentów i do wykrywania wczesnych przerzutów tego nowotworu [19, 20].

I3CAH2 jest związkiem występującym w przyrodzie. Dowodem są badania wykazujące obecność tego związku m. in. w kalafiorze, włoskiej kapuście i morskich wodorostach [21, 22]. I3CAH2 został wykryty także w leczniczej roślinie o nazwie *Phyllanthus virgatus*, która jest stosowana jako środek antyseptyczny i przeciwzapalny oraz lek na wzmocnienie odporności organizmu po długotrwałych kuracjach antybiotykowych, dodatkowo wspomagający pracę wątroby [23, 24]. I3CAH2 wyizolowano również z *Lasiodiplodia*, endofitycznego grzyba z kwiatowych części *Viscum Coloratum* [25]. I3CAH2 indukuje oporność przeciwko nekrotroficznemu grzybowi *Plectosphaerella cucumerina* u dorosłych roślin z rodziny kapustowatych – *Arabidopsis* [26, 27]. Wykazano również, że pochodne I3CAH2 wykazują działanie przeciwwirusowe [28, 29], przeciwcukrzycowe [30] i antyproliferacyjne wobec komórek białaczki [31, 32]. Ponadto dowiedziono, że pochodne I3CAH2 mogą mieć zastosowanie do leczenia schizofrenii [33] i dyslipidemii [34].

7AI3CAH2 jest reagentem do syntezy związków będących inhibitorami akrozyiny [35], a 7AI3CAH materiałem wyjściowym do syntezy leków przeciwmalarycznych [36] i przeciwgrzybiczych [37]. Ostatnio pochodne 7-azaindolu wzbudzają coraz większą uwagę jako nowej klasy środki przeciwnowotworowe. Kilku autorów doniosło, że włączenie ligandów opartych na pochodnych 7-azaindolu do związków kompleksowych z jonami Pt(II) spowodowało wzrost ich cytotoksyczności [38-40]. Związki kompleksowe pochodnych 7-azaindolu z jonami Pt(II) wykazały także duży potencjał w przewyciężaniu oporności na cisplatinę i mniejszą toksyczność wobec normalnych ludzkich komórek nerkowych LLCPK1 [40]. Ponadto wykazano, że związki kompleksowe 7-azaindolu z jonami Cu(II) mogą być stosowane w leczeniu przerostu serca i mogą wspomagać gojenie się ran [41].

Z punktu widzenia biologicznych zastosowań badanych ligandów, zbadanie ich struktur i właściwości koordynacyjnych wydaje się szczególnie istotne. W badaniach tych niezmiernie

ważne jest wykazanie, które fragmenty strukturalne 5MeOI2CAH2, I3CAH2, 7AI3CAH2 oraz 7AI3CAH zdolne są do koordynacji z jonami metali. Poznanie ich struktur, oddziaływań międzycząsteczkowych i właściwości spektroskopowych ma istotne znaczenie dla zrozumienia mechanizmu procesów biologicznych.

W literaturze opublikowano wyniki badań krystalograficznych dla 5MeOI2CAH2 [42] i I3CAH2 [43]. Struktury 7AI3CAH2 i 7AI3CAH nie są znane. Dane literaturowe dotyczące oddziaływań badanych ligandów z jonami metali są również bardzo skromne. Struktury krystaliczne i molekularne opublikowano jedynie dla związków kompleksowych 5MeOI2CAH2 z jonami Mn(II) [44] i Ni(II) [45], I3CAH2 z jonami Cu(II) [46] i Zn(II) [47], 7AI3CAH2 z jonami Ga(III) [48] oraz 7AI3CAH z jonami Cd(II) [49].

Jak dotąd, badania widm oscylacyjnych w fazie stałej, w oparciu o obliczenia DFT, przeprowadzono jedynie dla 5MeOI2CAH2 [50, 51] i jego związków kompleksowych z jonami Zn(II) [50] i Mn(II) [44] oraz I3CAH2 [52] i jego związków kompleksowych z jonami Cu(II) [46] i Zn(II) [47].

W niniejszej pracy na szczególną uwagę zasługują nowe związki kompleksowe 7AI3CAH i 7AI3CAH2 z jonami platyny(II) i palladu(II) jako potencjalne leki w terapiach przeciwnowotworowych oraz związek kompleksowy I3CAH2 z jonami kobaltu(II) jako potencjalny środek przeciwgrzybiczny. Obiecujące wyniki badań laboratoryjnych *in vitro* wskazują na najlepsze właściwości antyproliferacyjne związków platyny i palladu wobec komórek raka okrężnicy oraz raka gruczołu sutkowego, a także przeciwgrzybiczne właściwości związku kobaltu wobec szczepów *Candida albicans* i *Aspergillus Niger*.

Głównym obiektem zainteresowania w tej pracy jest spektroskopia oscylacyjna (ramanowska i absorpcyjna w podczerwieni) badanych ligandów i otrzymanych nowych związków kompleksowych z jonami Pt(II), Pd(II), Co(II), Cu(II), Na(I) i Cd(II). Interpretacja widm eksperymentalnych poparta jest obliczeniami DFT, które bazują na wynikach otrzymanych w badaniach krystalograficznych. Takie podejście umożliwia przeprowadzenie wiarygodnej interpretacji widm oscylacyjnych wszystkich badanych układów molekularnych w fazie stałej.

Przedłożona praca doktorska składa się z pięciu rozdziałów, podsumowania, bibliografii oraz suplementu do pracy. Główną część pracy zaprezentowaną w rozdziale 5 poświęcono opisowi struktur krystalicznych i molekularnych oraz widm oscylacyjnych ligandów i otrzymanych związków kompleksowych. W rozdziale tym zaprezentowano także wyniki badań biologicznych dla związków kompleksowych z jonami Pt(II), Pd(II) i Co(II).

2. PRZEGLĄD LITERATUROWY

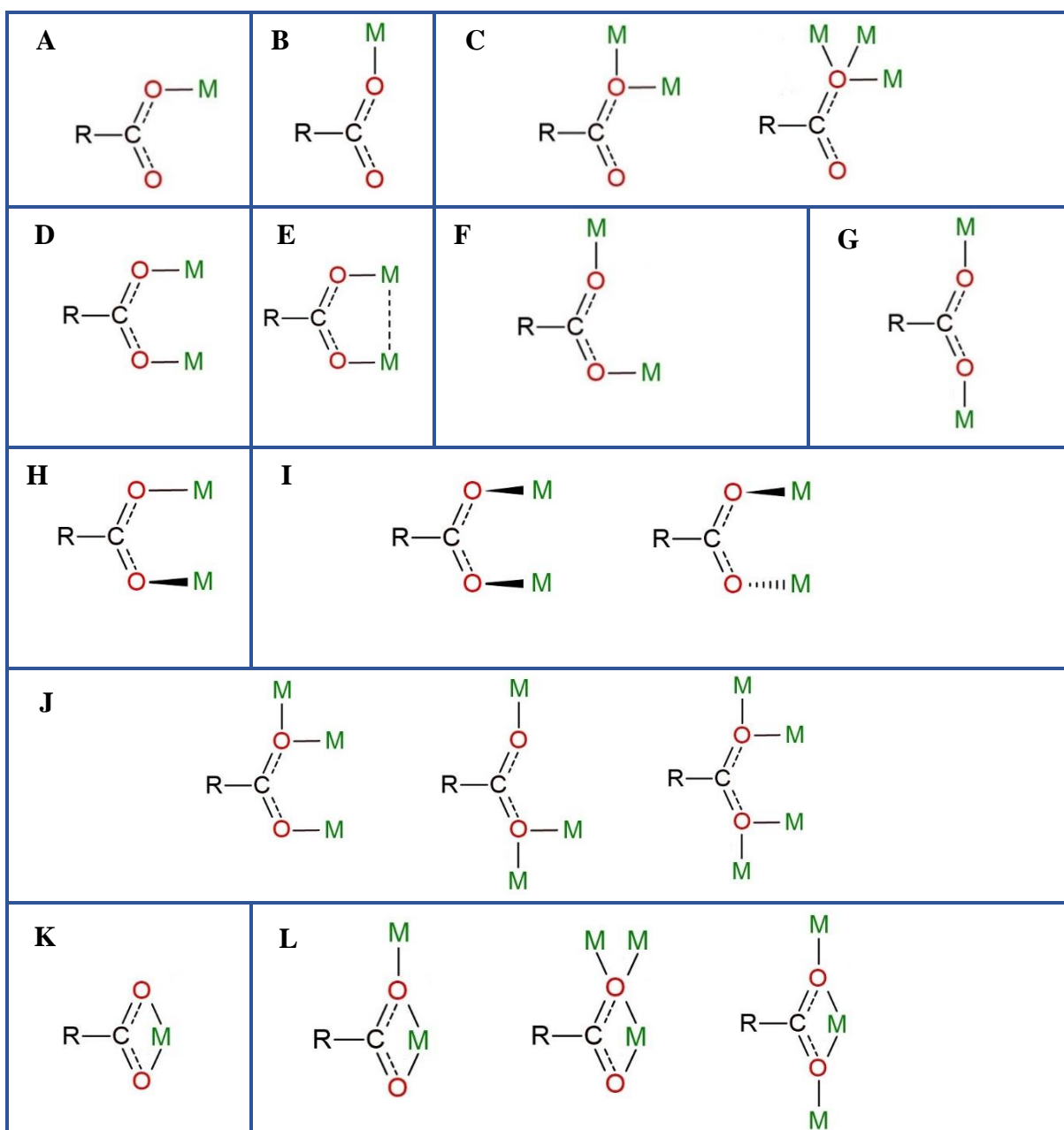
2.1. Kwasy karboksylowe jako ligandy

Związki kompleksowe kwasów karboksylowych z jonami metali są intensywnie badane od wielu dekad. Jednym z powodów jest ich zastosowanie jako modeli metaloenzymów. Oprócz enzymów z jednym jonem metalu szczególnie interesujące są enzymy zawierające dwa lub trzy jony metalu w aktywnych miejscach [53]. Ponadto, obecność grupy karboksylanowej w strukturze molekularnej liganda pozwala na otrzymanie 1D jedno-, 2D dwu- i 3D trzymiarowych polimerów koordynacyjnych [1, 54], które nadają otrzymywanym związkom interesujące właściwości [55].

W wielu badaniach wykazano, że karboksylany w reakcji z jonami metali mogą działać jako ligandy:

- jednokleszczowe (monodentne) z koordynacją syn (rys.1A), anty (rys.1B) lub mostkującą (rys.1C),
- mostkujące z koordynacją płaską syn-syn (rys.1D), syn-syn z oddziaływaniem metal-metal (rys.1E), syn-anty (rys.1F), anty-anty (rys.1G),
- mostkujące z koordynacją niepłaską syn-skośną (ang. *syn-skew*) (rys. 1H), skośno-skośną (ang. *skew-skew*) (rys. 1I),
- di-mostkujące (rys.1J),
- chelatujące (rys.1K),
- chelatująco-mostkujące (rys.1L) [53, 56-66].

Ponadto grupy karboksylowa i karboksylanowa mogą równocześnie koordynować do jonu metalu lub występować w zewnętrznej sferze koordynacyjnej jonu kompleksowego [67].



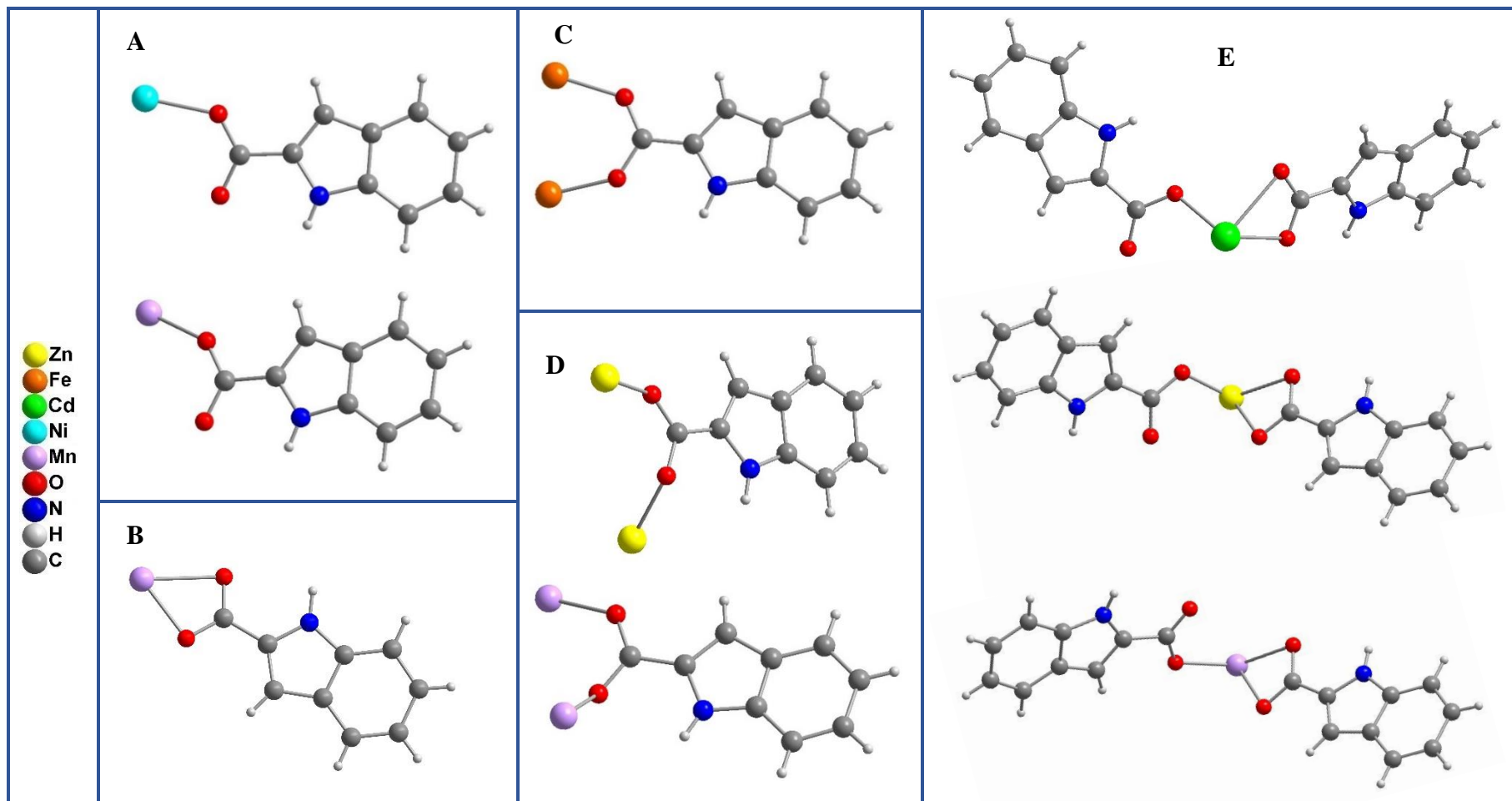
Rys. 1. Sposoby koordynacji jonów metali (M) przez grupę karboksylanową.

2.1.1. Kwas indolo-2-karboksylowy (I2CAH₂) i jego 5-metoksy pochodna (5MeOI2CAH₂)

Kwas indolo-2-karboksylowy (I2CAH₂) oraz 5MeOI2CAH₂ oprócz donorowych atomów tlenu grupy karboksylowej posiadają w swoich strukturach donorowy atom azotu pierścienia pirolu. Dotychczas opublikowane badania krystalograficzne związków kompleksowych tych dwóch ligandów z jonami Zn(II), Cd(II), Fe(III), Ni(II) i Mn(II) [68-74] wskazują,

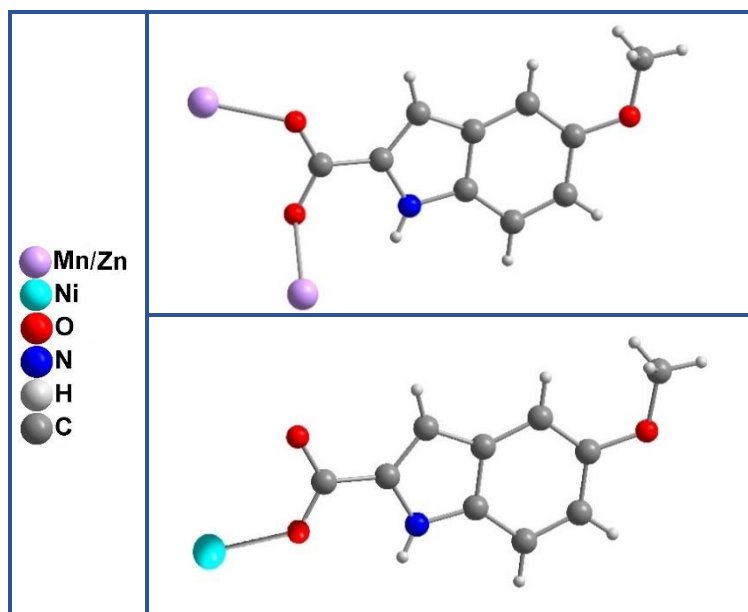
że grupa NH nie ulega deprotonowaniu, a w wiązaniu jonów metali bierze udział tylko grupa karboksylanowa, wykazując różne sposoby koordynacji (rys.2 i rys.3).

Struktury krystaliczne otrzymanych związków kompleksowych $[\text{Ni}(\text{I2CAH})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{I2CAH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [68] i $[\text{Mn}(\text{I2CAH})_2(\text{phen})_2]\cdot \text{CH}_4\text{O}$ [69] (gdzie: bpy- 2,2'-bipirydyna, phen- 1,10-fenantrolina) dowodzą o monodentnym działaniu I2CAH2 z koordynacją syn (rys.2A). Mostkujące niepełskie działanie grupy karboksylanowej jonu I2CAH^- (rys.2D) wykazane zostało w polimerach koordynacyjnych z jonami Zn(II) – $[\text{Zn}(\text{I2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (z kątami C-C-O-Zn $-157.8(4)^\circ$ i $-75.8(7)^\circ$) [70] i z jonami Mn(II) – $[\text{Mn}(\text{I2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (z kątami C-C-O-Mn $153.3(1)^\circ$ i $81.5(2)^\circ$) [71]. Ostatnio Yang i wsp. [71] otrzymali trinuklearny związek kompleksowy z jonami Fe(III) – $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{I2CAH})_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{OCl}]_n$, w którym I2CAH2 działa jako ligand mostkujący z lekko zniekształconą koordynacją syn-syn (z kątami C-C-O-Fe $165.6(4)^\circ$ i $177.5(4)^\circ$) (rys.2C). Chelatujące działanie jonu I2CAH^- wykazano w związku kompleksowym $[\text{Mn}(\text{I2CAH})_2(\text{NC})(\text{DMSO})]$ (gdzie: DMSO – dimetylosulfotlenek) (rys.2B) [72]. Ponadto, przeprowadzone badania krystalograficzne związków kompleksowych o wzorach sumarycznych $[\text{Zn}(\text{I2CAH})_2(\text{NC})]\cdot (\text{DMA})$, $[\text{Zn}(\text{I2CAH})_2(\text{NC})]\cdot (\text{DMF})$, $[\text{Zn}(\text{I2CAH})_2(\text{NC})]\cdot (\text{DMSO})$ [73], $[\text{Mn}(\text{I2CAH})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{DMA}$ [72], $[\text{Cd}(\text{I2CAH})_2(\text{bpy})_2]\cdot 0.5(\text{bpy})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [74], (gdzie: NC- 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina, DMF – dimetyloformamid, DMA – dimetyloacetamid) wskazują, że jon I2CAH^- może działać jednocześnie jako ligand monodentny i chelatujący (rys. 2E).



Rys. 2 Sposoby koordynacji O-deprotonowanych jonów I₂CAH⁻ w związkach kompleksowych z jonami Zn(II), Fe(II), Cd(II), Ni(II) i Mn(II).

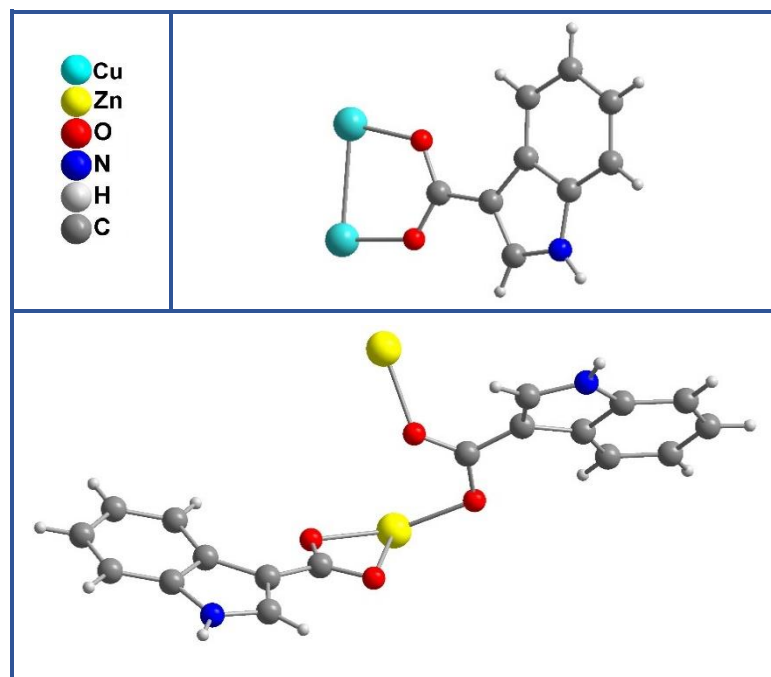
Działanie 5MeOI2CAH2 jako liganda wykazano do tej pory na podstawie badań strukturalnych i spektroskopowych przeprowadzonych dla polimerów koordynacyjnych $[\text{Zn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [50] i $[\text{Mn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [44] oraz związku kompleksowego $[\text{Ni}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (gdzie: pic – 3-pikolina) [45]. Przeprowadzone badania wykazały, że O-zdeprotonowane jony 5MeOI2CAH^- w reakcji z jonami Ni(II) działają jako ligandy monodentne z koordynacją syn, natomiast z jonami Zn(II) i Mn(II) działają jako ligandy mostkujące z koordynacją niepłaską, z odpowiednimi kątami torsyjnymi C-C-O-Mn wyznaczonymi dla $[\text{Mn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ $157.2(2)^\circ$ i $77.8(3)^\circ$ (rys.3).



Rys. 3. Sposoby koordynacji O-deprotonowanych jonów 5MeOI2CAH^- w związkach kompleksowych z jonami Zn(II), Mn(II) i Ni(II).

2.1.2. Kwas indolo-3-karboksylowy (I3CAH2)

O właściwościach koordynacyjnych I3CAH2 dowodzą opisane przez *Morzyk-Ociepę* i wsp. struktury krystaliczne dinuklearnego związku kompleksowego $[\text{Cu}_2(\text{I3CAH})_4(\text{NH}_3)_2]$ [46] oraz polimeru koordynacyjnego $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47]. Badania strukturalne i spektroskopowe wykazały, że I3CAH2 w reakcji z jonami Cu(II) działa jako ligand mostkujący z koordynacją syn-syn i oddziaływaniem metal-metal. W reakcji z jonami Zn(II) ligand ten wykazuje natomiast jednoczesne działanie chelatujące i mostkujące z niepłaską koordynacją syn-skośną (z odpowiednimi kątami torsyjnymi C-C-O-Zn równymi $179.4(3)^\circ$ i $51.7(6)^\circ$ (rys. 4).



Rys. 4. Sposób koordynacji O-deprotonowanych jonów $I3CAH^-$ w związkach kompleksowych z jonami Cu(II) i Zn(II).

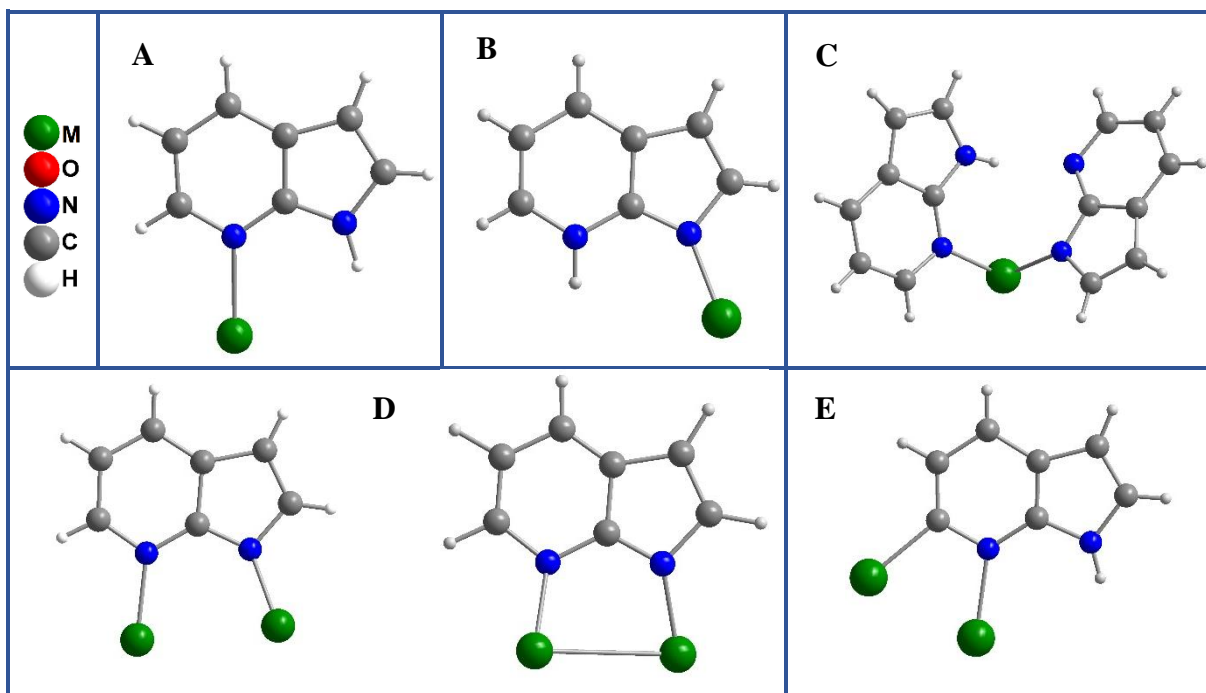
2.2. 7-azaindol i jego pochodne jako ligandy

2.2.1. 7-azaindol (7AIH)

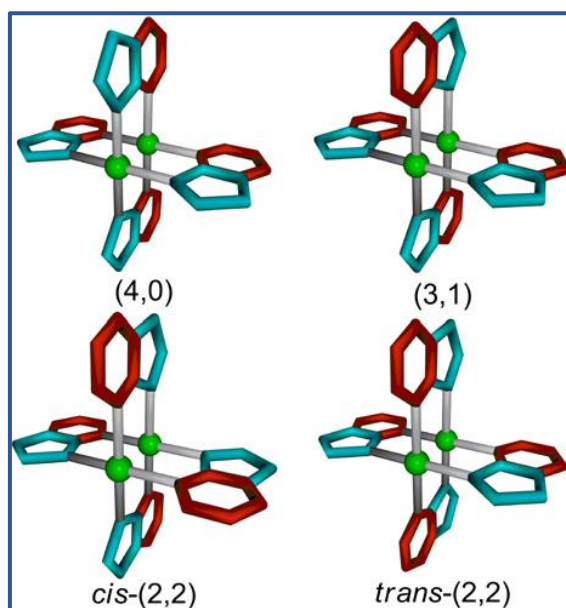
7-azaindol (7AIH) jest ligandem, który może wiązać jony metalu jako obojętna cząsteczka poprzez atom azotu pierścienia pirydyny lub jako forma deprotonowana poprzez atom azotu pierścienia pirolu ($7AI^-$). W większości dotychczas opublikowanych związków kompleksowych 7AIH, koordynacja ligandu zachodzi głównie przez atom azotu pirydyny (rys. 5A). Taki sposób wiązania jonów metali wykazano m.in. w związkach kompleksowych 7AIH z jonami Cu(II), Zn(II), Co(II), Pd(II), Pt(II), Re(V), Rh(II), Ru(II) i Nb(V) [75-92]. Znanych jest tylko kilka związków kompleksowych, w których 7-azaindol wiąże się z jonami metalu jako monodentny ligand z wyłączną koordynacją przez atom azotu pirolu (rys.5B). Są to związki kompleksowe z jonami Au(I) i Al(III) [93, 94] oraz Mn(II), Fe(II) i Co(II) [95]. Ruiz i wsp. przeprowadzili badania związków kompleksowych 7AIH z jonami Pt(II) i Pd(II), w których wykazali, że dwa ligandy 7-azaindolu mogą wiązać jony metalu przez różne atomy azotu. Jeden ligand asymetrycznej jednostki koordynuje przez atom azotu pirydyny, natomiast drugi ligand przez atom azotu pirolu (rys.5C) [96].

Należy zwrócić uwagę, że w przypadku mononuklearnych związków kompleksowych 7AIH z jonami Pt(II), ligandy 7AIH mają tendencję do tworzenia izomerów *cis* [88], natomiast w reakcji z jonami Pd(II) izomerów *trans* [87]. Wśród opublikowanych związków kompleksowych z jonami Pt(II) zawierających ligandy na bazie 7-azaindolu, liczne są też związki kompleksowe z jego halogenopochodnymi. Nowe analogi cisplatyny o wzorze ogólnym *cis*-[PtX₂L₂] (gdzie X=Cl, Br, I i L=halogenopochodne 7-azaindolu), w których pochodne 7-azaindolu wykazują monodentne działanie z koordynacją przez atom azotu pierścienia pirydyny, zostały otrzymane przez Štarha i wsp. [97-100]. Podobne związki kompleksowe zostały niedawno opisane przez Dysz i wsp.[101].

W literaturze oprócz mononuklearnych związków kompleksowych 7AIH z jonami metali przejściowych dużą grupę stanowią także wielordzeniowe związki kompleksowe, wykazujące mostkujące działanie tego liganda. W przypadku tych związków kompleksowych, jony metali takich jak Zn(II), Cu(II), Co(II), Mo(II), Os(III), Ni(II), Nb(V), Cr(II), W(II), Ag(I) wiązane są przez dwa donorowe atomy azotu pirydyny oraz zdeprotonowany atom azotu pirolu (rys.5D) [102-114] lub przez atom azotu pirydyny i sąsiadujący z nim atom węgla (rys.5E) [115]. Ponadto wykazano, że 7AIH w dinuklearnych związkach kompleksowych typu [M₂(7AI)₄] może tworzyć cztery izomery: (4,0)-[M₂(7AI)₄], (3,1)-[M₂(7AI)₄], *cis*-(2,2)-[M₂(7AI)₄] i *trans*-(2,2)-[M₂(7AI)₄] (M - jon metalu), które różnią się wzajemną orientacją N-deprotonowanych jonów ligandów związanych z jonami metali (rys.6) [110]. Zgodnie z badaniami krystalograficznymi, izomer *cis*-(2,2) występuje w [Cu₂(7AI)₄(DMF)₂] (DMF- dimetyloformamid) [104], [Ni₂(7AI)₄] [106], [Ni₂(7AI)₄]·2DMF [107], [Nb₂(7AI)₄] [108], [Cr₂(7AI)₄DMF₂] [109] i [Cu₂(TCV7AI)₄(DMF)₂] (TCV- tricyjanowinył) [110]. W związku kompleksowym [Nb₂(7AI)₄·2LiCl·4THF] (THF – tetrahydrofuran) [111], jednostka [Nb₂(7AI)₄] ma strukturę izomeru *trans*-(2,2). Należy zauważyć, że w związkach kompleksowych: [W₂(7AI)₄]·2THF [112], [Mo₂(7AI)₄]·2THF [113], [Mo₂(7AI)₄]·2CH₃COCH₃ [113] oraz [Ag(7AI)]₂ [114] nie można było określić, który izomer jest obecny w kryształach z powodu zaburzenia występującego w tych strukturach.



Rys. 5. Sposób koordynacji 7-azaindolu w związkach kompleksowych z jonami metali (M).

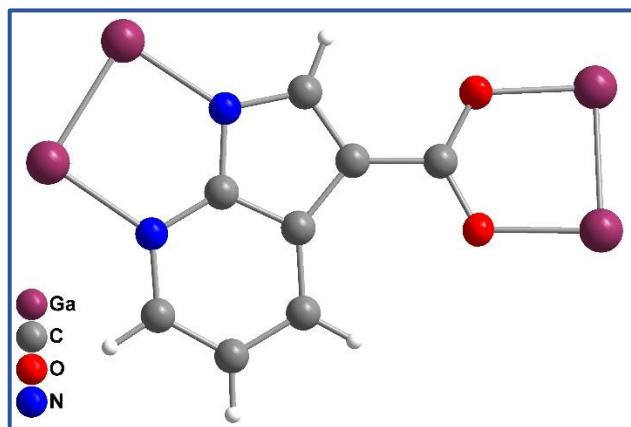


Rys. 6. Cztery możliwe izomery w związkach kompleksowych [M₂(7AI)₄] [110].

2.2.2. Kwas 7-azaindolo-3-karboksylowy (7AI3CAH₂)

7AI3CAH₂ zawierając w swej strukturze molekularnej dwa donorowe atomy tlenu grupy karboksylowej oraz dwa donorowe atomy azotu 7-azaindolu, posiada cztery potencjalne miejsca wiązania jonów metali i w zależności od stopnia deprotonacji może w różnorodny

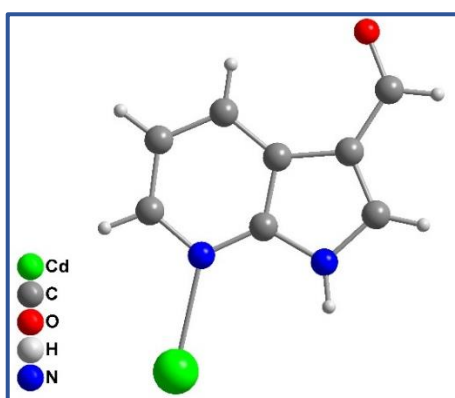
sposób wiązać jony metali. Jedyne dotychczas opublikowane badania dla związku kompleksowego 7AI3CAH₂ z jonami Ga(III) wykazały, że kwas występuje w tym związku w postaci N,O-deprotonowanego jonu, który działa jako ligand czterokleszczowy mostkujący z koordynacją syn-syn i oddziaływaniami metal-metal, wiążąc jony metalu przez wszystkie donorowe atomy tlenu i azotu (rys. 7) [48].



Rys. 7. Sposób koordynacji N, O-deprotonowanych jonów 7AI3CA²⁻ w związku kompleksowym z jonami Ga(III).

2.2.3. 7-azaindolo-3-karboaldehyd (7AI3CAH)

Dane literaturowe dotyczące oddziaływania 7AI3CAH z jonami metali są również bardzo skromne. W 2018 roku opublikowano badania krystalograficzne dla związku kompleksowego 7AI3CAH z jonami Cd(II) [49]. Przeprowadzone badania wykazały, że grupa aldehydowa i grupa NH pierścienia pirolu nie biorą udziału w wiązaniu jonów metalu. 7AI3CAH działa jako ligand monodentny, wiążąc jony Cd(II) przez atom azotu pierścienia pirydyny (rys. 8). Dodatni ładunek jonów Cd(II) jest kompensowany przez aniony trikarboksytrifenyloaminy.



Rys. 8. Sposób koordynacji 7AI3CAH w związku kompleksowym z jonami Cd(II).

3. TEZY I CELE PRACY

Tezy pracy

1. Badania struktur, widm oscylacyjnych ligandów i otrzymanych związków kompleksowych, wsparte obliczeniami kwantowymi, dostarczają bezspornych dowodów o działaniu badanych N, O-donorowych ligandów w reakcjach z wybranymi jonami metali.
2. Rodzaj podstawnika (grupa karboksylowa, grupa aldehydowa) w pozycji trzy 7-azaindolu powoduje wzrost aktywności antyproliferacyjnej związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd (II).

Cele pracy

Jak wynika z przeprowadzonego przeglądu literaturowego, badania nad N,O-donorowymi ligandami pochodnych indolu (5MeOI₂CAH₂ i I₃CAH₂) i 7-azaindolu (7AI₃CAH₂ i 7AI₃CAH) oraz ich związkami kompleksowymi nie zostały jak dotąd wykonane w szerszym zakresie, dlatego w tej pracy postawiono następujące cele szczegółowe:

1. Otrzymanie monokryształów ligandów 7AI₃CAH₂ i 7AI₃CAH, opisanie ich struktur krystalicznych i molekularnych oraz oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych tych związków.
2. Interpretacja widm oscylacyjnych 7AI₃CAH₂ i 7AI₃CAH, poparta obliczeniami DFT oraz podstawieniem izotopowym typu H/D.
3. Otrzymanie nowych związków kompleksowych badanych ligandów z wybranymi jonami metali.
4. Opisanie oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach otrzymanych związków kompleksowych.
5. Opracowanie pełnej charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej (podczerwieni i Ramana) wszystkich otrzymanych związków kompleksowych, wspartej obliczeniami DFT.
6. Zbadanie wpływu kompleksowania i budowy liganda na aktywność biologiczną badanych związków poprzez przeprowadzenie oceny aktywności przeciwgrzybiczej *in vitro* wybranych związków oraz aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* wszystkich otrzymanych związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II).

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Krystalizacja monokryształów ligandów

Monokryształy 7AI3CAH₂ i 7AI3CAH odpowiednie do przeprowadzenia badań rentgenograficznych otrzymano poprzez powolne odparowanie etanolowych roztworów komercyjnych związków (Sigma-Aldrich). Krystalizację prowadzono w temp. pokojowej.

N,O-deuterowane pochodne 7AI3CAH₂ i 7AI3CAH przygotowano przez trzykrotną rekrytalizację komercyjnych związków z roztworu deuterowanego etanolu (C₂H₅OD, Sigma-Aldrich) w temp. pokojowej. Nie zdołano otrzymać w pełni podstawionych deuterowanych pochodnych 7AI3CAH₂ i 7AI3CAH. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że wiązanie N-H w pierścieniu pirolu jest zaangażowane w silną elektronową koniugację z aromatycznym pierścieniem azaindolu, dlatego podstawienie atomu wodoru tego wiązania jest trudne do osiągnięcia.

4.2. Preparatyka związków kompleksowych

Reakcje syntez wszystkich związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) przeprowadzono zgodnie z procedurami opisanymi we wcześniejszych pracach [87, 88].

4.2.1. *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] i [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO

Preparatyka związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pd(II)

1,0 mmol (0,146 g) 7AI3CAH rozpuszczono w 20 cm³ etanolu. Do otrzymanego roztworu liganda wprowadzono 0,5 mmol (0,163 g) K₂PdCl₄ rozpuszczonego w 10 cm³ wody destylowanej. Mieszaninę mieszano i ogrzewano w temp. 318 K przez 48 godz. Otrzymany związek kompleksowy *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] w postaci żółtego proszku przesączono, przemyto etanolem i pozostawiono do wyschnięcia.

Kryształy [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO otrzymano przez rekrytalizację *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] w roztworze dimetylosulfotlenku (DMSO) i powolne odparowanie rozpuszczalnika w temp. pokojowej. Kryształy otrzymano po 4 tygodniach.

4.2.2. *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]

Preparatyka związku kompleksowego 7AI3CAH z jonami Pt(II)

0,5 mmol (0,073 g) 7AI3CAH rozpuszczono w 10 cm³ etanolu. Do otrzymanego roztworu liganda wprowadzono 0,25 mmol (0,104 g) K₂PtCl₄ rozpuszczonego w 10 cm³ wody destylowanej. Mieszaninę mieszano i ogrzewano w temp. 318 K przez 48 godz. Otrzymany związek kompleksowy, w postaci żółtego proszku, przesączono, przemyto etanolem i pozostawiono do wyschnięcia. Następnie otrzymany proszek rozpuszczono w roztworze dimetyloformamidu (DMF) i pozostawiono w temp. pokojowej do powolnego odparowania rozpuszczalnika. Żółte kryształy *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] otrzymano po 6 miesiącach.

4.2.3. [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n

Preparatyka polimeru koordynacyjnego 7AI3CAH z jonami Cu(II)

Do 0,5 mmola (0,073 g) 7AI3CAH rozpuszczonego w 10 cm³ etanolu wprowadzono 0,13 mmola (0,028 g) CuBr₂ rozpuszczonego w 3 cm³ wody destylowanej. Mieszaninę mieszano i ogrzewano w temp. 318 K przez 2 godz. Otrzymany roztwór pozostawiono w temp. pokojowej do powolnego odparowania rozpuszczalnika. Po miesiącu wykrystalizowały niebieskie kryształy [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n.

4.2.4. [Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n

Preparatyka polimeru koordynacyjnego 7AI3CAH₂ z jonami Na(I)

0,3 mmol (0,049 g) 7AI3CAH₂ rozpuszczono w 15 cm³ etanolu. Do otrzymanego roztworu liganda dodano 3 cm³ 0,1M wodnego roztworu NaOH. Mieszaninę ogrzewano przez 2 godz. w temp. 318 K. Otrzymany roztwór pozostawiono w temp. pokojowej do powolnego odparowania rozpuszczalnika. Po kilku tygodniach wykrystalizowały przezroczyste kryształy [Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n.

4.2.5. *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂]

Preparatyka związków kompleksowych 7AI3CAH₂ z jonami Pt(II) i Pd(II)

10 cm³ wodnego roztworu K₂PtCl₄ (0,5 mmol, 0,208 g) lub K₂PdCl₄ (0,5 mmol, 0,163 g) wprowadzono do 20 cm³ etanolowego roztworu 7AI3CAH₂ (1,0 mmol, 0,162 g) i całość mieszano w temp. 318 K przez 48 godz. Otrzymane związki kompleksowe w postaci

mikrokryształicznych proszków przesączono, przemyto etanolem i pozostawiono do wyschnięcia.

4.2.6. $[\text{Cd}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{Cd}_3(\text{5MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$

Preparatyka polimeru koordynacyjnego oraz związku kompleksowego 5MeOI2CAH2 z jonami Cd(II)

Do 2,0 mmol (0,382 g) 5MeOI2CAH2 rozpuszczonego w 20 cm³ etanolu dodano 1,0 mmol (0,228g) CdCl₂·2.5H₂O rozpuszczonego w 14 cm³ wody oraz 12 cm³ 1M roztworu amoniaku. Mieszaninę mieszano i ogrzewano w temperaturze 323 K przez 4 godz. Otrzymany roztwór przesączono i pozostawiono w temp. pokojowej do powolnego odparowania rozpuszczalnika. Po upływie 7 dni wytrącił się bledożółty proszek polimerycznego związku kompleksowego $[\text{Cd}(\text{5MeOI2CA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Związek ten przesączono, przemyto etanolem i wysuszono. Otrzymany $[\text{Cd}(\text{5MeOI2CA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ poddano rekrystalizacji w temp. pokojowej w roztworze DMSO. Po około 6 miesiącach z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej, do powolnego odparowania rozpuszczalnika, otrzymano bezbarwne kryształy $[\text{Cd}_3(\text{5MeOI2CA})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$.

4.2.7. $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Preparatyka polimeru koordynacyjnego I3CAH2 z jonami Co(II)

1,0 mmol (0,161 g) I3CAH2 rozpuszczono w 12 cm³ etanolu. Do otrzymanego roztworu dodano 0,5 mmol (0,119 g) CoCl₂·6H₂O rozpuszczonego w 5 cm³ wody destylowanej. Mieszaninę mieszano i ogrzewano w temp. 323 K przez 2 godz., po czym dodano 4 cm³ 1% NaHCO₃ (pH=7,02). Mieszaninę mieszano przez kolejne 2 godz. Po tygodniu z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej do powolnego odparowania rozpuszczalnika otrzymano fioletowe kryształy $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Analizy elementarne (C, H, N) otrzymanych związków kompleksowych przeprowadzono za pomocą analizatora elementarnego firmy Elementar typu vario EL III w Laboratorium Analiz Elementarnych Uniwersytetu Wrocławskiego. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej otrzymanych związków kompleksowych. Wartości doświadczalne (d) i wartości teoretyczne (t).

	%C ^(d)	%C ^(t)	%N ^(d)	%N ^(t)	%H ^(d)	%H ^(t)
[Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n	55,14	54,42	7,27	7,05	3,61	3,55
[Cd(5-MeOI2CA) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	44,35	45,43	5,08	5,30	3,70	3,81
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	40,62	40,92	11,57	11,93	2,73	2,58
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	34,23	34,42	9,91	10,04	2,05	2,17
[CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	36,95	37,24	10,68	10,87	2,11	2,35
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	32,26	32,56	9,23	9,49	2,07	2,05
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	37,78	38,31	11,44	11,17	2,52	2,41

4.3. Metodyka badań

4.3.1. Badania rentgenograficzne

Struktury krystaliczne 7AI3CAH, [Cd₃(5MeOI2CA)₆(H₂O)₄(DMSO)₄]·2DMSO, [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO i [Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n zostały wyznaczone na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Struktury zmierzono przy użyciu czterokołowego dyfraktometru wyposażonego w detektor Eos CCD. Zastosowano oprogramowanie CrysAlisPro [116]. Struktury rozwiązano oraz udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programów SHELXS2013 [117], SHELXL2014 [118].

Analizy rentgenograficzne pozostałych związków zostały wykonane w Instytucie Mineralogii i Krystalografii Uniwersytetu w Lipsku. Badania wykonano na dyfraktometrze Stoe IPDS I i Stoe STADIVARI. Numeryczną korektę absorpcji wykonano przy użyciu programu X-RED [119], po optymalizacji kształtu za pomocą programu X-SHAPE [120]. Rozwiązania struktur metodami bezpośrednimi i późniejsze udokładnienia metodą najmniejszych kwadratów wykonano za pomocą programu SHELXL2014 [118].

Szczegółowe parametry pomiarów i udokładniania struktur dla wszystkich otrzymanych kryształów podano w tabelach S1-S3 w Suplemencie do pracy. Struktury krystaliczne zwizualizowano za pomocą oprogramowania DIAMOND [121], ORTEP-3 [122] i MERCURY [123].

4.3.2. Pomiary widm w podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego

Widma średniej podczerwieni (FT-MIR) w zakresie 4000-400 cm⁻¹ zmierzono przy użyciu spektrometru Nicolet-Nexus z zastosowaniem techniki pastylki KBr w Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym im. Jana Długosza w Częstochowie.

Widma w zakresie dalekiej podczerwieni (FT-FIR) oraz widma Ramana (FT-Raman) zmierzono na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Widma FT-FIR w zakresie $600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ zmierzono przy użyciu próżniowego, fourierowskiego spektrometru firmy Bruker (moduł Vertex 70v) za pomocą jedno odbiciowej przystawki ATR z kryształem diamentowym. Widma rejestrowano przy użyciu oprogramowania OPUS [124].

Końcowe widma FT-MIR i FT-FIR otrzymano na podstawie 64 pomiarów z rozdzielczością 2 cm^{-1} .

Widma FT-Ramana w zakresie $3500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ zmierzono za pomocą fourierowskiego spektrometru ramanowskiego Multi-RAM firmy Bruker, stosując wzbudzenie laserem Nd:YAG (1064 nm). Moc wiązki lasera wynosiła od 100 do 500 mW, w zależności od badanego związku. Końcowe widma FT-Ramana otrzymano na podstawie 512 pomiarów z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

Zestawienia i porównania wszystkich widm oscylacyjnych zostały wykonane przy użyciu programu Origin Pro 19 [125].

4.3.3. Obliczenia kwantowo-chemiczne

Obliczenia kwantowo-chemiczne badanych związków zostały wykonane przy użyciu pakietu programów Gaussian 09 [126] z zastosowaniem trójparametrowego funkcjonału hybrydowego B3LYP [127-129] w połączeniu z efektywnym potencjałem rdzenia LanL2DZ i stowarzyszoną bazą funkcyjną dla atomów platyny, palladu, kadmu, miedzi, bromu i chloru [130], dla pozostałych atomów przyjęto bazę 6-311++G(d, p) [131, 132]. Do obliczenia struktur zoptymalizowanych wykorzystano odpowiednie dane krystalograficzne. Po optymalizacjach struktur molekularnych, stosując przybliżenie harmoniczne, obliczono liczby falowe, intensywności IR i aktywności ramanowskie. Intensywności Ramana policzono zgodnie z metodyką opisaną przez *D. Michalską* i wsp. [133].

Dla badanych ligandów oraz ich związków kompleksowych obliczone harmoniczne liczby falowe przeskalowano przez następujące czynniki skalujące: 0.96 dla drgań rozciągających NH, OH, ND, OD i CH oraz 0.98 dla pozostałych drgań, jak we wcześniejszych pracach dla pochodnych 7-azaindolu [134, 135]. Dla związków kompleksowych z jonami Na(I) i Cd(II) dla drgań rozciągających NH i OH wprowadzono czynnik skalujący 0.93, jak we wcześniejszych pracach dla pochodnych indolu [47, 50, 52, 70, 136]. Podejście to miało na celu wprowadzenie jak najmniejszej ilości czynników skalujących, które dawałyby dobrą zgodność eksperymentalnych i teoretycznych liczb falowych pasm dla wszystkich badanych cząsteczek.

W celu uzyskania procentowych udziałów poszczególnych współrzędnych wewnętrznych w danym drganiu normalnym, przeprowadzono analizę współrzędnych normalnych metodą macierzy GF Wilsona [137] oraz obliczenia rozkładów energii potencjalnej (PED, ang. *Potential Energy Distribution*) za pomocą programu BALGA [138] (dla monomerów ligandów) i FCART07 [139] (dla dimerów i trimerów ligandów oraz wszystkich otrzymanych związków kompleksowych). W obliczeniach prowadzonych przy użyciu programu BALGA zdefiniowano 45 i 48 niezależnych współrzędnych wewnętrznych, odpowiednio dla 7AI3CAH i 7AI3CAH₂, zgodnie z zaleceniami podanymi przez Pulaya i wsp. [140] oraz przez analogię do tych stosowanych dla pochodnych indolu i 7-azaindolu [70, 134]. Do graficznej wizualizacji drgań normalnych wykorzystano program Chemcraft [141] i Gauss View [126].

4.3.4. Badania aktywności biologicznej

Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* otrzymanych związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) oraz ich ligandów wykonano na prawidłowej linii komórkowej BALB/3T3 (mysie fibroblasty) oraz ludzkich liniach komórek nowotworowych o różnej etiologii zgodnie ze standardową procedurą [142].

Roztwory wyjściowe testowanych związków o stężeniu 10 mg/ml przygotowywano do każdego doświadczenia *ex tempore*, rozpuszczając 1 mg substancji w 100 µl DMSO. Rozpuszczalnikiem dla dalszych rozcieńczeń było medium testowe. Związki przetestowano w przedziałach stężeń od 100 do 0,1 µg/ml. Na 96-dołkową płytkę nanoszono po 10 tys. komórek w 100 µl dedykowanego medium hodowlanego, w 3 ostatnich dołkach umieszczono medium bez komórek. Po 24 godz. inkubacji w 310 K w obecności 5% CO₂ i 95 % powietrza, nakładano roztwory badanych związków (każde rozcieńczenie w 3 powtórzeniach), ostatni rząd płytki 96-dołkowej stanowiły komórki kontrolne i medium kontrolne, do których dodawano wyłącznie medium testowe. Po 72 godz. inkubacji przeprowadzono test SRB [143] i wykonano odczyt spektrofotometryczny przy długości fali 540 nm. Test służy do badania stopnia zahamowania proliferacji danych komórek pod wpływem badanego związku. Na podstawie absorbancji wyznaczono zahamowanie proliferacji wg. wzoru:

$$\% \text{ zahamowania proliferacji} = \left(\left(\frac{A_p - A_m}{A_k - A_m} \right) \times 100 \right) - 100$$

gdzie: A_m - wartość absorbancji medium kontrolnego

A_k - wartość absorbancji kontroli komórek

A_p - wartość absorbancji komórek potraktowanych badanymi związkami

Dane uzyskane w teście cytotoksycznym dla danego związku przedstawiono jako wartość IC_{50} , czyli stężenie związku, które hamuje proliferację 50% komórek w całej populacji.

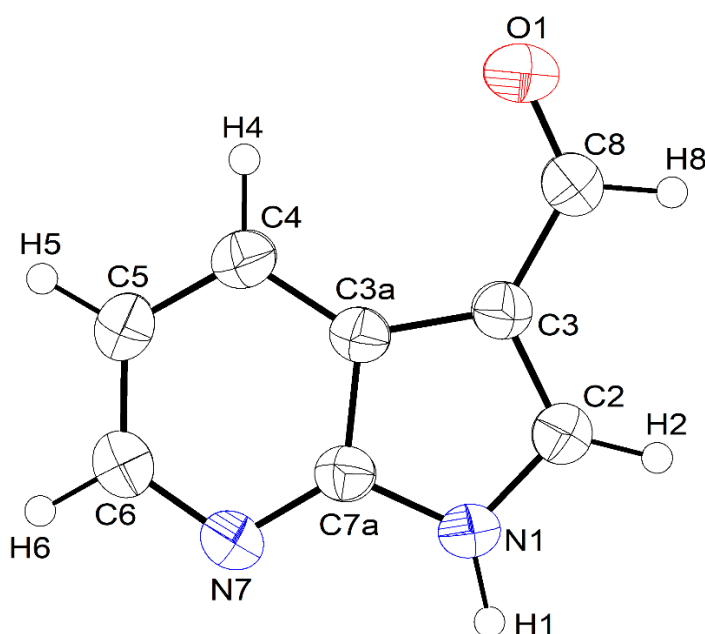
Badania aktywności przeciwgrzybiczej *in vitro* $[Co(I3CAH)_2(H_2O)]_n$ wykonano techniką płytkową [144]. Sterylne podłoża PDA Potate Dextrose Agar oraz YPD Yeast Peptone Dextrose (BTL, Łódź) wylewano na szalki Petriego o średnicy 55 mm i 80 mm (w dwóch powtórzeniach) i wysiewano odpowiednio 0,1 ml hodowli szczepu referencyjnego *Aspergillus Niger* ATCC® 16888 oraz *Candida albicans* ATCC® 10231™. Na wszystkie szalki nanoszono po 0,02g $[Co(I3CAH)_2(H_2O)]_n$ i I3CAH2 na cztery i dwa wyznaczone w równych odstępach punkty, następnie płytki inkubowano w warunkach tlenowych w temp. 303 K przez 14 dni w przypadku $[Co(I3CAH)_2(H_2O)]_n$ i 72 godz. w przypadku I3CAH2 w temp. 303 K. Pomiar stref zahamowania wzrostu wykonywano po dwóch, siedmiu i czternastu dniach dla $[Co(I3CAH)_2(H_2O)]_n$ i po 24, 48 i 72 godz. dla I3CAH2 prowadzenia eksperymentu. Próbę kontrolną stanowiła hodowla wyżej wymienionych szczepów na podłożach i w warunkach takich samych jak próby badane bez dodatku badanych związków.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1. Struktura krystaliczna i molekularna oraz widma oscylacyjne 7AI3CAH

5.1.1. Struktura krystaliczna i molekularna 7AI3CAH

Przeprowadzone badania krystalograficzne wykazały, że 7AI3CAH krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$. W komórce elementarnej o parametrach $a = 3,83610(13)$ Å, $b = 18,0442(6)$ Å, $c = 9,9572(4)$ Å, $\beta = 96,682(3)^\circ$ znajdują się 4 cząsteczki tego związku. Na rys. 9 przedstawiono jego strukturę molekularną.

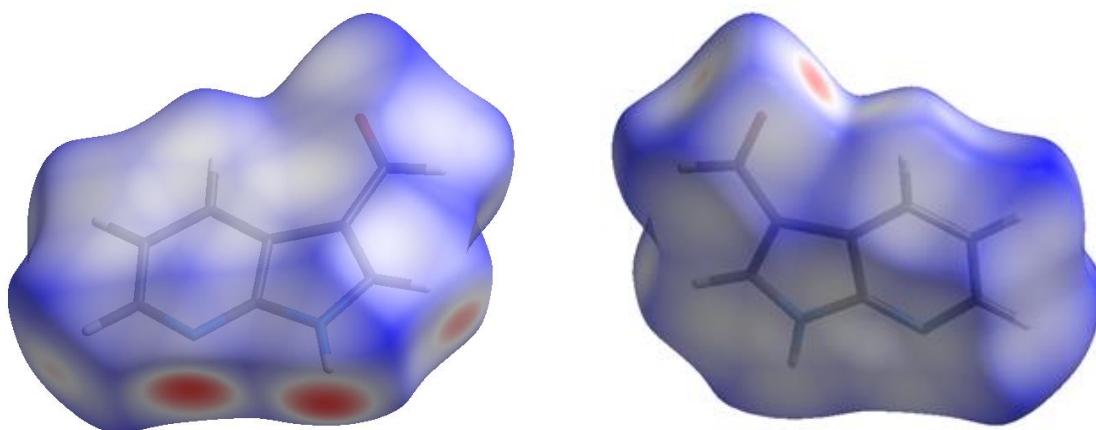


Rys. 9. Diagram molekularny 7AI3CAH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 50% prawdopodobieństwa.

Sprężone pierścienie pirydyny i pirolu są prawie współpłaszczyznowe, na przykład kąt dwuścienny C3–C3A–C7A–N7 wynosi $179,56(12)^\circ$ i kąt dwuścienny N1–C2–C3–C3A jest bliski zeru ($-0,22(16)^\circ$). Grupa aldehydowa 7AI3CAH wykazuje tylko niewielkie odkształcenie od płaszczyzny molekularnej 7-azaindolu: kąty dwuścienne O1–C8–C3–C3A i O1–C8–C3–C2 wynoszą odpowiednio $3,8(2)^\circ$ i $-175,92(15)^\circ$. Porównanie parametrów strukturalnych 7AI3CAH z parametrami opublikowanymi dla 7-azaindolu (7AIH) [145] wskazuje, że obecność grupy aldehydowej nie wpływa na płaskość sprzężonych pierścieni. W asymetrycznej jednostce kryształu 7AIH znajduje się osiem niezależnych cząsteczek. Wyznaczone wartości dla kąta dwuściennego C3–C3A–C7A–N7 w tych cząsteczkach wahają

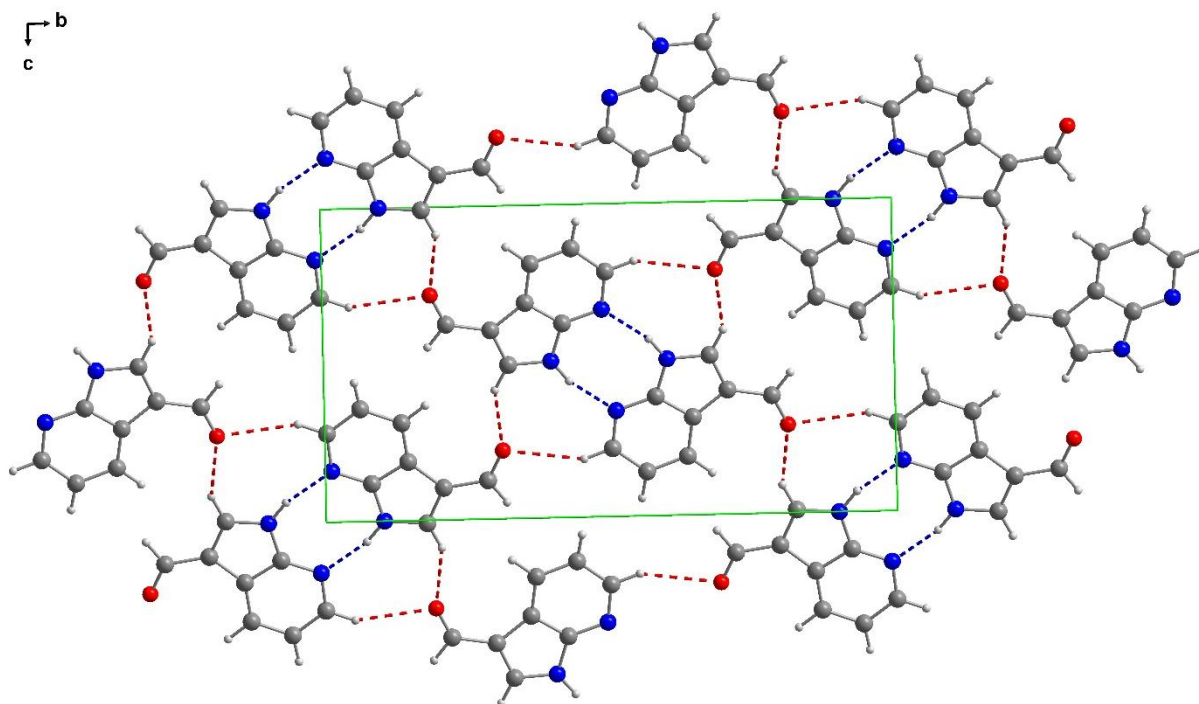
się od $179,3(3)^\circ$ do $178,7(3)^\circ$, podczas gdy dla kąta N1–C2–C3–C3A wahają się od $0,7(4)^\circ$ do $-0,1(4)^\circ$ [145].

Na rys. 10 przedstawiono powierzchnię Hirshfelda dla 7AI3CAH zmapowaną za pomocą d_{norm} przy użyciu programu CrystalExplorer [146]. Jest to przydatna metoda do identyfikacji oraz zobrazowania ważnych oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach. Powierzchnię Hirshfelda określają punkty, w których udział w gęstości elektronicznej cząsteczki wewnątrz powierzchni jest równy udziałowi wszystkich innych cząsteczek w kryształach [147, 148].



Rys. 10. Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} : przód i tył cząsteczki 7AI3CAH. Czerwone obszary na powierzchni odpowiadają odległościom krótszym niż suma promieni van der Waalsa, kolor biały oddziaływaniom van der Waalsa, a niebieski dłuższym odległościom.

Cząsteczki 7AI3CAH tworzą dimery połączone umiarkowanie silnymi, podwójnymi i prawie liniowymi wiązaniami wodorowymi N–H...N między pierścieniami pirolu i pirydyny. Ponadto każdy dimer jest związany z sąsiednimi cząsteczkami poprzez międzycząsteczkowe oddziaływania C–H...O, które odgrywają ważną rolę w stabilizowaniu struktury krystalicznej. Grupa N1H1 i grupa C2H2 pierścienia pirolu, a także grupa C6H6 pierścienia pirydyny działają jako donory, podczas gdy atom N7 pierścienia pirydyny i atom O1 grupy aldehydowej działają jako akceptory wiązań wodorowych. Oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w 7AI3CAH zobrazowano na rys. 11.

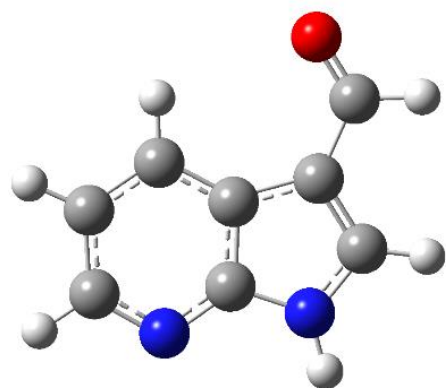


Rys. 11. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) i C–H···O (przerywana linia czerwona) w 7AI3CAH.

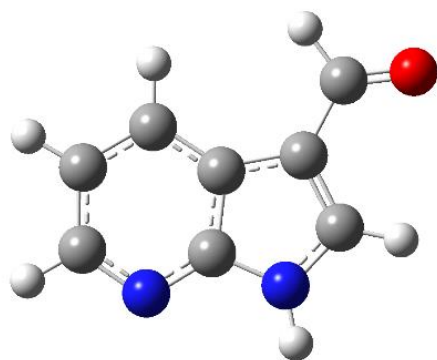
Najważniejsze parametry strukturalne 7AI3CAH otrzymane w badaniach krystalograficznych przedstawiono w tabelach 2 i 3. Wartości eksperymentalne porównano z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych. Obliczenia przeprowadzono dla monomeru i dla trimeru, rys. 12.

Optymalizacja geometrii dla monomeru 7AI3CAH została przeprowadzona dla dwóch konformerów (1 i 2) różniących się orientacją wiązania C8=O1 w stosunku do wiązania C3–C8 w grupie aldehydowej jak pokazano na rys. 12. Oba konformery są płaskie (symetria C_s). W konformerze 2, grupa CHO jest obrócona o 180° w porównaniu z konformerem 1. Konformer 2 ma nieco wyższą energię niż konformer 1, o około $1,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Według wyników teoretycznych, oba konformery są stabilne w fazie gazowej. Analiza rentgenograficzna wykazała, że trwalszy w fazie gazowej konformer 1 jest również obecny w strukturze krystalicznej związku.

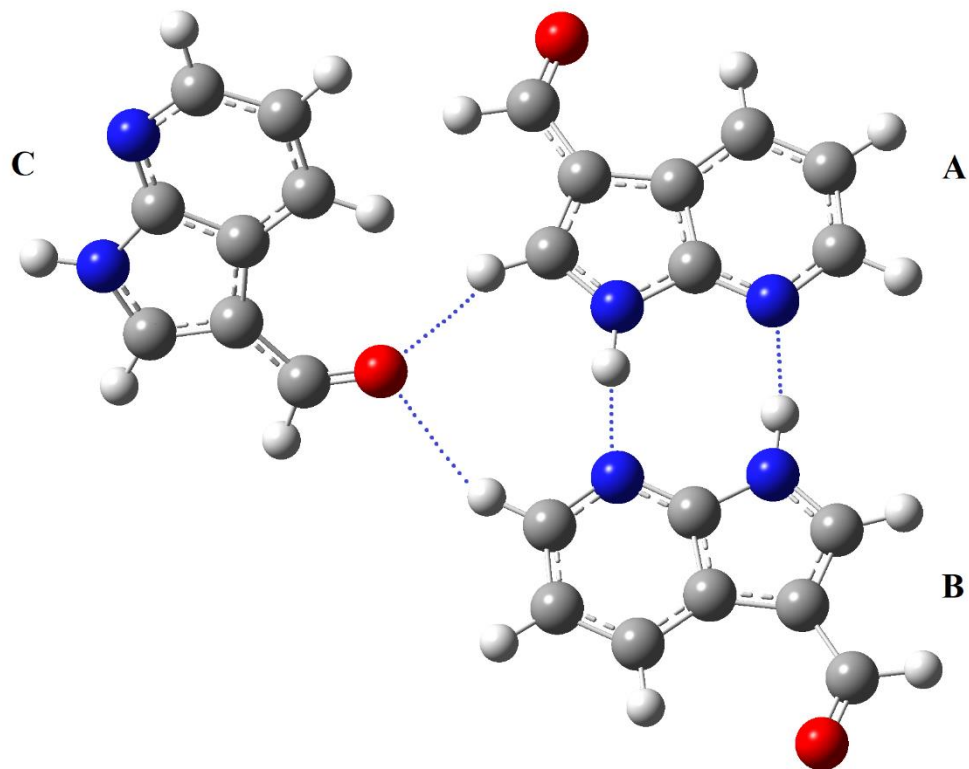
W obliczeniach dla trimeru uwzględniono oddziaływania międzycząsteczkowe, które ujawniły badania krystalograficzne. W trimerze 7AI3CAH (symetria C_1), jednostki monomeryczne A, B i C są połączone międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu N–H···N i C–H···O (rys. 12).



1 ($E_{\text{rel.}} = 0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)



2 ($E_{\text{rel.}} = 1,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)



Rys. 12. Względne różnice energii pomiędzy konformerami 1 i 2 7AI3CAH oraz model obliczeniowy trimeru 7AI3CAH z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi N–H...N i C–H...O (jednostki monomeryczne oznaczone jako A, B i C).

Aby ocenić wartości uzyskanych parametrów teoretycznych, obliczono ogólne średnie odchylenie procentowe (D), zgodnie z procedurą podaną w literaturze [149]. Średnie odchylenie procentowe (D) między eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań wynosi 3,74% dla konformeru 1. Wartości D dla trimeru są równe: 3,84% dla jednostki A, 3,82% dla jednostki B i 3,75% dla jednostki C. Wartości D dla kątów wynoszą: 0,64% dla konformeru 1 oraz 0,51% dla jednostki A, 0,59% dla jednostki B i 0,62% dla jednostki C trimeru. Średnie odchylenia D dla długości wiązań z pominięciem długości wiązań C–H i N–H wynoszą: 0,60% dla konformeru 1 oraz 0,49% dla jednostki A, 0,48% dla jednostki B i 0,61% dla jednostki C trimeru. Wartości D dla kątów z pominięciem tych dotyczących kątów C–C–H, C–N–H i N–C–H wynoszą: 0,38% dla konformeru 1 oraz 0,31% dla jednostki A, 0,29% dla jednostki B i 0,38% dla jednostki C trimeru.

Obliczone parametry geometryczne międzycząsteczkowych wiązań wodorowych zebrane w tabeli 3 wykazują również bardzo dobrą zgodność z wartościami eksperymentalnymi, na przykład obliczona odległość N1...N7 wynosi 2,896 Å (eksp. 2,8892(16) Å), a obliczona wartość kąta N1–H1...N7 wynosi 171,50° (eksp. 166,1(15)°). Obliczone wartości dla międzycząsteczkowych odległości C6...O1 i C2...O1 oraz kątów C6–H6...O1 i C2–H2...O1 także wykazują dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Można zatem stwierdzić, że zastosowany model obliczeniowy trimeru dla 7AI3CAH zapewnia dość dokładne odtworzenie międzycząsteczkowych parametrów strukturalnych badanego aldehydu.

Tabela 2. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) z wartościami obliczonymi (teor.) dla monomeru i trimeru 7AI3CAH.

	Eksp.	Teor.			
		Monomer	Trimer		
			A	B	C
N1–C2	1,3524(17)	1,365	1,360	1,361	1,361
C2–C3	1,3810(18)	1,384	1,389	1,387	1,387
C3–C3a	1,4402(17)	1,444	1,443	1,443	1,446
C3a–C4	1,3882(19)	1,397	1,395	1,397	1,398
C4–C5	1,384(2)	1,391	1,393	1,392	1,391
C5–C6	1,388(2)	1,405	1,401	1,402	1,404
C6–N7	1,3395(19)	1,337	1,340	1,339	1,336
N7–C7a	1,3321(17)	1,325	1,333	1,331	1,324
N1–C7a	1,3759(17)	1,388	1,380	1,382	1,389
C7a–C3a	1,4089(17)	1,416	1,419	1,417	1,415
C3–C8	1,4351(19)	1,451	1,447	1,447	1,445
C8–O1	1,2145(19)	1,218	1,220	1,219	1,223

	Eksp.	Teor.			
		Monomer	Trimer		
			A	B	C
C8-H8	1,000(15)	1,111	1,111	1,111	1,110
N1-H1	0,954(16)	1,008	1,036	1,034	1,009
C2-H2	0,986(15)	1,080	1,081	1,080	1,080
C4-H4	0,993(16)	1,082	1,083	1,083	1,082
C5-H5	0,957(17)	1,083	1,083	1,083	1,083
C6-H6	0,971(18)	1,085	1,085	1,085	1,085
C2-N1-C7a	108,57(11)	109,3	108,9	108,5	109,4
N1-C7a-N7	124,66(11)	125,1	125,6	125,3	125,0
C6-N7-C7a	114,42(11)	114,3	115,0	115,4	114,4
N1-C7a-C3a	108,64(11)	107,5	108,3	108,4	107,6
C7a-N1-H1	127,3(10)	124,1	124,8	124,3	124,0
N7-C7a-C3a	126,70(12)	127,4	126,2	126,3	127,5
C2-N1-H1	124,1(10)	126,6	126,3	127,2	126,6
C3-C8-O1	125,58(13)	124,9	125,1	125,0	125,1
N1-C2-C3	110,54(12)	109,9	110,4	110,6	109,9
N1-C2-H2	119,2(9)	121,1	119,8	120,8	121,2
C2-C3-C8	124,78(12)	124,8	125,2	125,1	124,2
C3-C2-H2	130,3(9)	129,0	129,8	128,6	128,9
C3a-C3-C8	128,94(12)	128,7	128,6	128,7	129,3
C3a-C4-H4	122,5(9)	120,9	120,8	120,8	121,2
C2-C3-C3a	106,27(11)	106,5	106,2	106,2	106,5
C5-C4-H4	119,9(9)	122,1	121,9	121,9	121,7
C4-C3a-C7a	116,91(12)	116,9	117,4	117,2	116,7
C4-C5-H5	120,3(10)	120,6	120,7	120,5	120,5
C3-C3a-C4	137,11(12)	136,4	136,4	136,5	136,6
C6-C5-H5	119,2(10)	119,1	119,1	119,0	119,1
C3-C3a-C7a	105,98(11)	106,7	106,3	106,3	106,6
N7-C6-H6	115,6(9)	115,9	116,1	115,6	116,0
C3a-C4-C5	117,57(12)	117,0	117,3	117,3	117,1
C5-C6-H6	120,4(9)	120,0	120,0	121,0	120,0
C4-C5-C6	120,44(13)	120,4	120,3	120,5	120,3
O1-C8-H8	120,0(9)	120,4	120,3	120,3	120,0
N7-C6-C5	123,96(14)	124,1	124,0	123,4	124,0
C3-C8-H8	114,4(9)	114,8	114,7	114,7	114,8

Tabela 3. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w 7AI3CAH z wartościami obliczonymi (teor.) dla trimeru 7AI3CAH.

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	D–H...A
N1–H1...N7 ^a (eksp.)	0,954(16)	1,954(16)	2,8892(16)	166,1(15)
N1–H1...N7 (teor.)	1,036	1,867	2,896	171,50
C6–H6...O1 (eksp.)	0,971(18)	2,593(18)	3,4766(18)	151,3(13)
C6–H6...O1 (teor.)	1,085	2,660	3,668	154,31
C2–H2...O1 (eksp.)	0,986(15)	2,382(15)	3,2520(19)	146,8(12)
C2–H2...O1 (teor.)	1,081	2,369	3,360	151,76

Kody symetrii: (a) x, 3/2-y, -1/2+z.

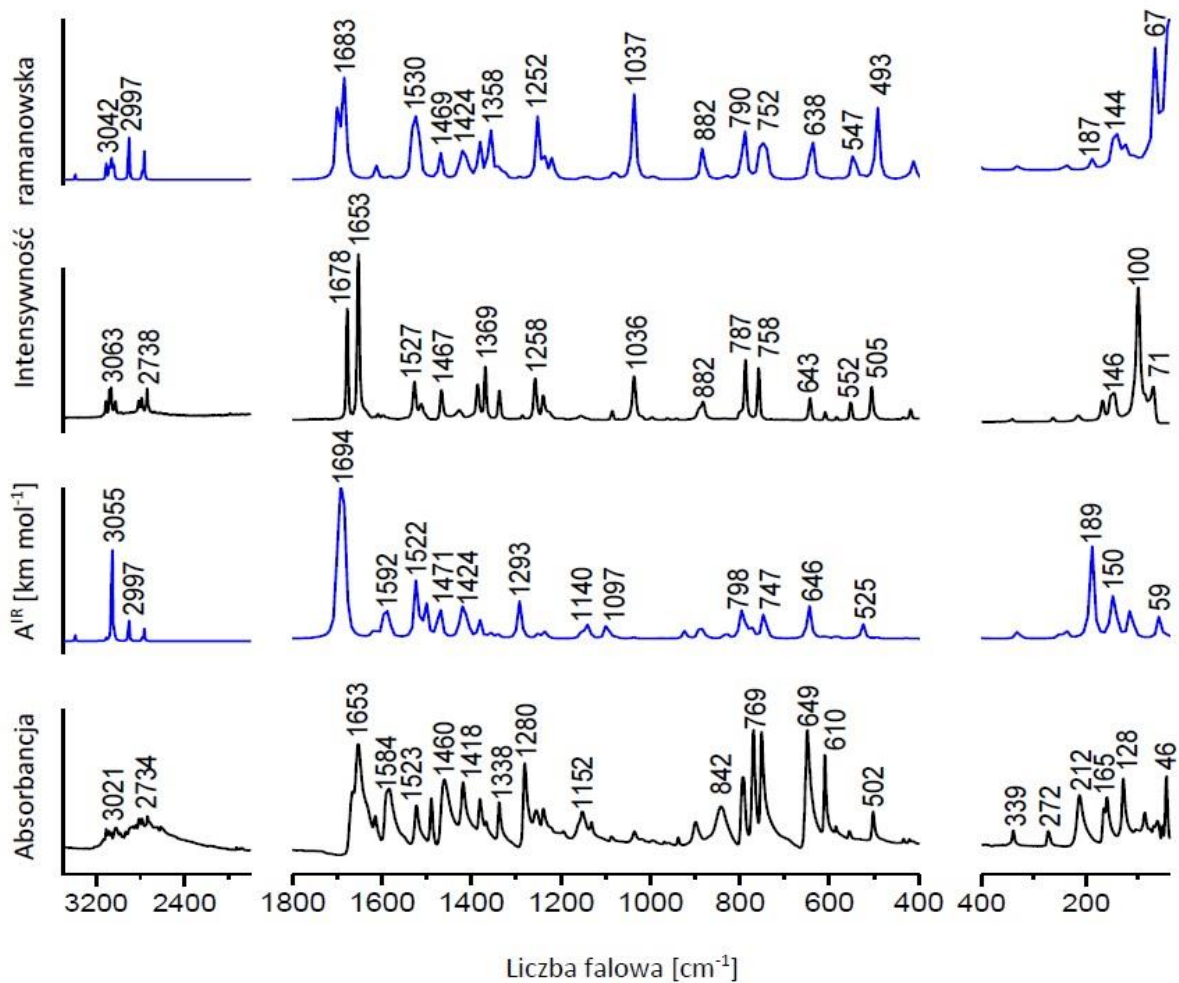
5.1.2. Widma oscylacyjne 7AI3CAH

W celu uzyskania dokładnej interpretacji widm oscylacyjnych wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne liczb falowych, intensywności IR, aktywności i intensywności ramanowskich drgań normalnych dla zoptymalizowanych struktur 7AI3CAH - konformeru 1 i trimeru (rys. 12, rozdział 5.1.1.). Jak wykazano w rozdziale 5.1.1. obliczone parametry strukturalne wykazują dobrą zgodność z badaniami krystalograficznymi, co wskazuje, że zoptymalizowane struktury mogą stanowić dobre przybliżenie do obliczeń widm oscylacyjnych.

17 atomowy model konformeru 1 o symetrii C_s generuje 31 symetrycznych (A') i 14 antysymetrycznych (A'') drgań normalnych, natomiast 51 atomowy model trimeru o symetrii C₁ 147 drgań normalnych.

Przeprowadzone obliczenia widm oscylacyjnych dla obu modeli o symetriach C_s i C₁ pokazują, że wszystkie drgania są aktywne w widmie Ramana i w widmie podczerwieni. Porównanie widm doświadczalnych i teoretycznych wykazało, że widma przewidziane dla trimeru są w bardzo dobrej zgodności z widmami doświadczalnymi, rys. 13.

W tabeli 4 przedstawiono eksperymentalne pasma obserwowane w widmach w podczerwieni i Ramana oraz odpowiadające im wyniki teoretyczne otrzymane dla trimeru. Charaktery pasm opisano na podstawie rozkładów energii potencjalnych obliczonych przy użyciu programu FCART i potwierdzono wizualizacją przemieszczeń atomów w każdym obliczonym drganiu normalnym za pomocą programu Gauss-View. Wszystkie wyniki teoretyczne uzyskane dla konformeru 1 i trimeru zamieszczono w tabelach S4 i S5 w Suplemencie do pracy.



Rys. 13. Widma eksperymentalne MIR, FIR i FT-R 7Al₃CAH i teoretyczne (oznaczone linią niebieską) obliczone dla trimeru w zakresie 3500 - 40 cm⁻¹.

Tabela 4. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych 7AI3CAH i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) i ramanowskie (I^{R}) obliczone dla trimeru 7AI3CAH metodą B3LYP.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	I^{R}	Przypisania pasm
(3500) ^a		3498	145	61	$\nu(\text{N1H})$
3108 m	3112 w	3114	1	45	$\nu(\text{C2H})$
3082 m	3080 m	3082	2	62	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
3060 w	3063 m	3064	9	53	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H}), \nu(\text{C6H})$
3021 m,br	3024 w	3055	3159	94	$\nu(\text{N1H}), \nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H}), \nu(\text{C6H})$
2982 w		2997	718	606	$\nu(\text{N1H})$
2810 m	2814 w				Rezonans Fermiego
2784 m	2788 w	2783	113	105	$\nu(\text{C8H})$
2734 m	2738 w				Rezonans Fermiego
	1678 vs				Efekt pola krystalicznego
1653 vs	1653 vs	1683	558	686	$\nu(\text{C8O1}), \nu(\text{C3C8})$
1615 m	1609 w	1621	26	4	$\nu(\text{N7C7a}), \delta(\text{N1H})$
1584 s	1598 w	1599	1	1	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{N7C6})$
1523 m	1527 m	1523	133	233	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{C3C8})$
1489 m		1502	195	1	$\delta(\text{N1H}), \nu(\text{C4C5})$
1460 s	1467 m	1424	88	136	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H}), \delta(\text{C6H})$
1418 s	1427 w	1409	86	122	$\nu(\text{N1C7a}), \delta(\text{C8H}), \delta(\text{N1H}), \nu(\text{C3C8})$
1380 m	1386 m	1382	8	121	$\delta(\text{C8H}), \nu(\text{C3aC7a})$
1368 w	1369 s	1359	3	75	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C3C8}), \nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C4H})$
1338 m	1338 m	1343	9	29	$\delta(\text{C6H}), \nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C7aN7})$
1280 s	1286 w	1293	9	4	$\nu(\text{N7C6}), \nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C7aN7}), \nu(\text{C4C5})$
1255 m	1258 s	1252	14	312	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{C2C3}), \delta(\text{N1H})$
1239 m	1240 m	1236	12	58	$\delta(\text{C4H}), \nu(\text{C3C4}), \nu(\text{C7aN1})$
1195 w		1218	0,5	150	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{C7aN1}), \nu(\text{N1C2})$
1152 m	1156 w	1152	53	20	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H})$
1132 m		1136	0,1	8	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
1086 w	1085 w	1082	2	18	$\delta(\text{C4H}), \nu(\text{C3C8}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{N7C6})$
1035 w	1036 s	1039	4	63	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5}), \nu(\text{N7C6}), \delta(\text{C4H})$
995 w	997 w	995	0,1	7	$\gamma(\text{C8H})$
968 w	962 w	976	1	0,3	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H})$
959 w		954	1	1	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{N1H})$
938 w		944	0,3	0,3	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H})$
899 m		923	39	1	$\gamma(\text{N1H})$
	882 m	882	0,1	174	$\delta(\text{R6})$
842 m		886	46	6	$\gamma(\text{N1H}), \gamma(\text{C2H})$
793 s		798	54	4	$\gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C6H})$
769 vs	787 s	794	42	15	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{C8O1})$
751 vs	758 s	752	1	327	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C3aC4}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C3C8})$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	I^R	Przypisania pasm
649 vs	643 m	646	169	3	$\delta(R5)$, $\nu(C3aC4)$, $\delta(C8O1)$
610 s	609 w	622	3	4	$\gamma(C3C8)$, $\tau(R5)$, $\gamma(N1H)$
585 w	584 w	584	17	1	$\tau(R6)$, $\gamma(N1H)$
556 w	552 m	547	0,2	118	$\delta(R5/R6)$
502 m	505 m	495	7	83	$\nu(C3C8)$, $\delta(C3C8)$, $\delta(R6)$
434 w		434	0,03	7	$\tau(R5/R6)$, $\gamma(C4H)$
421 w	418 w	417	0,3	0,5	$\delta(R5/R6)$, $\delta(C8O1)$
339 m	341 w	332	0,4	14	$\gamma(C3C8)$, $\tau(R5/R6)$
272 m	263 w	250	1	0,3	$\gamma(C8O1)$, $\tau(R5/R6)$, $\tau(N1-H\cdots N7)$
212 s	215 w	189	28	37	$\tau(R5/R6)$, $\gamma(C8O1)$
165 s	168 m	150	14	13	$\delta(C3C8)$
159 s	146 m	127	0,1	242	$\tau(N1-H\cdots N7)$, $\gamma(C8O1)$
128 s		113	11	5	$\gamma(C8O1)$, $\gamma(C3C8)$
104 w	100 vs	105	0,03	72	$\nu(N1-H\cdots N7)$
87 m		85	0,02	39	$\delta(N1-H\cdots N7)$
70 w	71 s	67	0,02	946	$\tau(N1-H\cdots N7)$
63 w		59	9	36	$\nu(N1-H\cdots N7)$
53 w		46	1	425	$\tau(N1-H\cdots N7)$
46 s		41	1	695	$\tau(N1-H\cdots N7)$

Objaśnienia stosowanych skrótów: br – szerokie, s – silne, m – średnie, v – bardzo, w – słabe, ν – drganie rozciągające, δ – drganie zginające w płaszczyźnie, γ – drganie zginające poza płaszczyznę, τ – drganie torsyjne, R5 – pierścień pięcioczłonowy, R6 – pierścień sześcioczłonowy, as – antysymetryczne, s – symetryczne, wag – drganie wachlarzowe. Numerację atomów podano na rys. 9.

^a Dla monomeru 7-azaindolu izolowanego w niskotemperaturowej matrycy N_2/Ar [150].

Drgania grupy CHO

Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami, drganie rozciągające wiązania (C8–H) w 7AI3CAH należy przypisać do pasma przy 2784 cm^{-1} w widmie podczerwieni i 2788 cm^{-1} w widmie Ramana. Obliczone liczby falowe dla tych drgań wynoszą: 2783 , 2765 i 2762 cm^{-1} odpowiednio dla jednostek C, A i B (tabela S5). Najprawdopodobniej sąsiednie pasmo obserwowane przy 2734 cm^{-1} (MIR) i 2738 cm^{-1} (FT-R) jest spowodowane rezonansem Fermiego między tonem podstawowym $\nu(C8H)$ i nadtonem: $2 \times 1369\text{ cm}^{-1} = 2738\text{ cm}^{-1}$. W literaturze wykazano również, że drgania rozciągające grupy formylowej CH w aldehydach powodują powstanie dubletu Fermiego w zakresach $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ i $2775\text{--}2695\text{ cm}^{-1}$ [151].

Powszechnie wiadomo, że pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grupy karbonylowej mają tendencję do bycia silnymi w widmach w podczerwieni, podczas gdy są znacznie słabsze w widmie ramanowskim. Jednak sprzężenie grupy C=O z pierścieniem

7-azaindolu może wpływać zarówno na położenia liczb falowych, jak i na intensywność pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{C}=\text{O})$ [152].

Obliczenia wskazują, że drgania rozciągające wiązania $\text{C}8=\text{O}1$ należy obserwować jako silne pasmo, zarówno w widmie w podczerwieni jak i w widmie Ramana. Dlatego bardzo silne pasmo w widmie Ramana przy 1653 cm^{-1} oraz bardzo silne i szerokie pasmo MIR przy 1653 cm^{-1} można przypisać do drgań rozciągających $\nu(\text{C}8=\text{O}1)$. Jednak w widmie Ramana obserwuje się dodatkowe pasmo o dużej intensywności przy 1678 cm^{-1} (rys. 13). Rozszczepienie tych pasm można przypisać efektowi pola krystalicznego. Spośród dwóch pasm, niższa liczba falowa jest przypisywana jednostce C, w której karbonylowy atom tlenu O1 bierze udział w dwóch oddziaływaniach międzycząsteczkowych z grupami C6–H6 i C2–H2 sąsiednich cząsteczek w kryształce. Ponadto, rezonans Fermiego może powodować dodatkowe rozszczepienie pasma karbonylowego $\nu(\text{C}8=\text{O}1)$. Należy zauważyć, że pasmo przy 1653 cm^{-1} w widmie MIR (rys. 13) ma bardzo złożony kształt. Sugeruje to, że rezonans Fermiego może powodować dodatkowe rozszczepienie pasma karbonylowego $\nu(\text{C}8=\text{O}1)$. Istnieje kilka możliwości rezonansu Fermiego między tonami podstawowymi $\nu(\text{C}8=\text{O}1)$ i złożonymi, na przykład kombinacja $1036 + 643 = 1679\text{ cm}^{-1}$ lub $882 + 787 = 1669\text{ cm}^{-1}$ mieści się w zakresie absorpcji grupy karbonylowej. Podobny efekt rezonansu Fermiego w tym zakresie odnotowano dla pochodnych benzaldehydu [153], furfuralu i 2-chlorobenzaldehydu [154].

Obliczone liczby falowe dla drgań w płaszczyźnie i poza płaszczyznę grupy C8–H są w dobrej zgodności z widmami eksperymentalnymi. Średnie pasma obserwowane przy 1380 cm^{-1} w widmie MIR i przy 1386 cm^{-1} w widmie FT-R są przypisane do drgań zginających w płaszczyźnie tej grupy. Podobne przypisanie odnotowano dla waniliny [152]. Słabe pasma obserwowane przy 995 cm^{-1} w widmie MIR i przy 997 cm^{-1} w widmie FT-R przypisano do drgań zginających poza płaszczyznę grupy C8–H.

Zgodnie z obliczeniami, drgania zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{C}8=\text{O}1)$ nie generują charakterystycznego pasma, ale przyczyniają się do kilku pasm obserwowanych przy 769 i 649 cm^{-1} w widmie MIR oraz przy $787, 643\text{ cm}^{-1}$ w widmie FT-R. Jednak średnie i silne pasma przy $272, 212$ i 128 cm^{-1} w widmie dalekiej podczerwieni (FIR) można przypisać do drgań zginających poza płaszczyznę wiązania ($\text{C}8=\text{O}1$) sprzężonego z drganiami pierścienia 7-azaindolu (tabela 4). Potwierdza to podobne przypisanie dla drgań $\gamma(\text{C}=\text{O})$ dla 2-hydroksy-3-metoksy-5-nitrobenzaldehydzie i 2-metoksy-1-naftaldehydzie [155].

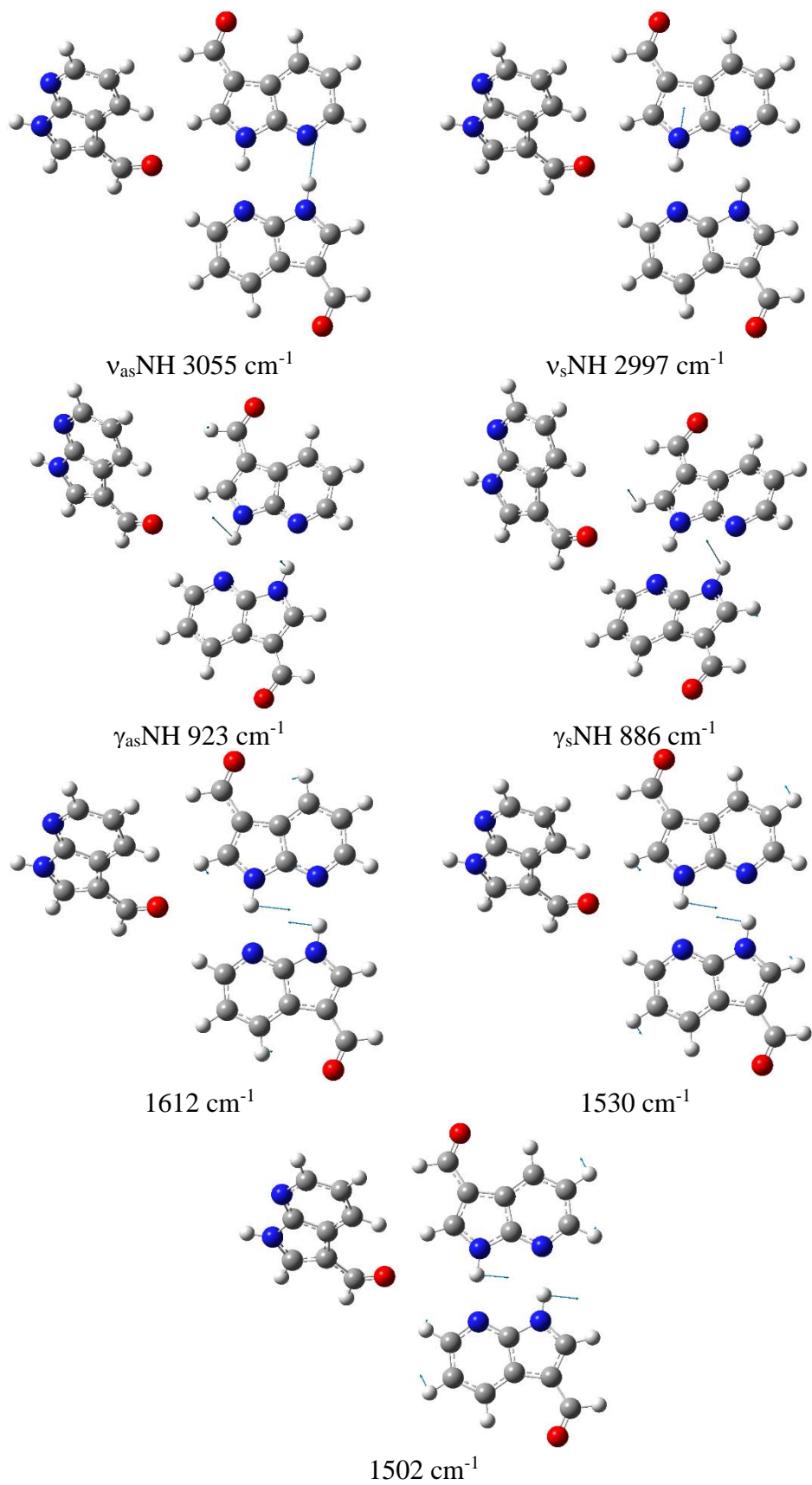
Drgania grupy NH i międzycząsteczkowego wiązania N–H⋯N

Widmo w podczerwieni 7-azaindolu zmierzone w niskotemperaturowych matrycach Ar/N₂ wykazało obecność pasma przy około 3500 cm⁻¹, które zostało przypisane drganiom rozciągającym wiązania N–H niezwiązanej grupy N–H [150]. Przeprowadzone obliczenia dla monomeru 7AI3CAH i trimeru z niezwiązaną grupą N–H (jednostka C) są w doskonałej zgodności z eksperymentem (obliczona liczba falowa dla tych drgań dla monomeru 7AI3CAH przy 3503 cm⁻¹ (tabela S4), natomiast dla jednostki C trimeru przy 3498 cm⁻¹ (tabela S5)). Jednak po utworzeniu wiązań wodorowych N1–H⋯N7 między jednostkami A i B (rys. 12) pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{N1H})$ powinny zostać przesunięte w kierunku niższych liczb falowych. Rzeczywiście, obliczone liczby falowe dla antysymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających $\nu(\text{N1H})$ wynoszą odpowiednio 3055 i 2997 cm⁻¹ (przy pierwszej liczbie falowej drganie $\nu(\text{N1H})$ jest sprzężone z drganiami rozciągającymi wiązania C–H).

Cechą charakterystyczną widma MIR krystalicznego 7AI3CAH jest skomplikowana struktura szerokiego pasma pomiędzy 3200 a 2400 cm⁻¹. Bardzo podobne pasmo absorpcji z dużą liczbą wyraźnych pików zaobserwowano w widmach MIR 7-azaindolu [156], 5-bromo-7-azaindolu [135] i 3-chloro-7-azaindolu [134]. *Dreyer* [156] podał, że efekt ten jest spowodowany licznymi rezonansami Fermiego obejmującymi antysymetryczne drganie rozciągające $\nu(\text{NH})$ w dimerze 7-azaindolu. Dlatego bardzo trudno jest jednoznacznie przypisać pasma dla drgań rozciągających wiązań N–H i C–H w widmie MIR 7AI3CAH. Niemniej jednak, $\nu(\text{CH})$ można łatwo przypisać w widmie Ramana co zostanie pokazane później.

Jak wynika z obliczonych rozkładów energii potencjalnej, pasma przy 1612, 1530 i 1502 cm⁻¹ są związane z drganiami zginającymi w płaszczyźnie $\delta(\text{N1H})$ w trimerze 7AI3CAH (jednostki A i B), jednak tylko obliczone pasmo przy 1502 cm⁻¹ ma dużą intensywność i należy je obserwować w widmie MIR. Zatem pasmo przy 1489 cm⁻¹ (MIR) może być przypisane do drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(\text{N1H})$.

W przypadku trimeru obliczenia przewidują drgania zginające poza płaszczyznę $\gamma(\text{N1H})$ przy 923 cm⁻¹ (dla jednostek A i B) oraz w zakresie 886-832 cm⁻¹ (głównie dla jednostki B), zatem pasma przy 899 i 842 cm⁻¹ należy przypisać odpowiednio antysymetrycznym i symetrycznym drganiom zginającym poza płaszczyznę wiązania N1–H (rys. 14).



Rys. 14. Wizualizacja wybranych drgań normalnych obejmujących duże przemieszczenie atomów wodoru zaangażowanych w wiązanie wodorowe N–H...N w cząsteczkach 7AI3CAH.

Zgodnie z obliczeniami, dwa bardzo silne pasma w widmie Ramana przy około 100 i 71 cm^{-1} są spowodowane drganiami rozciągającymi $\text{H1}\cdots\text{N7}$ i zginającymi poza płaszczyznowymi atomu H1 w międzycząsteczkowym wiązaniu wodorowym $\text{N1-H1}\cdots\text{N7}$. Potwierdzają to podobne przypisania we wcześniejszych badaniach nad halogenopochodnymi 7-azaindolu [134, 135].

Drgania pierścienia 7-azaindolu

Jak wspomniano wcześniej, liczne rezonanse Fermiego komplikują przypisania pasm dla drgań rozciągających wiązań N–H i C–H w widmie MIR badanego aldehydu. Jednakże pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{CH})$ 7-azaindolu można łatwo zaobserwować w widmie Ramana przy 3112, 3080, 3063 i 3024 cm^{-1} . Szczegółowe przypisanie tych pasm przedstawiono w tabeli 4.

Pasma w zakresie od 1240 do 1085 cm^{-1} w widmach MIR i FT-R są głównie wynikiem drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(\text{CH})$. Drgania zginające poza płaszczyznę $\gamma(\text{CH})$ powodują powstanie silnego pasma w podczerwieni przy 793 cm^{-1} .

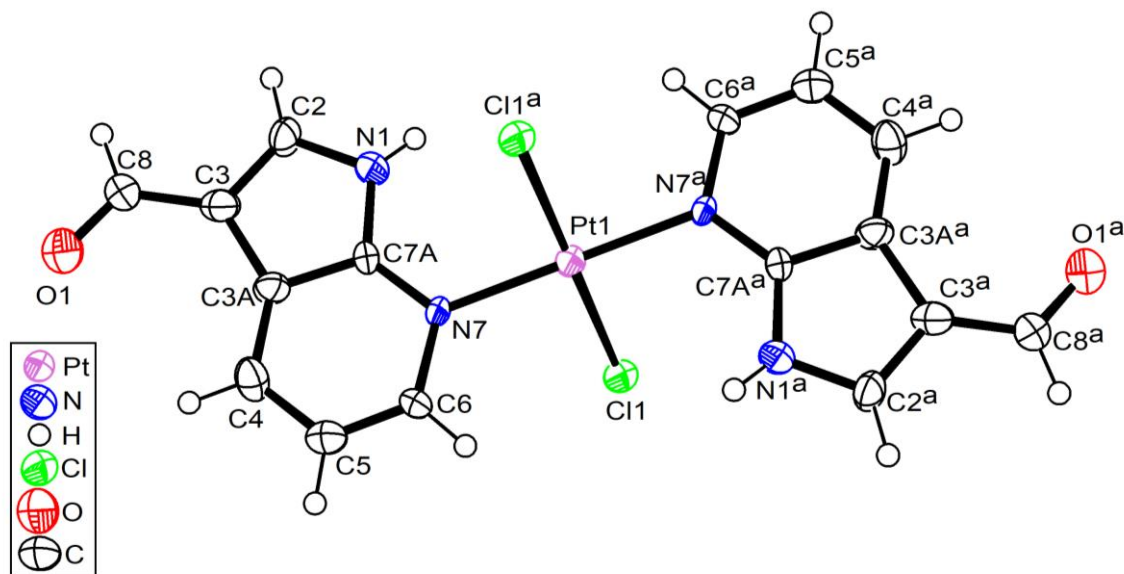
Najbardziej charakterystyczne pasma powstające w wyniku drgań pierścienia 7-azaindolu pojawiają się przy 1584, 1460, 1418, 1280, 769, 751, 649, 610, 212, 165 i 128 cm^{-1} , w widmie podczerwieni. W widmie Ramana charakterystyczne pasma są obserwowane przy 1258, 1036, 787, 758 i 505 cm^{-1} . Szczegółowe przyporządkowania wszystkich pasm w widmach 7AI3CAH przedstawiono w tabeli 4.

5.2. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pt(II), Cu(II) i Pd(II)

5.2.1. Struktura krystaliczna i molekularna *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]

Otrzymany związek kompleksowy *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], krystalizuje w układzie trójskośnym i grupie przestrzennej $P\bar{1}$. W komórce elementarnej o parametrach $a = 4,0214(8)$, $b = 7,2994(15)$, $c = 14,462(3)$ Å, $\alpha = 74,90(3)^\circ$, $\beta = 86,230(7)^\circ$, $\gamma = 74,90(3)^\circ$, $V = 396,59(15)$ Å³, znajduje się jedna cząsteczka związku. Na rys. 15 przedstawiono strukturę molekularną tego związku kompleksowego. Jon platyny(II) jest czterokoordynacyjny z dwoma atomami azotu pirydyny (N7) ligandów 7AI3CAH i dwoma ligandami Cl⁻ z lekko zniekształconym kwadratowym otoczeniem. Dwa ligandy 7AI3CAH są w antykonformacji względem siebie. Eksperymentalne parametry geometryczne *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] są wymienione w tabeli 5. Długości wiązań Pt–N i Pt–Cl wynoszą odpowiednio 2,037(11) Å i 2,316(3) Å. Wartości te

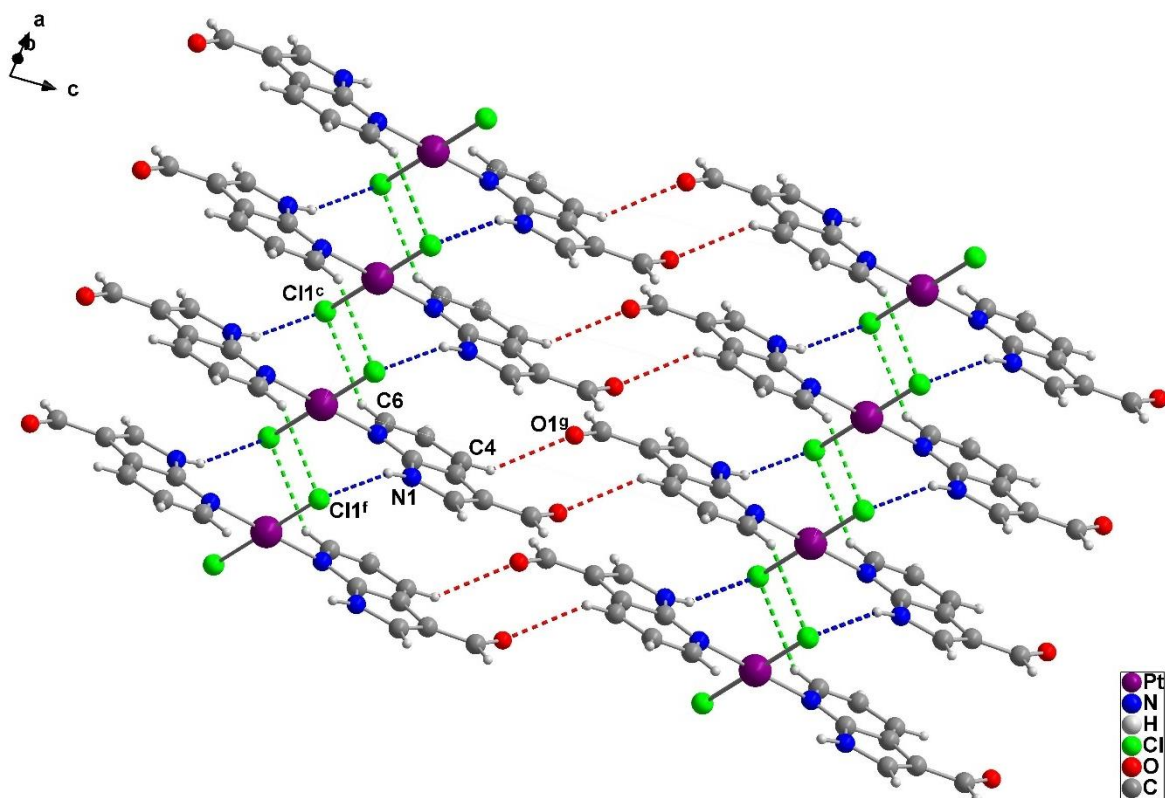
są zbliżone do odpowiednich odległości atomów wyznaczonych dla innych związków kompleksowych platyny(II) [157-160]. Na przykład długości wiązań Pt–N i Pt–Cl w *trans*-[PtCl₂(py)₂] są równe odpowiednio 1,98(1) Å i 2,308(5) Å [157, 158].



Rys. 15. Diagram molekularny *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 50% prawdopodobieństwa. Kod symetrii: (a) -x, -y, -z.

W badanym związku kompleksowym odległość pomiędzy dwoma jonami Pt(II) (4,0214(8) Å) jest mniejsza niż w *trans*-[PtCl₂(py)₂] (5,542 Å) [157, 158]. W *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], oba kąty N7–Pt–N7^a i Cl–Pt–Cl^a wynoszą 180°, ponieważ jon platyny(II) znajduje się w środku symetrii. Struktura ta jest podobna do struktury związku kompleksowego *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [87], w którym kąty N7–Pd–N7ⁱ i Cl–Pd–Clⁱ również wynoszą 180°. W otrzymanym związku kompleksowym dwa ligandy 7AI3CAH są w przybliżeniu współpłaszczyznowe. Jednak dwa wiązania Pt–Cl są nachylone względem tej płaszczyzny jak pokazano na rys. 15. Kąt dwuścienny Cl–Pt–N7–C6 jest równy 58,8(11)°, ale w analogicznym związku *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF, odpowiedni kąt dwuścienny Cl–Pd–N7–C6 wynosi 93,07(16)° [87]. Kąt dwuścienny I–Pt–N7–C6 w [PtI₂(3-OHpy)₂] \cdot 2DMSO (gdzie 3OHpy = 3-hydroksypyrydyna) wynosi natomiast około 73° [161]. W [PtBr₂(py)₂] [162] i [PtCl₂(py)₂] [157] kąty dwuścienne między płaszczyzną jednostki PtX₂N₂ (X = Br lub Cl), a płaskimi pierścieniami pirydyny są równe 56,2° i 58,7 (3)° i wyniki te są podobne do uzyskanych w otrzymanym *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]. Różnice między pozycjami wiązań Pt(II)-halogen w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [87] i [PtI₂(3-OHpy)₂] \cdot 2DMSO [158] można przypisać różnym oddziaływaniom międzycząsteczkowym w kryształach tych

związków kompleksowych. Jak pokazano na rys. 16, ligand Cl1 w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] jest zaangażowany w międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe z grupą NH 7AI3CAH (odległość N[⋯]Cl1^f wynosi 3,245(13) Å, a kąt N–H[⋯]Cl1^f wynosi 163°). Parametry geometryczne oddziaływań międzycząsteczkowych w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] zebrano w tabeli 6 (kody symetrii zdefiniowano pod tabelą). Zauważalne są również oddziaływania C6–H6[⋯]Cl1^c (z odległością C6[⋯]Cl1^c równą 3,563(15) Å), jak pokazano na rys. 16. Dodatkowo atom tlenu O1 oddziałuje z grupą C4H z sąsiedniego liganda 7AI3CAH (odległość C4[⋯]O1^g wynosi 3,30(2) Å, tabela 6).

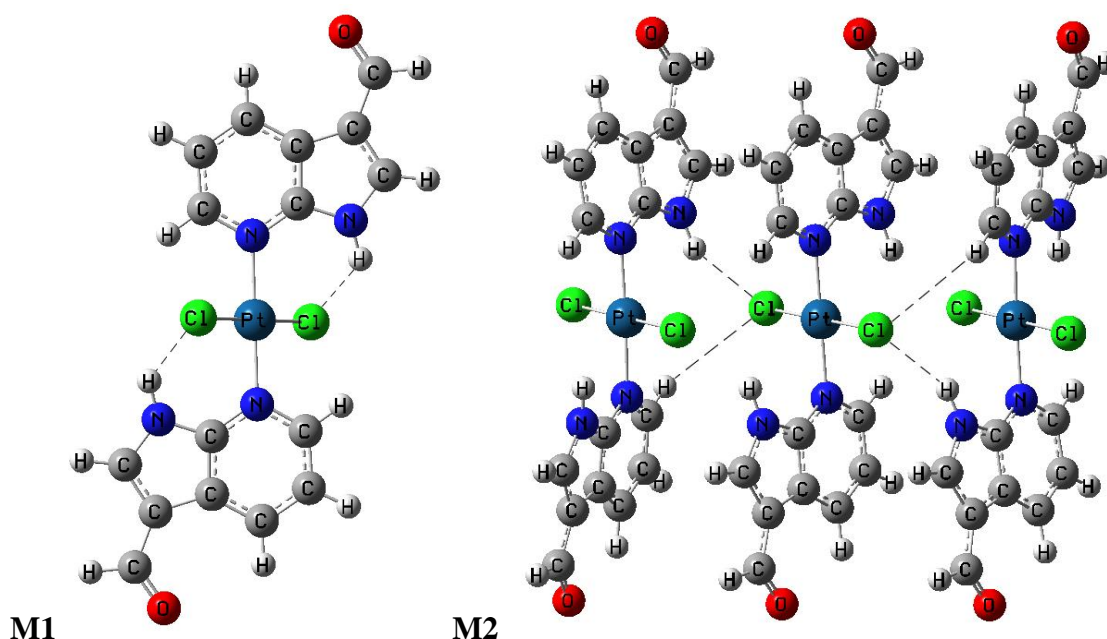


Rys. 16. Warstwy utworzone przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H[⋯]Cl (linia niebieska), C–H[⋯]O (linia czerwona) i C–H[⋯]Cl (linia zielona) w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]. Kody symetrii zdefiniowano pod tabelą 6.

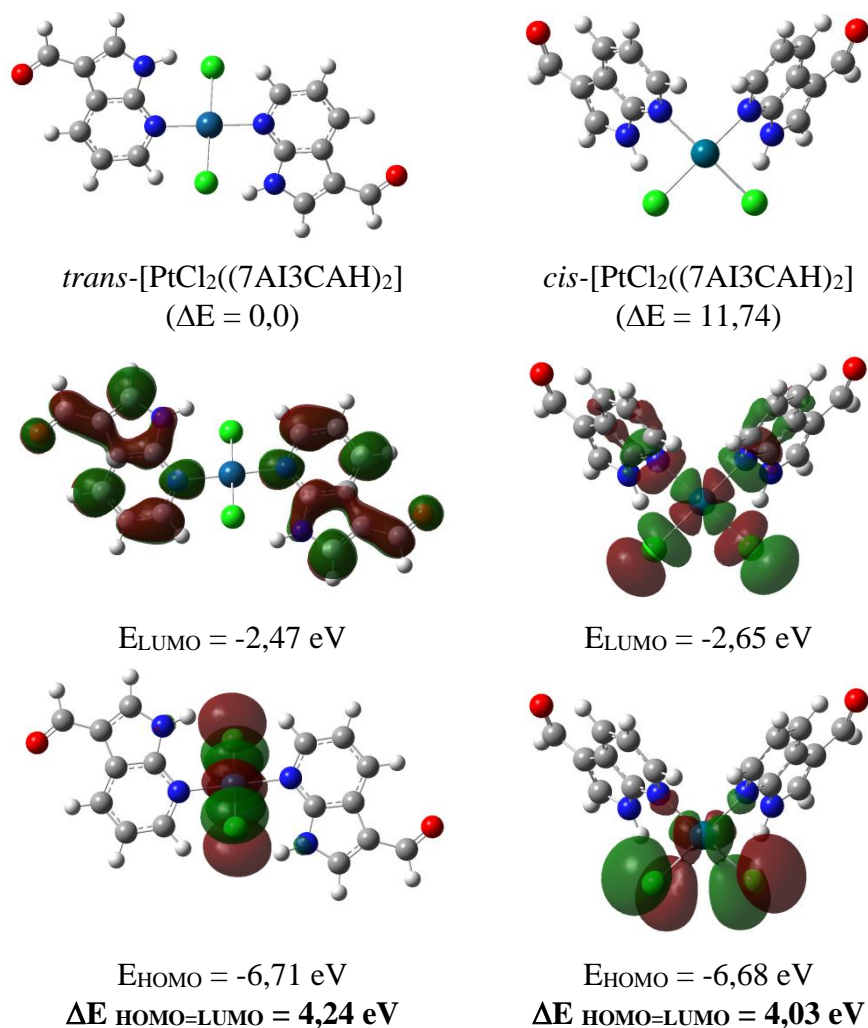
W przeciwieństwie do otrzymanego związku kompleksowego platyny(II), w kryształach *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]⁺DMF[−] [87], jony Cl[−] nie tworzą wiązań wodorowych z grupami N1–H liganda 7AIH. W tym związku kompleksowym cząsteczka DMF tworzy umiarkowanie silne międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe N1–H[⋯]O z odległością N1[⋯]O 2,846(3) Å, dlatego wiązania Pd–Cl są prawie prostopadłe do płaszczyzny molekularnej.

W tabelach 5 i 6 otrzymane parametry strukturalne w badaniach krystalograficznych porównano z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych.

Pełną optymalizację geometrii dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] przeprowadzono dla dwóch modeli M1 i M2 przedstawionych na rys. 17 zaczynając od otrzymanych w badaniach krystalograficznych parametrów strukturalnych. Model M1 uwzględnia wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N1–H1···Cl1. Model M2 składa się z trzech jednostek *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i uwzględnia międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N1–H1···Cl1 i C6–H6···Cl1. Stabilność otrzymanego izomeru *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] porównano z izomerem *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], rys. 18. Do obliczenia geometrii izomeru *cis* zastosowano parametry strukturalne opublikowane dla związku kompleksowego 7-azaindolu z jonami Pt(II), *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂]·DMF [88]. Dla zoptymalizowanych struktur molekularnych izomerów *cis* i *trans* obliczono orbitale HOMO-LUMO i przerwy energetyczne pomiędzy tymi orbitalami molekularnymi (rys. 18). Przerwa energetyczna HOMO–LUMO ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$) dostarcza dodatkowych informacji o stabilności badanych układów. Duża przerwa energetyczna HOMO–LUMO oznacza dużą stabilność cząsteczki [163].



Rys. 17. Zoptymalizowane struktury molekularne *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N1–H···Cl (M1) i [Pt₃Cl₆(7AI3CAH)₆] z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N1–H···Cl i C6–H···Cl (M2).



Rys. 18. Względne różnice energii (ΔE , kcal·mol⁻¹) pomiędzy dwoma izomerami *trans*- i *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] obliczone względem minimum dla izomeru *trans* (-712564,35 kcal·mol⁻¹) oraz orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Obszary o ładunku dodatnim są oznaczone kolorem czerwonym, a o ładunku ujemnym zielonym.

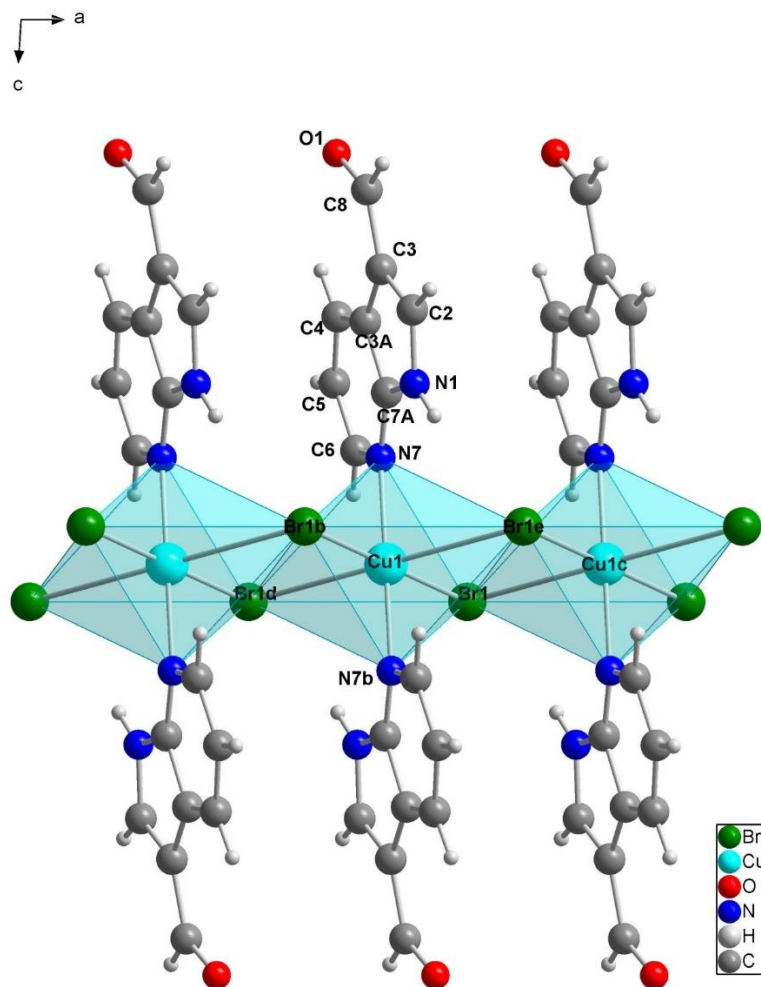
Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami izomer *trans* ma mniejszą energię niż *cis* o około 11,74 kcal·mol⁻¹. Przerwy energetyczne między orbitalami HOMO i LUMO dla izomerów *trans*- i *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] wynoszą odpowiednio 4,24 eV i 4,03 eV. Obliczona wartość $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ dla izomeru *trans* również odzwierciedla jego wyższą stabilność w porównaniu z izomerem *cis*.

Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami DFT, struktura M1 jest bardzo podobna do tej określonej w badaniach krystalograficznych. Dwa wiązania Pt–Cl są ustawione w układzie *trans*, powyżej i poniżej płaszczyzny cząsteczkowej. Oba te wiązania są nachylone, a obliczony kąt dwuścienny Cl–Pt–N7–C6 wynosi 45,5°, podczas gdy wartość eksperymentalna wynosi

58,8 (11)°. Jednak w teoretycznym modelu M1 nachylenie to jest spowodowane tworzeniem się dwóch wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N1–H···Cl. Odległość donor-akceptor (N1···Cl) wynosi 3,126 Å. Wydaje się, że w kryształach te oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe tracą na znaczeniu, a struktura kryształu jest utrzymywana głównie przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···Cl (tabela 6). Pozostałe parametry strukturalne obliczone dla M1 są w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi. Średnie odchylenie procentowe (D) między eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań (pomijając wiązania N–H, C–H) wynosi 1,86% (M2 – 1,74%). Wartość D dla kątów (pomijając kąty wiązania N–H, C–H) wynosi 0,77% (M2 – 0,75%). Do szczegółowej analizy widm oscylacyjnych zastosowano mniejszy model M1 (rozdział 5.2.3.).

5.2.2. Struktura krystaliczna i molekularna [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n

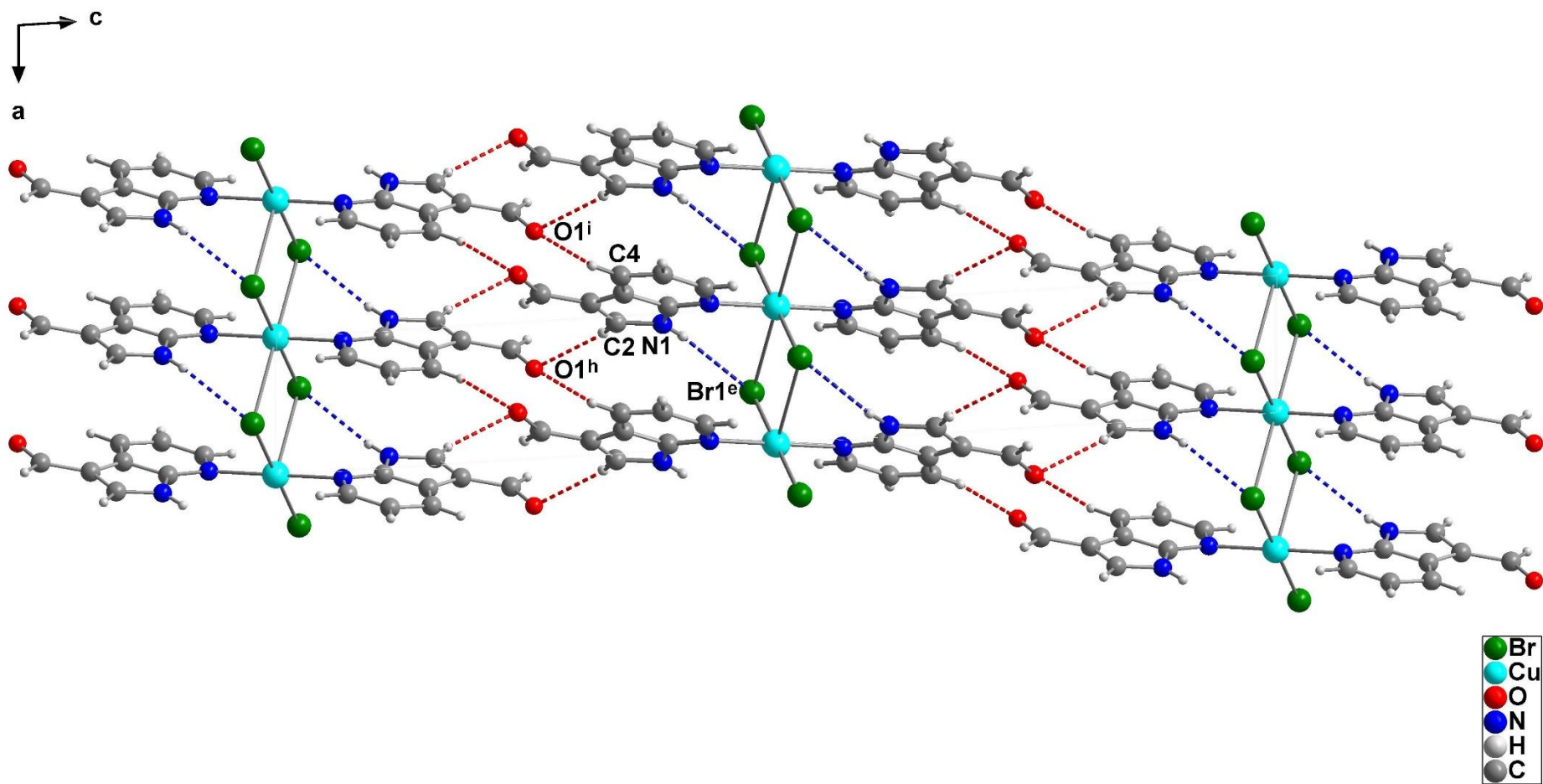
Otrzymany polimer koordynacyjny [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n, krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej *P*2₁/*c* o następujących parametrach komórki elementarnej *a* = 3,9184(8) Å, *b* = 7,2612(15) Å, *c* = 28,551(6) Å, β = 93,61(3)°, *V* = 810,7(3)Å³, *Z* = 2 i wykazuje motyw łańcucha. Każda jednostka w tym polimerze składa się z jednego jonu Cu(II), dwóch obojętnych cząsteczek 7AI3CAH i dwóch mostkujących ligandów Br[−]. Sferę koordynacyjną wokół jonu miedzi(II) można opisać jako bipiramidę tetragonalną (4+2), w której ligandami w płaszczyźnie są dwa atomy azotu N7 pirydyny dwóch organicznych ligandów w układzie *trans* [Cu–N7=2,0732(16) Å] i dwa ligandy *trans*-Br[−] [Cu–Br = 2,4180(4) Å]. Łańcuch polimerowy [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n wraz ze schematem numeracji atomów przedstawiono na rys. 19. Wyznaczone doświadczalnie parametry geometryczne zebrano w tabeli 5. Położenia wierzchołkowe zniekształconego oktaedrycznego otoczenia jonu centralnego są zajmowane przez dwa ligandy Br[−] z sąsiednich jednostek. Wiązania tych ligandów Br[−] z jonem Cu(II) są słabe (długości wiązań Cu–Br wynoszą 3,1278(6) Å). Jony miedzi(II) są dobrze rozdzielone, odległość Cu···Cu wynosi 3,9184(8) Å. Wyznaczone wartości długości wiązań i kątów są zbliżone do wartości literaturowych. W związku kompleksowym [CuCl₂(7AIH)₂]_n (gdzie 7AIH = 7-azaindol), długość wiązania Cu–N wynosi 2,042(4) Å [78]. W innych polimerach koordynacyjnych z mostkującymi ligandami Br[−], np. [CuBr₂(bpy)₂]_∞ (gdzie bpy = 2,2-bipirydyna), długości wiązań Cu–N i Cu–Br wynoszą odpowiednio 2,030(6) Å, 2,410(1) Å i 3,175(1) Å [164], a w [CuBr₂(py)₂] (gdzie py = pirydyna), długości wiązań Cu–Br wynoszą 2,44 Å i 3,19 Å [165].



Rys. 19. Fragment struktury krystalicznej $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]_n$, przedstawiający łańcuch polimerowy wzdłuż $[010]$ ze schematem numeracji atomów.

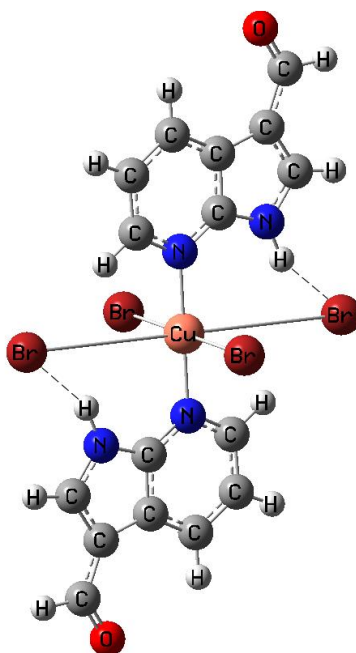
Kody symetrii: (b) $-x, -y, 1-z$; (c) $1+x, y, z$; (d) $-1+x, y, z$; (e) $1-x, -y, 1-z$.

Struktura krystaliczna $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]_n$ jest stabilizowana przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między grupą N1-H1 a ligandem Br1^e z odległością $\text{N1}\cdots\text{Br1}^e$ równą $3,289(2)$ Å i przez dwa międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, $\text{C2-H2}\cdots\text{O1}^h$ i $\text{C4-H4}\cdots\text{O1}^i$, z odległościami donor–akceptor wynoszącymi odpowiednio $3,222(3)$ i $3,470(3)$ Å (rys. 20 i tabela 6). Struktura krystaliczna $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]_n$ jest dodatkowo stabilizowana przez oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pomiędzy pierścieniami pirydyny i pirolu z odległością pierścieni $3,9184(3)$ Å. Podobny motyw ułożenia odnotowano również w strukturze krystalicznej $[\text{CuCl}_2(7\text{AIH})_2]_n$ ($3,750(3)$ Å) [78].



Rys. 20. Warstwy utworzone przez oddziaływania $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ (linia niebieska) i $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (linia czerwona) w $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]_n$. Widok wzdłuż $[010]$. Kody symetrii zdefiniowano pod tabelą 6.

Dla $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]_n$ pełną optymalizację geometrii przeprowadzono dla modelu przedstawionego na rys. 21. Obliczona struktura molekularna dla jonu $[\text{CuBr}_4(7\text{AI3CAH})_2]^{2-}$ odtworzyła oktaedryczną koordynację wokół jonu Cu(II) zgodną z otrzymanymi danymi krystalograficznymi. Warto podkreślić, że obliczenia przeprowadzone dla jednostki $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ doprowadziły do nieprawidłowej koordynacji tetraedycznej wokół jonu Cu(II).



Rys. 21. Zoptymalizowana struktura molekularna $[\text{CuBr}_4(7\text{AI3CAH})_2]^{2-}$ z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym N1–H···Br (M3).

Tabela 5. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n z wartościami obliczonymi dla teoretycznych modeli M1, M2 i M3.

	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]			[CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	
	Eksp.	M1	M2	Eksp.	M3
Pt1–N7/Cu1–N7	2,037(11)	2,062	2,042	2,0732(16)	1,986
Pt1–N7 ^a /Cu1–N7 ^b	2,037(11)	2,062	2,042	2,0732(16)	1,986
Pt1–Cl1 ^a /Cu1–Br1 ^b /Cu1 ^c –Br1	2,316(3)	2,443	2,442	2,4180(4)/ 3,1278(6)	2,572
Pt1–Cl1/Cu1–Br1	2,316(3)	2,443	2,442	2,4179(4)	2,572
N1–C2	1,375(19)	1,376	1,377	1,362(3)	1,359
C2–C3	1,39(2)	1,386	1,387	1,377(3)	1,399
C3–C3a	1,47(2)	1,447	1,448	1,444(3)	1,450
C3a–C4	1,37(2)	1,396	1,398	1,384(3)	1,398
C4–C5	1,37(2)	1,395	1,397	1,391(3)	1,396
C5–C6	1,36(2)	1,397	1,398	1,396(3)	1,401
C6–N7	1,379(18)	1,362	1,359	1,342(3)	1,355
N7–C7a	1,332(18)	1,354	1,350	1,345(3)	1,345
C7a–N1	1,360(19)	1,380	1,379	1,367(3)	1,385
C3a–C7a	1,426(19)	1,419	1,419	1,419(3)	1,421
C3–C8	1,42(2)	1,445	1,446	1,449(3)	1,430
C8–O1	1,23(2)	1,246	1,246	1,221(3)	1,256
N7–Pt1–N7 ^a / N7–Cu1–N7 ^b	180,0	180,0	180,0	180,00(3)	180,0
N7 ^a –Pt1–Cl1 ^a / N7–Cu1–Br1	89,2(4)	88,2	89,5	89,63(5)	90,0
N7 ^a –Pt1–Cl1/ N7 ^b –Cu1–Br1	90,8(4)	91,8	90,5	90,37(5)	90,0
N7–Pt1–Cl1 ^a / N7 ^b –Cu1–Br1 ^b	90,8(4)	91,8	90,5	89,63(5)	90,0
N7–Pt1–Cl1/ N7–Cu1–Br1 ^b	89,2(4)	88,2	89,5	90,37(5)	90,0
Cl1–Pt1–Cl1 ^a / Br1–Cu1–Br1 ^b	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0

	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]			[CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	
	Eksp.	M1	M2	Eksp.	M3
Cu1–Br1–Cu1 ^c				88,96(6)	
Br1–Cu1–Br1 ^d				88,96(7)	89,9
Br1–Cu1–Br1 ^e				91,05(7)	90,1
Br1 ^d –Cu1–Br1 ^b				91,05(7)	90,1
Br1 ^d –Cu1–Br1 ^e				180,00	180,0
Br1 ^b –Cu1–Br1 ^e				88,96(7)	89,9
Br1 ^d –Cu1–N7				86,33(4)	85,0
Br1 ^e –Cu1–N7 ^b				86,33(4)	85,0
Br1 ^e –Cu1–N7				93,67(4)	95,0
Br1 ^d –Cu1–N7 ^b				93,67(4)	95,0
Pt1–N7–C7a/ Cu1–N7–C7a	123,6(9)	123,4	121,4	126,86(14)	122,7
Pt1–N7–C6/Cu1–N7–C6	120,7(9)	120,2	121,4	117,87(14)	119,8
C2–N1–C7a	108,6(12)	108,9	108,7	109,26(18)	108,9
N1–C2–C3	109,9(13)	109,9	109,9	110,0(2)	110,5
C2–C3–C3a	106,8(13)	106,5	106,5	106,61(17)	106,0
C3–C3a–C7a	104,2(12)	106,4	106,2	105,83(18)	106,2
C4–C3a–C3	137,4(14)	135,0	135,4	135,77(19)	135,8
C4–C3a–C7a	118,4(13)	118,6	118,3	118,40(19)	118,0
C3a–C4–C5	117,7(14)	117,3	117,5	116,5(2)	117,7
C4–C5–C6	121,5(14)	121,0	121,0	120,9(2)	121,1
C5–C6–N7	123,0(13)	122,7	122,0	124,1(2)	121,7
C6–N7–C7a	115,2(11)	116,2	117,2	114,26(18)	117,5
C3a–C7a–N7	124,1(13)	124,2	123,9	125,65(19)	124,1
N1–C7a–C3a	110,4(12)	108,2	108,6	108,25(17)	108,5

	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]			[CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	
	Eksp.	M1	M2	Eksp.	M3
N7–C7a–N1	125,5(12)	127,6	127,5	126,10(18)	127,4
C2–C3–C8	124,4(14)	126,2	126,4	124,0(2)	125,2
C3a–C3–C8	128,6(14)	127,2	127,0	129,3(2)	128,9
C3–C8–O1	125,1(15)	124,1	123,8	125,0(2)	126,2
C11–Pt1–N7–C6 / Br1–Cu1–N7–C6	58,8(11)	45,5	76,7	57,38(14)	89,9
C11–Pt1–N7 ^a –C6 ^a / Br1 ^e –Cu1–N7 ^b –C6 ^b	121,2(11)	134,5	103,3	31,60(14)	0,2
C11 ^a –Pt1–N7 ^a –C7a ^a / Br1 ^d –Cu1–N7 ^b –C7a ^b	129,9(12)	130,1	104,6	43,85(16)	0,2
C11 ^a –Pt1–N7–C7a / Br1 ^b –Cu1–N7–C7a	50,1(12)	49,9	75,4	45,13(16)	90,0
C5–C6–N7–Cu1				165,80(17)	180,0
N1–C7a–N7–Cu1				16,2(3)	0,2
C3a ^b –C7a ^b –N7 ^b –Cu1				163,79(16)	180,0

Kody symetrii: (a) -x, -y, -z; (b) -x, -y, 1-z; (c) 1+x, y, z; (d) -1+x, y, z; (e) 1-x, -y, 1-z.

Tabela 6. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n z wartościami obliczonymi dla teoretycznych modeli M2 i M3.

D–H···A	d (D–H)	d (H···A)	d (D···A)	D–H···A
<i>trans</i>-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]				
N1–H1···Cl1 ^f eksp.	0,8(2)	2,5(2)	3,245(13)	163
N1–H1···Cl1 teor. dla M2	1,02	2,427	3,358	152
C4–H4···O1 ^g eksp.	0,95	2,55	3,30(2)	137
C6–H6···Cl1 ^c eksp.	0,95	2,80	3,563(15)	138
C6–H6···Cl1 M2	1,08	3,239	4,122	140
[CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n				
N1–H1···Br1 ^e eksp.	0,76(3)	2,58(3)	3,289(2)	157(3)
N1–H1···Br1 teor. dla M3	1,04	2,28	3,258	156
C2–H2···O1 ^h eksp.	0,95	2,42	3,222(3)	143
C4–H4···O1 ⁱ eksp.	0,95	2,57	3,470(3)	159

Kody symetrii: (c) 1+x, y, z; (e) 1-x, -y, 1-z; (f) -1-x, -y, -z; (g) 1-x, -1-y, 1-z; (h) -x, ½+y, ½-z;

(i) -1-x, -½+y, ½-z.

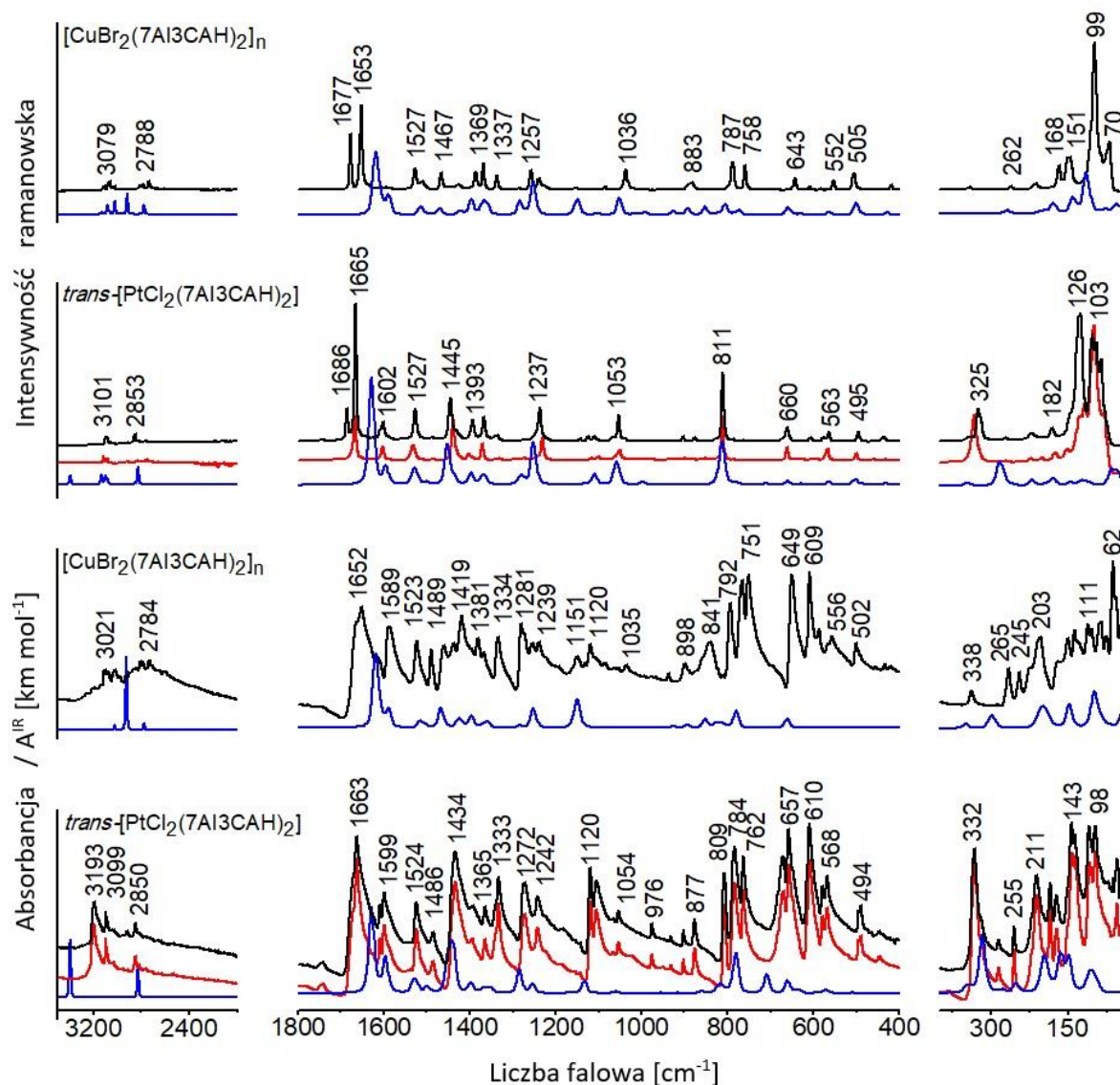
5.2.3. Widma oscylacyjne *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n

Obliczenia widm oscylacyjnych wykonano dla zoptymalizowanych struktur molekularnych M1 dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i M3 dla [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n. Jak wykazano w rozdziałach 5.2.1. i 5.2.2 obliczone parametry strukturalne wykazują dobrą zgodność z badaniami krystalograficznymi, co wskazuje, że zoptymalizowane struktury mogą stanowić dobre przybliżenie do obliczeń widm oscylacyjnych.

Na rys. 22 porównano eksperymentalne i teoretyczne widma FT-IR i FT-Ramana *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n. Wszystkie eksperymentalne i obliczone liczby falowe, jak również intensywności odpowiednich pasm tych związków kompleksowych zebrano w tabelach S6 i S7 w Suplemencie do pracy. Pełna optymalizacja geometrii dla związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Cu(II) wykazała, że w każdym przypadku jon centralny znajduje się w środku symetrii. W przypadku symetrii C_i należy wziąć pod uwagę zasadę wzajemnego wykluczania, tj. drgania normalne symetryczne względem środka symetrii (A_g) są aktywne w widmie Ramana i nieaktywne w widmie w podczerwieni, podczas gdy drgania normalne antysymetryczne (A_u) są aktywne w podczerwieni i nieaktywne w widmie Ramana.

Tabele 7 i 8 przedstawiają charakterystyczne pasma obserwowane w widmach w podczerwieni i Ramana tych związków kompleksowych wraz z odpowiadającymi im obliczonymi liczbami falowymi i charakterami pasm. Aby zmniejszyć rozmiar tych tabel,

odpowiednie obliczone drgania normalne o symetrii A_u i A_g umieszczono w jednym wierszu. Jeśli jednak liczby falowe pasm dla drgań normalnych A_u i A_g ujawniły wyraźne różnice, umieszczono je w oddzielnych wierszach. Dla $trans$ -[PtCl₂(7AI3CAH)₂] przedstawiono widma zmierzone dla mikrokrystalicznego proszku, jak również dla kryształów otrzymanych z roztworu DMF. Na ogół w widmach tych dwóch próbek odpowiadające im pasma występują przy bardzo podobnych liczbach falowych. Oznacza to, że struktura molekularna mikrokrystalicznego proszku i kryształów powinna być taka sama.



Rys. 22. Eksperymentalne widma MIR, FIR i FT-R $trans$ -[PtCl₂(7AI3CAH)₂] (proszek - czerwona linia, kryształ – czarna linia), [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n (czarna linia) oraz widma teoretyczne (niebieskie linie) obliczone dla modelu M1 i M3 w zakresie 3500-50 cm⁻¹.

Tabela 7. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] wraz z ich przypisaniem.

Mikrokrystaliczny proszek		Kryształ		Obliczenia	
FT-IR	FT-R	FT-IR	FT-R	ν , A _u /A _g	Przypisania pasm
3199 s		3193 s		3391, 3391	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H})/\nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
3099 m		3099 m	3101 w	3132, 3132	$\nu(\text{C2H})$
	3087 w		3089 w	3101, 3101	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
3034 w		3034 w	3034 w	3081, 3081	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$
2851 w	2845 w	2850 w	2853 w	2830, 2830	$\nu(\text{C8H})$
			1686 m		Efekt pola krystalicznego
1663 vs	1667 vs	1663 vs	1665 vs	1629, 1629	$\nu(\text{C8O1}), \nu(\text{C3C8})$
1609 w	1602 m	1609 w	1602 m	1612, 1611	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
1599 m		1599 m		1595, 1594	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C3aC7a})$
1524 m	1532 m	1524 m	1527 m	1528, 1528	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H})$
1486 w		1486 w	1488 w	1498, 1499	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
1434 s	1439 s	1434 s	1445 s	1448, 1452	$\delta(\text{N1H})$
1395 w	1403 m	1394 w	1393 m	1398, 1397	$\delta(\text{C8H})$ of CHO
1365 w	1371 m	1365 w	1367 m	1368, 1368	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C3C8})$
1333 s		1333 s	1336 w	1351 ^c , 1352	$\nu(\text{C7aN7}), \nu(\text{C3aC4})$
1272 s	1275 w	1272 s	1274 w	1284, 1280	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{C5C6})$
1242 m		1242 m		1254, 1254	$\delta(\text{C4H}), \delta(\text{C6H})$
1224 w	1231 s		1237 s	1250, 1250	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2})$
1119 s	1118 w	1120 s	1125 w	1133, 1133	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2})$
1105 s	1101 w	1105 s	1111 w	1110, 1110	$\delta(\text{C4H}), \delta(\text{R6})$
1054 w	1052 m	1054 w	1053 s	1060, 1057	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5})$
902 w	900 w	902 w	904 w	915, 915	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
876 m		877 m	877 w	858, 858	$\gamma(\text{C8H})$ of CHO, $\tau(\text{R5/R6})$
808 s	812 s	809 s	811 s	810, 811	$\nu(\text{N7C7a}), \nu(\text{N1C7a}), \delta(\text{R6})$
784 s		784 s	787 w	782, 783	$\nu(\text{C3C8}), \delta(\text{C8O1})$
762 s		762 s	764 w	778, 776	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{C2H})$
671 s		671 s		709, 711	$\gamma(\text{N1H})$
656 vs	660 m	657 vs	660 m	658, 658	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C3aC4})$

Mikrokrystaliczny proszek		Kryształ		Obliczenia	
FT-IR	FT-R	FT-IR	FT-R	v, A _u /A _g	Przypisania pasm
609 vs	592 w	610 vs	607 w	633, 628	τ(R5), γ(C3C8)
579 m		578 m	577 w	595, 590	τ(R6), τ(R5), γ(C3C8)
568 m	567 m	568 m	563 m	570, 564	δ(R5/R6)
494 w	500 m	494 w	495 m	510, 486 ^c	τ(PtN7), γ(C3C8), τ(R5/R6)
488 w	461 w	488 w		502, 503	ν(C3C8), δ(C3C8)
445 w	435 w	445 w	437 w	441, 432	δ(R5/R6), τ(R5/R6), δ(C8O1)
331 vs		332 vs		317 (A _u)	ν _{as} (PtCl)
	333 s		325 s	281 (A _g)	ν _s (PtCl)
285 w		285 w		276 (A _u)	τ(R5/R6), γ(C3C8)
	272 w		272 w	256 (A _g)	τ(R5/R6), γ(C3C8)
254 m		255 m		250 (A _u)	τ(R6), ν _{as} (PtN7)
	223 w		222 w	220 (A _g)	τ(R5/R6), δ(N7PtN7 ^a)
210 s		211 s		198 (A _u)	ν _{as} (PtN7), δ(PtN7C6)
185 s		185 s		192 (A _u)	τ(R5/R6)
	176 w		182 w	178 (A _g)	τ(R6), ν _s (PtN7)
173 m		173 m		177 (A _u)	δ(ClPtN7)
142 vs		143 vs		164 (A _u)	δ(ClPtCl ^a), δ(ClPtN7), τ(R6)
136 vs		136 vs		148 (A _u)	δ(N7PtN7 ^a), δ(C3C8)
	ov		126 vs	145 (A _g)	ν _s (PtN7), δ(C3C8)
	ov		103 vs	126 (A _g)	γ(C4H), δ(C3C8)
	117 vs		96 vs	112 (A _g)	δ(N7PtN7 ^a), δ(ClPtCl ^a), τ(R5/R6), δ(C3C8)
108 vs		109 vs		110 (A _u)	δ(PtN7C7a), δ(ClPtN7)
98 vs		98 vs		97 (A _u)	γ(C4H), γ(C3C8), τ(R6)
			86 vs	65 (A _g)	τ(R5/R6), δ(PtN7C7a)
55 m		55 m		36 (A _u)	γ(R5/R6), δ(PtN7C7a)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 4. ^c Odwrócona kolejność obliczonych liczb falowych.

Tabela 8. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla $[\text{CuBr}_2(7\text{AI3CAH})_2]_n$ wraz z ich przypisaniem.

FT-IR	FT-R	ν , A_u/A_g	Przypisania pasm
ov	ov	3127, 3127	$\nu(\text{C2H})$
3083 m	3079 w	3084, 3084	$\nu(\text{C4H})$, $\nu(\text{C5H})$
3059 w	3063 w	3066, 3066	$\nu(\text{C5H})$, $\nu(\text{C4H})$
3021 m	3024 w	3019, 3019	$\nu(\text{C6H})$
ov	ov	2924, 2917	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H})/\nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
2784 m	2788 w	2776, 2776	$\nu(\text{C8H})$
1664 s	1677 s		Efekt pola krystalicznego
1652 s	1653 vs	1618, 1618	$\nu(\text{C8O1})$, $\nu(\text{C3C8})$
1615 w	1608 w	1607, 1607	$\nu(\text{C3aC4})$, $\nu(\text{C8O1})$, $\nu(\text{N7C7a})$
1589 s	1597 w	1590, 1589	$\nu(\text{C5C6})$, $\nu(\text{N7C7a})$
1523 m	1527 m	1514, 1514	$\nu(\text{C2C3})$, $\delta(\text{C2H})$
1489 m	1512 w	1502, 1502	$\delta(\text{C6H})$, $\delta(\text{C5H})$
1461 m	1467 m	1466, 1471	$\delta(\text{N1H})$
1419 s	1427 w	1424, 1423	$\nu(\text{N1C7a})$, $\delta(\text{C4H})$
1381 m	1386 m	1396, 1396	δC8H
1367 m	1369 m	1368, 1368	$\nu(\text{C3aC3})$, $\nu(\text{C3C8})$
1334 m	1337 m	1359, 1357	$\nu(\text{C7aN7})$, $\nu(\text{C3aC4})$
1281 s	1286 w	1283, 1282	$\nu(\text{C6N7})$, $\nu(\text{C5C6})$
1255 m	1257 m	1253, 1253	$\nu(\text{C2C3})$, $\delta(\text{C4H})$, $\nu(\text{N1C2})$, $\nu(\text{N1C7a})$
1239 m	1239 m	1249, 1248	$\delta(\text{C4H})$, $\nu(\text{C2C3})$, $\nu(\text{N1C7a})$, $\nu(\text{N1C2})$
1151 m	1155 w	1156, 1156	$\delta(\text{C5H})$, $\nu(\text{C4C5})$
1120 m		1147, 1147	$\delta(\text{C2H})$, $\nu(\text{N1C2})$
1035 w	1036 m	1013 ^c , 1014	$\gamma(\text{C4H})$, $\gamma(\text{C5H})$, $\gamma(\text{C6H})$, $\tau(\text{R5/R6})$
898 m	883 m	894, 893	$\delta(\text{R5})$, $\delta(\text{R6})$
841 m		851, 852	$\tau(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{C3C8})$
792 s	787 m	810, 806	$\nu(\text{N7C7a})$, $\delta(\text{R6})$
764 vs	758 m	782, 773 ^c	$\nu(\text{C7aC3a})$, $\delta(\text{C8O1})$
751 vs		779, 782	$\gamma(\text{N1H})$, $\tau(\text{R5})$, $\gamma(\text{C5H})$
649 vs	643 m	661, 657	$\delta(\text{R5})$, $\nu(\text{C3aC4})$
609 vs	609 w	627, 627	$\tau(\text{R5/R6})$
585 m	583 w	597, 597	$\tau(\text{R5/R6})$
556 m	552 w	568, 563	$\delta(\text{R5/R6})$
502 m	505 m	501, 501	$\nu(\text{C3C8})$, $\delta(\text{C3C8})$
338 m	341 w	350, 350	$\gamma(\text{C4H})$, $\tau(\text{R5/R6})$
265 m	262 w	272 ^c , 269 ^c	$\tau(\text{R5/R6})$
245 m		297 (A_u)	$\nu_{\text{as}}(\text{CuN7})$, $\delta(\text{R6})$
223 m		208 (A_u)	$\nu_{\text{as}}(\text{CuBr})$
203 s	214 w	199 ^c , 200	$\tau(\text{R5/R6})$
	168 m	179 (A_g)	$\nu_{\text{s}}(\text{CuN7})$, $\delta(\text{CuN7C6})$
151 m	151m	176, 171	$\tau(\text{R5})$
137 m		147 (A_u)	$\delta(\text{C3C8})$
	146 m	141 (A_g)	$\delta(\text{C3C8})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CuBr})$
	99 vs	114 (A_g)	$\nu_{\text{s}}(\text{CuBr})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CuN7})$
111 m		100 (A_u)	$\gamma(\text{C4H})$
105 m		88 (A_u)	$\gamma(\text{C4H})$, $\delta(\text{BrCuN7})$

FT-IR	FT-R	ν , A_u/A_g	Przypisania pasm
	70 s	77 (A_g)	$\tau(R5/R6)$
86 m		70 (A_u)	$\tau(R5/R6)$
62 vs		42 (A_u)	$\gamma(C2H)$, $\delta(BrCuBr)$

Objaśnienia stosowanych skrótów: ov – nałożenie. Pozostałe objaśnienia jak w tabeli 4.

Drgania pierścienia 7-azaindolu i grupy CHO w trans-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n

Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych widm oscylacyjnych wykazało, że w związkach kompleksowych *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n, grupa N1H pierścienia pirolu 7AI3CAH nie jest deprotonowana i nie jest skoordynowana z jonami metali. W widmie MIR związku kompleksowego z jonami Pt(II) silne pasma absorpcji z maksimum przy 3199 cm⁻¹ (widmo mikrokryształicznego proszku) i 3193 cm⁻¹ (widmo kryształu) jest niewątpliwie spowodowane antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi $\nu_{as}(N1H)$ pierścienia pirolu dwóch ligandów 7AI3CAH. Odpowiednie pasma dla drgań rozciągających $\nu(NH)$ w strukturalnie podobnych związkach kompleksowych z jonami Pd(II), *trans*-[PdCl₂(L)₂] [87,166], gdzie L= 7-azaindol lub jego halogenopochodne, występują przy wyższych liczbach falowych, w zakresie od 3217 cm⁻¹ do 3289 cm⁻¹. Wskazuje to, że międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H···Cl w związku kompleksowym *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] jest silniejsze niż w analogicznych związkach kompleksowych z jonami Pd(II).

W widmie w podczerwieni polimeru koordynacyjnego [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n obserwuje się szerokie pasmo między 3200 a 2400 cm⁻¹. Bardzo podobne pasmo absorpcji z dużą liczbą odrębnych struktur odnotowano w kryształach liganda 7AI3CAH (rozdział 5.1.2.), gdzie skomplikowaną strukturę tego pasma przypisywano wielokrotnym rezonansom Fermiego. Istnienie słabych oddziaływań N1–H···Br1 i C2–H2···O1 powinno przejawiać się w widmach oscylacyjnych poprzez przesunięcie odpowiednich pasm dla drgań rozciągających $\nu(N1H)$ i $\nu(C2H2)$ w kierunku niższych liczb falowych w porównaniu do wolnych grup N1H i C2H2. Niestety w widmach badanego związku kompleksowego z jonami Cu(II) pasma te prawdopodobnie nakładają lub przesuwają się w wyniku rezonansu Fermiego. W związku z tym bardzo trudno jest jednoznacznie przypisać pasma dla drgań rozciągających wiązań N–H i C–H dla tego związku kompleksowego.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 7, odpowiednie pasma dla dwóch próbek (mikrokryształicznego proszku i kryształu) *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] są obserwowane przy

bardzo podobnych liczbach falowych, dlatego poniżej omówione zostaną tylko pasma zmierzone dla kryształu.

Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, antysymetryczne i symetryczne drgania zginające w płaszczyźnie, $\delta(\text{N1H})$, w związku kompleksowym z jonami Pt(II) mają główny udział w pasmach przy 1434 cm^{-1} (A_u , MIR) i 1445 cm^{-1} (A_g , FT-R). W widmach związku kompleksowego z jonami Cu(II) odpowiednie pasma obserwuje się odpowiednio przy 1461 cm^{-1} (A_u , MIR) i 1467 cm^{-1} (A_g , FT-R). Drgania zginające poza płaszczyznę $\delta(\text{N1H})$ są przypisane do silnych pasm w podczerwieni przy 671 cm^{-1} dla związku kompleksowego z jonami Pt(II) i 751 cm^{-1} dla związku kompleksowego z jonami Cu(II).

Na podstawie obliczeń drgania rozciągające $\nu(\text{C8H})$ grupy aldehydowej w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] należy przypisać do pasm przy 2850 cm^{-1} (MIR) i 2853 cm^{-1} (FT-R). W widmach [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n, drgania te przypisane są do pasm przy niższych liczbach falowych 2784 cm^{-1} (MIR) i 2788 cm^{-1} (FT-R). W krystalicznym ligandzie pasma dla tych drgań przypisano przy tych samych liczbach falowych, 2784 cm^{-1} (MIR) i 2788 cm^{-1} (FT-R).

Obliczenia przewidują, że drganie rozciągające $\nu(\text{C8O1})$ grupy aldehydowej generuje pasmo o dużej intensywności, zarówno w widmach MIR, jak i Ramana *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n. Dlatego bardzo intensywne pasma przy 1665 cm^{-1} (FT-R) i 1663 cm^{-1} (MIR) można przypisać do drgań rozciągających $\nu(\text{C8O1})$ w kryształach *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]. Odpowiednie liczby falowe dla mikrokrystalicznego proszku są bardzo podobne i wynoszą odpowiednio 1667 i 1663 cm^{-1} . Dla kryształu *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] w widmie ramanowskim obserwuje się jednak dodatkowe pasmo o średniej intensywności przy 1686 cm^{-1} . Podobny dublet przy $1678/1653\text{ cm}^{-1}$ jest obserwowany również w widmie Ramana liganda 7AI3CAH oraz w widmach badanego związku kompleksowego z jonami Cu(II) $1664/1652\text{ cm}^{-1}$ (MIR) i $1677/1653\text{ cm}^{-1}$ (FT-R). Rozszczepienie tych pasm można przypisać efektowi pola krystalicznego. Ponadto wielokrotne rezonansy Fermiego, które zwykle występują w tym zakresie, mogą również powodować pojawienie się dodatkowych pasm.

Szczegółowe przypisania pozostałych pasm w widmach związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pt i Cu(II) przedstawiono w tabelach 7 i 8.

W zakresie niskich liczb falowych (poniżej 400 cm⁻¹) oczekuje się pojawienia pasm związanych z drganiami metal-ligand. Jeśli związek kompleksowy [PtCl₂(7AI3CAH)₂] byłby izomerem *cis*, to zarówno antysymetryczne drgania rozciągające $\nu_{as}(\text{PtCl})$, jak i symetryczne drgania rozciągające $\nu_s(\text{PdCl})$ powinny być obserwowane w widmach dalekiej podczerwieni i Ramana. Na przykład w badaniach związku kompleksowego pikoliny z jonami Pt(II), *cis*-[PtCl₂(NH₃)(2-pikolina)], charakterystyczne dublety obserwuje się przy 330, 317 cm⁻¹ (FIR) i 329, 318 cm⁻¹ (FT-R) [167]. W każdym dublecie pasmo o wyższej liczbie falowej, 330/329 cm⁻¹ (FIR/FT-R), zostało przypisane symetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_s(\text{PtCl})$, a pasmo drugie, 317/318 cm⁻¹ (FIR/FT-R) było spowodowane antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi $\nu_{as}(\text{PtCl})$, na co wskazały obliczone rozkłady energii potencjalnej [167]. W jonie kompleksowym tetrachloroplatyny(II), [PtCl₄]²⁻, drgania rozciągające $\nu(\text{PtCl})$ przypisano przy 330 cm⁻¹ (A_{1g}), 312 cm⁻¹ (B_{2g}) i 313 cm⁻¹ (E_u) [168].

Jak widać na rys. 22, w widmach FIR i Ramana nie ma dubletów w tym zakresie liczb falowych, co wskazuje, że związek kompleksowy z jonami Pt(II) jest izomerem *trans*, a nie *cis*. Obliczenia przeprowadzone dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] (model M1) wskazują, że dwa drgania rozciągające Pt–Cl powinny generować pojedyncze pasmo przy około 317 cm⁻¹ w widmie FIR (A_u) i pasmo około 281 cm⁻¹ w widmie Ramana (A_g). Zatem antysymetryczne drganie rozciągające $\nu_{as}(\text{PtCl})$ jest przypisane do bardzo silnego pasma w widmie FIR przy 332 cm⁻¹. W widmie Ramana symetryczny odpowiednik $\nu_s(\text{PtCl})$ jest przypisany do pojedynczego pasma przy 325 cm⁻¹. Przewidywane duże intensywności IR i Ramana dla drgań rozciągających $\nu(\text{PtCl})$ potwierdzają to przypisanie. Liczby falowe tych drgań obliczone przy użyciu funkcjonału B3LYP są przewidywane przy niższych liczbach falowych niż doświadczalne, ale podobny efekt zauważono także w obliczeniach dla drgań rozciągających wiązania Pd–Cl dla związków kompleksowych *trans*-[PdCl₂(L)₂] [87,166], gdzie L=7-azaindol lub jego halogenopochodne. Powstaje jednak pytanie, dlaczego w badanym związku kompleksowym liczby falowe dla drgań rozciągających antysymetrycznych i symetrycznych Pt–Cl są tak podobne. Najprawdopodobniej w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] silne międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe z udziałem ligandu Cl⁻ powoduje usztywnienie wiązań Pt–Cl, czyli wpływa na drgania rozciągające tych wiązań. Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, odpowiednie drgania rozciągające $\nu_{as}(\text{PdN7})$ i $\nu_s(\text{PtN7})$

w *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] są silnie sprzężone z innymi drganiami i mają udziały przy kilku pasmach w zakresie poniżej 300 cm⁻¹ (tabela 7).

W przypadku związku kompleksowego [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n, ligandy Br⁻ tworzą mostki pomiędzy dwoma jonami Cu(II). Zwykle liczby falowe pasm dla drgań rozciągających grup mostkujących M-X są obserwowane przy niższych liczbach falowych niż dla niemostkujących grup M-X [168]. Nowe pasma w widmie w podczerwieni o średniej intensywności przy 245 cm⁻¹ i 223 cm⁻¹ [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n należy przypisać antysymetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_{as}(\text{CuN7})$ i $\nu_{as}(\text{CuBr})$. W [Cu- μ -Cl₂(7AIH)₂]_n pasmo dla drgań rozciągających $\nu_{as}(\text{CuN7})$ przypisano przy bardzo podobnej liczbie falowej 236 cm⁻¹ z przegięciem przy 244 cm⁻¹ [78]. Przypisanie pasma dla drgań $\nu_{as}(\text{CuBr})$ w [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n jest zgodne z tym, które występuje w kilku jednowymiarowych związkach kompleksowych z liniowymi łańcuchami [CuBr₂L₂] [gdzie L = N-metyloimidazol, pirazol i indazol], w zakresie od 216 do 200 cm⁻¹ [169]. Jednak dla słabszych wiązań Cu-Br (3,1278(6) Å), które służą jako mostki między dwiema jednostkami monomerycznymi [CuBr₂(7AI3CAH)₂], odpowiednie pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{CuBr})$ należy obserwować przy niższych liczbach falowych. Chociaż teoretyczny model M3 zastosowany w obliczeniach jest tylko przybliżeniem rzeczywistej struktury otrzymanego związku kompleksowego, to przewidziana duża intensywność pasma przy 114 cm⁻¹ w widmie Ramana dla symetrycznych drgań rozciągających $\nu_s(\text{CuBr})$ wskazuje, że to drganie ma swój udział głównie w bardzo silnym paśmie w widmie Ramana przy 99 cm⁻¹ [CuBr₂(7AI3CAH)₂]_n (tabela 8).

5.2.4. Struktura krystaliczna i molekularna [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO

Otrzymany dinuklearny związek kompleksowy [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO, krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna *Cmca*) o następujących parametrach komórki elementarnej: $a = 15,6593(4)$, $b = 17,9444(8)$, $c = 13,8915(7)$ Å, $V = 3903,5(3)$ Å³, $Z = 4$.

Rys. 23A przedstawia widok perspektywiczny [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO z dwoma jonami Pd(II) i czterema N-deprotonowanymi ligandami 7AI3CAH (7AI3CA⁻). Struktura kryształu jest nieuporządkowana z dwoma ligandami zajmującymi dwie orientacje. Pozostałe dwa ligandy są uporządkowane. Z powodu tego zaburzenia przy użyciu analizy dyfrakcji rentgenowskiej nie można jednoznacznie określić względnej orientacji dwóch nieuporządkowanych anionów 7AI3CA⁻ w tym związku kompleksowym. Zakładając, że jon Pd(II) jest przyłączony do atomu N1 pierścienia pirolu jednego nieuporządkowanego anionu 7AI3CA⁻, drugi nieuporządkowany

anion $7AI3CA^-$ może być przyłączony do tego samego jonu Pd(II) albo przez atom N7 pierścienia pirydyny, co prowadzi do izomeru *cis*-(2,2) lub poprzez atom N1, prowadząc do utworzenia izomeru (3,1), rys. 24. Ponieważ dwie nieuporządkowane orientacje są jednakowo obsadzone (0,5: 0,5), należy wywnioskować, że w sieci krystalicznej może być tylko izomer *cis*-(2,2), albo izomer (3,1) albo oba równocześnie.

W komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki $[Pd_2(7AI3CA)_4]$. Wszystkie atomy uporządkowanych anionów $7AI3CA^-$ leżą w płaszczyźnie symetrii. Atomy C3a' i C7a' nieuporządkowanych anionów $7AI3CA^-$ leżą na osi dwukrotnej. W sieci krystalicznej znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika DMSO, które są również nieuporządkowane w dwóch orientacjach z równymi obsadzeniami (0,5: 0,5). Jednostka asymetryczna zawiera połowę cząsteczki DMSO, ale w całej komórce elementarnej jest osiem takich cząsteczek. Należy zauważyć, że *Allaire i Beauchamp* [105] jako pierwsi wskazali na tendencję ligandów 7-azaindolu do tworzenia struktur krystalicznych wykazujących zaburzenia orientacji. Zjawisko to wykazali także inni badacze [112-114].

Na rys. 23B przedstawiono oznaczenie atomów w asymetrycznej jednostce $[Pd_2(7AI3CA)_4] \cdot DMSO$, ale tylko połowa uporządkowanego anionu $7AI3CA^-$ jest symetrycznie niezależna (wszystkie atomy leżą w płaszczyźnie symetrii), a drugi anion jest nieuporządkowany w dwóch kierunkach. Wybrane wartości długości wiązań i kątów dwuściennych dla uporządkowanego ligandu przedstawiono w tabeli 9. Odległość Pd–Pd (2,7122(12) Å) jest nieco krótsza niż w przypadku $[Pd_2(2\text{-chloro-N6-benzylo-9-izopropyladenina})_4] \cdot 4DMF$ (2,7532(4) Å) [170]. Długości wiązań Pd^I–N7 (2,032(7) Å) i Pd–N1 (2,011(7) Å) są podobne do tych w dinuklearnym związku kompleksowym pochodnej adeniny z jonami Pd(II) (w zakresie od 2,057(3) do 2,007(3) Å) [170]. W $[Pd_2(7AI3CA)_4] \cdot DMSO$ kąt N7–Pd1–Pd1ⁱ jest tylko o 1,2° większy niż kąt N1–Pd1–Pd1ⁱ i oba są bliskie oczekiwanej wartości 90°. Rozmiar cząsteczki (tj. odległość M–M zwykle w zakresie 2,0–2,4 Å) i geometria pryzmatu kwadratowego (wyidealizowana symetria D_{4h} z kątami M–M–L 90–105°) są typowe dla poczwornie związanych jednostek dinuklearnych [171]. Kąty Pd–N–C (średnio 124,4°) są bliskie oczekiwanej wartości 120°.

Optymalizację geometrii przeprowadzono dla czterech możliwych izomerów $[Pd_2(7AI3CA)_4]$: *cis*-(2,2)- $[Pd_2(7AI3CA)_4]$, *trans*-(2,2)- $[Pd_2(7AI3CA)_4]$, (3,1)- $[Pd_2(7AI3CA)_4]$ i (4,0)- $[Pd_2(7AI3CA)_4]$, które różnią się orientacją ligandów wokół jonów Pd(II). Struktury i względne energie tych izomerów przedstawiono na rys. 24.

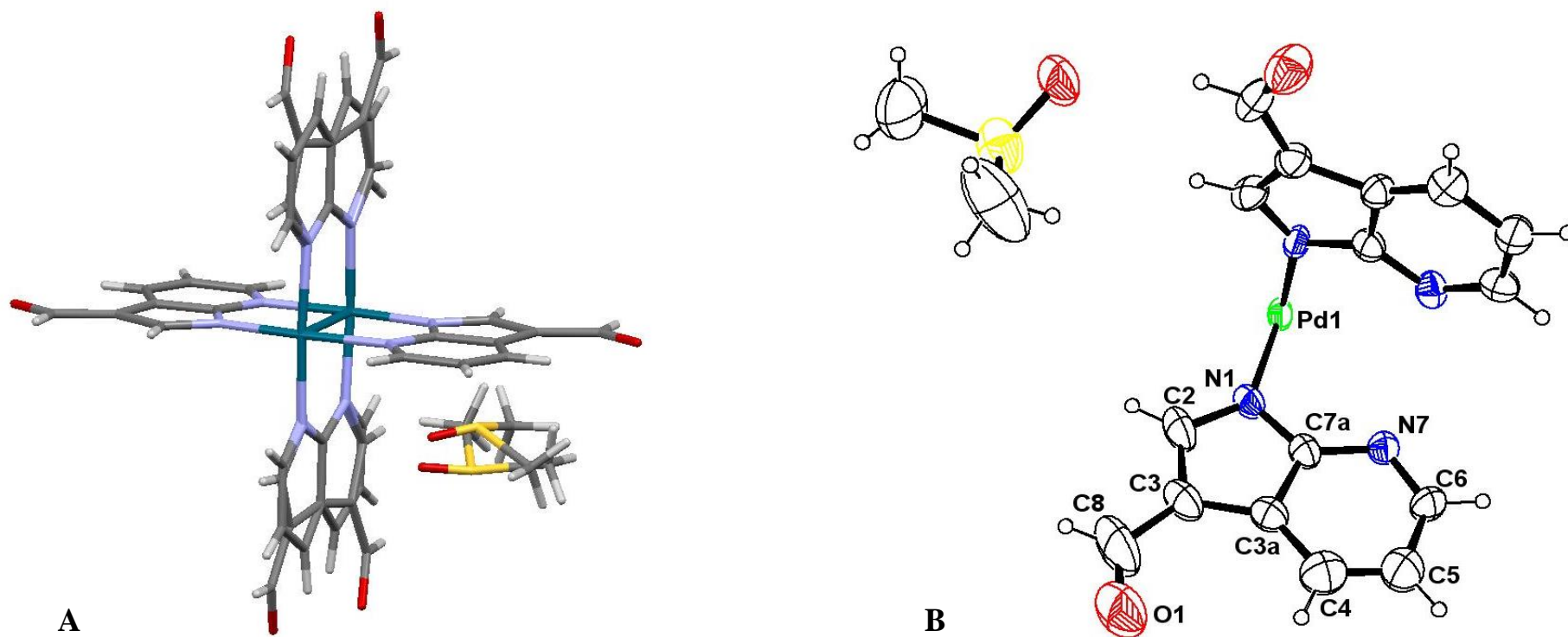
W izomerze (4,0) cztery atomy azotu pirolu są związane z jednym jonem Pd(II), podczas gdy drugi jon Pd(II) jest związany z czterema atomami azotu pirydyny. W izomerze (3,1) jeden jon Pd(II) jest związany z trzema atomami azotu pirolu i jednym atomem azotem pirydyny, podczas gdy drugi jon Pd(II) jest w otoczeniu trzech atomów azotu pirydyny i jednego atomu azotu pirolu. W izomerach *cis*-(2,2) i *trans*-(2,2), każdy jon Pd(II) jest związany z dwoma atomami azotu pirolu i dwoma atomami azotu pirydyny, które zajmują *cis* i *trans* pozycje względem siebie.

Zgodnie z obliczeniami B3LYP, izomer *cis*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄] jest najbardziej stabilny, ale izomer *trans*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄] ma tylko nieznacznie wyższą energię, o około 0,13 kcal·mol⁻¹. Pozostałe izomery (3,1)-[Pd₂(7AI3CA)₄] i (4,0)-[Pd₂(7AI3CA)₄] mają wyższą energię, odpowiednio o około 0,36 i 1,52 kcal·mol⁻¹.

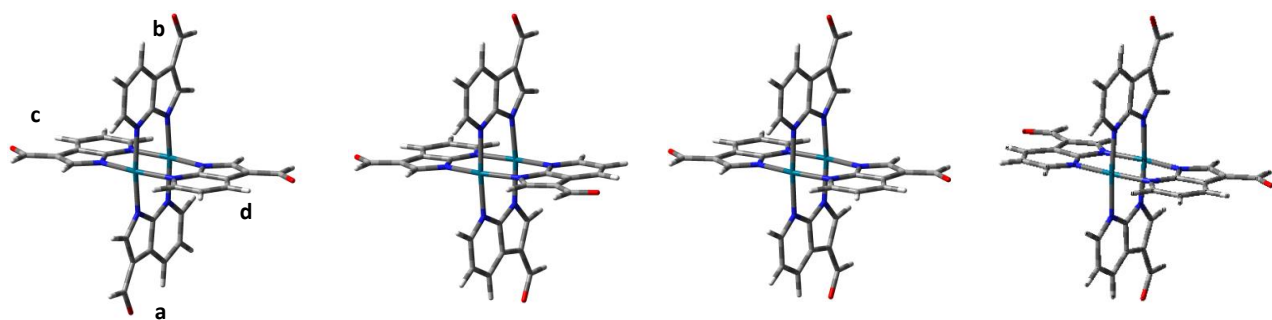
Wartość $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ dla izomeru *cis*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄] odzwierciedla jego wyższą stabilność w porównaniu z pozostałymi izomerami (rys. 24). Wartości $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ dla czterech izomerów maleją w następującej kolejności: *cis*-(2,2) > *trans*-(2,2) > (3,1) > (4,0).

Jak pokazano na rys. 24, orbital molekularny HOMO rozprzestrzenia się w całym związku kompleksowym, podczas gdy LUMO jest zlokalizowany głównie na atomach azotu N1 i N7 7AI3CA⁻ oraz na jonach Pd(II) w czterech izomerach. Kolejne obliczenia liczb falowych wykazały, że wszystkie cztery izomery są stabilne w fazie gazowej.

W tabeli 9 porównano wartości długości wiązań i kątów obliczone dla izomerów *cis*-(2,2) i (3,1) z odpowiednimi danymi eksperymentalnymi. Średnie odchylenie procentowe (D) między eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań (pomijając wiązania C–H) wynosi 2,04% dla izomeru *cis*-(2,2) i 2,03% dla izomeru (3,1). Wartość D dla kątów (pomijając kąty wiązania C–H) wynosi 1,88% dla izomeru *cis*-(2,2) i 1,87% dla izomeru (3,1). Zatem oba modele teoretyczne zastosowane w niniejszej pracy są w stanie odtworzyć geometrię badanego związku kompleksowego.



Rys. 23. (A) Perspektywiczny widok otoczenia koordynacyjnego jonów Pd(II) w $[\text{Pd}_2(7\text{AI}3\text{CA})_4]\cdot\text{DMSO}$ z dwoma nieuporządkowanymi N-deprotonowanymi ligandami $7\text{AI}3\text{CA}^-$ i DMSO (B) asymetryczna jednostka z numeracją atomów w uporządkowanym ligandzie $7\text{AI}3\text{CA}^-$. Elipsoidy drgań termicznych atomów innych niż wodór wyznaczono z 30% prawdopodobieństwem.



cis-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄]

trans-(2,2)[Pd₂(7AI3CA)₄]

(3,1)-[Pd₂(7AI3CA)₄]

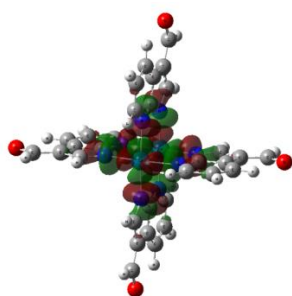
(4,0)-[Pd₂(7AI3CA)₄]

($\Delta E = 0,0$)

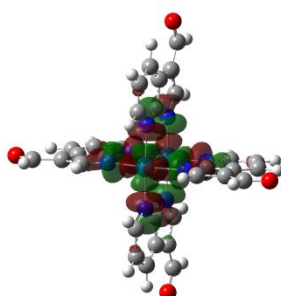
($\Delta E = 0,13$)

($\Delta E = 0,36$)

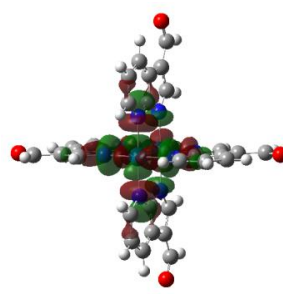
($\Delta E = 1,52$)



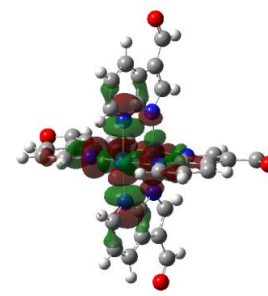
$E_{\text{LUMO}} = -2,65 \text{ eV}$



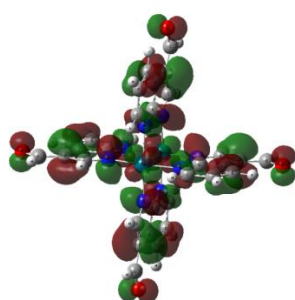
$E_{\text{LUMO}} = -2,67 \text{ eV}$



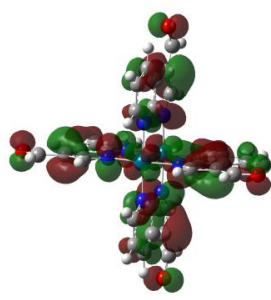
$E_{\text{LUMO}} = -2,72 \text{ eV}$



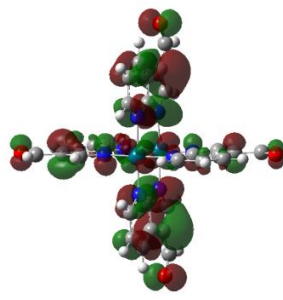
$E_{\text{LUMO}} = -2,85 \text{ eV}$



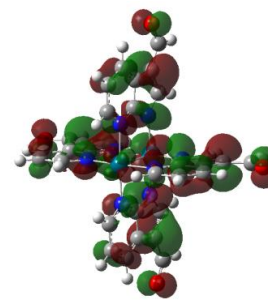
$E_{\text{HOMO}} = -6,54 \text{ eV}$



$E_{\text{HOMO}} = -6,50 \text{ eV}$



$E_{\text{HOMO}} = -6,51 \text{ eV}$



$E_{\text{HOMO}} = -6,50 \text{ eV}$

$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3,89 \text{ eV}$

$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3,83 \text{ eV}$

$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3,79 \text{ eV}$

$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3,65 \text{ eV}$

Rys. 24. Względne różnice energii (ΔE , kcal·mol⁻¹) pomiędzy czterema izomerami [Pd₂(7AI3CA)₄] obliczone względem minimum dla *cis*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄] (-1395510,09 kcal·mol⁻¹) oraz orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 18.

Tabela 9. Porównanie wybranych eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla izomerów *cis*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄] i (3,1)-[Pd₂(7AI3CA)₄].

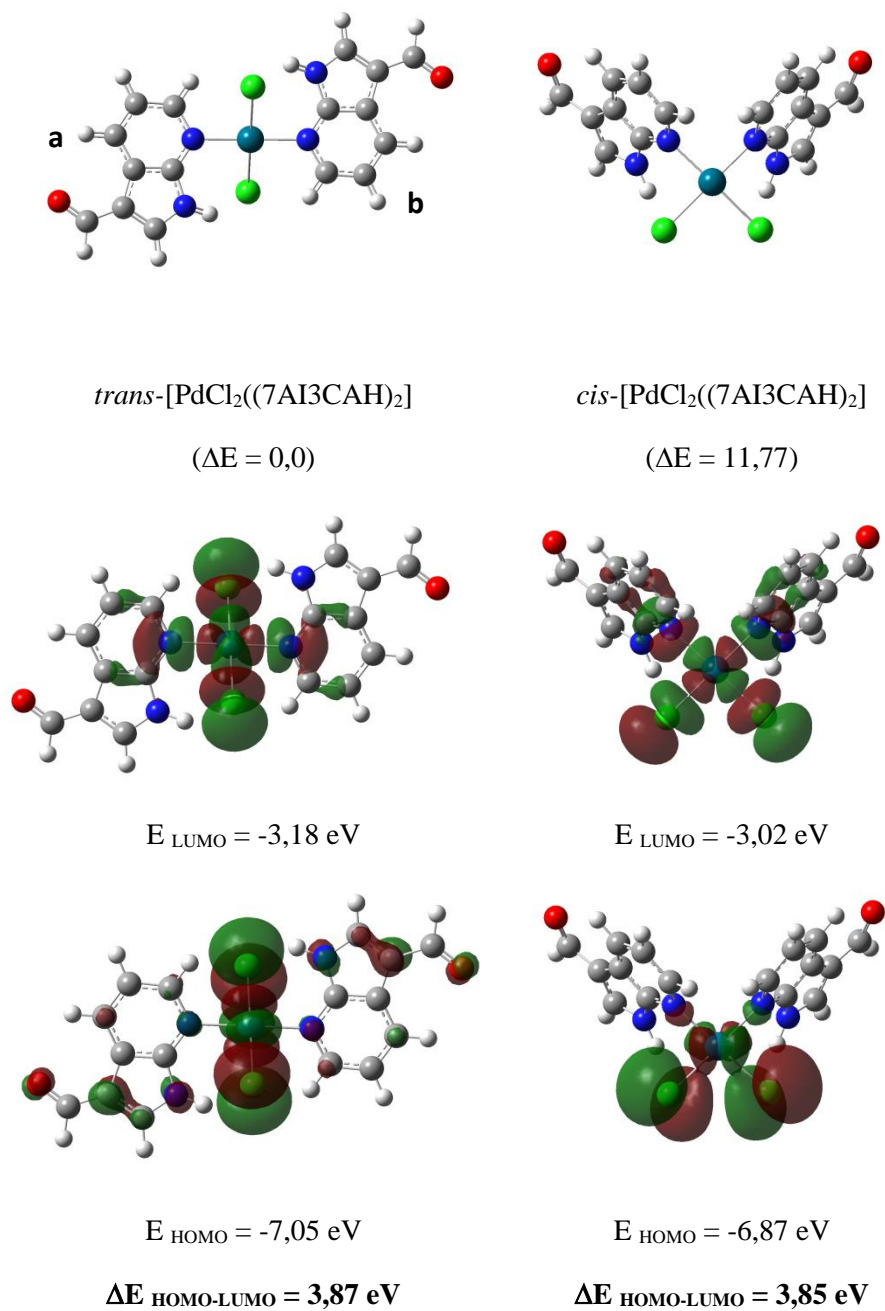
	Eksp.	[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]			Eksp.	[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]	
		<i>cis</i> -(2,2)	(3,1)			<i>cis</i> -(2,2)	(3,1)
Pd1–Pd1 ⁱ	2,7122(12)	2,768	2,767	C3a–C4	1,416(16)	1,395	1,396
Pd1–N1	2,011(7)	2,051	2,051	C4–C5	1,308(17)	1,398	1,398
Pd1 ⁱ –N7	2,032(7)	2,080	2,079	C5–C6	1,394(16)	1,398	1,398
N1–C2	1,339(12)	1,372	1,372	C6–N7	1,321(11)	1,356	1,356
C2–C3	1,448(15)	1,398	1,398	N7–C7a	1,347(11)	1,358	1,357
C3–C8	1,416(14)	1,439	1,439	C7a–N1	1,368(12)	1,384	1,386
C8–O1	1,2143(11)	1,250	1,249	C7a–C3a	1,433(12)	1,429	1,428
C3–C3a	1,442(15)	1,440	1,441				
Pd1 ⁱ –Pd1–N1	85,5(2)	83,9	83,9	Pd1 ⁱ –Pd1–N7 ⁱ	86,7(2)	87,5	87,5
Pd1–N1–C2	133,9(8)	130,2	130,2	Pd1 ⁱ –N7–C6	123,9(7)	124,2	124,2
Pd1–N1–C7a	120,8(5)	123,1	123,0	Pd1 ⁱ –N7–C7a	118,9(6)	118,2	118,3
N1–C2–C3	114,5(10)	111,8	111,7	C5–C6–N7	127,3(10)	122,5	122,5
C2–C3–C3a	102,2(8)	105,8	105,8	C6–N7–C7a	117,2(8)	117,6	117,6
C2–C3–C8	128,1(11)	126,7	126,7	N7–C7a–N1	128,0(8)	127,3	127,3
C3a–C3–C8	129,6(8)	127,4	127,5	N7–C7a–C3a	120,4(8)	122,8	122,9
C3–C8–O1	127,4(12)	124,5	124,5	C7a–C3a–C4	116,7(10)	118,8	118,8
C3–C3a–C4	136,9(10)	135,4	135,4	C7a–C3a–C3	106,3(8)	105,8	105,9
C3a–C4–C5	123,2(13)	117,8	117,8	C7a–N1–C2	105,3(8)	106,7	106,7
C4–C5–C6	115,1(13)	120,6	120,6	N1–C7a–C3a	111,6(8)	109,9	109,8

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

5.2.5. Struktura molekularna [PdCl₂(7AI3CAH)₂]

Dla związku kompleksowego [PdCl₂(7AI3CAH)₂] nie otrzymano kryształów odpowiednich do przeprowadzenia badań krystalograficznych, dlatego do obliczenia struktur molekularnych izomerów *cis* i *trans* wykorzystano parametry strukturalne uzyskane dla kryształów związków kompleksowych 7-azaindolu z jonami Pt(II) (izomer *cis*) [88] i z jonami Pd(II) (izomer *trans*) [87].

Jak pokazano na rys. 25, izomer *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] (symetria C_i) jest stabilniejszy niż *cis*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] (symetria C_s), o 11,77 kcal·mol⁻¹. Przerwa energetyczna ΔE_{HOMO – LUMO} dla izomeru *trans* jest nieco większa niż dla izomeru *cis* (o 0,02 eV). W przypadku *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] orbitale HOMO i LUMO są zlokalizowane na ligandach Cl⁻ i na jonie palladu(II). Orbital HOMO znajduje się również na atomach pierścienia pirolu i na grupie aldehydowej 7AI3CAH, podczas gdy LUMO znajduje się głównie na atomach pierścienia pirydyny 7AI3CAH. W strukturalnie podobnym *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] [87] orbital LUMO znajduje się na tych samych atomach, podczas gdy orbital HOMO rozciąga się w całym związku kompleksowym.



Rys. 25. Względne różnice energii (ΔE , kcal·mol⁻¹) pomiędzy dwoma izomerami *cis*- i *trans*-[PdCl₂(7AI3CA)₂] obliczone względem minimum dla izomeru *trans* (-717318,02 kcal·mol⁻¹) oraz orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{HOMO-LUMO}$.
Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 18.

5.2.6. Widma oscylacyjne $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$ i $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$

Eksperymentalne i teoretyczne widma oscylacyjne otrzymanych związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pd(II) w zakresie $3500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ przedstawiono na rys. 26. Dla dinuklearnego związku kompleksowego widma obliczono dla najstabilniejszego izomeru *cis*-(2,2)- $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$. Wszystkie obliczone liczby falowe, intensywności IR i Ramana oraz przypisania dla 192 drgań normalnych (66 atomów) tego izomeru są zaprezentowane w tabeli S8 w Suplemencie do pracy. W tabeli 10 zebrano liczby falowe pasm obserwowane w widmach w podczerwieni i widmie Ramana $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$ i odpowiadające im teoretyczne liczby falowe. Przypisania charakterów pasm zostało dokonane na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej dla *cis*-(2,2)- $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$, natomiast pasma charakterystyczne dla DMSO przypisano na podstawie danych literaturowych podobnych układów molekularnych [168, 172].

Dla mononuklearnego związku kompleksowego teoretyczne badania widm oscylacyjnych wykonano dla izomeru *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$, który jak wynika z obliczeń B3LYP jest bardziej stabilny niż izomer *cis*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$. Wszystkie obliczone liczby falowe, intensywności IR i Ramana oraz przypisania dla 105 drgań normalnych (37 atomów) izomeru *trans* (symetria C_i) są wymienione w tabeli S9 w Suplemencie do pracy. W tabeli 11 zebrano eksperymentalne pasma obserwowane w widmie w podczerwieni i widmie Ramana mononuklearnego związku kompleksowego, jak również odpowiadające im teoretyczne liczby falowe obliczone dla *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$. Aby zmniejszyć rozmiar tabeli 11, odpowiednie drgania normalne o symetrii A_u i A_g zebrano w jednym wierszu. Jeśli jednak liczby falowe pasm dla drgań A_u i A_g ujawniły wyraźne różnice, wymieniono je w oddzielnych wierszach. Numeracja atomów ligandów 7AI3CAH w *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ w tabeli 11 i tabeli S9 jest analogiczna do tej w $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$, rys. 23 B.

Tabela 10. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$ z obliczonymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}) dla *cis*-(2,2)- $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$ wraz z ich przypisaniami.

$[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$		<i>cis</i> -(2,2)- $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$	
FT-IR	FT-R	ν	Przypisanie pasm
		3113	$\nu(\text{C2H})$
		3097	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
		3087	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C4H})$
3077 w	3080 w	3071	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H}), \nu(\text{C4H})$
2992 w	2995 w		$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
2932 w			$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	2909 w		$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	2831 w	2817	$\nu(\text{C8H})$
2792 w	2808 w		Rezonans Fermiego
	2756 w		Rezonans Fermiego
	1648 vs ^c	1620	$\nu(\text{C8O1})$
1634 s	1638 vs	1616	$\nu(\text{C8O1})$
1596 s	1601 w	1602	$\nu(\text{C3aC4})$
	1568 w	1556	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{N7C7a})$
1495 s	1500 m	1495	$\nu(\text{C2C3})$
1475 w	1475 w	1483	$\delta(\text{C6H}), \delta(\text{C5H})$
1426 s	1426 w	1421	$\delta(\text{C4H}), \nu(\text{N1C7a})$
	1391 s	1392	$\delta(\text{C8H})$
1383 s	1374 s	1373	$\nu(\text{C3aC3})$
1343 m	1343 s	1360	$\delta(\text{C6H}), \nu(\text{C7aN7})$
1298 m	1297 m	1294	$\nu(\text{N1C2})$
1261 s	1271 w	1280	$\nu(\text{N7C6})$
1226 m	1228 m	1236	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C4H}), \nu(\text{N1C7a})$
1171 s	1175 w	1193	$\delta(\text{C2H}), \delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}, \nu(\text{S=O})_{\text{DMSO}}$
1147 m	1147 w	1159	$\delta(\text{C5H})$
1107 w	1109 w	1108	$\delta(\text{C4H}), \delta(\text{R6})$
1057 s	1047 m	1053	$\nu(\text{C5C6}), \delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}, \nu(\text{S=O})_{\text{DMSO}}$
1008 w	1009 w	1012	$\gamma(\text{C4H})$
ov	ov	996	$\gamma(\text{C8H})$ of CHO, $\gamma(\text{C2H}), \gamma(\text{C3C8})$
944 w	947 w	952	$\delta(\text{R5})$
920 w		943	$\gamma(\text{C6H})$
894 w		868	$\gamma(\text{C2H})$
867 w		810	$\gamma(\text{C5H}), \delta(\text{R6})$
809 w	806 s	808	$\gamma(\text{C5H}), \delta(\text{C8O1})$
787 vs		795	$\nu(\text{C7aC3a}), \nu(\text{C3C3a})$
770 vs		776	$\tau(\text{R5/R6})$
675 s	681 w ^c	680	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{C8O1})$
623 m	627 w	631	$\tau(\text{R5})$
584 w	589 m	610	$\tau(\text{R6}), \delta(\text{R6}), \tau(\text{Pd-N})$
572 m		572	$\tau(\text{R6}), \delta(\text{R6})$
509 w	515 m	516	$\nu(\text{C3C8}), \delta(\text{R6})$
484 w		497	$\tau(\text{R6})$
454 m	458 w	452	$\delta(\text{C8O1})$

[Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO		<i>cis</i>-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄]	
FT-IR	FT-R	ν	Przypisania pasm
378 w	380 w	367	γ (C3C8), γ (C8O1), δ (Pd-N)
329 w	332 w		τ (Me) _{DMSO}
	317 w		τ (Me) _{DMSO}
300 vs	302 w	303	γ (C8O1), ν (PdN7)
270 w		288	γ (C8O1), δ (Pd-N), ν (Pd-N7), γ (C3C8), τ (R5/R6), ν (Pd-Pd)
240 vw	242 w	221	ν (Pd-Pd), δ (Pd-N), ν (Pd-N7), τ (Pd-N)
227 vw	215 m	204	ν (Pd-N1), δ (Pd-N)
202 s		191	τ (R5/R6), γ (C8O1)
172 s		167	δ (C3C8), γ (C8O1), γ (C3C8)
160 vw		120	γ (C8O1), δ (Pd-N), γ (C3C8), τ (Pd-N)
131 m		110	γ (C8O1), τ (Pd-N), γ (C3C8), δ (Pd-N)
	98 vs	56	δ (Pd-N), τ (Pd-N)
		28	τ (Pd-N), δ (Pd-N), τ (Pd-Pd)

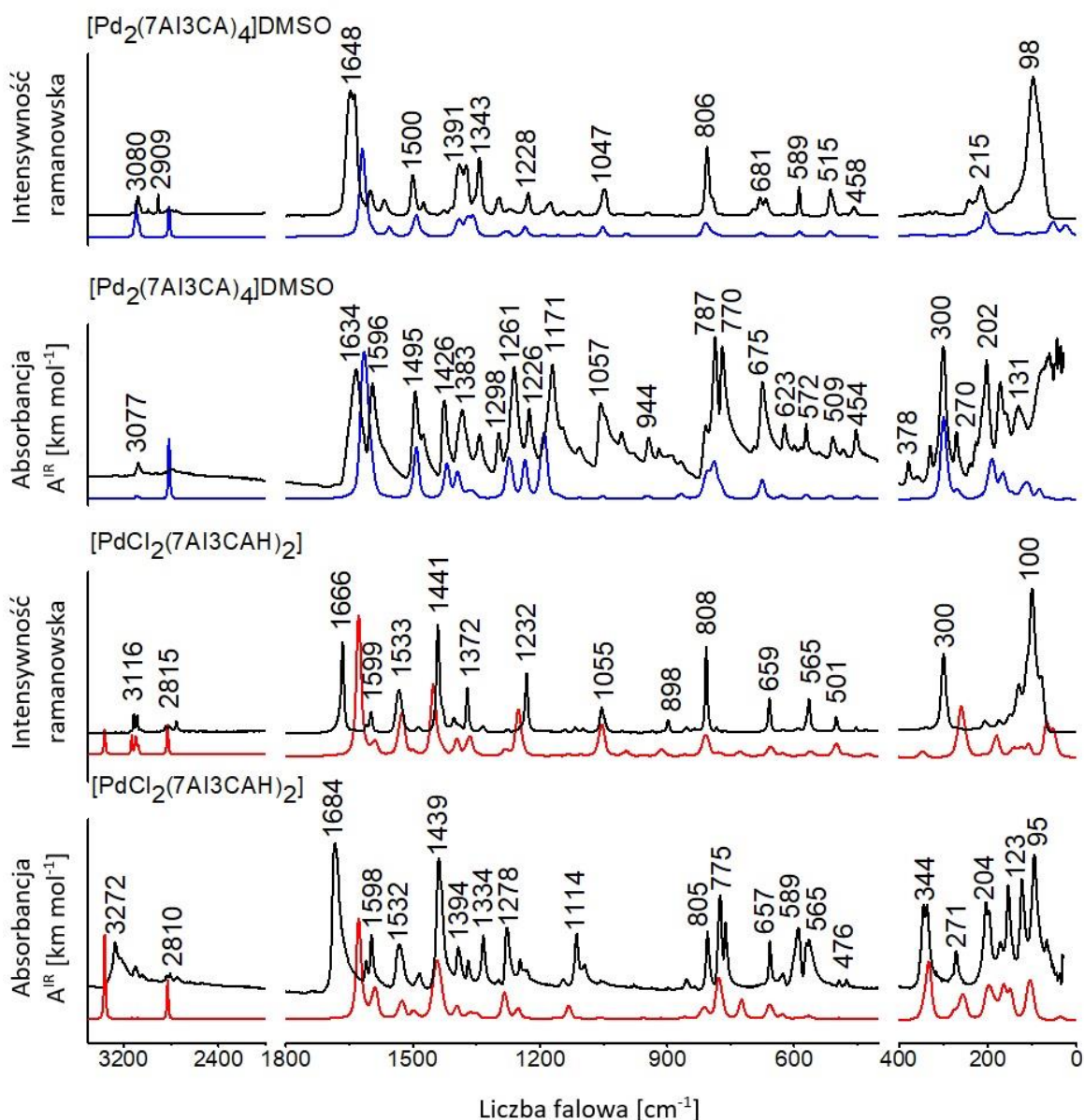
Objaśnienia stosowanych skrótów: τ (Pd-N), τ (C7aN7PdC6), τ (PdN7C6C5), τ (PdN1C2C3), τ (PdPdN7C6), τ (PdPdN1C2), τ (PdPdN7C7a), τ (PdPdN1C7a), τ (Pd-Pd), τ (N7PdPdN1) - drgania torsyjne sfery koordynacyjnej; δ (Pd-N), δ (N1PdN1), δ (N7PdN7), δ (N1PdN7), δ (PdN1C2), δ (PdN7C6) – drgania zginające w płaszczyźnie sfery koordynacyjnej. ° Efekt rozszczepienia pola krystalicznego. Pozostałe objaśnienia skrótów jak w tabeli 4.

Tabela 11. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ z obliczonymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}) dla *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$.

$[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$		<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$	
FT-IR	FT-R	ν , A_u/A_g	Przypisania pasm
3272 m		3361 (A_u)	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H})$
		3361 (A_g)	$\nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
3114 w	3116 w	3132, 3132	$\nu(\text{C6H})$, $\nu(\text{C2H})$
3100 w		3132, 3132	$\nu(\text{C2H})$, $\nu(\text{C6H})$
	3087 w	3100, 3100	$\nu(\text{C4H})$, $\nu(\text{C5H})$
3043 w		3080, 3080	$\nu(\text{C5H})$, $\nu(\text{C4H})$
2838 w	2845 w	2830, 2830	$\nu(\text{C8H})$ of CHO
2810 w	2815 w		Rezonans Fermiego
	2756 w		Rezonans Fermiego
1684 vs	1666 s	1628, 1628	$\nu(\text{C8O1})$, $\nu(\text{C3C8})$
1611 w	1610 w	1611, 1610	$\nu(\text{C3aC4})$, $\nu(\text{C7aN7})$
1598 m	1599 w	1591, 1591	$\nu(\text{C5C6})$, $\nu(\text{C3aC7a})$
1532 m	1533 m	1527, 1527	$\nu(\text{C2C3})$, $\delta(\text{C2H})$
1485 w	1487 w	1497, 1498	$\delta(\text{C5H})$, $\nu(\text{C4C5})$
ov	ov	1447, 1451	$\delta(\text{N1H})$
1439 vs	1441 s	1434, 1433	$\nu(\text{N1C7a})$, $\delta(\text{C4H})$
1394 w	1403 w	1397, 1397	$\delta(\text{C8H})$ of CHO
1370 w	1372 m	1367, 1367	$\nu(\text{C3aC3})$, $\nu(\text{C3C8})$
1334 m	1335 w	1351, 1351	$\nu(\text{C7aN7})$, $\nu(\text{C3aC4})$
1298 w		1283, 1281	$\nu(\text{C6N7})$, $\nu(\text{C5C6})$
1278 m	1277 w	1253, 1252	$\delta(\text{C4H})$, $\delta(\text{C6H})$, $\nu(\text{N1C2})$
1247 w	1232 m	1250, 1250	$\delta(\text{C2H})$, $\nu(\text{N1C2})$, $\nu(\text{C6N7})$
1146 w	1141 w	1164, 1164	$\delta(\text{C5H})$, $\nu(\text{C4C5})$
1114 m	1117 w	1132, 1133	$\delta(\text{C2H})$, $\nu(\text{N1C2})$
1095 w	1097 w	1106, 1104	$\delta(\text{C4H})$, $\delta(\text{R6})$
1057 w	1055 m	1057, 1055	$\nu(\text{C5C6})$, $\nu(\text{C4C5})$
		1016, 1016	$\gamma(\text{C6H})$, $\tau(\text{R5/R6})$
		998, 998	$\tau(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{C4H})$
978 w		956, 956	$\tau(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{C2H})$
898 w	898 w	913, 913	$\delta(\text{R5})$, $\delta(\text{R6})$
854 w	855 w	858, 858	$\gamma(\text{C8H})$ of CHO, $\tau(\text{R5/R6})$
ov		817, 816	$\tau(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{C2H})$
805 m	808 s	809, 808	$\nu(\text{N7C7a})$, $\nu(\text{N1C7a})$
775 s		778 (A_u)	$\gamma(\text{C2H})$, $\gamma(\text{N1H})$, $\tau(\text{R5/R6})$
	784 w	777 (A_g)	$\delta(\text{R6})$, $\nu(\text{C3aC7a})$
762 m		776, 774	$\tau(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{C2H})$
ov		725, 728	$\gamma(\text{N1H})$
657 m	659 m	657, 656	$\delta(\text{R5})$, $\nu(\text{C3aC4})$
626 w		629, 626	$\tau(\text{R5})$, $\gamma(\text{C3C8})$
589 m		593, 589	$\tau(\text{PdN7})$, $\gamma(\text{C3C8})$, $\tau(\text{R5})$
565 m ^c	565 m	567, 561	$\tau(\text{R5/R6})$
517 w	501 w	503, 502	$\nu(\text{C3C8})$, $\delta(\text{C3C8})$
494 vw		494, 476	$\tau(\text{PdN7})$, $\tau(\text{R5/R6})$

[PdCl₂(7AI3CAH)₂]		<i>trans</i>-[PdCl₂(7AI3CAH)₂]	
FT-IR	FT-R	ν, A_u/A_g	Przypisania pasm
476 vw	454 w	436, 427	τ (R5/R6), δ (C8O1)
344 m		334 ^d (A _u)	ν_{as} (PdCl)
336 m		345, 346	τ (R5/R6)
		274 (A _u)	ν_{as} (PdN7), τ (R6)
	300 s	262 (A _g)	ν_s (PdCl), τ (R6)
271 w		256 (A _u)	ν_{as} (PdN7), τ (R6)
		250 (A _g)	ν_s (PdCl), τ (R6)
	207 w	208 (A _g)	ν_s (PdN7), τ (R6)
204 m		200 (A _u)	τ (R6), δ (ClPdCl), τ (PdN7)
197 m		192 (A _u)	τ (R5), τ (PdN7)
		189 (A _g)	τ (R6)
		184 (A _u)	τ (R5/R6), δ (PdN7C7a), δ (N7PdN7)
	174 w	179 (A _g)	δ (ClPdN7)
172 w		166 (A _u)	δ (ClPdCl), δ (N7PdN7), τ (R6)
154 s		150 (A _u)	δ (C3C8), δ (N7PdN7), τ (R5/R6)
	150 w	143 (A _g)	ν_s (PdN7), γ (C4H)
	131 m	126 (A _g)	δ (C3C8)
123 s		109 (A _u)	δ (N7PdN7), δ (ClPdCl), τ (R5/R6), δ (C3C8)
	100 vs	108 (A _g)	δ (PdN7C7a), τ (R5/R6)
95 s		100 (A _u)	γ (C4H), τ (R5/R6)
		66 (A _g)	τ (R5/R6), δ (PdN7C7a)
		51 (A _g)	τ (R5/R6)
		37 (A _u)	τ (R5/R6)
		26 (A _u)	τ (R5/R6), δ (N7PdN7)
		17 (A _u)	τ (R5/R6)

Objaśnienia skrótów: τ (Pd-N7), τ (PdN7C6C5), τ (C6N7PdCl), τ (N1C7aN7Pd), τ (C6N7PdCl) – drgania torsyjne sfery koordynacyjnej. Pozostałe objaśnienia skrótów jak w tabeli 4.



Rys. 26. Eksperymentalne widma MIR, FIR i FT-R związków kompleksowych mono- i dinuklearnego (czarna linia) oraz widma teoretyczne obliczone dla *cis*-(2,2)- $[Pd_2(7AI3CA)_4]$ (niebieska linia) i *trans*- $[PdCl_2(7AI3CAH)_2]$ (czerwona linia) w zakresie 3500-50 cm^{-1} .

Drgania pierścienia 7-azaindołu w $[Pd_2(7AI3CA)_4] \cdot DMSO$ i $[PdCl_2(7AI3CAH)_2]$

Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych widm oscylacyjnych wyraźnie wskazuje, że w mononuklearnym związku kompleksowym *trans*- $[PdCl_2(7AI3CAH)_2]$ grupa N1H pierścienia pirolu 7AI3CAH nie uczestniczy w wiązaniu jonów palladu(II), podczas gdy w dinuklearnym związku kompleksowym $[Pd_2(7AI3CA)_4] \cdot DMSO$ grupa ta jest deprotonowana.

W widmie podczerwieni *trans*- $[PdCl_2(7AI3CAH)_2]$ średnie pasmo absorpcji przy 3272 cm^{-1} jest niewątpliwie spowodowane antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi $\nu_{as}(N1H)$ w dwóch ligandach 7AI3CAH. Jak widać na rys. 26, pasmo to nie występuje w widmie MIR

$\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4 \cdot \text{DMSO}$, gdzie atom azotu N1 jest deprotonowany. Należy zwrócić uwagę, że w widmie w podczerwieni podobnego strukturalnie *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AIH})_2]$ drgania rozciągające grupy NH przypisano przy podobnej liczbie falowej 3280 cm^{-1} [87].

Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, antysymetryczne i symetryczne drgania zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{N1H})$ w *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ mają duży udział w pasmach przy obliczonych liczbach falowych 1447 cm^{-1} (A_u , MIR) i 1451 cm^{-1} (A_g , Ramana). Jednak w eksperymentalnych widmach IR i Ramana pasma te prawdopodobnie pokrywają się z innymi silnymi pasmami, przy 1439 cm^{-1} (MIR) i 1441 cm^{-1} (Raman), które zostały przypisane do sprzężonych drgań rozciągających wiązania N1–C7a i drgań zginających w płaszczyźnie grupy C4H.

Przypisanie pasm dla drgań zginających poza płaszczyznę $\gamma(\text{N1H})$ w *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ jest również trudne, ponieważ obliczenia wskazują, że w zakresie od około 720 do 780 cm^{-1} mogą wystąpić pasma od kilku różnych drgań (tabela 11). Najprawdopodobniej pasmo odpowiadające drganiu $\gamma(\text{N1H})$ jest ukryte pod pasmem przy 762 cm^{-1} w widmie MIR (które jest głównie spowodowane drganiami torsyjnymi pierścienia).

Szczegółowe przypisanie innych pasm odpowiadających drganiom pierścieni 7-azaindolowych w widmach związków kompleksowych z jonami Pd(II) przedstawiono w tabelach 10 i 11.

Drgania grupy CHO w $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4] \cdot \text{DMSO}$ i $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$

Zgodnie z obliczeniami, drganie rozciągające grupy aldehydowej $\nu(\text{C8H})$ w *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ należy przypisać do pasm przy 2838 cm^{-1} (MIR) i 2845 cm^{-1} (FT-R). W $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4] \cdot \text{DMSO}$ odpowiadające im pasmo obserwuje się przy 2831 cm^{-1} (FT-R).

Obliczenia przewidują, że drganie rozciągające grupy karbonylowej $\nu(\text{C8O1})$ należy obserwować jako silne pasmo, zarówno w widmach MIR, jak i Ramana *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ i $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4] \cdot \text{DMSO}$. Dlatego obserwowane silne pasma przy 1684 cm^{-1} (MIR) i 1666 cm^{-1} (FT-R) dla *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ i bardzo silne pasma przy 1634 cm^{-1} (MIR) i $1648/1638 \text{ cm}^{-1}$ (FT-R) dla $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4] \cdot \text{DMSO}$ można przypisać do drgań rozciągających $\nu(\text{C8O1})$. Odpowiednie pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{CO})$ w wolnym ligandzie, 7AI3CAH, przypisano przy bardzo podobnych liczbach falowych, 1653 cm^{-1} (MIR) i $1678/1653 \text{ cm}^{-1}$ (FT-R) (tabela 4). Rozszczepienie tych pasm można przypisać efektowi pola krystalicznego. Ponadto rezonans Fermiego z różnymi kombinacjami pasm, który zwykle

występuje w tym zakresie, może powodować dodatkowe rozszczepienie pasm dla drgań normalnych $\nu(\text{C8O1})$.

Pasma obserwowane przy 1391 cm^{-1} w widmie ramanowskim $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$ oraz przy 1394 cm^{-1} (MIR) i 1403 cm^{-1} (FT-R) w widmie *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ zostały przypisane do drgań zginających w płaszczyźnie wiązania C8–H. Dane eksperymentalne i teoretyczne są zgodne. Pasma dla tych drgań dla 7AI3CAH są obserwowane przy podobnych liczbach falowych (1380 cm^{-1} w MIR i 1386 cm^{-1} w FT-R, tabela 4).

Pozostałe drgania grupy CHO: zginające poza płaszczyznę $\gamma(\text{C8H})$ i $\gamma(\text{C8O1})$ oraz zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{C8O1})$, w badanych związkach kompleksowych palladu nie są obserwowane jako pasma charakterystyczne, ale mają udziały przy kilku liczbach falowych jak pokazano w tabelach 10 i 11.

Drgania wiązań Pd-N, Pd-Cl i Pd-Pd

Na widmach *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ obowiązuje zasada wzajemnego wykluczania dla dwóch drgań rozciągających wiązań Pd–Cl i Pd–N7, co potwierdza, że jon Pd(II) znajduje się w środku symetrii. Antysymetryczne drganie rozciągające $\nu_{\text{as}}(\text{PdCl})$ generuje pasmo przy 344 cm^{-1} w widmie FIR i to pasmo jest nieaktywne w widmie FT-R. Jego symetryczny odpowiednik $\nu_{\text{s}}(\text{PdCl})$ jest obserwowany w widmie Ramana jako silne pasmo przy 300 cm^{-1} , ale nie jest obserwowany w widmie FIR. W widmach *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AIH})_2]$, pasma dla drgań $\nu_{\text{as}}(\text{PdCl})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{PdCl})$ przypisano przy bardzo podobnych liczbach falowych, 339 cm^{-1} (FIR) i 292 cm^{-1} (FT-R) [87].

Według obliczonych rozkładów energii potencjalnej, pasmo FIR przy 271 cm^{-1} dla *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ ma duży udział antysymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{PdN7})$ (tabela 11). W widmie Ramana drgania rozciągające $\nu_{\text{s}}(\text{PdN7})$ są przypisane do pasma przy 207 cm^{-1} (obliczone przy 208 cm^{-1}). Przypisanie tych pasm jest zgodne z badaniami dla *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AIH})_2]$, gdzie pasma odpowiadające drganiom $\nu_{\text{as}}(\text{PdN7})$ obserwowano przy 273 cm^{-1} (MIR) i $\nu_{\text{s}}(\text{PdN7})$ przy 195 cm^{-1} (FT-R) [87].

W widmach dinuklearnego związku kompleksowego, $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$ drganie rozciągające wiązania Pd–N7 nie generuje charakterystycznego pasma i przyczynia się do kilku pasm obserwowanych w widmie FIR w zakresie od 300 do 240 cm^{-1} oraz na widmie FT-R w zakresie od 302 do 242 cm^{-1} . Jak wynika z obliczonych rozkładów energii potencjalnej, słabe pasma przy 240 cm^{-1} (FIR) i 242 cm^{-1} (FT-R) są generowane głównie przez drgania rozciągające wiązania Pd–Pd (tabela 10). Należy zauważyć, że drganie rozciągające wiązania

Pt–Pt w $K_2[Pt_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ odnotowano przy 222 cm^{-1} (przy długościach wiązań Pt–Pt równych $2,4944(5)$ i $2,4892(5)\text{Å}$) [173].

Drgania rozciągające wiązania Pd–N1 w $[Pd_2(7AI3CA)_4]\cdot DMSO$ mają główne udziały przy liczbach falowych 227 cm^{-1} (FIR) i 215 cm^{-1} (Raman), co wynika z obliczonych rozkładów energii potencjalnej.

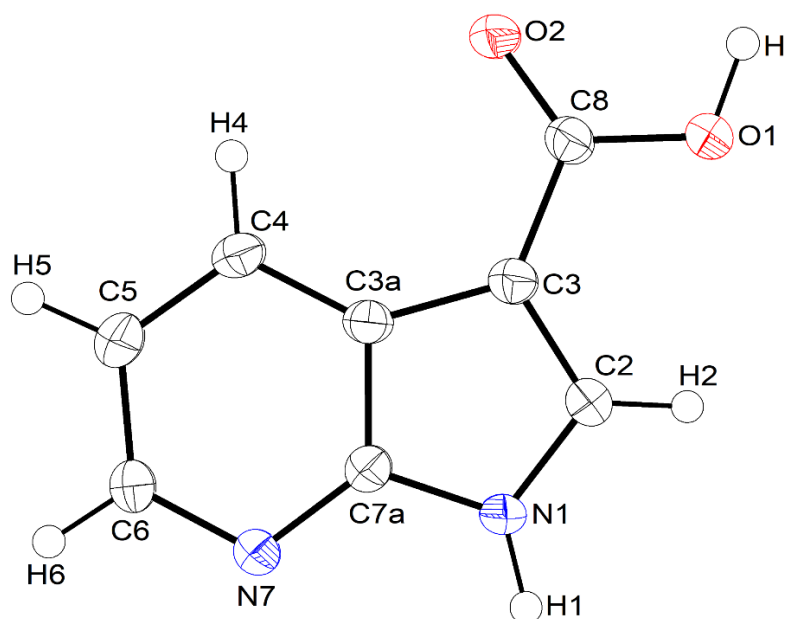
Drgania cząsteczki DMSO w $[Pd_2(7AI3CA)_4]\cdot DMSO$

Drgania rozciągające grup CH_3 cząsteczki rozpuszczalnika, $\nu(\text{Me})_{DMSO}$, obserwuje się w zakresie od 2995 do 2909 cm^{-1} w widmie Ramana. Pasma te są obserwowane przy niższych liczbach falowych niż pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{CH})$ pierścieni pirolu i pirydyny 7-azaindolu i przy wyższych liczbach falowych niż pasmo dla drgania rozciągającego $\nu(\text{C8H})$ grupy aldehydowej liganda. Dwa silne pasma przy 1171 i 1057 cm^{-1} w widmie MIR $[Pd_2(7AI3CA)_4]\cdot DMSO$ można przypisać drganiom sprzężonym, z dużym udziałem $\delta(\text{Me})$ i $\nu(\text{S=O})$ cząsteczki DMSO. Pasma te nie są obserwowane w widmach w podczerwieni $7AI3CAH$ i *trans*- $[PdCl_2(7AI3CAH)_2]$, co potwierdza to przypisanie.

5.3. Struktura krystaliczna i molekularna oraz widma oscylacyjne 7AI3CAH2

5.3.1. Struktura krystaliczna i molekularna 7AI3CAH2

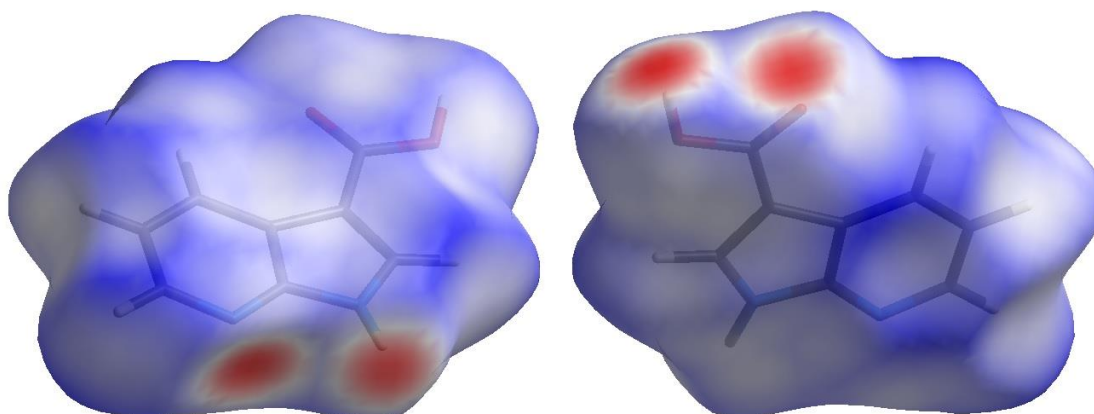
Analiza krystalograficzna 7AI3CAH2 wykazała, że związek krystalizuje w rombowej grupie przestrzennej $Pca2_1$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej o wymiarach $a = 14,247(3)$, $b = 5,1983(10)$, $c = 9,871(2)\text{Å}$. Podobny kwas, kwas 7-azaindolo-3-octowy (7AI3AAH2), krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $Pna2_1$ z ośmioma cząsteczkami w komórce elementarnej i dwiema niezależnymi cząsteczkami w jednostce asymetrycznej ($a = 14,9965(7)$, $b = 4,2170(3)$, $c = 26,022(1)\text{Å}$ i $Z = 8$) [174]. Struktura molekularna 7AI3CAH2 została przedstawiona na rys. 27.



Rys. 27. Struktura molekularna 7AI3CAH2 ze schematem numeracji atomów.
Elipsoidy drgań termicznych obejmują 50% prawdopodobieństwa.

Dane rentgenowskie wykazały, że sprzężone pierścienie pirydyny i pirolu 7-azaindołu są prawie współpłaszczyznowe podobnie jak w 7AI3CAH, na przykład kąt dwuścienny C3–C3a–C7a–N7 wynosi $178,3(2)^\circ$, a C4–C3a–C7a–N1 $-178,7(2)^\circ$. Grupa karboksylowa 7AI3CAH2 wykazuje niewielkie odkształcenie od płaszczyzny molekularnej 7-azaindołu (kąt dwuścienny C2–C3–C8–O1 wynosi $-5,5(3)^\circ$, a C2–C3–C8–O2 $-175,1(2)^\circ$), podobnie jak grupa aldehydowa w 7AI3CAH.

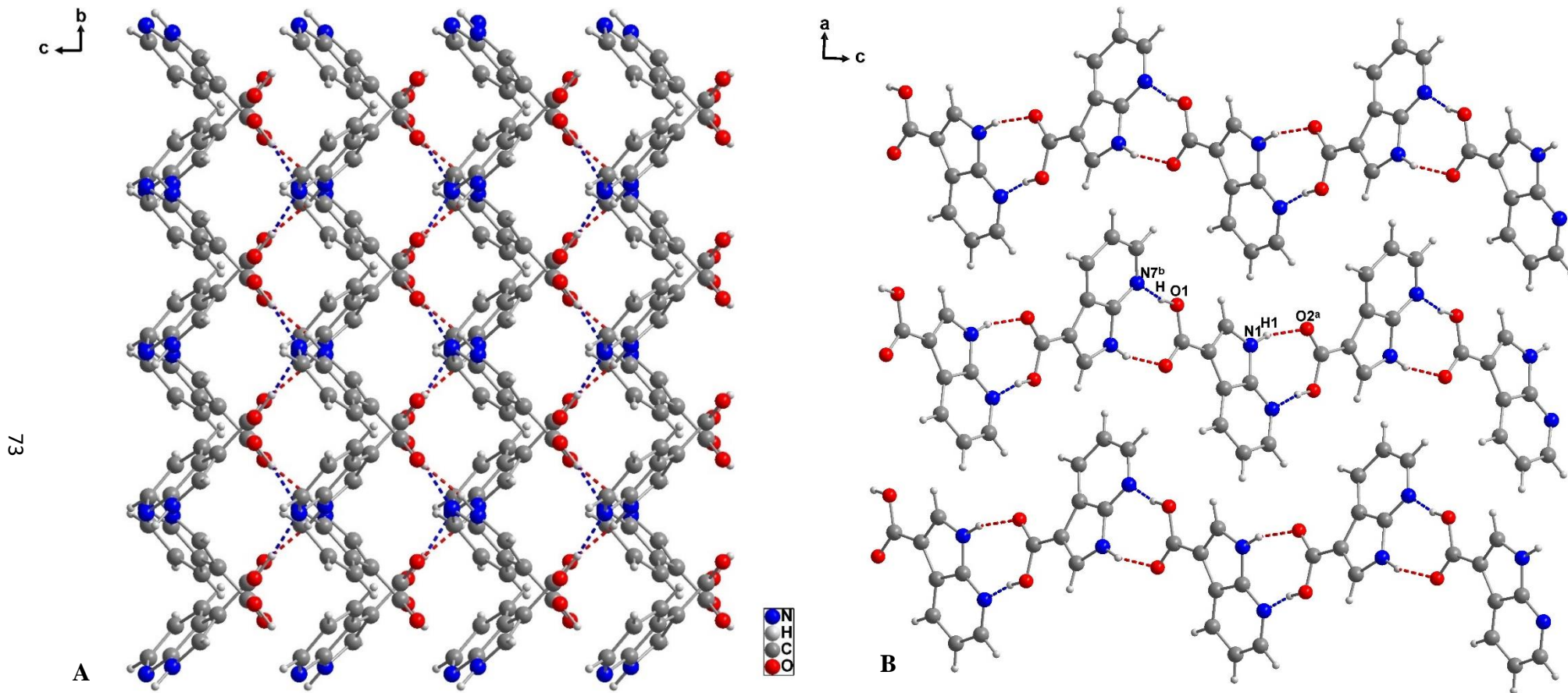
Na rys. 28 przedstawiono powierzchnię Hirshfelda zmapowaną za pomocą d_{norm} [146] dla 7AI3CAH2.



Rys. 28. Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} : przód i tył cząsteczki 7AI3CAH2.
Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 10.

Strukturę kryształu tworzą łańcuchy cząsteczek 7AI3CAH2, ułożone we wstążki i utrzymywane przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe O–H···N i N–H···O, jak pokazano na rys. 29. Należy podkreślić, że wzór międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w 7AI3CAH2 różni się od tego, który obserwuje się w typowych dimerach cyklicznych kwasów karboksylowych. 7AI3CAH2 zawiera dwa typy donorów wiązań wodorowych, grupę O1H i N1H1. Grupa N1H1 uczestniczy w wiązaniu wodorowym N1–H1···O2 z atomem tlenu O2 grupy karboksylowej. Z drugiej strony, proton grupy O1H jest zaangażowany w międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe O1–H···N7 z atomem azotu N7 pirydyny 7-azaindolu.

Najważniejsze parametry strukturalne 7AI3CAH2 otrzymane w badaniach krystalograficznych przedstawiono w tabelach 12 i 13. Uzyskane wartości eksperymentalne porównano z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych.



Rys. 29. Układ cząsteczek 7AI3CAH2 w strukturze kryształu wzdłuż osi [100] (**A**) i [010] (**B**).
 Wiązania wodorowe zaznaczono czerwonymi i niebieskimi liniami przerywanymi.

Tabela 12. Porównanie wybranych eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) z wartościami obliczonymi (teor.) dla monomeru, dimeru i trimeru 7AI3CAH2.

	Eksp.	Teor.					
		Monomer	Dimer		Trimer		
			A	B	A	B	C
N1–C2	1,360(3)	1,366	1,362	1,366	1,362	1,362	1,366
C2–C3	1,372(3)	1,381	1,384	1,381	1,384	1,384	1,381
C3–C3a	1,445(3)	1,442	1,440	1,442	1,440	1,440	1,442
C3a–C4	1,389(3)	1,398	1,396	1,398	1,396	1,396	1,398
C4–C5	1,390(3)	1,390	1,392	1,391	1,392	1,392	1,390
C5–C6	1,397(3)	1,405	1,401	1,405	1,401	1,401	1,405
C6–N7	1,343(3)	1,336	1,339	1,336	1,339	1,339	1,336
N7–C7a	1,333(2)	1,326	1,333	1,326	1,333	1,333	1,326
C7a–N1	1,368(3)	1,385	1,376	1,385	1,376	1,376	1,385
C3a–C7a	1,409(3)	1,417	1,418	1,417	1,417	1,418	1,417
C3–C8	1,451(3)	1,456	1,454	1,459	1,454	1,457	1,459
C8–O1	1,323(3)	1,364	1,364	1,331	1,364	1,330	1,331
C8–O2	1,225(2)	1,212	1,213	1,230	1,213	1,231	1,230
O1–H	0,92(3)	0,97	0,97	1,01	0,97	1,01	1,01
N1–H1	0,92(3)	1,01	1,03	1,01	1,03	1,03	1,01
C2–H2	0,95	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
C4–H4	0,95	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
C5–H5	0,95	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
C6–H6	0,95	1,08	1,08	1,09	1,08	1,08	1,08
C2–N1–C7a	108,49(16)	109,45	108,81	109,41	108,80	108,77	109,41
N1–C2–C3	110,34(17)	109,65	110,14	109,74	110,14	110,23	109,74
C2–C3–C3a	106,64(17)	106,83	106,59	106,76	106,58	106,52	106,75
C3–C3a–C7a	105,47(17)	106,58	106,00	106,60	106,0	106,0	106,6
C4–C3a–C3	137,13(18)	136,62	136,84	136,74	136,84	136,96	136,72
C4–C3a–C7a	117,35(18)	116,81	117,16	116,67	117,16	117,01	116,67
C3a–C4–C5	117,28(18)	117,08	117,34	117,20	117,35	117,47	117,20
C4–C5–C6	120,46(18)	120,38	120,42	120,36	120,43	120,41	120,36
C5–C6–N7	123,58(18)	124,02	123,54	123,98	123,53	123,50	123,98
C6–N7–C7a	114,74(16)	114,40	115,30	114,43	115,31	115,35	114,43
C3a–C7a–N7	126,55(17)	127,31	126,22	127,36	126,23	126,26	127,36
N1–C7a–C3a	109,05(17)	107,50	108,47	107,49	108,47	108,45	107,49
N7–C7a–N1	124,40(17)	125,19	125,31	125,15	125,30	125,28	125,15
C2–C3–C8	126,06(17)	126,83	127,33	126,10	127,35	126,59	126,17
C3a–C3–C8	127,24(17)	126,34	126,09	127,14	126,06	126,89	127,08
C3–C8–O1	113,12(17)	112,85	112,90	113,82	112,92	113,88	113,84
C3–C8–O2	122,52(19)	125,31	125,26	122,44	125,26	122,40	122,42
O2–C8–O1	124,36(19)	121,85	121,83	123,74	121,82	123,72	123,74
C7a–N1–H1	122,9(18)	124,2	122,44	124,15	122,4	122,5	124,1
C2–N1–H1	128,5(18)	126,4	128,8	126,4	128,8	128,8	126,4
C8–O1–H	111,2(19)	106,5	106,5	112,1	106,5	112,1	112,0
N1–C2–H2	124,8	121,5	121,22	121,6	121,2	121,3	121,6
C3–C2–H2	124,8	128,8	128,6	128,6	128,6	128,5	128,7
C3a–C4–H4	121,4	120,9	120,7	120,8	120,7	120,7	120,8
C5–C4–H4	121,4	122,1	121,9	122,0	121,9	121,9	122,0

	Eksp.	Teor.					
		Monomer	Dimer		Trimer		
			A	B	A	B	C
C4–C5–H5	119,8	120,5	120,6	120,5	120,6	120,6	120,5
C6–C5–H5	119,8	119,1	119,0	119,1	119,0	119,0	119,1
N7–C6–H6	118,2	116,0	116,0	116,0	116,0	116,0	116,0
C5–C6–H6	118,2	120,0	120,5	120,0	120,5	120,5	120,1

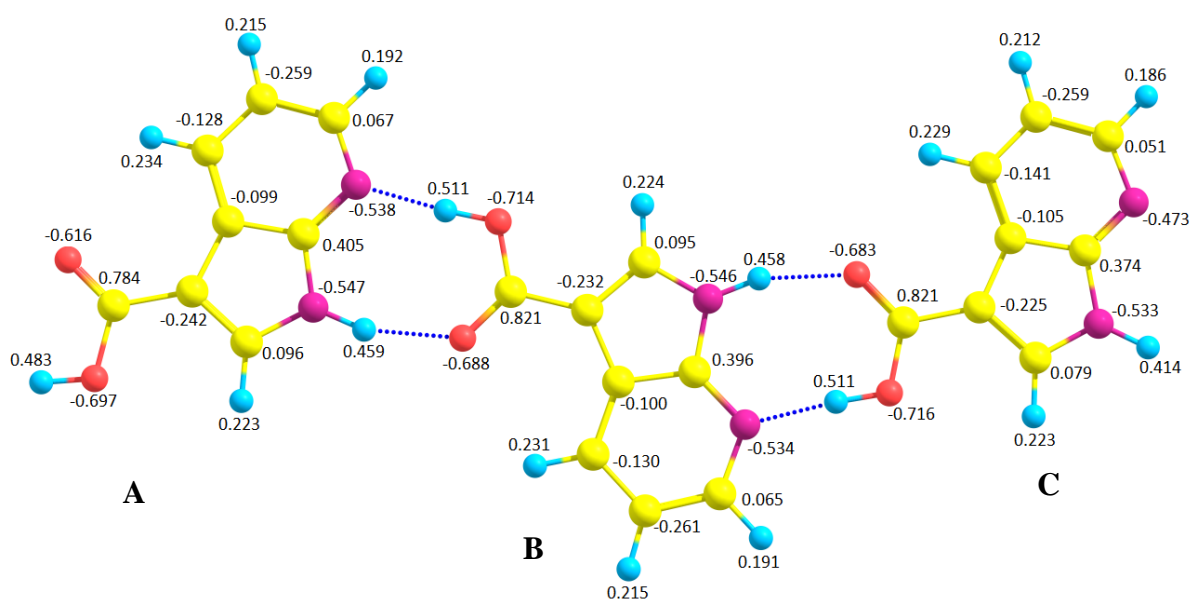
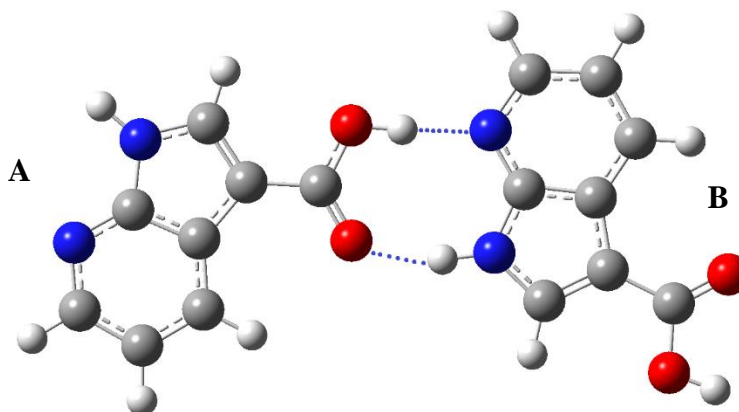
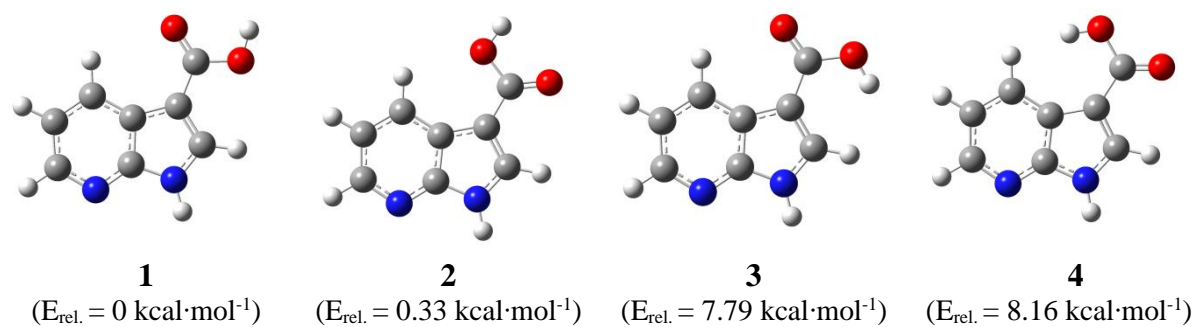
Tabela 13. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości parametrów geometrycznych (\AA , $^\circ$) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w 7AI3CAH2 z wartościami obliczonymi (teor.) dla dimeru i trimeru 7AI3CAH2.

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	D–H...A
N1–H1...O2 ^a (eksp.)	0,92(3)	1,86(3)	2,751(2)	163(3)
N1–H1...O2 (teor. dimer)	1,03	1,83	2,82	161,1
N1–H1...O2 (teor. trimer)	1,03	1,82/1,83	2,81/2,82	161,3/161,0
O1–H...N7 ^b (eksp.)	0,92(3)	1,74(3)	2,653(2)	171(3)
O1–H...N7 (teor. dimer)	1,01	1,74	2,74	176
O1–H...N7 (teor. trimer)	1,01	1,74	2,74	175,5/175,6

Kody symetrii: (a) $\frac{1}{2}-x, -1+y, \frac{1}{2}+z$; (b) $\frac{1}{2}-x, 1+y, -\frac{1}{2}+z$.

Optymalizację geometrii przeprowadzono dla czterech konformerów 7AI3CAH2, które różnią się orientacją grupy karboksylowej w stosunku do pierścienia 7-azaindolu oraz ułożeniem atomu wodoru w grupie karboksylowej, jak pokazano na rys. 30. Wyniki analizy krystalograficznej wskazały, że z czterech możliwych konformerów 7AI3CAH2, tylko konformer 1 jest obecny w kryształach. Jest to zgodne z obliczeniami DFT, które wykazały, że konformer 1 jest najbardziej stabilny, podczas gdy konformer 2 ma nieco wyższą energię, o około $0,33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. W konformerze 2 grupa karboksylowa jest obrócona o 180° wokół wiązania C3–C8, w porównaniu z konformerem 1. Pozostałe konformery 3 i 4 są mniej stabilne niż 1 odpowiednio o około $7,79$ i $8,16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

W celu zbadania wpływu wiązań wodorowych na strukturę molekularną 7AI3CAH2 przeprowadzono pełną optymalizację geometrii dla dimeru (zawierającego jednostki A i B) oraz trimeru (z jednostkami A, B i C) z uwzględnieniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych O–H...N i N–H...O (rys. 30), zgodnie z danymi uzyskanymi w badaniach krystalograficznych.



Rys. 30. Względne różnice energii pomiędzy konformerami 1, 2, 3 i 4 7AI3CAH2 oraz modele obliczeniowe dimeru i trimeru uwzględniające oddziaływania międzycząsteczkowe O–H···N i N–H···O (jednostki monomeryczne oznaczone jako A, B i C). Ładunki na atomach (e) obliczone metodą NBO dla trimeru.

Średnie odchylenie procentowe (D) między eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań (z pominięciem długości wiązań C–H i N–H) wynoszą: 0,76% dla

konformeru 1, 0,62% dla jednostki A i 0,54% dla jednostki B dimeru, oraz 0,62% dla jednostki A, 0,40% dla jednostki B i 0,53% dla jednostki C trimeru. Wartości D dla kątów (z pominięciem kątów C–C–H, C–N–H, N–C–H i C–O–H) są następujące: 0,72% dla konformeru 1, 0,55% dla jednostki A i 0,45% dla jednostki B dimeru oraz 0,55% dla jednostki A, 0,31% dla jednostki B i 0,46% dla jednostki C trimeru. Jak wynika z tego porównania, obliczone parametry strukturalne dla jednostki B trimeru wykazują najlepszą zgodność z wartościami eksperymentalnymi. Wynika to z faktu, że jednostka B trimeru (rys. 30) tworzy cztery międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, które obejmują wszystkie grupy donorów i akceptorów protonów 7AI3CAH2. Zatem jednostka B trimeru jest najbardziej odpowiednim modelem do teoretycznego badania 7AI3CAH2 w kryształach.

Doświadczalne i obliczone parametry geometryczne międzycząsteczkowych wiązań wodorowych zebrane w tabeli 13 są w bardzo dobrej zgodności. Na przykład obliczona odległość N1...O2 wynosi 2,82 Å (eksp. 2,751(2) Å), a kąt N1–H1...O2 wynosi 161,1° (eksp. 163(3)°), odległość międzycząsteczkowa O1...N7 (obl. 2,74 Å, eksp. 2.653(2) Å) i kąt O1–H...N7 (obl. 176° eksp. 171(3)°).

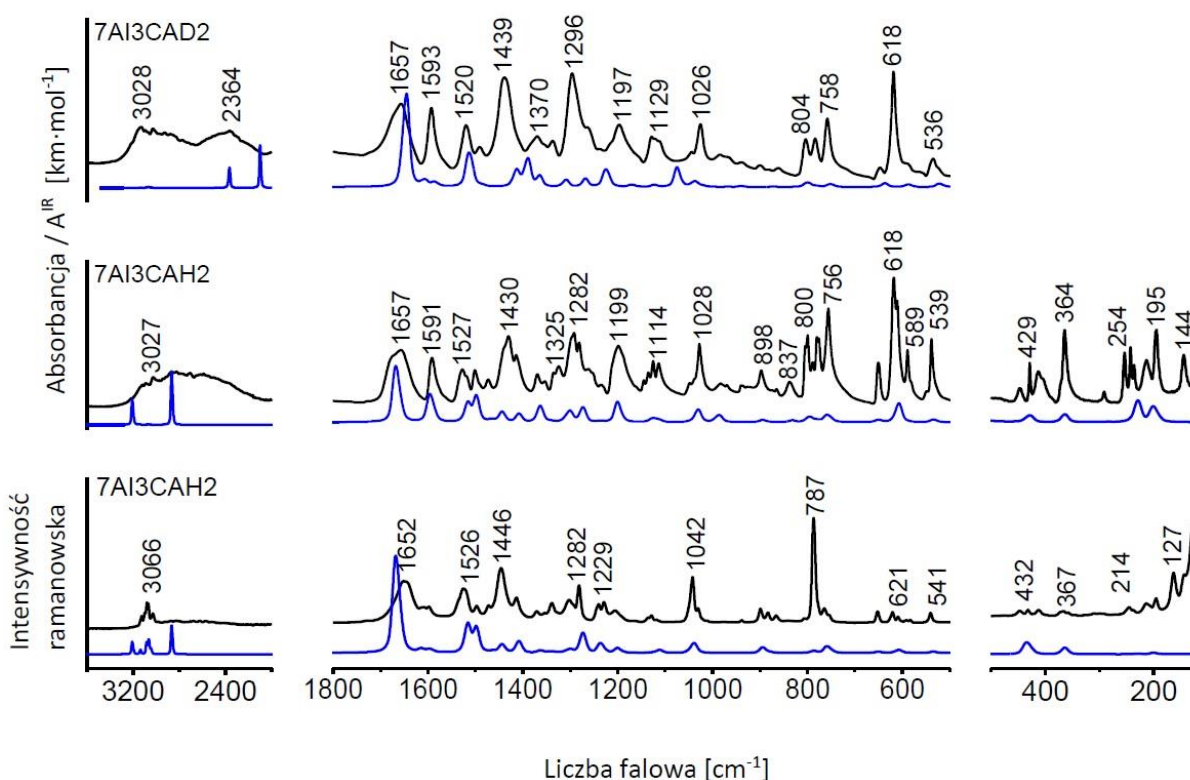
Na rys. 30 przedstawiono także ładunki na atomach (e) obliczone metodą NBO [175] dla trimeru. Jak oczekiwano, tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...O i O–H...N zmienia ładunki atomowe w tych grupach. Na przykład ładunek ujemny na atomie azotu pirydyny w jednostce B (-0,53e) jest większy co do bezwzględnej wartości o około 0,06e w porównaniu z wolnym atomem azotu pirydyny w jednostce C, podczas gdy ładunek ujemny na atomie tlenu grupy karboksylowej w jednostce B (-0,69e) jest większy, o około 0,07e, niż ładunek niezwiązanego atomu tlenu w jednostce A. Ujemny ładunek atomu azotu pirolu w jednostce B (-0,55e) wzrasta co do bezwzględnej wartości o około 0,014e, w porównaniu z wolnym atomem w jednostce C. Jednocześnie dodatni ładunek na atomach wodoru w mostkach N–H...O i O–H...N wzrasta odpowiednio o około 0,05e i 0,03e. Oczywiście zwiększaniu się ładunków ujemnych na atomach azotu pirydyny i pirolu oraz na atomach tlenu grupy karboksylowej towarzyszy wzrost dodatnich ładunków na sąsiednich atomach węgla. Wszystkie te zmiany mają odzwierciedlenie w widmach oscylacyjnych badanego kwasu.

5.3.2. Widma oscylacyjne 7AI3CAH2

Obliczenia widm oscylacyjnych wykonano dla zoptymalizowanych struktur najtrwalszego konformeru 1 i trimeru (rys. 30, rozdział 5.3.1.).

Pod kątem otrzymanych w pracy związków kompleksowych 7AI3CAH2 z jonami Pt(II) i Pd(II), dla których nie zdołano otrzymać odpowiednich monokryształów do przeprowadzenia badań krystalograficznych, szczególnie istotne było właściwe przypisanie pasm dla grup funkcyjnych 7AI3CAH2. W tym przypadku również widmo MIR deuterowanej pochodnej okazało się pomocne.

Na rys. 31 porównano doświadczalne i teoretyczne widma w podczerwieni i ramanowskie 7AI3CAH2 oraz jego deuterowanej pochodnej 7AI3CAD2. Obliczone liczby falowe, intensywności IR i Ramana dla najbardziej trwałego konformeru 1 i trimeru 7AI3CAH2 oraz ich deuterowanych pochodnych zebrano w tabelach S10 i S11 w Suplemencie do pracy. W tabeli 14 przedstawiono charakterystyczne pasma IR i Ramana 7AI3CAH2 wraz z odpowiednimi wynikami teoretycznymi.



Rys. 31. Eksperymentalne widma (czarna linia) MIR, FIR i FT-R 7AI3CAH2, widmo MIR 7AI3CAD2 oraz widma teoretyczne 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2 jednostki B trimeru (niebieska linia) w zakresie 3600-120 cm^{-1} .

Tabela 14. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych 7AI3CAH2 i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}) i ramanowskie (I^{R}) obliczone dla trimeru 7AI3CAH2 metodą B3LYP.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	I^{R}	Przypisania pasm
3205 sh		3205	715	7	$\nu(\text{N1H})_{\text{HB}}$
3119 m	3125 w	3135	4	2	$\nu(\text{C2H})$
3090 m	3080 w	3083	3	5	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
	3066 w	3065	10	6	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H}), \nu(\text{C6H})$
3027 m	3029 w	3044	10	3	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$
2865 m		2864	1270	20	$\nu(\text{O1H})_{\text{HB}}$
1657 s	1652 s	1666	623	100	$\nu(\text{C8O2})_{\text{HB}}$
	1608 w	1613	1	2	$\nu(\text{N7C7a}), \nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C4C5})$
1591 s	1598 w	1594	307	3	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C7aC3a})$
1527 m	1526 s	1517	149	24	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{C3C8})$
1501 m	1498 w	1498	196	20	$\nu(\text{C4C5}), \delta(\text{C5H})$
1473 w		1466	29	2	$\delta(\text{O1H})_{\text{HB}}$
1430 s	1446 s	1443	80	7	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H})_{\text{HB}}$
1414 m	1414 m	1409	66	10	$\nu(\text{N1C7a}), \nu(\text{C7aC3a}), \delta(\text{C4H})$
1369 w	1371 w	1377	57	3	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C3C8}), \delta(\text{O1H})_{\text{HB}}, \delta(\text{C5H})$
1354 w		1364	130	2	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C3C8}), \delta(\text{O1H})_{\text{HB}}, \delta(\text{C5H})$
1336 w	1339 w	1341	12	2	$\delta(\text{C6H}), \nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aC3a}), \nu(\text{N7C7a})$
1325 w		1328	1	4	$\delta(\text{C6H}), \nu(\text{N1C2}), \nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{N7C7a})$
1292 s	1303 m	1303	120	4	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{N7C7a}), \nu(\text{C5C6}), \delta(\text{C6H})$
1282 s	1282 s	1274	117	21	$\nu(\text{C8O1}), \nu(\text{C7aN1}), \nu(\text{C4C5}), \delta(\text{C4H})$
1262w		1262	92	8	$\nu(\text{C8O1}), \nu(\text{C7aN1}), \nu(\text{C4C5}), \delta(\text{C4H})$
1236 w	1240 m	1235	8	12	$\delta(\text{C4H}), \delta(\text{C6H}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{C3C2})$
	1229 m	1234	16	11	$\nu(\text{C6N7}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C6H})$
1199 s	1206 w	1199	190	6	$\nu(\text{C8O1}), \nu(\text{N1C2}), \nu(\text{C3C3a}), \delta(\text{C4H})$
1136 w		1125	46	0	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C2H})$
1126 m	1129 w	1122	67	0	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H}\cdots\text{O2})$
1114 m		1113	15	4	$\delta(\text{C2H}), \delta(\text{C5H}), \delta(\text{C4H})$
1048 w	1042 s	1041	15	15	$\nu(\text{C5C6}), \delta(\text{C4H}), \delta(\text{C6H}), \delta(\text{R6})$
1028 s	1031 w	1030	93	0	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5}), \nu(\text{C8O1}), \delta(\text{R5})$
ov		988	78	0	$\gamma(\text{O1H}_{\text{B}})_{\text{HB}}$
983 w		972	1	0	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H})$
970 w		968	1	0	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H})$
940 w	939 w	930	1	0	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H})$
898 m	899 w	893	20	11	$\delta(\text{R6}), \delta(\text{R5}), \nu(\text{N1C7a})$
865 w	866 w	875	0,2	0	$\gamma(\text{C2H}), \gamma(\text{N1H})_{\text{HB}}$
837 m		832	12	0	$\gamma(\text{N1H})_{\text{HB}}$
800 s		798	46	0	$\gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{COO}), \tau(\text{R5/R6})$
780 w	787 vs	786	7	3	$\nu(\text{C3a C4}), \nu(\text{N7C7a}), \nu(\text{C3C3a}), \nu(\text{C3aC7a})$
776 s	765 w	776	15	0	$\gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{COO}), \tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{C4H})$
756 vs		757	60	18	$\delta(\text{COO})$
651m	652 w	649	22	3	$\delta(\text{R5/R6}), \delta(\text{COO})$
618 vs	621 w	609	176	8	$\delta(\text{COO}), \delta(\text{R5/R6})$
611 vs	609 w	600	11	1	$\delta(\text{R5/R6}), \delta(\text{COO})$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	I^R	Przypisania pasm
589 s	584 w	594	4	0	$\tau(R5/R6)$
539 s	541 w	534	20	3	$\delta(R5/R6)$
447 w		433	0,3	13	$\nu(C3C8)$, $\delta(R5/R6)$, $\delta(COO)$
429 m	432 w	431	0	0	$\tau(R5/R6)$
413 m	412 w	430	5	0	$\tau(R5/R6)$
364 s	367 w	365	4	6	$\delta(COO)$, $\nu(C3C8)$, $\nu(C3aC3)$
291 w	310 w	285	0,1	0	$\gamma(C3C8)$, $\tau(R5/R6)$
254 s					
243 s	245 w	230	12	0	$\tau(R5/R6)$, $\tau(C3C8)$
236 m		228	5	0	$\tau(R5/R6)$, $\tau(C3C8)$
213 m	214 w	224	13	1	$\tau(R5/R6)$, $\tau(C3C8)$
195 s	195 w	199	11	3	$\delta(COO)$, $\delta(C3C8)$
	163 w	146	0,3	6	$\delta(C3C8)$, $\delta(COO)$
144 s		145	0	1	$\gamma(C3C8)$, $\gamma(COO)$, $\tau(R5/R6)$
	127 s	121	0,4	25	$\nu(N7\cdots H-O)$, $\nu(O2\cdots H1-N1)$
100 s	108 vs	98	8	5	$\nu(N7\cdots H-O1)$, $\delta(N7\cdots H-O1)$, $\delta(N1-H1\cdots O2)$
91 s	97 vs	80	8	6	$\nu(N7\cdots H-O1)$, $\delta(N1-H\cdots O2)$, $\delta(N7\cdots H-O1)$
69 m		71	2	49	$\tau(C3C8)$, $\gamma(COO)$, $\gamma(O2\cdots H1-N1)$

Objaśnienia stosowanych skrótów: sh – przegięcie, HB – dla obliczonych liczb falowych uwzględniono tworzenie wiązań wodorowych. Pozostałe objaśnienia jak w tabeli 4. Numerację atomów podano na rys. 27.

Drgania grupy karboksylowej

Według obliczonych rozkładów energii potencjalnej, drgania rozciągające $\nu(O1H)$ i $\nu(O1D)$ grupy karboksylowej w jednostce B trimeru 7AI3CAH2 mają główne udziały przy obliczonych liczbach falowych 2864 i 2099 cm^{-1} (tabela S11 w Suplemencie do pracy). Teoretyczny stosunek izotopowy $\nu(OH)/\nu(OD)$ wynosi około 1,36, co potwierdzają obliczone rozkłady energii potencjalnej. Jak wspomniano wcześniej, jednostka B trimeru jest najlepszym modelem do opisu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w kryształach 7AI3CAH2. W eksperymentalnym widmie MIR 7AI3CAH2 obserwuje się szerokie pasmo absorpcji w zakresie od około 3000 do 2400 cm^{-1} , z maksimum przy 2865 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym $\nu(O1H)$. Pasma te zanika z widma MIR deuterowanej pochodnej 7AI3CAD2.

Pasma dla drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(O1H)$ jest przewidywane przy 1466 cm^{-1} dla jednostki B trimeru (tabela 14). Odpowiednie pasmo dla drgań $\delta(O1D)$ obliczono przy 1074 cm^{-1} (tabela S11). Teoretyczny stosunek izotopowy $\delta(OH)/\delta(OD)$ wynosi 1,36. W widmie MIR 7AI3CAH2 słabe pasmo przy 1473 cm^{-1} można przypisać do drgań $\delta(O1H)$, ponieważ pasmo to zanika po deuteracji.

Położenie pasma dla drgania zginającego poza płaszczyznę $\gamma(\text{O1H})$ dla jednostki B trimeru 7AI3CAH2 obliczono przy 988 cm^{-1} , jednak w widmie eksperymentalnym pasmo dla tych drgań jest prawdopodobnie zasłonięte przez silną absorpcję przy 1028 cm^{-1} , która pochodzi głównie od drgań rozciągających wiązania C=C pirydyny, (tabela 14).

Drgania rozciągające $\nu(\text{C8=O2})$ są przewidywane przy 1666 cm^{-1} dla jednostki B (która obejmuje międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe $\text{N1-H}\cdots\text{O2}$). Ten wynik teoretyczny jest zgodny z danymi eksperymentalnymi. W widmach oscylacyjnych 7AI3CAH2 silne pasma przy 1657 (MIR) i 1652 cm^{-1} (FT-R) można przypisać do tych drgań, jak pokazano w tabeli 14. Należy zauważyć, że odpowiednie pasma występują przy podobnych liczbach falowych w widmach kwasu indolo-3-karboksylowego (1635 cm^{-1}) [52], kwasu indolo-3-octowego ($1689, 1702\text{ cm}^{-1}$) [176] oraz kwas indolo-3-propanowego (1694 cm^{-1}) [52]. Jak wynika z obliczonych rozkładów energii potencjalnej, drgania rozciągające $\nu(\text{C8O1})$ są sprzężone z innymi drganiami liganda i przyczyniają się głównie do silnych pasm w widmie podczerwieni, przy 1282 i 1199 cm^{-1} . Odpowiednie teoretyczne liczby falowe przy 1274 i 1199 cm^{-1} oraz przewidywane duże intensywności IR tych pasm potwierdzają te przypisania (tabela 14). W widmach kwasów indolokarboksylowych, w których występują podobne oddziaływania międzycząsteczkowe $\text{O-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ [42, 43, 177, 178] w kryształach, pasma generowane przez drgania rozciągające COO obserwowano przy bardzo zbliżonych liczbach falowych, w zakresie od 1207 do 1196 cm^{-1} dla $\nu(\text{C-O})$ oraz w zakresie od 1707 do 1635 cm^{-1} dla $\nu(\text{C=O})$ [50, 52, 70].

Drgania grupy NH i ND pierścienia pirolu

Obliczenia wskazują, że drganiom rozciągającym $\nu(\text{N1H})$ i $\nu(\text{N1D})$ dla 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2 (jednostki B) odpowiadają pasma przy 3205 i 2366 cm^{-1} (tabela S11). Teoretyczny stosunek izotopowy $\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$ wynosi 1,35. Na podstawie tych wyników przegięcie przy 3205 cm^{-1} w eksperymentalnym widmie MIR 7AI3CAH2 i pasmo o średniej intensywności przy 2364 cm^{-1} w widmie MIR 7AI3CAD2 przypisano odpowiednio do drgań $\nu(\text{N1H})$ i $\nu(\text{N1D})$.

Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, drgania zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{N1H})$ w 7AI3CAH2 są silnie sprzężone z drganiami rozciągającymi pierścienia pirolu $\nu(\text{N1C2})$ i przyczyniają się do powstania silnego pasma przy 1430 cm^{-1} w widmie MIR i 1446 cm^{-1} w widmie Ramana (tabela 14).

Obliczona liczba falowa dla drgania zginającego poza płaszczyznę $\gamma(\text{N1H})$ jest przewidziana przy 832 cm^{-1} dla jednostki B trimeru, natomiast dla drgania $\gamma(\text{N1D})$ przy 612 cm^{-1} (tabela S11). Teoretyczny stosunek izotopowy $\gamma(\text{NH})/\gamma(\text{ND})$ wynosi 1,36. W widmie MIR 7AI3CAH2 pasmo o średniej intensywności przy 837 cm^{-1} znika w widmie MIR 7AI3CAD2, dlatego pasmo to można przypisać do drgań $\gamma(\text{N1H})$.

Przypisania charakterów pozostałych pasm obserwowanych w widmach 7AI3CAH2 przedstawiono w tabeli 14.

5.4. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne związków kompleksowych 7AI3CAH2 z jonami Na(I), Pt(II) i Pd(II)

5.4.1. Struktura krystaliczna i molekularna $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Badania rentgenograficzne wykazały, że kwas 7-azaindolo-3-karboksylowy tworzy z jonami Na(I) dwuwymiarowy polimer $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Kryształy mają strukturę trójskośną $P\bar{1}$, o następujących parametrach komórki elementarnej: $a = 7,2226(4)\text{ \AA}$, $b = 7,4342(7)\text{ \AA}$, $c = 8,8428(8)\text{ \AA}$, $\alpha = 103,568(8)^\circ$, $\beta = 93,425(6)^\circ$, $\gamma = 91,233(6)^\circ$, $V = 460,42(7)\text{ \AA}^3$ i $Z = 2$. Jednostka asymetryczna zawiera dwa krystalograficznie niezależne, w połowie obsadzone jony Na(I) (oznaczone jako Na1 i Na2), O-deprotonowany jon 7AI3CAH^- i dwie cząsteczki wody. Otoczenie jonów Na(I) i schemat numeracji atomów pokazano na rys. 32. Jony Na(I) znajdują się w zdeformowanym oktaedrycznym otoczeniu ligandów z deformacją rombowa. Dwa atomy azotu pirydyny i dwa karboksylanowe atomy tlenu (N7, N7^a, O2^b, O2^c dla Na1 i N7, N7^d, O2^b, O2^e dla Na2) z czterech powiązanych symetrią O-deprotonowanych ligandów 7AI3CAH^- tworzą płaszczyznę podstawową dla każdego jonu Na(I), natomiast pozycje wierzchołkowe zajmują dwa atomy tlenu cząsteczek wody (OW1 i OW1^a dla Na1 oraz OW2 i OW2^d dla Na2, W=H₂O, kody symetrii podano w tabeli 15). Każdy z ligandów 7AI3CAH^- łączy sąsiednie jony Na(I) przez jeden atom tlenu O2 grupy karboksylanowej, a także przez atom azotu N7 pirydyny, tworząc dwuwymiarową polimeryczną sieć równoległą do płaszczyzny [010], jak pokazano na rys 32. Rys. 33 przedstawia łańcuchy dzielących krawędzie oktaedrów NaN_2O_4 połączonych rozbieżnymi ligandami 7AI3CAH^- . Odległości między płaszczyznami zdefiniowanymi przez ligandy 7AI3CAH^- wynoszą około 3,491 i 3,505 \AA (odpowiednio dla Na1 i Na2).

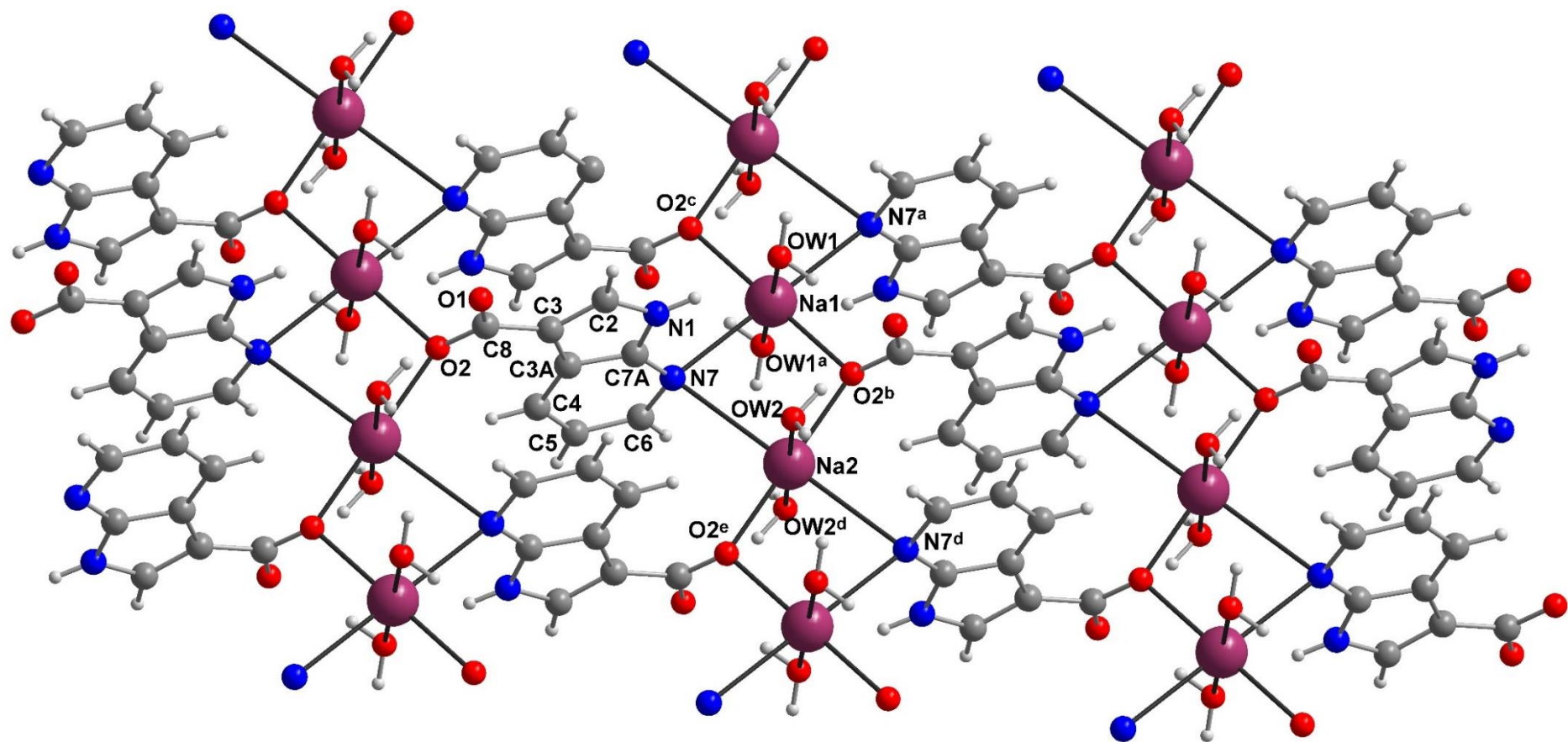
Jednoatomowe wiązanie dwóch jonów Na(I) przez atom tlenu grupy karboksylanowej 7AI3CAH^- często występuje w strukturach wielu związków kompleksowych metali z kwasami

karboksylowymi [179]. Jednak koordynacja z udziałem aromatycznego atomu azotu pirydyny anionu 7AI3CAH^- do dwóch jonów Na(I) jest niezwykła. Do tej pory taki typ mostkowania zgłoszono w jednym doniesieniu literaturowym [180].

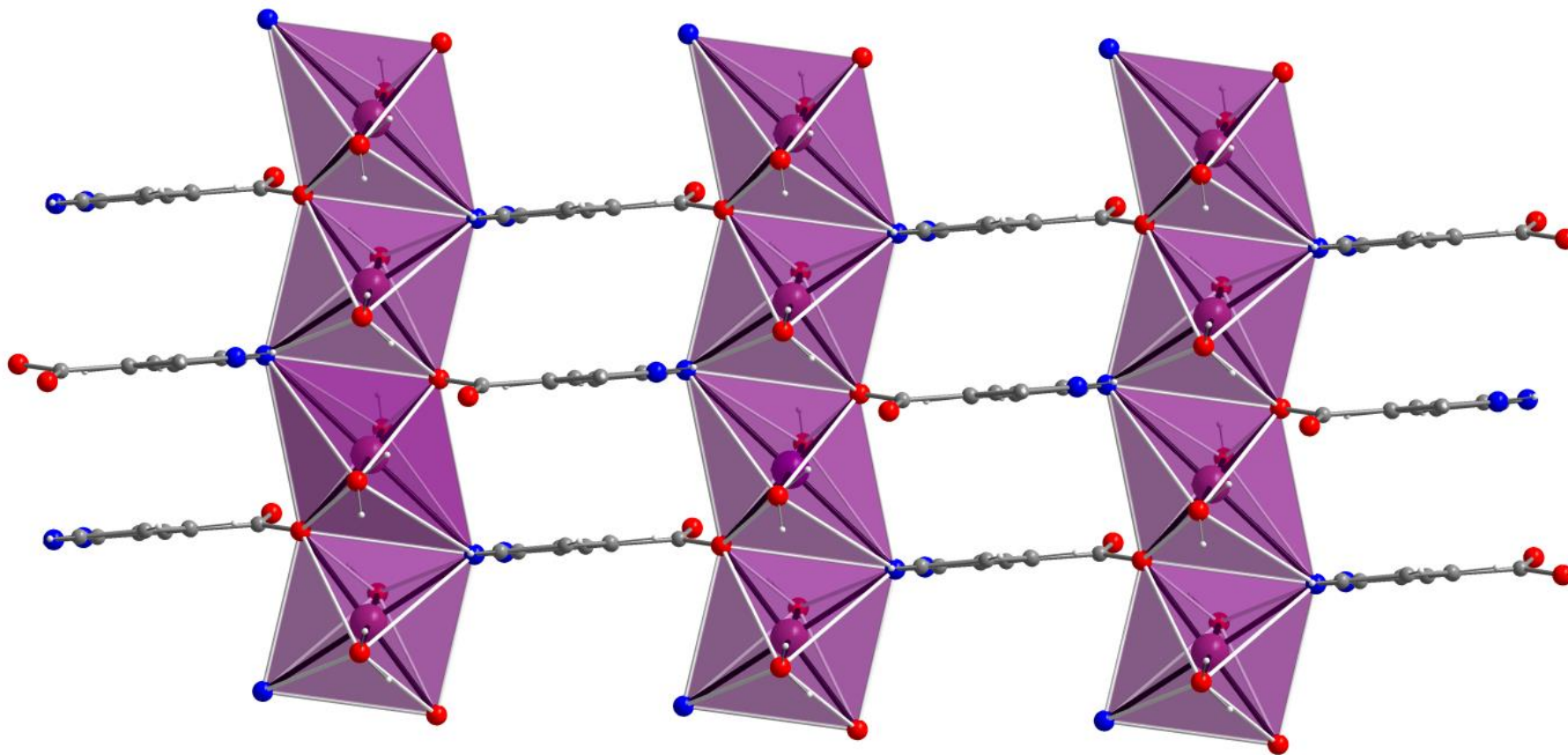
W tabeli 15 zestawiono wybrane wartości długości wiązań i kątów dla $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wyznaczone w badaniach krystalograficznych. Długości wiązań Na-N wynoszące 2,6812(14) i 3,0260(14) Å są znacznie dłuższe niż zwykle obserwowane dla pirydyny skoordynowanej z jonami Na(I) , w zakresie od 2,39 do 2,51 Å [95, 181-183]. Z drugiej strony długości wiązań Na-O 2,3059(11) i 2,3822(11) Å, a także Na-OW 2,3731(14) i 2,4498(12) Å są zgodne z wartościami podanymi w literaturze dla soli sodowych polikarboksylianów [52, 184-186]. Odległość międzyatomowa $\text{Na1}\cdots\text{Na2}$ wynosi 3,6113(3) Å.

Kąty N7-Na1-N7^a , O2b-Na1-O2^c , OW1-Na1-OW1^a , jak również N7-Na2-N7^d , $\text{O2}^b\text{-Na2-O2}^c$, OW2-Na2-OW2^d (kody symetrii podano pod rys. 32 i tabelą 15) są równe $180,0^\circ$ i wskazują, że oba jony Na(I) znajdują się w środku symetrii. Odkształcenia geometrii koordynacyjnej wokół jonów Na(I) przeanalizowano za pomocą metody *CShM* (*Continuous Shape Measures*) [187]. Większy odstęp od idealnego ośmiościanu zaobserwowano dla jonu centralnego Na2 . Znajduje to szczególne odzwierciedlenie w długości wiązania Na2-N7 , które jest o około 0,34 Å dłuższe niż Na1-N7 . Spośród osiowych długości wiązań Na-O(W) te dla jonu Na2 są krótsze o 0,077 Å niż te dla Na1 . Co więcej, odkształcenia geometrii w oktaedrach NaN_2O_4 są również wyraźnie widoczne w wartościach kątów odbiegających istotnie od 90° (tabela 15).

Parametry geometryczne liganda (7AI3CAH^-) w $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ są zbliżone do odpowiednich parametrów obserwowanych w strukturze krystalicznej kwasu 7-azaindolo-3-octowego (7AI3AAH_2) [174], z wyjątkiem wartości długości wiązań i kątów grupy COO^- , które są podobne do wartości literaturowych podanych dla soli sodowych kwasów karboksylowych [52, 184-186].



Rys. 32. Fragment polimerycznej sieci 2D $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wzdłuż osi b ze schematem numeracji atomów.
Kody symetrii: (a) $-x, -y, -z$; (b) $x, y, -1+z$; (c) $-x, -y, 1-z$; (d) $1-x, -y, -z$; (e) $1-x, -y, 1-z$.



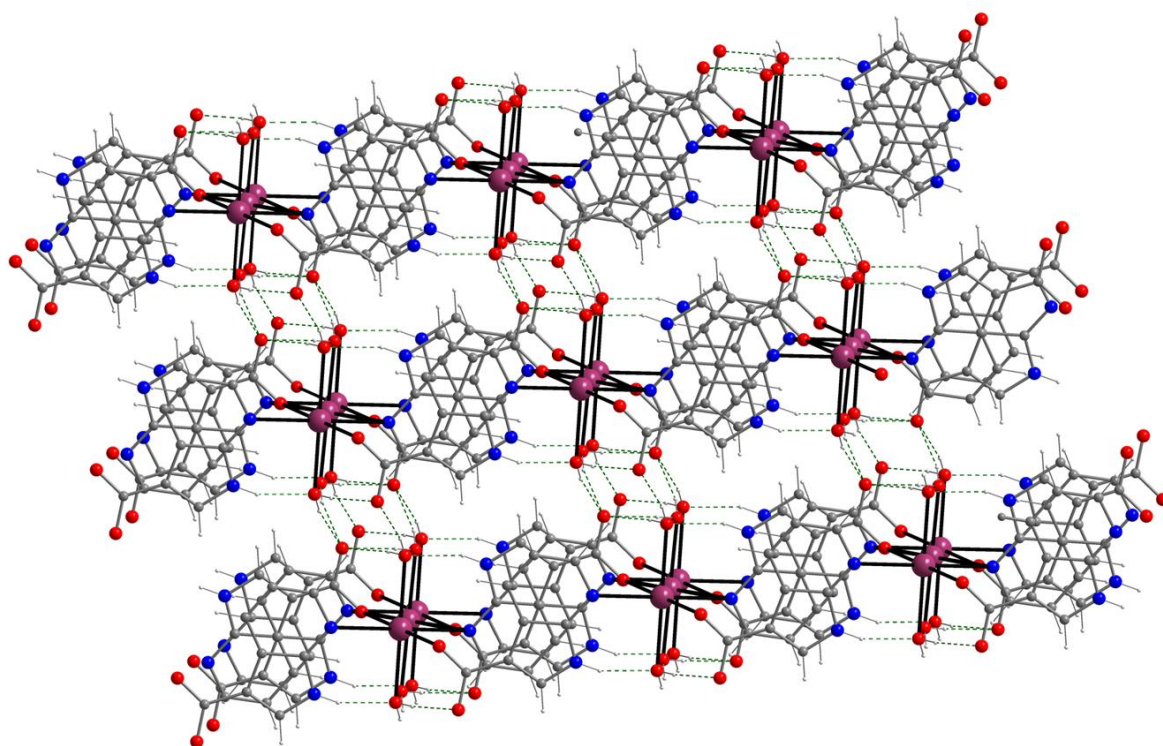
Rys. 33. Łańcuchy dzielących krawędzie oktaedrów NaN_2O_4 połączonych rozbieżnymi ligandami $7\text{Al}_3\text{CAH}^-$.

Tabela 15. Porównanie wybranych eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ z wartościami obliczonymi (teor.) dla zastosowanego modelu (rys. 35).

Sfera koordynacyjna					
	Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.
Na1–OW1	2,4498(12)	2,378	Na2–OW2	2,3731(14)	
Na1–OW1 ^a	2,4498(12)	2,378	Na2–OW2 ^d	2,3731(14)	
Na1–N7	2,6812(14)	2,406	Na2–N7	3,0260(14)	
Na1–N7 ^a	2,6812(14)	2,406	Na2–N7 ^d	3,0260(14)	
Na1–O2 ^b	2,3821(11)	2,458	Na2–O2 ^b	2,3059(11)	2,157
Na1–O2 ^b –Na2	100,75(4)	139,9	Na1–N7–Na2	78,25(4)	
N7–Na1–N7 ^a	180,00		N7–Na2–N7 ^d	180,00	
O2 ^b –Na1–O2 ^c	180,00		O2 ^b –Na2–O2 ^e	180,00	
OW1–Na1–OW1 ^a	180,00		OW2–Na2–OW2 ^d	180,00	
N7–Na1–OW1	90,22(4)		N7–Na2–OW2 ^d	91,93(5)	
N7–Na1–OW1 ^a	89,78(4)		N7–Na2–OW2	88,07(5)	
N7–Na1–O2 ^b	93,29(4)		N7–Na2–O2 ^e	93,60(4)	
N7–Na1–O2 ^c	86,71(4)		N7–Na2–O2 ^b	86,40(4)	
O2 ^b –Na1–OW1	81,92(4)		O2 ^b –Na2–OW2	82,34(5)	
O2 ^c –Na1–OW1	98,08(4)		O2 ^e –Na2–OW2	97,66(5)	
Ligand 7AI3CAH					
	Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.
N1–C2	1,363(2)	1,372	N7–C7A	1,339(2)	1,335
C2–C3	1,364(2)	1,377	N1–C7A	1,369(2)	1,375
C3–C8	1,466(2)	1,483	O1–C8	1,2822(19)	1,245
C3–C3A	1,442(2)	1,442	O2–C8	1,2542(18)	1,297
C3A–C7A	1,414(2)	1,426	N1–H1	0,85(2)	1,013
C3A–C4	1,390(2)	1,399	C2–H2	0,972(19)	1,079
C4–C5	1,385(2)	1,392	C4–H4	0,968(19)	1,086
C5–C6	1,394(2)	1,399	C5–H5	0,94(2)	1,082
N7–C6	1,341(2)	1,345	C6–H6	0,96(2)	1,085
N1–C2–C3	110,57(14)	110,2	C2–N1–C7A	108,73(13)	109,1
C2–C3–C8	126,31(14)	123,6	O1–C8–C3	118,40(13)	118,8
C2–C3–C3A	106,50(13)	106,4	O2–C8–C3	118,96(14)	118,5
C3A–C3–C8	127,19(13)	130,0	O1–C8–O2	122,64(14)	122,7
C3–C3A–C4	136,73(14)	136,9	C7A–N1–H1	125,8(15)	124,8
C3–C3A–C7A	106,01(13)	106,6	C2–N1–H1	125,4(15)	126,0
C4–C3A–C7A	117,20(14)	116,3	N1–C2–H2	119,1(11)	121,5
C3A–C4–C5	116,97(15)	118,2	C3–C2–H2	130,3(11)	128,2
C4–C5–C6	120,72(16)	120,0	C3A–C4–H4	123,7(11)	121,3
N7–C6–C5	124,60(15)	123,8	C5–C4–H4	119,4(11)	120,4
C6–N7–C7A	113,31(14)	115,2	C4–C5–H5	120,3(12)	121,0
N1–C7A–C3A	108,19(13)	107,7	C6–C5–H5	118,9(12)	119,0
N7–C7A–C3A	127,19(14)	126,4	C5–C6–H6	118,7(12)	119,7
N1–C7A–N7	124,62(14)	125,9	N7–C6–H6	116,7(12)	116,6

Kody symetrii: (a) -x, -y, -z; (b) x, y, -1+z; (c) -x, -y, 1-z; (d) 1-x, -y, -z; (e) 1-x, -y, 1-z.

Jak pokazano na rys. 34, struktura $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ jest stabilizowana przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ z udziałem grupy N1H1 pierścienia 7-azaindolu i atomu tlenu cząsteczki wody OW1, a także przez cztery międzycząsteczkowe wiązania $\text{O}(\text{W})-\text{H}\cdots\text{O}$ między cząsteczkami wody a atomami tlenu O1 trzech powiązanych symetrycznie ligandów 7AI3CAH^- . Parametry geometryczne tych oddziaływań zebrano w tabeli 16. Atom tlenu cząsteczki wody OW1 pełni rolę zarówno akceptora jak i donora protonów w wiązaniach wodorowych. Warto zauważyć, że nieskoordynowany karboksylanowy atom tlenu O1, zaangażowany w tworzenie wspomnianych powyżej oddziaływań $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, działa jako czterokrotny akceptor protonów.



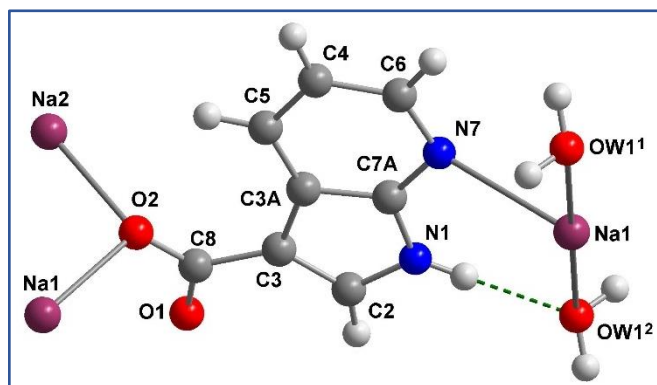
Rys. 34. Wiązania wodorowe $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (zielona przerywana linia) w strukturze $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Tabela 16. Parametry geometryczne (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wyznaczone w badaniach eksperymentalnych i odpowiednie parametry obliczone (teor.) dla zastosowanego modelu teoretycznego.

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	D-H...A
N1–H1...OW1	0,85(2)	2,02(2)	2,8337(18)	159(2)
N1–H1...OW1(teor.)	1,01	2,23	3,18	155,6
OW1–H1W1...O1 ^f	0,87(3)	1,93(3)	2,7862(17)	167(3)
OW1–H2W1...O1 ^b	0,83(3)	1,96(3)	2,7797(18)	170(2)
OW2–H1W2...O1 ^g	0,83(3)	2,04(3)	2,8511(19)	165(3)
OW2–H2W2...O1 ^b	0,86(3)	2,13(3)	2,9854(19)	174(3)

Kody symetrii: (b) x, y, -1+z; (f) -x, 1-y, 1-z; (g) 1-x, 1-y, 1-z.

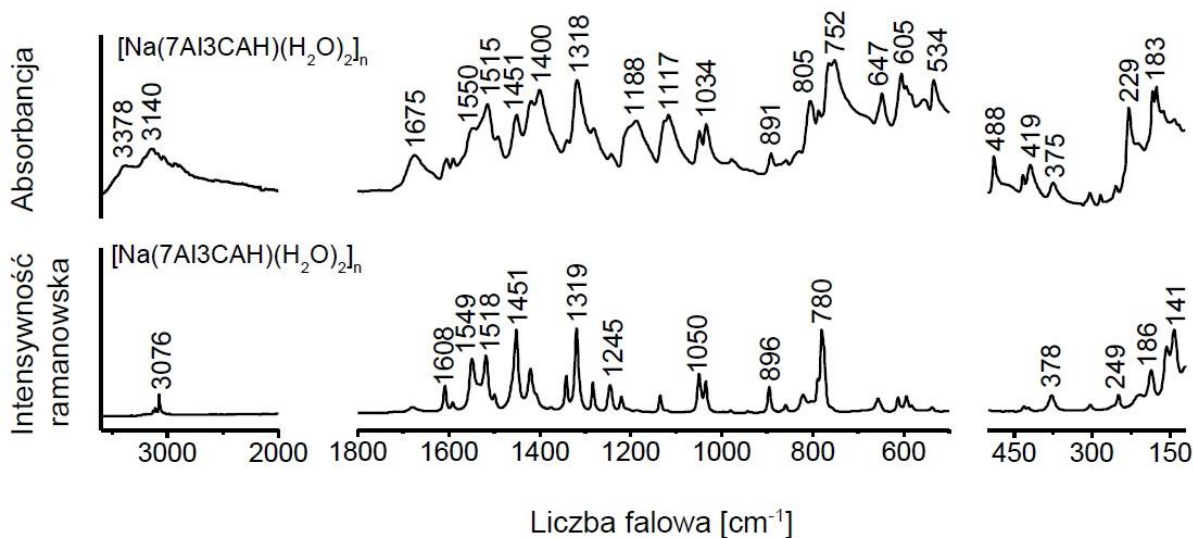
W przypadku polimeru koordynacyjnego wybór modelu obliczeniowego jest istotny dla dobrego odtworzenia widm oscylacyjnych. Stosowano kilka modeli, wybierając różne fragmenty struktury wyznaczonej metodą analizy rentgenowskiej. Jednak tylko dla jednego modelu teoretycznego udało się przeprowadzić pełną optymalizację geometrii i obliczyć wszystkie liczby falowe (bez wartości urojonych). Ten model molekularny przedstawiono na rys. 35. W tabeli 15 porównano wartości długości wiązań i kątów obliczone dla zastosowanego modelu teoretycznego z danymi eksperymentalnymi. Średnie odchylenie procentowe (D) między eksperymentalnymi i teoretycznymi wartościami długości wiązań (w tym wiązań sfery koordynacyjnej: Na–OCOO, Na–N i Na–OW) wynosi 3,16%. Wartość D dla długości wiązań liganda 7AI3CAH^- (pomijając długości wiązań C–H i N–H) jest równa 0,96%, podczas gdy wartość D dla kątów ligandu wynosi 0,80%. Założony model teoretyczny uwzględnia również międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe N1–H1...OW1, jak pokazano na rys 35. Obliczone i doświadczalne parametry geometryczne tego oddziaływania porównano w tabeli 16. Jak wynika z danych zamieszczonych w tej tabeli, przewidywania teoretyczne są zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Obliczona odległość N1...OW1 wynosi 3,18 Å (wyznaczona 2.8337(18) Å), a obliczony kąt wiązania N1–H1...OW1 jest równy 155,6° (eksp. 159(2)°). Zatem zastosowany model teoretyczny jest w stanie dość dokładnie odwzorować geometrię badanego kompleksu.



Rys. 35. Fragment struktury $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ zastosowany jako model do obliczeń parametrów strukturalnych i widm oscylacyjnych.

5.4.2. Widma oscylacyjne $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Na rys. 36 zamieszczono widma w podczerwieni i Ramana $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ w zakresie $3600\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. W tabeli 17 zebrano liczby falowe pasm obserwowanych w widmach i odpowiadające im teoretyczne liczby falowe, intensywności IR, aktywności i intensywności ramanowskie obliczone dla teoretycznego modelu (rys. 35). Ostatnia kolumna tabeli 17 przedstawia przypisania pasm w oparciu o obliczone rozkłady energii potencjalnej.



Rys. 36. Eksperymentalne MIR, FIR i FT-R widma $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ w zakresie $3600 - 120\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 17. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) oraz aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla zastosowanego modelu $[\text{Na}(\text{7Al3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
3378 m		3603	151	31	7	$\nu_{\text{as}}(\text{HOH})_{\text{OW1}}^1$
		3580	141	30	8	$\nu_{\text{as}}(\text{HOH})_{\text{OW1}}^2$
		3531	77	91	23	$\nu_{\text{s}}(\text{HOH})_{\text{OW1}}^1$
		3509	70	84	22	$\nu_{\text{s}}(\text{HOH})_{\text{OW1}}^2$
3220 m		3319	363	268	87	$\nu(\text{N1H})$
3140 m	3111 w	3132	13	78	34	$\nu(\text{C2H})$
3095 m		3078	0,1	175	80	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$
	3076 w	3048	3	94	45	$\nu(\text{C6H})$
3040 m		3030	9	66	32	$\nu(\text{C4H})$
1675 m	1680 w	1639	110	2	3	$\delta_{\text{sciss}}(\text{HOH})_{\text{OW1}}^1$
		1630	98	3	5	$\delta_{\text{sciss}}(\text{HOH})_{\text{OW1}}^2$
1604 w	1608 m	1603	24	13	28	$\nu(\text{N7C7a}), \nu(\text{C4C5}), \nu(\text{C2C3})$
1590 w	1591 w	1581 ^a	166	6	14	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C5C6}), \nu(\text{N7C6})$
1550 m	1549 s	1592	378	17	39	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1515 s	1518 s	1519	152	172	420	$\nu(\text{C2C3}), \nu(\text{C3C8}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{N7C7a})$
1451 m	1451 vs	1493	20	8	19	$\nu(\text{C4C5}), \delta(\text{C5H}), \delta(\text{C6H})$
1419 s	1420 m	1437	51	48	129	$\delta(\text{N1H}), \nu(\text{N1C2})$
1400 s		1409	109	14	38	$\delta(\text{C4H}), \nu(\text{C7aN1}), \nu(\text{C3aC7a})$
1340 w	1342 m	1334 ^a	44	9	27	$\delta(\text{C6H}), \nu(\text{C3aC7a}), \nu(\text{C3aC4})$
1318 vs	1319 vs	1366	265	15	43	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
ov	ov	1321	83	43	134	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C7aN7}), \delta(\text{C5H}), \delta(\text{N1H})$
1283w	1283w	1277	21	16	51	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{C4C5}), \nu(\text{C5C6}), \delta(\text{C4H})$
1243 w	1245 m	1236	1	13	46	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C4H}), \delta(\text{C6H})$
1188 m	1220 w	1194	56	5	18	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C2H}), \nu(\text{C7aN1})$
	1135 w	1127	11	4	17	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5}), \delta(\text{C4H})$
1117 m		1101	47	0,5	2	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C2H}), \delta(\text{N1H})$
1049 m	1050 m	1048	8	23	104	$\nu(\text{C5C6}), \delta(\text{C4H}), \nu(\text{C7aC3a})$
1034 m	1035 m	1031	18	10	46	$\nu(\text{C4C5}), \nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C6N7})$
978 w	981w	970	1	1	5	$\gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H})$
	938 w	933	0,4	1	4	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H})$
891 w	896 m	884	3	8	47	$\gamma(\text{C2H}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C7aN1})$
859 w	859 w	876	2	1	7	$\gamma(\text{C2H})$
830 w	821 m	820	56	14	90	$\delta(\text{COO})_{\text{sciss}}, \delta(\text{R5/R6})$
805 s		799	43	1	9	$\gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H})$
787 m	788 w	787	6	2	17	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C2H})$
	780 vs	778	18	18	123	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{C5H}), \delta(\text{C4H})$
764 vs	ov	761	20	6	40	$\tau(\text{R5/R6})$
752 vs		676	86	0,3	3	$\gamma(\text{N1H})$
647 s	656 w	658	13	6	54	$\delta(\text{R5/R6})$
605 s	612 w	614	29	4	40	$\tau(\text{R5}), \gamma(\text{C3C8})$
594 w	594 w	582	3	3	28	$\tau(\text{R6}), \gamma(\text{C5H})$
555 w		567	13	2	19	$\tau(\text{R5/R6})$
534 s	537 w	527	27	1	16	$\delta(\text{R5/R6}), \gamma(\text{N1H})$

FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm
488 m		499	288	2	21	$\gamma_{\text{wag}}(\text{HOH})_{\text{OW1}^2}$
432 m	431 w	442	8	1	10	$\delta(\text{C4H}), \tau(\text{R5/R6}), \delta(\text{R6}), \gamma(\text{C5H})$
419 m	420 w	427	137	0,1	1	$\delta_{\text{rock}}(\text{HOH})_{\text{OW1}^1}, \delta_{\text{rock}}(\text{HOH})_{\text{OW1}^2}$
		424	31	0,4	6	$\nu(\text{C3C8}), \nu(\text{Na-OW1})$
375 w	378 w	402	14	1	12	$\delta(\text{R5/R6})$
		399	15	0,2	2	$\delta_{\text{rock}}(\text{HOH})_{\text{OW1}^2}, \delta_{\text{rock}}(\text{HOH})_{\text{OW1}^1}$
		380	265	0,2	3	$\gamma_{\text{wag}}(\text{HOH})_{\text{OW1}^1}$
304 w	303 w	320	37	3	55	$\nu(\text{Na2O2}), \nu(\text{NaOW1}^2), \delta(\text{COO})$
284 w		290	28	0,1	3	$\nu(\text{NaOW1}^1), \nu(\text{NaOW1}^2), \nu(\text{NaN7})$
254 w	249 w	287	12	0,1	1	$\tau(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \tau(\text{R6})$
		272	7	0,2	4	$\tau(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \gamma(\text{C3C8})$
229 vs		229	26	1	36	$\nu(\text{NaOW1}^2), \delta(\text{NaOW1}^2), \nu(\text{Na1O2})$
183 vs	186 s	224	14	0,4	11	$\tau(\text{R5/R6}), \nu(\text{NaOW1}^2), \tau(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2)$
176 s		215	5	0,1	2	$\nu(\text{NaOW1}^2), \tau(\text{R5/R6}), \nu(\text{NaN7})$
163 w		166	24	1	43	$\gamma(\text{C3C8}), \nu(\text{Na1O2}), \delta(\text{COO})$
	156 s	149	2	1	71	$\nu(\text{Na-N7}), \delta(\text{R6})$
141 w	141 vs	139	18	1	62	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{Na1O2}), \nu(\text{NaN7})$
104 w		106	9	1	98	$\gamma(\text{Na2O2}), \nu(\text{NaNa}), \delta(\text{Na2O2})$
		96	5	1	48	$\delta(\text{NaOW1}^2), \gamma(\text{C3C8}), \nu(\text{NaNa})$
90 w	94vs	92	10	0,3	27	$\nu(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \delta(\text{Na1O2}), \delta(\text{NaOW1}^2)$
74 s	81s	78	15	1	133	$\delta(\text{Na2O2}), \gamma(\text{C3C8})$
		64	9	0,3	39	$\nu(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \delta(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \delta(\text{NaN7})$
58 s		58	11	0,2	28	$\gamma(\text{OW1}^2\text{NaOW1}^1), \nu(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \tau(\text{R5/R6})$
49 m		53	8	1	119	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{OW1}^2\text{NaOW1}^1)$
44 w		41	13	2	379	$\tau(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \delta(\text{NaOW1}^2)$
39 w		38	2	1	202	$\delta(\text{Na2O2}), \gamma(\text{C3C8})$
33 w		28	19	0,2	41	$\delta(\text{Na1O2}), \tau(\text{R6}), \tau(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2)$
		26	2	0,2	49	$\delta(\text{NaOW1}^1), \gamma(\text{OW1}^2\text{NaOW1}^1), \tau(\text{R6})$
		8	1	0,4	407	$\tau(\text{N1-H}\cdots\text{OW1}^2), \gamma(\text{NaN7}), \gamma(\text{OW1}^2\text{NaOW1}^1)$

Objaśnienia stosowanych skrótów: *sciss* - drgania nożycowe, *rock* - drgania wahadłowe, *wag* - drgania wachlarzowe. OW1¹ i OW1² dwie cząsteczki wody uwzględnione w obliczeniach. ^a Odwrócona kolejność obliczonych liczb falowych.

Drgania grupy [Na(COO)]

Porównanie widm oscylacyjnych otrzymanego związku kompleksowego z jonami Na(I) z widmami liganda 7AI3CAH2 (rozdział. 5.3.2, rys. 31) wyraźnie wskazuje na obecność O-deprotonowanej grupy karboksylanowej w [Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n. W widmach 7AI3CAH2 pasma przy 1657 (FT-IR) i 1652 cm⁻¹ (FT-R) są związane z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{C=O})$ grupy karboksylowej. Jak widać na rys. 36, pasma te zniknęły w widmach Ramana i MIR [Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n, natomiast pojawiło się nowe silne pasmo przy 1549 cm⁻¹ w widmie Ramana i odpowiadające mu pasmo o średniej intensywności przy

1550 cm⁻¹ w widmie IR, które są przypisane do antysymetrycznych drgań rozciągających grupy karboksylanowej, $\nu_{as}(\text{COO})$, jak pokazano w tabeli 17. Obliczona liczba falowa dla tego drgania (1592 cm⁻¹) jest przeszacowana o około 42 cm⁻¹, jednak obliczone rozkłady energii potencjalnej potwierdzą to przypisanie.

Bardzo silne pasma przy 1318 cm⁻¹ w MIR i 1319 cm⁻¹ w widmie Ramana są przypisane symetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_s(\text{COO})$ w otrzymanym polimerze koordynacyjnym. Obliczone intensywności IR i Ramana tych pasm są duże, jak pokazano w tabeli 17. W związku kompleksowym kwasu indolo-3-propanowego z jonami Na(I), w którym atom tlenu grupy karboksylanowej wiąże jony Na(I) przez jeden atom tlenu, pasma dla drgań rozciągających antysymetrycznych i symetrycznych COO występują przy podobnych liczbach falowych, odpowiednio 1557 i 1341 cm⁻¹ [52]. W innych związkach kompleksowych, w których grupa karboksylanowa wiąże jon metalu przez jeden atom tlenu, różnica między liczbami falowymi pasm dla drgań $\nu_{as}(\text{COO})$ i $\nu_s(\text{COO})$ ($\Delta\nu$) mieści się w przedziale od 455 do 228 cm⁻¹ [168]. W $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ dwa jony Na(I) są mostkowane przez jeden atom tlenu grupy karboksylanowej, dlatego różnica pomiędzy pasmami dla tych drgań może być podobna do tej obserwowanej dla jednodonorowych związków kompleksowych karboksylanów. W otrzymanym $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ rzeczywiście wartość $\Delta\nu$ wynosi około 230 cm⁻¹. Należy jednak zauważyć, że drugi atom tlenu z grupy karboksylanowej jest zaangażowany w umiarkowanie silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe O–H···O (tabela 16), co może wpływać na położenie pasm dla drgań rozciągających grupy COO.

Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, nowe pasma przy 304 cm⁻¹ (FIR) i 303 cm⁻¹ (FT-R) można przypisać do drgań rozciągających, $\nu(\text{Na}_2\text{O}_2)$. Drgania rozciągające $\nu(\text{Na}_1\text{O}_2)$ są silnie sprzężone z innymi drganiami i przyczyniają się do powstawania pasm obserwowanych przy 229, 163 i 141 cm⁻¹ (w widmie FIR) oraz silnego pasma Ramana przy 141 cm⁻¹.

Drgania skoordynowanych cząsteczek H₂O

Jak wynika z badań krystalograficznych, sferę koordynacyjną wokół jonów Na(I) dopełniają cząsteczki wody, które uczestniczą ponadto w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych. W widmie w podczerwieni $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wskazuje na to szeroka i skomplikowana struktura pasm absorpcji w zakresach 3600-2700 cm⁻¹, 1700-1500 cm⁻¹ oraz 800-400 cm⁻¹. Wiadomo, że w tych zakresach liczb falowych pojawiają się pasma związane

kolejno: z drganiami rozciągającymi OH, następnie nożycowymi *sciss*, wahadłowymi *rock*, wachlarzowymi *wag* i skręcającymi *twist* skoordynowanych cząsteczek wody.

Szerokie pasmo przy 1675 cm^{-1} w widmie IR jest spowodowane drganiami zginającymi w płaszczyźnie, $\delta_{\text{sciss}}(\text{HOH})$, cząsteczek wody, co wykazały obliczone rozkłady energii potencjalnej.

Pasmo przy 488 cm^{-1} w widmie IR jest wynikiem drgań $\delta_{\text{wag}}\text{H}_2\text{O}$, a teoretyczna liczba falowa tego pasma, 499 cm^{-1} , jest zgodna z wartością eksperymentalną. Drgania $\delta_{\text{rock}}\text{H}_2\text{O}$ przypisane są do pasma IR przy 419 cm^{-1} (pasmo obliczone 427 cm^{-1}). W literaturze drgania wachlarzowe H_2O w różnych akwa kompleksach przypisano przy wyższych liczbach falowych niż drgania wahadłowe H_2O [188, 189].

Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, drgania rozciągające $\nu(\text{Na1-O}1^1)$ i $\nu(\text{Na1-O}1^2)$, mają udział w eksperymentalnych pasmach FIR przy 284 cm^{-1} , 229 cm^{-1} i 176 cm^{-1} . Podobne przypisania odnotowano dla polimeru koordynacyjnego hydrazynu kwasu maleinowego z jonami Na(I). W widmie FIR tego związku pasmo o średniej intensywności przy 190 cm^{-1} zostało przypisane do drgań rozciągających Na-O z atomem tlenu mostkującej cząsteczki wody [188].

Drgania wiązania Na-N_(pirydyny)

W $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ jon Na(I) tworzy dwa wiązania Na-N z atomami azotu pirydyny w pozycji *trans*, jak pokazano na rys. 32. Jednak model teoretyczny uwzględnia tylko jedno wiązanie Na-N. W strukturze krystalicznej otrzymanego związku kompleksowego wiązania Na-N są dłuższe niż wiązania Na-O_(woda) i Na-O_(grupa karboksylanowa), jak omówiono w rozdziale 5.4.1. Dlatego oczekuje się, że pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{NaN})$ powinny występować przy niższych liczbach falowych niż pasma dla drgań $\nu(\text{NaO})$.

Zgodnie z obliczeniami pasmo w widmie Ramana przy 156 cm^{-1} można przypisać do drgań rozciągających $\nu(\text{NaN}7)$. Teoretyczna liczba falowa, 149 cm^{-1} , jest bardzo podobna do eksperymentalnej. Co więcej, przewidywana duża intensywność ramanowska i mała absorpcja IR dla tego pasma są zgodne z eksperymentem.

Drgania grupy NH i szkieletu 7-azaindolu

Jednoznaczne przypisanie pasm dla drgań rozciągających grupy N1H w $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ jest dość trudne, ponieważ na to pasmo mogą nakładać się inne pasma wynikające z drgań rozciągających cząsteczek wody. W widmie w podczerwieni

związku kompleksowego Pd(II) z pochodną imidazolu pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{NH})$ przypisano przy 3215 cm^{-1} [190]. W badaniach widm oscylacyjnych związku kompleksowego 7-azaindolu z jonami Pd(II) pasmo dla drgań rozciągających $\nu(\text{N1H})$ obserwowano przy 3280 cm^{-1} w widmie MIR (w tym związku grupa NH pirolu jest zaangażowana w słabe wiązanie wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$) [87]. Zatem na podstawie przeprowadzonych obliczeń oraz przeprowadzonego przeglądu literaturowego pasmo dla drgań rozciągających $\nu(\text{N1H})$ w $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ można przypisać przy 3220 cm^{-1} w widmie MIR. Należy zauważyć, że grupa N1H tworzy wiązanie wodorowe ze skoordynowaną cząsteczką wody. Teoretycznie przewidywana liczba falowa tego pasma jest wyższa od eksperymentalnej o około 100 cm^{-1} , ponieważ obliczona odległość $\text{N1}\cdots\text{OW1}$ dla modelu teoretycznego jest nieco dłuższa ($3,18 \text{ \AA}$) niż odległość eksperymentalna, $2,8337(18) \text{ \AA}$.

Zgodnie z obliczonymi rokładami energii potencjalnej, drgania zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{N1H})$ mają dominujący udział przy 1419 cm^{-1} (MIR) oraz 1420 cm^{-1} (FT-R). W widmach oscylacyjnych związku kompleksowego kwasu indolo-3-propanowego z jonami Na(I), $[\text{Na}_2(\text{I3PAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, pasmo dla drgań $\delta(\text{NH})$ zostało przypisane przy tej samej liczbie falowej (1420 cm^{-1}) [52].

Bardzo silne pasmo w widmie w podczerwieni przy 752 cm^{-1} jest spowodowane drganiami zginającymi poza płaszczyznę, $\gamma(\text{N1H})$. Drgania te są bardzo wrażliwe na siłę międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w stanie stałym. W widmie MIR *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{7-azaindolu})_2]$ drgania $\gamma(\text{N1H})$ przypisano przy 724 cm^{-1} [87]. Międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe w związku kompleksowym z jonami Pd(II) jest słabsze niż w $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, dlatego pasmo dla drgań $\gamma(\text{N1H})$ jest obserwowane przy niższej liczbie falowej.

W widmach podczerwieni i Ramana $[\text{Na}(\text{7AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ występuje kilka innych silnych pasm wynikających z drgań pierścienia 7-azaindolu, które można uznać za charakterystyczne pasma tego ugrupowania. W widmie IR obserwuje się je przy: $1515, 1451, 1400, 1188, 1117, 1034, 805, 647, 605, 534$ i 183 cm^{-1} . W widmie Ramana charakterystyczne pasma szkieletu 7-azaindolu występują przy: $1518, 1451, 1245, 1050, 896$ i 186 cm^{-1} . Szczegółowe przyporządkowania tych pasm przedstawia tabela 17.

5.4.3. Struktury molekularne *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂]

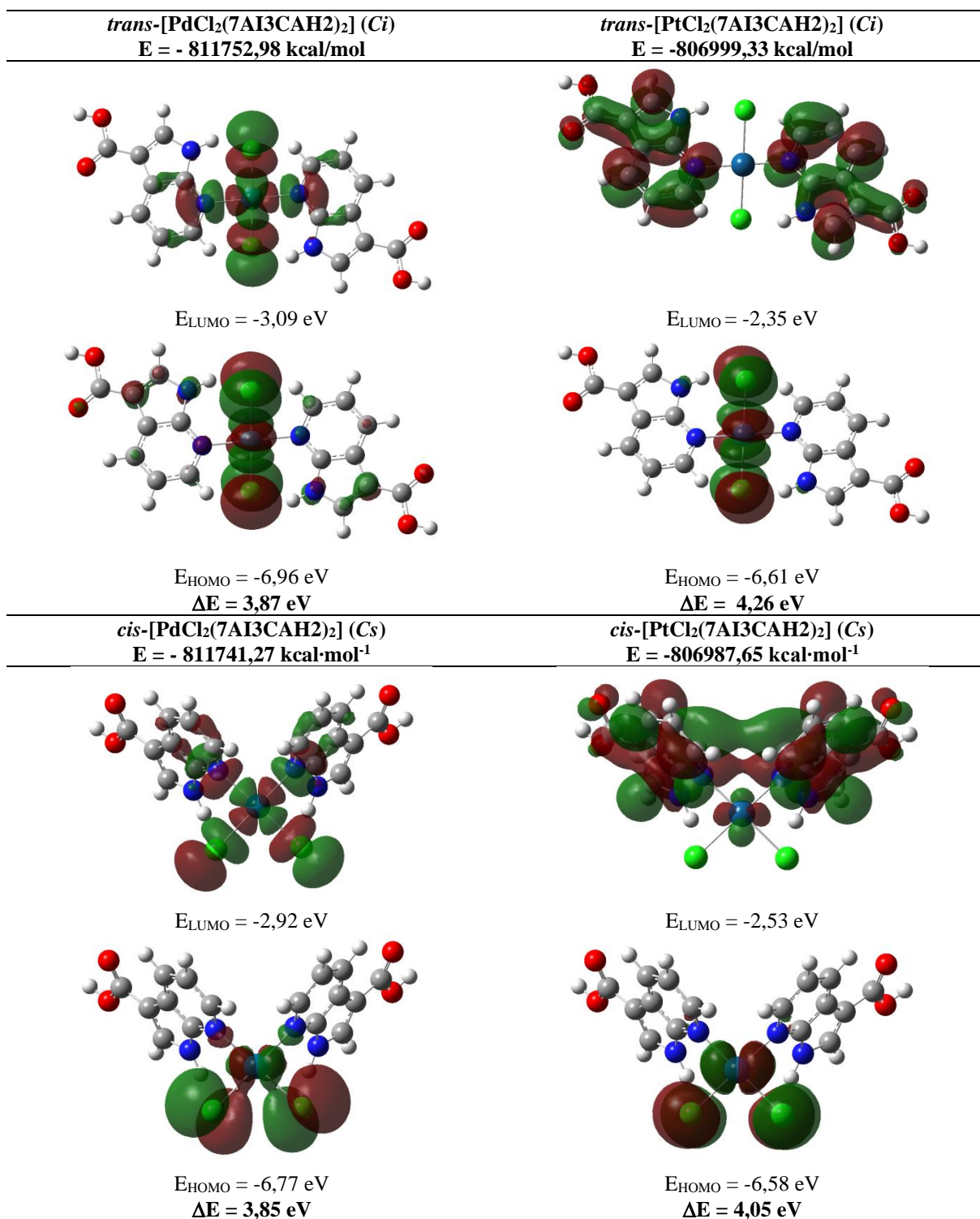
Dla związków kompleksowych kwasu 7-azaindolo-3-karboksylowego z jonami Pt(II) i Pd(II) nie otrzymano odpowiednich kryształów do przeprowadzenia badań krystalograficznych, dlatego do obliczenia struktur molekularnych izomerów *cis*- i *trans*-[MCl₂(7AI3CAH2)₂] (gdzie M = Pt(II) lub Pd(II)) zastosowano parametry geometryczne uzyskane w badaniach krystalograficznych *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [88] i *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [87], podobnie jak dla mononuklearnego związku kompleksowego 7-azaindolo-3-karboaldehydu z jonami Pd(II), [PdCl₂(7AI3CAH2)₂], opisanego w rozdziale 5.2.5.

Zgodnie z obliczeniami DFT, izomery *trans*-[MCl₂(7AI3CAH2)₂] są bardziej stabilne niż izomery *cis*-[MCl₂(7AI3CAH2)₂]. Izomer *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] jest stabilniejszy o około 11,68 kcal \cdot mol⁻¹, natomiast izomer *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂] o 11,71 kcal \cdot mol⁻¹. Wartości $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ dla izomerów *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂] (odpowiednio 4,26 i 3,87 eV) są większe niż dla izomerów *cis* (odpowiednio 4,05 i 3,85 eV), jak pokazano na rys. 37. Obliczone wartości $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ potwierdzają również większą stabilność izomerów *trans*. Obliczone parametry geometryczne wszystkich czterech izomerów zebrano w tabeli 18. Obliczenia przewidywały, że zarówno wiązania Pt–N7, jak i Pd–N7 w izomerach *cis* są dłuższe niż odpowiadające im wiązania w izomerach *trans*. Odwrotny efekt stwierdzono dla wiązań Pt–Cl i Pd–Cl, ponieważ są one krótsze i tym samym silniejsze w izomerach *cis*, w porównaniu z wiązaniami w izomerach *trans*.

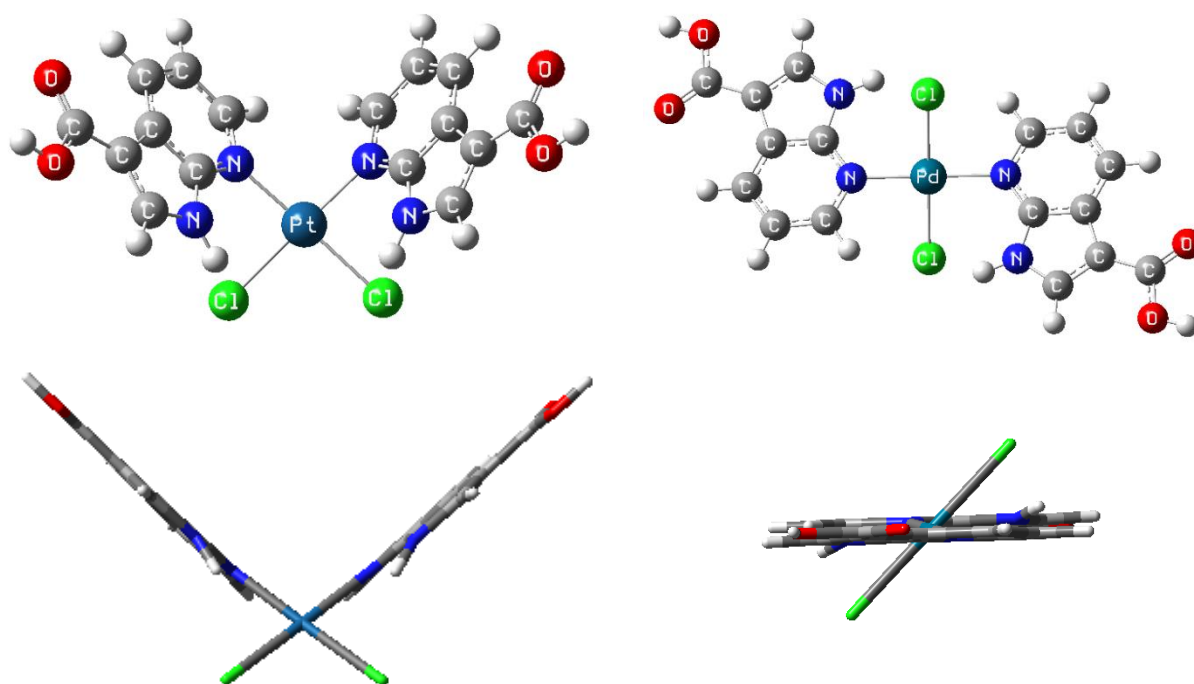
W badaniach teoretycznych nad związkami kompleksowymi, *cis*- i *trans*-[PtCl₂(L)₂], 7-azaindolu (7AIH) i jego halogenopochodnych z jonami Pt(II) i Pd(II) otrzymano bardzo podobne wyniki [101]. Izomery *trans* okazały się bardziej stabilne niż izomery *cis*. Jednak analiza rentgenowska monokryształu i badania spektroskopowe *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF jednoznacznie potwierdziły układ *cis* ligandów wokół jonu Pt(II) [101]. W analogicznych reakcjach syntezy związków kompleksowych 7-azaindolu (7AIH) z jonami Pt(II) otrzymano izomer *cis* (*cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [88]), a z jonami Pd(II) izomer *trans* (*trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [87]), co zostało wykazane w badaniach krystalograficznych.

Na tej samej drodze syntezy związków kompleksowych 7AI3CAH2 z jonami Pt(II) i Pd(II) otrzymano *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂] w stanie stałym. Struktury molekularne przedstawiono na rys. 38. Wniosek ten jest poparty dokładnymi badaniami eksperymentalnych i teoretycznych widm oscylacyjnych tych związków

kompleksowych, w rozdziale 5.4.4. Pomimo, że obliczenia DFT przewidują, że izomer *trans* związku kompleksowego z jonami Pt(II) jest bardziej stabilny niż izomer *cis* w fazie gazowej, to podczas syntezy efekty kinetyczne i termodynamiczne [191, 192], a także powstawanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w kryształach odgrywają dominującą rolę w strukturze molekularnej tego związku kompleksowego w stanie stałym.



Rys. 37. Obliczone struktury molekularne *cis*- i *trans*-[MCl₂(7AI3CAH₂)₂] (M = Pt(II) lub Pd(II)) oraz obliczone orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 18.



Rys. 38. Struktury molekularne związków kompleksowych $cis-[PtCl_2(7AI3CAH_2)_2]$ i $trans-[PdCl_2(7AI3CAH_2)_2]$.

Tabela 18. Obliczone wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla izomerów *cis*-[MCl₂(7AI3CAH2)₂] i *trans*-[MCl₂(7AI3CAH2)₂] (M = Pt(II) lub Pd(II)).

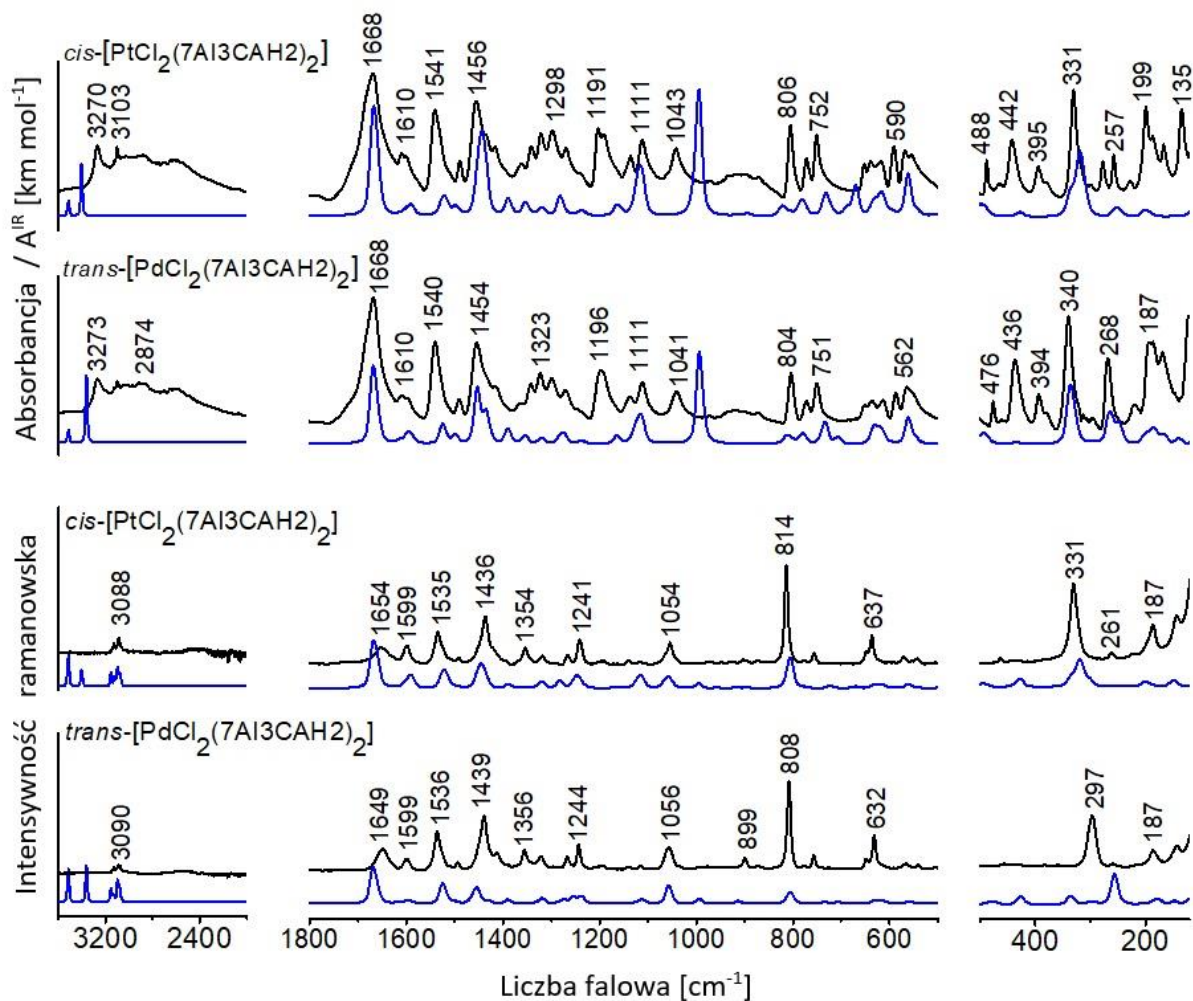
	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH2) ₂]	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH2) ₂]	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH2) ₂]	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH2) ₂]
M–N7	2,075	2,063	2,114	2,081
M–Cl	2,410	2,444	2,384	2,429
N1–C2	1,377	1,377	1,377	1,377
C2–C3	1,383	1,383	1,384	1,383
C3–C3a	1,444	1,445	1,444	1,445
C3a–C4	1,397	1,396	1,397	1,396
C4–C5	1,396	1,395	1,396	1,395
C5–C6	1,398	1,397	1,399	1,398
C6–N7	1,359	1,361	1,356	1,359
N7–C7a	1,352	1,354	1,350	1,352
C7a–N1	1,378	1,379	1,380	1,379
C3a–C7a	1,420	1,420	1,421	1,421
C3–C8	1,446	1,445	1,446	1,445
C8–O1	1,384	1,386	1,384	1,386
C8–O2	1,240	1,240	1,240	1,240
N7–M–N7	92,81	180,00	92,37	180,00
N7–M–Cl	87,97	91,83	88,39	91,70
N7– M–Cl	176,69	88,17	175,45	88,30
Cl–M–Cl	91,06	180,00	90,50	180,00
M–N7–C7a	120,13	123,34	119,80	123,60
M–N7–C6	123,68	120,24	123,81	119,73
C2–N1–C7a	108,93	109,09	108,90	109,08
N1–C2–C3	109,59	109,55	109,65	109,59
C2–C3–C3a	107,02	107,00	107,00	106,99
C3–C3a–C7a	106,05	106,15	106,08	106,17
C4–C3a–C3	135,53	135,29	135,61	135,35
C4–C3a–C7a	118,39	118,55	118,28	118,48

	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]
C3a–C4–C5	117,30	117,30	117,37	117,37
C4–C5–C6	120,90	121,00	120,76	120,92
C5–C6–N7	122,75	122,65	122,79	122,60
C6–N7–C7a	116,16	116,29	116,25	116,48
C3a–C7a–N7	124,35	124,16	124,39	124,10
N1–C7a–C3a	108,39	108,20	108,34	108,17
N7–C7a–N1	127,25	127,63	127,27	127,74
C2–C3–C8	127,45	127,33	127,42	127,34
C3a–C3–C8	125,53	125,67	125,58	125,67
C3–C8–O1	112,83	112,84	112,84	112,85
C3–C8–O2	125,51	125,69	125,53	125,69

5.4.4. Widma oscylacyjne *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂]

Na rys. 39 porównano doświadczalne i teoretyczne widma w podczerwieni i Ramana związków kompleksowych 7AI3CAH2 z jonami Pt(II) i Pd(II).

Charakterystyczne pasma obserwowane w widmach IR i Ramana wraz z odpowiednimi wynikami teoretycznymi przedstawiono w tabelach 19 i 20. Dla *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] (symetria C_s) w tabeli 19 zamieszczono teoretyczne liczby falowe tylko jednego liganda 7AI3CAH2 (bardzo podobne wyniki uzyskano dla drugiego liganda tego związku kompleksowego, jak pokazano w tabeli S12 w Suplemencie do pracy). Dla *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂] (symetria C_i) drgania normalne A_u (aktywne w widmie IR i nieaktywne w widmie Ramana) i odpowiadające im drgania normalne A_g (aktywne w widmie Ramana i nieaktywne w widmie IR) zostały zebrane w jednym wierszu tabeli 20. Jednakże, jeśli liczby falowe dla drgań o symetrii A_u i A_g ujawniły wyraźne różnice, pokazano je w oddzielnych wierszach. Wszystkie teoretyczne wyniki uzyskane dla *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH2)₂] zestawiono w tabelach S12 i S13 w Suplemencie do pracy.



Rys. 39. Eksperymentalne widma (czarna linia) MIR, FIR i FT-R *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] oraz widma teoretyczne (niebieska linia) w zakresie 3600-120 cm⁻¹.

Tabela 19. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}) i ramanowskie (I^{R}) obliczone metodą B3LYP.

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]					
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	I^{R}	Przypisania pasm
2880 w		3517	72	11	$\nu(\text{O1H})$
3270 m		3404	285	5	$\nu(\text{N1H})$
	3129 w	3156	6	8	$\nu(\text{C2H})$
3103 m		3124	3	7	$\nu(\text{C6H})$
	3088 w	3097	2	10	$\nu(\text{C4H})$
3024 w		3077	9	11	$\nu(\text{C5H})$
1668 vs	1654 m	1666	440	63	$\nu(\text{C8O2}), \nu(\text{C3C8})$
1610 w		1609	7	1	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
	1599 m	1592	32	17	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C3aC4})$
1541 s	1535 s	1521	65	28	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H})$
1489 w	1492 w	1498	23	1	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
1456 s	1436 s	1450	184	30	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H})$
1416 w		1436	118	6	$\nu(\text{N1C7a}), \nu(\text{C3aC7a}), \delta(\text{C4H})$
1362 w	1354 m	1388	80	6	$\nu(\text{C3C8}), \nu(\text{C3aC3})$
1341 m		1352	58	0	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
1322 m	1318 w	1321	17	11	$\nu(\text{C3aC3}), \delta(\text{C8O1H})$
1298 m		1282	28	14	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{N1C7a})$
1270 m	1266 w	1279	78	1	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{N1C7a})$
	1241 m	1251	7	20	$\delta(\text{C6H}), \delta(\text{C4H})$
1204 s					
1191 s	1191 w	1235	27	7	$\nu(\text{C8O1}), \delta(\text{C8O1H}), \nu(\text{N1C2})$
1136 w	1140 w	1125	53	5	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2})$
1111 m	1116 w	1116	186	25	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C8O1H}), \delta(\text{C2H})$
1043 m	1054 m	1061	1	42	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5})$
972 w	974 w	997	396	6	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C8O1})$
934 w	949 w	956	0,3	2	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H})$
917 w	923 w	918	3	1	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
900 w	903 w	916	1	0	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
871 w	872 w	893	13	2	$\gamma(\text{C2H})$
806 s	814 vs	807	3	100	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$
773 w	777 w	786	39	1	$\gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H}), \tau(\text{R5/R6})$
752 s	756 w	734	48	0	$\gamma(\text{C3C8}), \gamma(\text{COO})$
ov		689	33	0	$\gamma(\text{N1H})$
ov		670	127	8	$\gamma(\text{N1H})$
654 m	648 w	635	45	11	$\nu(\text{C3aC4})$
640 m	637 m				
		627	24	9	$\gamma(\text{OH}), \tau(\text{R5})$
618 m		615	52	14	$\delta(\text{COO}), \delta(\text{CCO})$
590 s	590 vw	600	14	2	$\tau(\text{R6}), \tau(\text{PtN7})$
568 m	570 w	562	101	21	$\gamma(\text{COO}), \tau(\text{R5}), \gamma(\text{OH})$
556 sh	542 w	544	9	6	$\delta(\text{R5/R6}), \delta(\text{C3C8})$
488 m	463 w	503	7	2	$\tau(\text{R6}), \tau(\text{PtN7})$
442 s	437 w	429	3	6	$\delta(\text{R5/R6}), \tau(\text{PtN7})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]					
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	I ^R	Przypisania pasm
395 m		335	17	9	δ (CCO), ν (C3aC3)
331 vs	331 vs, br	321	32	48	ν (PtCl)
317 sh		315	38	31	ν (PtCl)
278 m		300	0,1	12	γ (C3C8), τ (R5/R6)
257 m	261 w	253	6	1	δ (ClPt1N7)
199 s		198	8	28	δ (N7PtN7), τ (R5/R6)
187 m	187 m	179	2	5	δ (N7PtN7), γ (C3C8), δ (ClPtN7)
167 m		152	1	8	δ (ClPtCl) _{sciss} , τ (PtN ₂ Cl ₂), δ (ClPtN7), δ (N7PtN7), ν (PtN7)
135 s		133	1	4	δ (C3C8), γ (ClPtCl) _{wag}
114 m		125	1	1	δ (ClPtCl) _{rock} , δ (ClPtN7), γ (C3C8), τ (PtN ₂ Cl ₂)
106 m		111	6	5	δ (C3C8), δ (ClPtN7), γ (ClPtCl) _{twist}
92 w		90	3	6	γ (C3C8), δ (N7PtN7), τ (PtN ₂ Cl ₂)
86 w		87	2	18	γ (ClPtCl) _{wag} , γ (COO), τ (PtN ₂ Cl ₂)
81 w		80	7	13	γ (ClPtCl) _{wag} , γ (COO), γ (C3C8), δ (N7PtN7)

Objaśnienia stosowanych skrótów: τ (PtN7) - drgania torsyjne sfery koordynacyjnej PtN7CC, τ (PtN₂Cl₂) - drgania torsyjne sfery koordynacyjnej PtN₂Cl₂. Pozostałe objaśnienia jak w tabeli 4.

Tabela 20. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) i ramanowskie (I^{R}) obliczone metodą B3LYP.

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]					
FT-IR	FT-R	ν A_u/A_g	A^{IR}	I^{R}	Przypisania pasm
2874 w		3517, 3517	145	20	$\nu(\text{O1H})$
3273 m		3364, 3364	785	25	$\nu(\text{N1H})$
	3129 w	3156, 3156	6	9	$\nu(\text{C2H})$
3102 m		3132, 3132	6	6	$\nu(\text{C6H})$
	3090 w	3097, 3097	4	18	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
	3075 w	3079, 3079	10	10	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$
1668 vs	1649 s	1666, 1666	772	100	$\nu(\text{C8O2}), \nu(\text{C3C8})$
1610 w		1611, 1611	36	4	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
1597 w	1599 w	1593, 1593	126	9	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C3aC4})$
1540 s	1536 s	1523, 1523	157	53	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H})$
1490 w	1494 w	1498, 1499	55	3	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
1454 s	1439 s	1452, 1456	394	55	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H})$
1415 w	1413 w	1433, 1431	231	9	$\nu(\text{N1C7a}), \delta(\text{C4H})$
1362 w	1356 m	1389, 1389	107	9	$\nu(\text{C3aC3}), \nu(\text{C3C8})$
1342 m		1354, 1354	54	0	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{N1C7a})$
1323 m	1321 w	1321, 1320	50	17	$\nu(\text{C3aC3}), \delta(\text{C8O1H})$
1299 m					
1270 m	1270 w	1277, 1276	131	15	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{N1C7a}), \nu(\text{C5C6})$
	1244 m	1254, 1253	2	21	$\nu(\text{C6N7}), \delta(\text{C6H})$
1196 s	1196 w	1237, 1237	21	20	$\nu(\text{C8O1}), \delta(\text{C8O1H}), \nu(\text{N1C2})$
1137 w	1141 w	1127, 1127	71	1	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2})$
1111 m	1115 w	1115, 1114	314	20	$\delta(\text{C8O1H}), \delta(\text{C4H})$
1041 m	1056 m	1060, 1057	16	65	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5})$
972 w	977 w	992, 993	751	18	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C8O1})$
ov		953, 953	7	0	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H})$
918 w	899 w	915, 914	2	12	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
872 w	873 w	889, 889	10	3	$\gamma(\text{C2H})$
804 s	808 vs	806, 808	38	56	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$
772 w	777 w	781, 778	100	3	$\tau(\text{R5/R6})$
ov		735, 736	145	13	$\gamma(\text{N1H})$
751 m	757 w	731, 731	41	0	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{C4H})$
ov		707, 708	46	13	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C8O1})$
653 m					
636 m	632 s	633, 632	94	18	$\nu(\text{C3aC4}), \delta(\text{CCO})$
ov, br		625, 624	55	7	$\gamma(\text{OH}), \tau(\text{R5})$
611 m		614, 613	90	26	$\delta(\text{COO}), \delta(\text{CCO})$
585 m	591 vw	595, 590	6	0	$\tau(\text{PdN7}), \tau(\text{R5/R6})$
562 m	566 w	560, 559	209	24	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{OH})$
551 m	542 w	546, 539	27	7	$\delta(\text{R5/R6}), \nu(\text{N1C7a})$
476 m	456 w	494, 477	12	5	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5/R6})$
436 s	437 w	433, 426	2	11	$\delta(\text{CCO}), \nu(\text{C3C8})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂]					
FT-IR	FT-R	ν A _u /A _g	A ^{IR}	I ^R	Przypisania pasm
394 m	383 w	335, 335	17	17	δ (CCO), ν (C3aC3)
340 vs		334	44	0	ν (PdCl)
		297, 297	3	8	τ (PdN7), γ (C4H)
268 s		264	24	0	ν (PdN7), δ (PdN7), τ (R5/R6)
	297 s	256	0	68	ν (PdCl)
220 w		249	18	0	τ (R5/R6)
	259 w	240	0	1	τ (R5/R6)
194 s		198	12	0	τ (R5/R6)
187 s		185	10	0	δ (N7PdCl), δ (ClPdCl), γ (C3C8)
	187 m	179	0	29	δ (N7PdCl)
169 s		168	9	0	δ (ClPdCl), δ (N7PdCl), τ (R5/R6)
	143 m	146	0	15	ν (PdN7), δ (PdN7), τ (R5/R6)
119 s		103	12	0	δ (N7PdN7), δ (C3C8), τ (R5/R6)
108 s		99, 98	3	34	τ (R5/R6), τ (PdN7)

Objaśnienia stosowanych skrótów: τ (PdN7) - drgania torsyjne sfery koordynacyjnej PdN7CC, τ (PdN₂Cl₂) - drgania torsyjne sfery koordynacyjnej PdN₂Cl₂. Pozostałe objaśnienia jak w tabeli 4.

Drgania grupy karboksylowej

W widmach MIR *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] pasma przy 2880 i 2874 cm⁻¹ można przypisać drganiom rozciągającym $\nu(\text{O1H})$. Obecność tych pasm wskazuje, że grupa karboksylowa w obu związkach kompleksowych nie jest deprotonowana, ale bierze udział w międzycząsteczkowym wiązaniu wodorowym z inną grupą karboksylową sąsiedniej cząsteczki. Może to prowadzić do powstania struktury polimerycznej obu związków kompleksowych połączonych przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe O1–H···O2.

Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami dla *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] drgania $\delta(\text{O1H})$ mają udziały przy następujących liczbach falowych: 1322, 1204/1191 i 1111 cm⁻¹ w widmie MIR. Podobne pasma obserwuje się w widmie MIR *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂], przy 1323, 1202/1196 i 1111 cm⁻¹. Szeroka absorpcja w zakresie od 960 do 830 cm⁻¹ w widmach obu związków kompleksowych, najprawdopodobniej związana jest z drganiami $\gamma(\text{O1H})$ w mostkach O–H···O' w związkach kompleksowych w fazie stałej.

Drganie rozciągające $\nu(\text{C8=O2})$ obserwuje się przy bardzo podobnych liczbach falowych jak w widmie liganda, 1668 cm⁻¹ (MIR), 1654 cm⁻¹ (FT-R) dla *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i 1668 cm⁻¹ (MIR), 1649 cm⁻¹ (FT-R) dla *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂].

Jak pokazano w tabelach 19 i 20, silne pasma przy 1191 i 1196 cm⁻¹ w widmach MIR można przypisać drganiom rozciągającym $\nu(\text{C8O1})$. Obliczone liczby falowe: 1235 i 1237 cm⁻¹ są nieco zawyżone.

Szczegółowe przypisania pozostałych pasm związanych z drganiami grupy karboksylowej przedstawiono w tabelach 19 i 20.

Drgania grupy N1H pierścienia pirolu

W przypadku związków kompleksowych nie można oczekiwać tak dobrej zgodności między eksperymentalnymi i teoretycznymi liczbami falowymi pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{NH})$, jak w przypadku nieskompleksowanego liganda, ponieważ obliczenia przeprowadzono dla izolowanych cząsteczek (bez międzycząsteczkowych wiązań wodorowych). Jednak porównanie doświadczalnych widm oscylacyjnych badanych związków kompleksowych z opisanymi w rozdziałach 5.2.3. i 5.2.6. związkami kompleksowymi 7AI3CAH z jonami Pt(II) i Pd(II) oraz innymi strukturalnie podobnymi związkami kompleksowymi [87, 166] wskazuje, że pasmo przy 3270 cm⁻¹ w widmie MIR *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i 3273 cm⁻¹ w widmie MIR *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂], należy przypisać do drgań rozciągających grupy (N1H) pirolu.

Analogiczne pasmo dla drgań rozciągających $\nu(\text{N1H})$ dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] zostało przypisane przy 3280 cm⁻¹ [87]. Można zatem wnioskować, że w badanych związkach kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) grupy N1H ligandów nie są deprotonowane i nie są skoordynowane z jonami metali. W obu związkach kompleksowych 7AI3CAH₂ z jonami Pt(II) i Pd(II) pasma odpowiadające drganiom $\nu(\text{N1H})$ są obserwowane przy wyższych liczbach falowych niż w ligandzie 7AI3CAH₂, co wskazuje, że grupy NH w tych związkach kompleksowych biorą udział w słabszych oddziaływaniach międzycząsteczkowych w porównaniu do oddziaływań obecnych w strukturze krystalicznej liganda.

Drgania zginające w płaszczyźnie, $\delta(\text{N1H})$, są przypisane przy 1456 cm⁻¹ w widmie MIR *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i 1454 cm⁻¹ w widmie MIR *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] oraz odpowiednio przy 1436 cm⁻¹ i 1439 cm⁻¹ w widmach FT-R.

Przypisanie pasm dla drgań zginających poza płaszczyznę, $\gamma(\text{N1H})$, jest trudne. Najprawdopodobniej na pasma dla tych drgań nakładają się silne pasma spowodowane drganiami pierścienia przy 752 i 751 cm⁻¹, w widmach IR badanych związków kompleksowych. W pracy dotyczącej związku kompleksowego *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] [87], pasmo dla drgań $\gamma(\text{N1H})$ przypisano przy 724 cm⁻¹.

Dodatkowo przeprowadzono badania spektroskopowe ¹H i ¹³C NMR w roztworze DMSO-d₆, które potwierdziły obecność nieskoordynowanych grup COOH i NH w otrzymanych związkach kompleksowych. Widma ¹H i ¹³C NMR wraz z analizą zamieszczono w Suplemencie do pracy (rys. S1 – S4).

Drgania wiązania metal-ligand

Widma dalekiej podczerwieni wraz z widmami Ramana (w zakresie poniżej 600 cm⁻¹) dostarczają dowodów na tworzenie się wiązań metal–ligand. Ponadto spektroskopia oscylacyjna jest bardzo pomocna do określenia, który izomer (*cis* lub *trans*) w związku kompleksowym został utworzony. W przypadku izomeru *cis* należy zaobserwować dwa pasma dla drgania rozciągającego metal–Cl i dwa metal–N w widmach IR i Ramana, natomiast dla izomeru *trans* obowiązuje zasada wzajemnego wykluczania, co oznacza, że pasmo dla drgań rozciągających antysymetrycznych metal–ligand powinno występować w widmie podczerwieni, ale nie w widmie Ramana. Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku symetrycznych drgań rozciągających, które są aktywne tylko w widmie Ramana i są nieaktywne w widmie FIR.

W badaniach eksperymentalnych i teoretycznych nad związkami kompleksowymi *cis*-[PtCl₂(L)₂] (gdzie L=7-azaindol i jego halogenopochodne) pasma dla drgań rozciągających wiązania Pt–Cl przypisano w zakresie od 346 do 327 cm⁻¹ [101]. Zatem oczekuje się, że w badanym związku kompleksowym z jonami Pt(II) pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{PtCl})$ powinny występować przy podobnych liczbach falowych. W widmie FIR *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] nowe bardzo silne pasmo przy 331 cm⁻¹ i przegięcie przy 317 cm⁻¹ są niewątpliwie związane z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{PtCl})$. W widmie Ramana odpowiednie pasma są obserwowane jako jedno szerokie pasmo z maksimum przy 331 cm⁻¹. Obliczone liczby falowe 321 i 315 cm⁻¹ (dla izomeru *cis*) są zgodne z eksperymentem. Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, pasmo przy wyższej liczbie falowej odpowiada symetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_s(\text{PtCl})$, podczas gdy przy niższej liczbie falowej jest przypisane do antysymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{as}(\text{PtCl})$. Te przypisania są zgodne z doniesieniami literaturowymi [167]. Drgania rozciągające wiązania Pt–N7 mają dominujący udział przy obliczonych liczbach falowych 235 i 206 cm⁻¹ (tabela S12, Suplement do pracy). Obliczenia przewidują jednak bardzo niskie intensywności IR i Ramana tych pasm, dlatego trudno jest je przypisać w widmach eksperymentalnych. Z drugiej strony, obliczone liczby falowe dla drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(\text{ClPtN7})$ i $\delta(\text{N7PtN7})$, odpowiednio przy 253 i 198 cm⁻¹, są w doskonałej zgodności z odpowiednimi obserwowanymi pasmami w widmach FIR przy 257 i 199 cm⁻¹. Wszystkie te wyniki jednoznacznie wskazują, że badany związek kompleksowy z jonami Pt(II) tworzy izomer *cis*.

W widmie FIR *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] antysymetryczne drgania rozciągające $\nu_{as}(\text{PdCl})$ generują nowe pasmo przy 340 cm⁻¹ (obliczone przy 334 cm⁻¹). Te drgania są nieaktywne w widmie Ramana. Symetryczne drgania $\nu_s(\text{PdCl})$ są obserwowane jako silne pasmo przy 297 cm⁻¹ w widmie Ramana (obliczone przy 256 cm⁻¹) i nie są obserwowane w widmie FIR. Należy zauważyć, że w widmach FIR opisanego w rozdziale 5.2.5 związku kompleksowego *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] oraz innych związków kompleksowych *trans*-[PdCl₂(L)₂] (gdzie L=pochodne 7-azaindolu), pasma dla drgań rozciągających $\nu_{as}(\text{PdCl})$ przypisano przy bardzo podobnych liczbach falowych, w zakresie od 346 do 317 cm⁻¹, natomiast pasma dla drgań rozciągających $\nu_s(\text{PdCl})$ obserwowano tylko w widmach Ramana w zakresie od 300 do 288 cm⁻¹ [87, 166]. Silne pasmo FIR przy 268 cm⁻¹ można przypisać antysymetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_{as}(\text{PdN7})$ (tabela 20). Obliczona liczba falowa przy 264 cm⁻¹ i przewidziana duża intensywność tego pasma w widmie w podczerwieni potwierdzają to przypisanie. W widmie Ramana związku kompleksowego z jonami Pd(II) tego

pasma nie obserwuje się. W strukturalnie podobnych związkach kompleksach *trans*-Pd(II) pasma dla drgań $\nu_{as}(\text{PdN7})$ przypisano przy bardzo podobnych liczbach falowych, w zakresie od 273 do 260 cm^{-1} [87, 166]. Zatem widma FIR i Ramana wskazują, że jon Pd(II) znajduje się w środku symetrii, a kompleks ma strukturę *trans*.

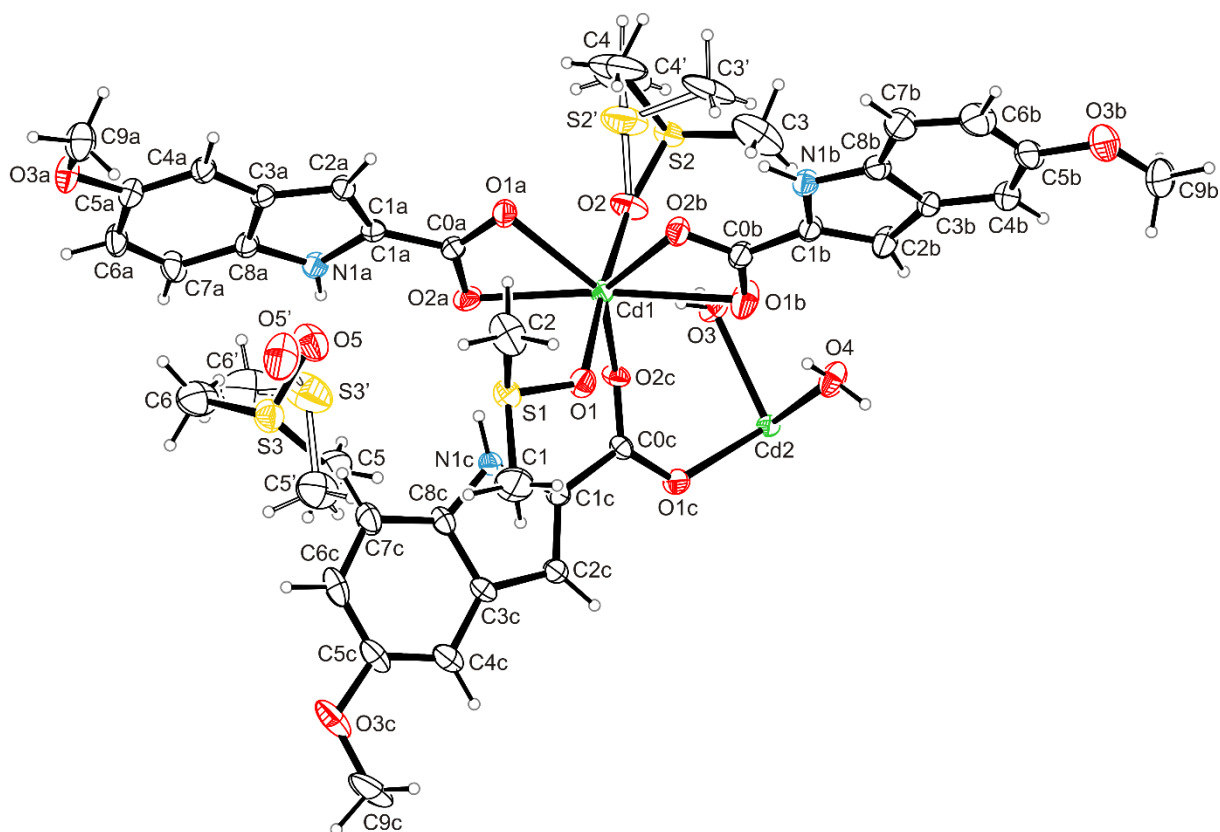
5.5. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne związków kompleksowych 5MeOI2CAH2 z jonami Cd(II)

5.5.1. Struktura krystaliczna i molekularna



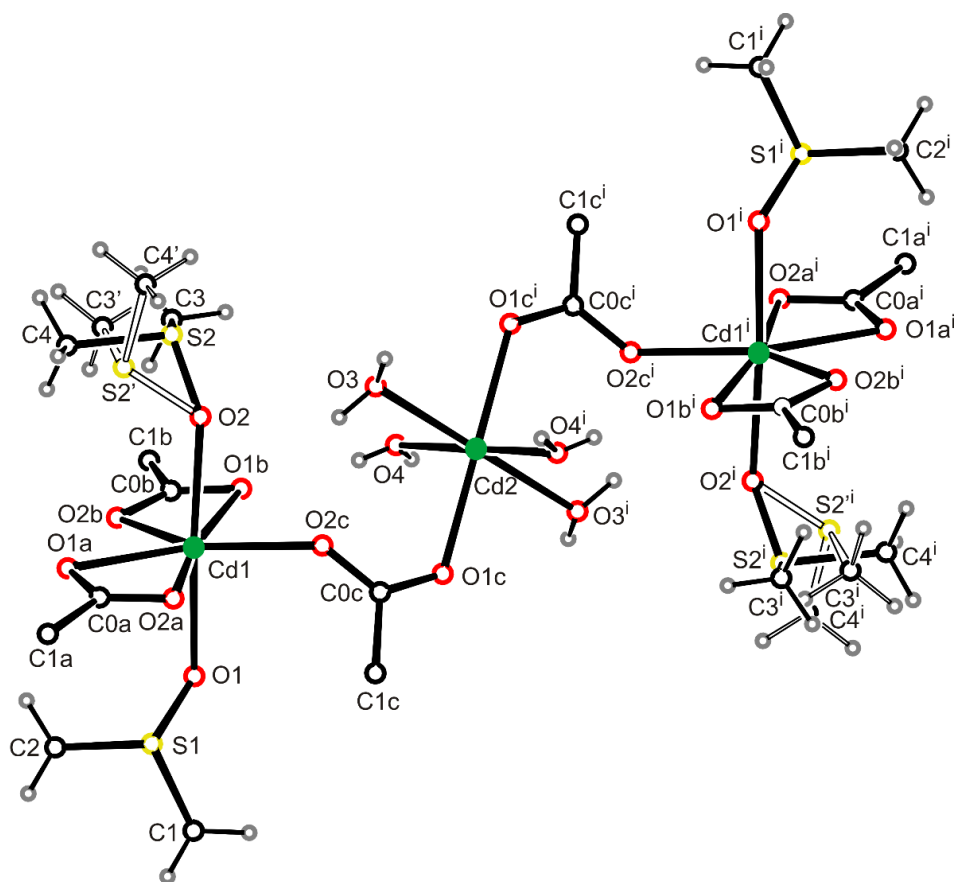
Analiza rentgenograficzna wykazała, że związek kompleksowy Cd(II) jest trimerem i krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna $P2_1/c$. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a = 20,3403(4)$, $b = 14,3079(2)$, $c = 15,0603(3)$ Å, $\beta = 92,4341(17)^\circ$, $V = 4379,00(14)$ Å³, $Z = 2$. Rys. 40 przedstawia asymetryczną jednostkę tego związku kompleksowego wraz z oznaczeniami atomów. W jego strukturze krystalicznej występują trzy krystalograficznie niezależne aniony 5MeOI2CAH^- oznaczone jako a, b i c, które działają jako ligandy mostkujące i chelatujące. Cząsteczki DMSO pełnią funkcję ligandów i cząsteczek rozpuszczalnika w sieci krystalicznej. Ponadto jeden ligand DMSO jest nieuporządkowany w dwóch położeniach z zajętością miejsc 0,5: 0,5. Jedna cząsteczka rozpuszczalnika DMSO jest również nieuporządkowana w dwóch położeniach z zajętością miejsc około 0,7: 0,3.

Poza tym asymetryczna jednostka związku kompleksowego zawiera dwa krystalograficznie niezależne jony Cd(II) (Cd1 i Cd2). Sferę koordynacyjną wokół nich zobrazowano na rys. 41. Jon Cd(II) oznaczony na rysunku jako Cd1 znajduje się w otoczeniu zniekształconej bipiramidy pentagonalnej, w której cztery miejsca koordynacyjne (O1a, O2a, O1b i O2b) są zajęte przez dwa chelatujące aniony 5MeOI2CAH^- , a pozostałe trzy miejsca przez jeden atom tlenu (O2c) mostkującego anionu 5MeOI2CAH^- i dwa atomy tlenu (O1 i O2) ligandów DMSO. Jon Cd(II) oznaczony jako Cd2 skoordynowany jest przez sześć atomów tlenu, cztery (O3, O4, O3ⁱ, O4ⁱ) pochodzące od cząsteczek wody oraz dwa (O1c i O1cⁱ) pochodzące od mostkujących anionów liganda i znajduje się w otoczeniu oktaedrycznym z deformacją rombowa (kod symetrii: (i)=-x, 2-y, -z).



Rys. 40. Jednostka asymetryczna $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}_2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$.
Elipsoidy drgań termicznych obejmują 20% prawdopodobieństwa.

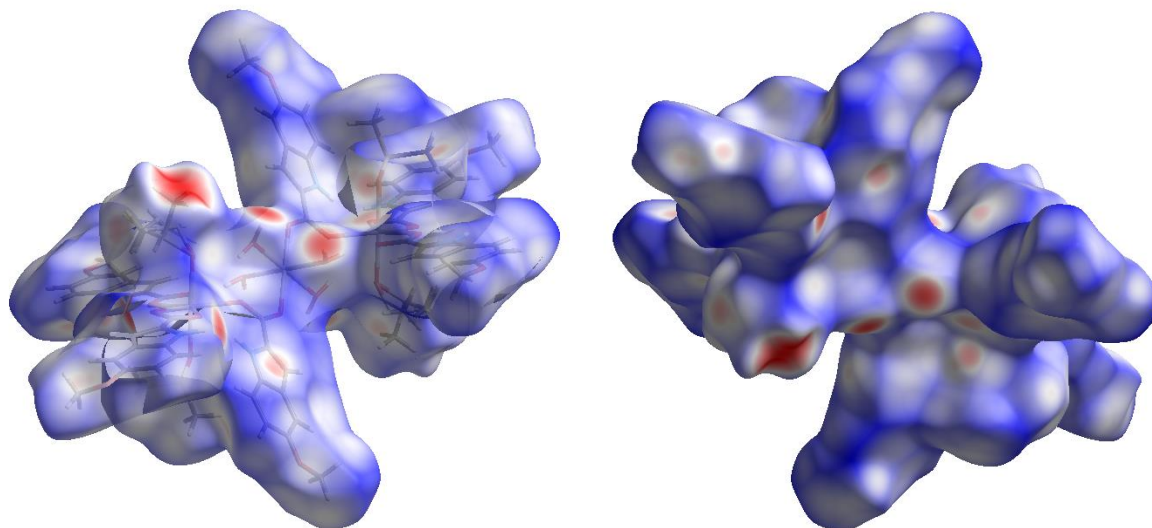
W tabeli 21 przedstawiono parametry geometryczne sfer koordynacyjnych jonów Cd(II) oraz ligandów. Wartości kątów sfer koordynacyjnych, które w regularnym układzie bipiramidy pentagonalnej wynoszą 90° i 180° mieszczą się odpowiednio w zakresie od $82,46(11)^\circ$ do $95,00(12)^\circ$ i $175,8(1)^\circ$. Długości wiązań Cd1-O są w zakresie od 2,294(3) do 2,525(4) Å. Wyznaczone wartości kątów O1c–Cd2–O1cⁱ, O3–Cd2–O3ⁱ i O4–Cd2–O4ⁱ (kod symetrii: (i) = -x, 2-y, -z) są równe $180,0^\circ$, co wskazuje, że jon Cd(II) oznaczony na rys. 41 jako Cd2 znajduje się w środku symetrii. Te kąty są identyczne z odpowiadającymi kątami występującymi w strukturze krystalicznej związku kompleksowego 5MeOI2CAH₂ z jonami Mn(II), $[\text{Mn}(5\text{MeOI}_2\text{CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [44]. Jednakże otoczenie koordynacyjne wokół jonu Mn(II) zostało opisane jako zniekształcony oktaedr, w którym cztery miejsca koordynacyjne są zajęte przez atomy tlenu z czterech grup karboksylanowych czterech anionów 5MeOI2CAH⁻. W $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}_2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ sferę koordynacyjną wokół jonu Cd2(II) można opisać najlepiej jako zniekształcony oktaedr z deformacją rombowa. Cztery atomy tlenu (O3, O3ⁱ, O4 i O4ⁱ) cząsteczek wody tworzą romb, a atomy O1c i O1cⁱ dwóch mostkujących ligandów 5MeOI2CAH⁻ uzupełniają zniekształcony oktaedr (Cd2–O1c ≠ Cd2–O3 ≠ Cd2–O4).



Rys. 41. Sfera koordynacyjna w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$. Kod symetrii: (i) $-x, 2-y, -z$. Dla przejrzystości rysunku pokazano tylko fragmenty anionów $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$.

Powierzchnię Hirshfelda zmapowaną za pomocą d_{norm} [146] dla $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ przedstawiono na rys. 42. Parametry wiązań wodorowych występujących w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ zebrano w tabeli 22 oraz zilustrowano na rys. 43. Atom tlenu O5 cząsteczki rozpuszczalnika DMSO (w sieci krystalicznej) tworzy międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z atomem azotu N1a chelatującego anionu $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$ (odległość $\text{N1a}\cdots\text{O5}$ wynosi $2,879(14)$ Å). Istnieją również słabsze wiązania wodorowe $\text{N1c}-\text{H1c}\cdots\text{O2a}$ i $\text{N1b}-\text{H1b}\cdots\text{O3}^f$ (gdzie atom O2a pochodzi od grupy karboksylanowej, a atom O3^f pochodzi od skoordynowanej cząsteczki wody), z odległościami donor-akceptor równymi odpowiednio $2,948(5)$ Å i $3,089(6)$ Å. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 22, silne wiązania wodorowe obejmuje atomy $\text{O1a}, \text{O1b}, \text{O2b}, \text{O2c}$ grup karboksylanowych, atom O2 liganda DMSO i atom tlenu cząsteczki wody (odległości $\text{O}\cdots\text{O}$ od donora do akceptora mieszczą się w zakresie od $2,684(5)$ do $2,835(5)$ Å). Ponadto atomy węgla C4^i i C3^i nieuporządkowanych cząsteczek DMSO działają jako słabe donory wiązań wodorowych do atomów O1b i O2b ligandów karboksylanowych oraz do atomu

O1 liganda DMSO (odległości C4^j...O1b, C4^j...O1 i C3'^j...O2b mieszczą się w zakresie od 2,836(15) do 3,380(16) Å).



Rys. 42. Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} : przód i tył cząsteczki $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$.
Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 10.

Tabela 21. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ z wartościami obliczonymi (teor.) dla zastosowanego modelu teoretycznego.

	Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.	
Sfera koordynacyjna									
	Cd1–O1a	2,390(3)	2,275	Cd1–O2c	2,239(3)	2,266	Cd2–O1c	2,250(3)	2,356
	Cd1–O2a	2,430(3)	3,364	Cd1–O1	2,323(3)	2,270	Cd2–O3	2,279(3)	2,307
	Cd1–O1b	2,525(4)	2,333	Cd1–O2	2,294(3)	2,342	Cd2–O4	2,299(4)	2,339
	Cd1–O2b	2,297(3)	2,601						
	O1a–Cd1–O2a	54,43(10)	42,7	O1b–Cd1–O2b	53,33(11)	54,0	O1c–Cd2–O1c ⁱ	180,0	
	O1a–Cd1–O1b	135,97(11)	155,6	O1b–Cd1–O2c	84,40(11)	97,7	O3–Cd2–O3 ⁱ	180,0	
	O1a–Cd1–O2b	83,40(1)	99,3	O1b–Cd1–O1	93,55(14)	87,1	O4–Cd2–O4 ⁱ	180,0	
	O1a–Cd1–O2c	138,84(12)	108,5	O1b–Cd1–O2	82,90(15)	81,9	O3–Cd2–O4	93,66(17)	94,9
	O1a–Cd1–O1	90,65(11)	97,5	O2b–Cd1–O2c	137,62(12)	151,7	O3–Cd2–O1c	82,89(13)	83,7
	O1a–Cd1–O2	93,46(13)	90,1	O2b–Cd1–O1	85,81(12)	84,8	O3–Cd2–O4 ⁱ	86,34(17)	
	O2a–Cd1–O1b	169,19(11)	157,0	O2b–Cd1–O2	93,80(12)	84,7	O1c ⁱ –Cd2–O3	97,11(13)	
	O2a–Cd1–O2b	137,43(11)	127,5	O2c–Cd1–O1	95,00(12)	96,5	O1c–Cd2–O4	94,44(16)	
	O2a–Cd1–O2c	84,90(11)	78,8	O2c–Cd1–O2	82,46(11)	89,9	O1c–Cd2–O3 ⁱ	82,89(13)	
	O2a–Cd1–O1	88,88(11)	70,9	O1–Cd1–O2	175,81(13)	168,0	O1c–Cd2–O4 ⁱ	85,56(16)	
	O2a–Cd1–O2	94,21(12)	120,6	Cd1–O1–S1	123,29(19)	118,8	Cd1–O2–S2	144,5(2)	126,9
	C0a–O1a–Cd1	92,2(3)	122,1	C0b–O1b–Cd1	87,7(3)	98,6	C0c–O1c–Cd2	124,3(3)	130,4
	C0a–O2a–Cd1	90,6(3)	70,5	C0b–O2b–Cd1	98,3(3)	86,8	C0c–O2c–Cd1	134,9(3)	134,6
Ligand 5MeOI2CAH									
	O1C–C0c	1,249(5)	1,282	O1a–C0a	1,260(5)	1,312	O1b–C0b	1,248(6)	1,305
	O2C–C0c	1,263(5)	1,317	O2a–C0a	1,255(5)	1,276	O2b–C0b	1,253(5)	1,289
	C0C–C1c	1,472(6)	1,460	C0a–C1a	1,475(6)	1,470	C0b–C1b	1,475(7)	1,459
	C1C–C2c	1,363(6)	1,388	C1a–C2a	1,396(6)	1,384	C1b–C2b	1,364(7)	1,383
	C2C–C3c	1,410(6)	1,428	C2a–C3a	1,414(6)	1,433	C2b–C3b	1,399(7)	1,432
	C3C–C4c	1,411(7)	1,415	C3a–C4a	1,403(6)	1,414	C3b–C4b	1,408(7)	1,413
	C3C–C8c	1,405(7)	1,430	C3a–C8a	1,409(6)	1,427	C3b–C8b	1,402(7)	1,427
	C4C–C5c	1,357(8)	1,386	C4a–C5a	1,372(7)	1,387	C4b–C5b	1,362(8)	1,387

	Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.
C5C–C6c	1,398(9)	1,419	C5a–C6a	1,406(7)	1,417	C5b–C6b	1,373(9)	1,418
C6C–C7c	1,373(8)	1,385	C6a–C7a	1,361(7)	1,384	C6b–C7b	1,372(9)	1,384
C7C–C8c	1,394(7)	1,406	C7a–C8a	1,378(7)	1,404	C7b–C8b	1,395(7)	1,404
C8C–N1c	1,374(6)	1,376	C8a–N1a	1,378(6)	1,382	C8b–N1b	1,362(6)	1,382
C1C–N1c	1,363(5)	1,389	C1a–N1a	1,370(6)	1,390	C1b–N1b	1,357(6)	1,393
C5C–O3c	1,387(6)	1,403	C5a–O3a	1,382(6)	1,340	C5b–O3b	1,386(7)	1,399
O3C–C9c	1,416(9)	1,448	O3a–C9a	1,416(7)	1,448	O3b–C9b	1,376(10)	1,449
O1–S1	1,510(3)	1,728	S1–C1	1,764(6)	1,897	S2–C3	1,757(9)	1,909
O2–S2	1,488(4)	1,729	S1–C2	1,760(6)	1,902	S2–C4	1,599(8)	1,906
O1–S1–C1	105,0(3)	99,5	O2–S2–C3	108,1(6)	103,47	C2–S1–C1	100,9(4)	100,1
O1–S1–C2	106,8(3)	99,3	O2–S2–C4	101,2(5)	101,96	C3–S2–C4	100,4(8)	99,17
O1c–C0c–C1c	116,9(4)	119,7	O1a–C0a–C1a	118,4(4)	117,4	O1b–C0b–C1b	120,5(5)	119,7
O2c–C0c–C1c	119,0(4)	117,7	O2a–C0a–C1a	119,1(4)	118,0	O2b–C0b–C1b	118,8(5)	119,8
O1c–C0c–O2c	124,0(4)	122,6	O2a–C0a–O1a	122,5(4)	124,6	O1b–C0b–O2b	120,7(5)	120,5
C2c–C1c–C0c	128,8(4)	129,1	C2a–C1a–C0a	130,2(4)	132,2	C2b–C1b–C0b	130,8(5)	131,3
N1c–C1c–C2c	109,0(4)	109,4	C2a–C1a–N1a	108,9(4)	108,8	N1b–C1b–C2b	108,6(4)	109,0
N1c–C1c–C0c	122,2(4)	121,5	N1a–C1a–C0a	120,5(4)	119,0	N1b–C1b–C0b	120,6(4)	119,7
C1c–C2c–C3c	108,0(4)	107,2	C1a–C2a–C3a	107,7(4)	107,5	C1b–C2b–C3b	108,2(4)	107,3
C2c–C3c–C4c	134,1(5)	133,9	C4a–C3a–C2a	133,8(4)	133,6	C2b–C3b–C4b	135,2(5)	133,3
C8c–C3c–C4c	119,5(5)	119,5	C4a–C3a–C8a	119,2(4)	119,5	C8b–C3b–C4b	118,7(5)	119,6
C8c–C3c–C2c	106,4(4)	106,6	C8a–C3a–C2a	106,8(4)	106,9	C2b–C3b–C8b	106,2(4)	107,1
C5c–C4c–C3c	118,8(5)	118,3	C5a–C4a–C3a	118,7(5)	118,3	C5b–C4b–C3b	118,4(6)	118,3
C4c–C5c–C6c	120,9(5)	121,7	C4a–C5a–C6a	120,5(5)	121,6	C4b–C5b–C6b	121,8(6)	121,5
C7c–C6c–C5c	122,1(5)	121,1	C7a–C6a–C5a	121,6(5)	121,1	C7b–C6b–C5b	122,3(6)	121,2
C6c–C7c–C8c	117,3(6)	118,0	C6a–C7a–C8a	118,2(5)	117,9	C6b–C7b–C8b	116,5(6)	117,9
N1c–C8c–C7c	131,0(5)	130,4	C7a–C8a–N1a	131,0(5)	131,1	N1b–C8b–C7b	129,8(5)	131,1
N1c–C8c–C3c	107,6(4)	108,1	N1a–C8a–C3a	107,3(4)	107,3	N1b–C8b–C3b	107,9(4)	107,3
C7c–C8c–C3c	121,3(5)	121,5	C7a–C8a–C3a	121,6(5)	121,6	C7b–C8b–C3b	122,3(5)	121,6
C1c–N1c–C8c	109,0(4)	108,8	C1a–N1a–C8a	109,1(4)	109,5	C1b–N1b–C8b	109,1(4)	109,3

	Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.		Eksp.	Teor.
C4c–C5c–O3c	124,8(7)	124,4	C4a–C5a–O3a	124,9(5)	124,4	C4b–C5b–O3b	124,7(7)	124,5
O3c–C5c–C6c	114,3(6)	113,9	O3a–C5a–C6a	114,6(5)	114,0	C6b–C5b–O3b	113,5(6)	114,0
C5c–O3c–C9c	116,7(6)	118,5	C5a–O3a–C9a	116,4(4)	118,7	C9b–O3b–C5b	118,0(6)	118,6

Kod symetrii: (i) -x, 2-y, -z.

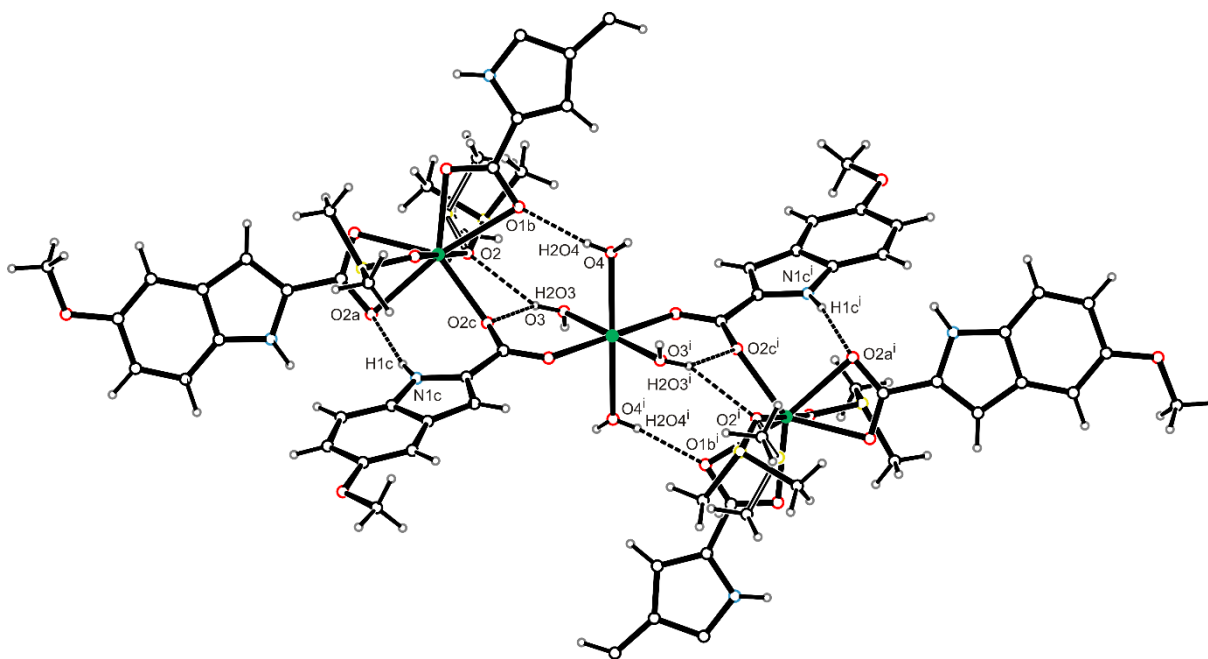
Numerację atomów dla sfery koordynacyjnej pokazano na rys. 40.

Atomy O1 i O2 pochodzą ze skoordynowanych cząsteczek DMSO; O3, O3ⁱ, O4 i O4ⁱ pochodzą ze skoordynowanych cząsteczek wody, a pozostałe atomy tlenu z grup karboksylanowych ligandów 5MeOI2CAH⁻.

Tabela 22. Parametry geometryczne (Å, °) w wiązaniach wodorowych występujących w strukturze krystalicznej $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$.

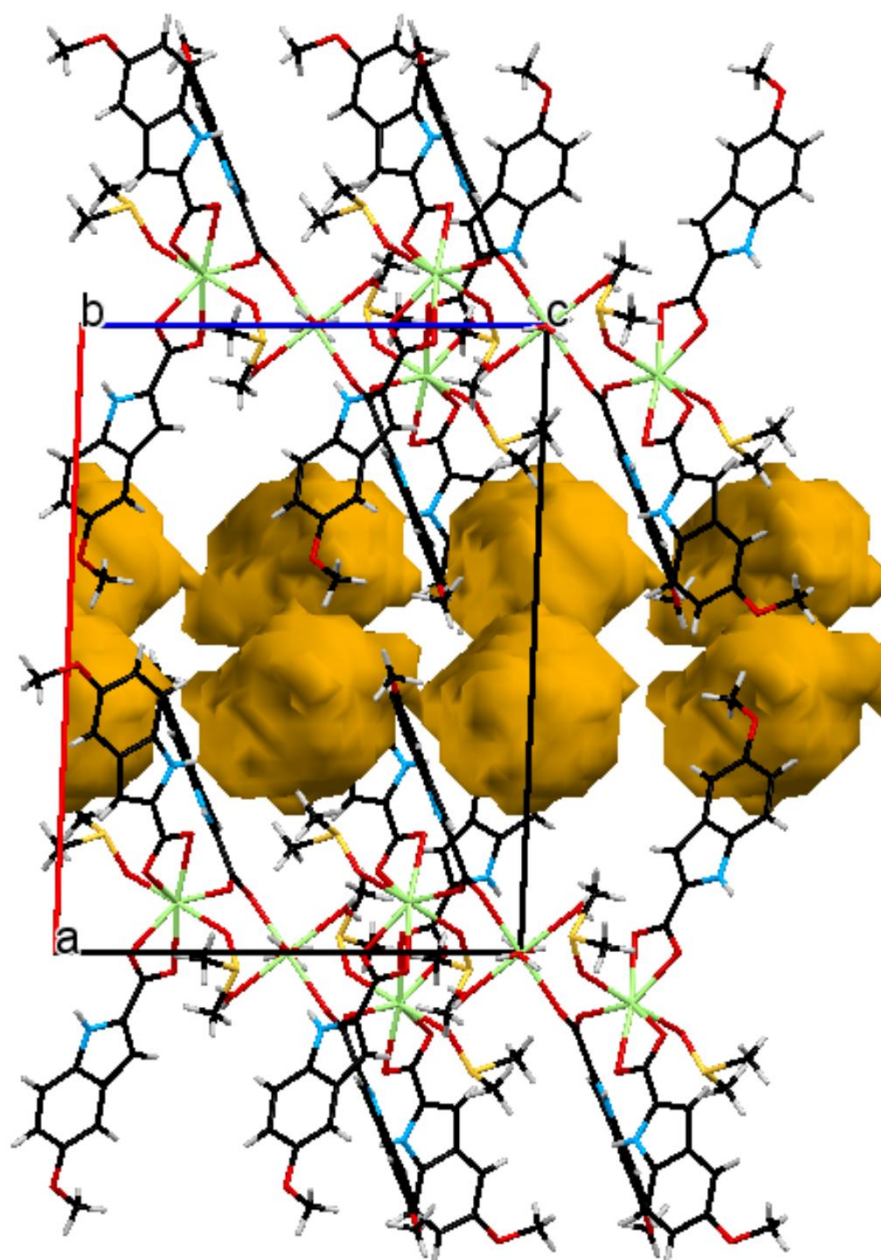
D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	D-H...A
N1a-H1a...O5	0,86	2,05	2,879(14)	162
N1a-H1a...O5'	0,86	1,99	2,785(24)	153
N1b-H1b...O3 ^f	0,86	2,27	3,089(6)	159
N1c-H1c...O2a	0,86	2,11	2,948(5)	166
O3-H1O3...O2b ^g	0,78(4)	1,92(5)	2,684(5)	165(4)
O3-H2O3...O2	0,82(8)	2,35(7)	3,017(5)	140(7)
O3-H2O3...O2c	0,82(8)	2,18(8)	2,835(5)	137(7)
O4-H1O4...O1a ^h	0,81(6)	1,96(6)	2,770(6)	177(6)
O4-H2O4...O1b	0,69(9)	2,06(9)	2,746(7)	170(12)
*C4 ^j -H4(D)...O1b	0,96	2,46	2,836(15)	103
*C4 ^j -H4(E)...O1	0,96	2,36	3,306(16)	169
*C3'-H3'1...O2b	0,96	2,58	3,380(16)	141

Kody symetrii: (f) $x, 3/2-y, 1/2+z$; (g) $x, 3/2-y, -1/2+z$; (h) $-x, 1/2+y, 1/2-z$; (j) $-x, -1/2+y, 1/2-z$;
* nieuporządkowane cząsteczki DMSO.



Rys. 43. Wiązania wodorowe w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ oznaczone przerywaną linią. Kod symetrii: (i) $-x, 2-y, -z$.

Rys. 44 przedstawia puste przestrzenie zawierające cząsteczki rozpuszczalnika DMSO. Jeśli puste przestrzenie są stabilne podczas eliminacji cząsteczek gościa (często rozpuszczalników), takie materiały można stosować do przechowywania gazów, takich jak wodór i dwutlenek węgla.



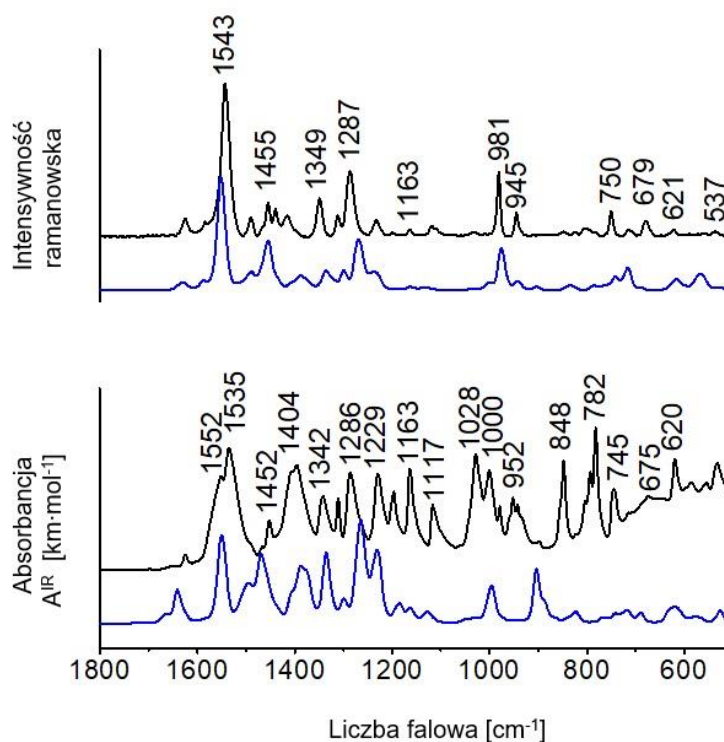
Rys. 44. Przestrzenie zawierające cząsteczki rozpuszczalnika DMSO w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}_2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$.

Pełną optymalizację geometrii do obliczenia widm oscylacyjnych przeprowadzono dla jednostki asymetrycznej na podstawie parametrów strukturalnych uzyskanych w badaniach krystalograficznych. Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych parametrów geometrycznych sfer koordynacyjnych jonów Cd(II) oraz ligandów przedstawiono w tabeli 21. Średnie odchylenie procentowe (D) między eksperymentalną i teoretyczną długością wiązań dla sfer koordynacyjnych jest mniejsze od 8%, a dla ligandów mniejsze od 3%. Wartości D dla

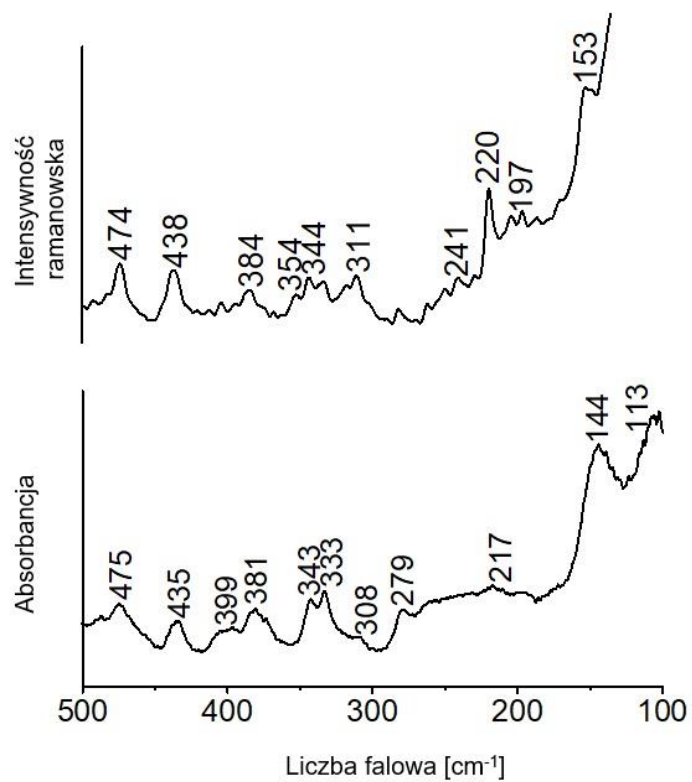
kątów są poniżej 11% (dla sfer koordynacyjnych) i 1% (dla ligandów). Większe wartości D dla sfer koordynacyjnych, w porównaniu z uzyskanymi dla ligandów, spowodowane są ograniczeniami zastosowanego modelu obliczeniowego.

5.5.2. Widma oscylacyjne $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$

Widma oscylacyjne związku kompleksowego z jonami Cd(II) w zakresach $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ oraz $500\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ zilustrowano na rys. 45 i 46. Teoretyczne widma IR i Ramana (oznaczone niebieską linią) porównano z odpowiadającymi widmami eksperymentalnymi (czarna linia) na rys. 45. Wszystkie obliczone liczby falowe, intensywności IR i Ramana oraz przypisania dla 276 drgań normalnych (94 atomów) asymetrycznej jednostki zestawiono w tabeli S14 w Suplemencie do pracy. Natomiast w tabeli 23 zebrano eksperymentalne pasma obserwowane w widmach w podczerwieni i Ramana, a także odpowiadające im wyniki teoretyczne. Te wyniki porównano z danymi opisanymi wcześniej dla liganda 5MeOI2CAH2 i jego związków kompleksowych z jonami Mn(II) i Zn(II) [44, 50] oraz innych podobnych układów [47, 70, 168, 136, 172].



Rys. 45. Eksperymentalne (linia czarna) oraz teoretyczne (linia niebieska) widma MIR i FT-R $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ w zakresie $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 46. Widma FIR i FT-R $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$ w zakresie 500-100 cm^{-1} .

Tabela 23. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$ z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}), intensywnościami w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$), aktywnościami (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywnościami ramanowskimi (I^{R}) obliczonymi dla jednostki asymetrycznej.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
3280 m		3300	319	816	6	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3055 w	3056 w	3057	5	85	1	$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
2991 w	3001 w	3019	33	196	2	$\nu(\text{Me})$
2942 w		2939	10	152	2	$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
2910 w	2917 m	2920	25	153	2	$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
2828 w	2832 w	2850	1417	471	6	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1624 w	1625 m	1629	24	119	6	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{CN})$
	1583 w	1590	2	61	3	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{NH})$
1552 s	1543 vs	1555	388	1433	73	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{chel}}, \nu(\text{CC})$
1535 vs		1545	386	683	35	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{most}}, \nu(\text{CC})$
	1490 m	1494	228	79	4	$\delta(\text{Me}), \delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}, \nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{chel}}$
1467 w		1469	246	48	3	$\delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}, \delta(\text{Me})$
1452 m	1455 m	1465	104	180	10	$\delta(\text{Me}), \delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	1440 m	1436	26	75	4	$\delta(\text{NH}), \delta(\text{CH}), \delta(\text{Me}), \delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	1415 m	1407	97	54	3	$\delta(\text{NH}), \delta(\text{CH})$
1404 s		1393	372	193	12	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{chel}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CN})$
1396 s		1370	313	61	4	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{most}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CN})$
1342 m	1349 m	1341	12	15	1	$\delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
1311 m	1312 m	1330	155	47	3	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
1286 s	1287 s	1319	27	58	4	$\delta(\text{CH})$
1229 s	1232 m	1255	185	25	2	$\delta(\text{CH}), \delta(\text{NH})$
1197 m	1200 w	1225	250	54	4	$\delta(\text{NH}), \delta(\text{CH}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})_{\text{met}}$
1163 s	1163 w	1162	86	25	2	$\delta(\text{Me}), \delta(\text{CH}), \nu(\text{CC})$
1117 m	1119 w	1118	37	2	0	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{CC}), \delta(\text{NH})$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
1028 s	1029 w	1026	44	10	1	$\delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$, $\nu(\text{SO})_{\text{solv}}$
1000 s		1001	2	7	1	$\delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$, $\nu(\text{SO})_{\text{solv}}$
979 m	981 s	976	10	153	17	$\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$
952 m		953	4	1	0	$\delta(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
943 m	945 m	942	5	35	4	$\delta(\text{R6})$, $\nu(\text{CO})_{\text{met}}$, $\nu(\text{CC})$
898 w		888	32	0	0	$\gamma(\text{CH})$
848 s	848 w	851	3	2	0	$\gamma(\text{CH})$
	824 w	832	4	16	2	$\delta(\text{R6})$
804 m	803 w	820	40	1	0	$\gamma(\text{CH})$
794 s		785	3	30	4	$\delta(\text{COO})(\text{sciss})_{\text{chel}}$, $\nu(\text{CO})_{\text{met}}$, $\delta(\text{R5})$
782 vs		755	2	5	1	$\gamma(\text{COO})(\text{wag})_{\text{most}}$, $\gamma(\text{CH})$, $\tau(\text{R5/R6})$
745 m	750 m	745	29	21	3	$\tau(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{CO})_{\text{met}}$
715 w	716 w	718	49	25	4	$\nu(\text{S1O1})$
	679 m	717	62	112	19	$\nu(\text{S2O2})$
675 w		691	111	10	2	$\delta(\text{H}_2\text{O})(\text{rock})$
620 m	621 w	615	64	8	2	$\delta(\text{H}_2\text{O})(\text{rock})$
598 w		602	1	13	3	$\nu_{\text{as}}(\text{CS})$, $\gamma(\text{H}_2\text{O})$
586 w		574	2	44	10	$\nu_{\text{s}}(\text{CS})$
556 w		563	15	3	1	$\delta(\text{R5/R6})$
534 m	537 w	529	33	4	1	$\delta(\text{CO})_{\text{met}}$, $\delta(\text{R6})$
475 m	474 w	481	18	6	2	$\delta(\text{CO})_{\text{met}}$, $\delta(\text{COO})_{\text{chel}}(\text{rock})$
435 m	438 w	442	7	2	1	$\gamma(\text{R5/R6})$, $\gamma(\text{CH})$
399 w, br		396	20	0	0	$\nu(\text{Cd1O2})_{\text{most}}$, $\nu(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{R5/R6})$
381m	384 w	381	11	3	1	$\nu(\text{Cd1O})_{\text{chel}}$, $\nu(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
	354 w	354	35	2	1	$\nu(\text{Cd1O1})_{\text{DMSO}}$, $\nu(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$
343 m	344 w	348	5	19	8	$\nu(\text{Cd1O2})_{\text{DMSO}}$, $\nu(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$
333 m	332 w	331	68	6	3	$\nu(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$

FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm
	318 w	307	4	4	2	$\nu(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu(\text{Cd1O2})_{\text{DMSO}}$
308 w	311 w	301	84	6	3	$\nu(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
279 w	281 w	275	15	2	1	$\tau(\text{R5/R6})$, $\tau(\text{Me})$
	262 w	271	9	0	0	$\tau(\text{R5/R6})$, $\tau(\text{Me})$, $\tau(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	249 w	248	11	4	2	$\delta(\text{OSC})$, $\delta(\text{CSC})$
	241 w	242	8	2	1	$\delta(\text{CO})_{\text{met}}$, $\delta(\text{CSC})$, $\gamma(\text{Cd1O2})_{\text{DMSO}}$
	230 w	237	13	3	2	$\tau(\text{R5/R6})$, $\delta(\text{CSC})$
217 w, br	220 w	233	55	2	1	$\tau(\text{R5/R6})$, $\delta(\text{Cd1O})_{\text{b}}$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
	204 w	208	12	5	3	$\tau(\text{R5/R6})$, $\tau(\text{Me})$, $\delta(\text{Cd1O})_{\text{b}}$
	197 w	198	5	1	1	$\delta(\text{CSC})$, $\tau(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	187 w	187	3	3	3	$\tau(\text{CO})_{\text{met}}$, $\tau(\text{R5/R6})$
	169 w	171	1	1	0	$\tau(\text{CS})$, $\delta(\text{OSC})$, $\gamma(\text{Cd1O1})_{\text{DMSO}}$
	153 w	157	4	2	2	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\delta(\text{CSC})$, $\gamma(\text{Cd1O1})_{\text{DMSO}}$
144 s		145	17	1	1	$\tau(\text{COCd1O}_{\text{COO}})$
113 s		119	39	1	1	$\nu(\text{Cd1O})_{\text{chel}}$, $\tau(\text{SOCd1O}_{\text{COO}})$
106 s		107	6	1	1	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
102 s		103	7	1	2	$\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{CO})_{\text{met}}$
98 s		99	1	1	2	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\tau(\text{S1O1Cd1O1}_{\text{COO}})$, $\delta(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$

Objaśnienia skrótów: chel – chelatujący jon 5MeOI2CAH^- , most - mostkujący jon 5MeOI2CAH^- , met – grupa metoksy C-O-C, solv – cząsteczka rozpuszczalnika DMSO w sieci krystalicznej. Pozostałe objaśnienia skrótów jak w tabeli 4.

Drgania grupy [Cd(COO)]

Zgodnie z obliczonymi liczbami falowymi pasm, ich intensywnościami oraz obliczonymi rozkładami energii potencjalnej, silne pasma przy 1552 cm^{-1} (MIR) i 1543 cm^{-1} (FT-R) należy przypisać do antysymetrycznych drgań rozciągających chelatujących grup karboksylanowych $\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{chel}}$ jonów $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$. Obliczona liczba falowa dla tego drgania (1555 cm^{-1}) bardzo dobrze zgadza się z doświadczeniem (tabela 23). Pasma związane z antysymetrycznym drganiem rozciągającym grupy COO mostkujących jonów $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{most}}$ pojawia się przy 1535 cm^{-1} w widmie MIR, podczas gdy odpowiadające mu pasmo w widmie Ramana prawdopodobnie pokrywa się z pasmem dla drgań $\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{chel}}$. Obliczona liczba falowa tego pasma (1545 cm^{-1}) również potwierdza to przypisanie. Należy wspomnieć, że w widmach wolnego liganda, przy wymienionych liczbach falowych nie występują żadne pasma [50].

W widmie MIR szerokie i silne pasmo z dwoma maksimumami przy 1404 i 1396 cm^{-1} należy przypisać do symetrycznych drgań rozciągających chelatujących i mostkujących grup karboksylanowych w $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$. Jak pokazano w tabeli 23, symetryczne drgania rozciągające $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ są silnie sprzężone z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{CC})$ i $\nu(\text{CN})$. Obliczona liczba falowa dla symetrycznych drgań rozciągających chelatującej grupy karboksylanowej, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{chel}}$ (1393 cm^{-1}), jest zgodna z eksperymentem, jednak liczba falowa dla symetrycznych drgań rozciągających mostkującej grupy karboksylowej, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{most}}$ (1370 cm^{-1}), jest nieco zaniżona, o około 26 cm^{-1} w porównaniu z obserwowaną liczbą falową. Niemniej jednak z tego porównania jasno wynika, że różnica między liczbami falowymi pasm dla drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) jest podobna zarówno dla chelatujących, jak i mostkujących grup karboksylanowych w badanym związku kompleksowym kadmu.

Obliczona różnica liczb falowych $\Delta\nu = 1535 - 1396 = 139\text{ cm}^{-1}$ dla mostkującej grupy karboksylanowej w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$ jest podobna do odpowiednich wartości podanych dla innych związków kompleksowych metali z mostkującymi grupami karboksylanowymi [44, 50, 70, 136, 168].

Z drugiej strony, obliczona różnica $\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 1552 - 1404 = 148\text{ cm}^{-1}$ dla chelatującej grupy karboksylanowej w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$ jest prawie równa tej opisanej dla innych związków kompleksowych Cd(II) z chelatującymi grupami

karboksylanowymi (140 cm^{-1}) [193], w których liczby falowe pasm dla drgań $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ przypisano odpowiednio przy 1545 i 1405 cm^{-1} .

Dlatego kryterium wartości $\Delta\nu$, często stosowane w literaturze [168] w celu rozróżnienia koordynacji chelatującej i mostkującej grup karboksylanowych, powinno być traktowane z ostrożnością.

W zakresie niskich liczb falowych (poniżej 400 cm^{-1}) przewiduje się pasma związane z drganiami rozciągającymi i zginającymi wiązań Cd–O. Obliczone liczby falowe dla tych pasm są zgodne z eksperymentem (tabela 23). Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej słabe, szerokie pasmo przy 399 cm^{-1} wynika głównie z drgań rozciągających mostkującej grupy karboksylanowej z jodem Cd(II), $\nu(\text{Cd1O2})$, sprzężonych z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{Cd2O3}_{\text{H}_2\text{O}})$. Pasma o średniej intensywności przy 381 cm^{-1} w widmie FIR i słabe, szerokie pasmo przy 384 cm^{-1} w widmie FT-R przypisano do drgań rozciągających wiązania Cd1–O, w którym atom tlenu pochodzi od chelatującej grupy karboksylanowej, sprzężonych z drganiami rozciągającymi wiązania Cd2–O4, w którym atom tlenu O4 pochodzi od cząsteczki wody.

Drgania [Cd(DMSO)]

DMSO może wiązać się z jodem metalu poprzez atomy siarki lub tlenu. W związku kompleksowym $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$, jony Cd(II) są wiązane przez atomy tlenu dwóch ligandów DMSO, co wykazały badania krystalograficzne. Wiadomo, że w układach z wiązaniem przez atom siarki pasma dla drgań rozciągających wiązania S=O są obserwowane przy wyższych liczbach falowych, natomiast w układach z wiązaniem przez atom tlenu przy niższych liczbach falowych niż w niezwiązanym DMSO [168].

Zgodnie z obliczeniami, słabe pasmo przy 716 cm^{-1} i pasmo o średniej intensywności przy 679 cm^{-1} w widmie Ramana można przypisać drganiom rozciągającym wiązania S=O. W widmie FT-IR DMSO zmierzonego w matrycy Ar pasmo dla drgań rozciągających niezwiązanej grupy S=O przypisano przy 1091 cm^{-1} [172]. Jest zatem jasne, że dwie cząsteczki DMSO są skoordynowane z jodem Cd(II) przez atomy tlenu, co powoduje przesunięcie pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{S=O})$ do niższych liczb falowych. Należy zauważyć, że podobne przesunięcia pasm dla drgań $\nu(\text{S=O})$ do niższych liczb falowych (ok. 750 cm^{-1}) odnotowano w związku kompleksowym $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\text{PtCl}_6]$ [172].

Jak wspomniano w rozdziale 5.5.1. w strukturze krystalicznej $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$, cząsteczki DMSO odgrywają podwójną rolę,

jako ligandy i cząsteczki rozpuszczalnika w sieci krystalicznej. Grupa S=O cząsteczek rozpuszczalnika bierze udział w wiązaniu wodorowym (N1a–H1a...O5). Zatem oczekuje się, że pasma dla drgań rozciągających wiązania S=O powinny być obserwowane przy nieco niższych liczbach falowych niż w widmie FT-IR zmierzonym w matrycy Ar. Dwa silne pasma obserwowane w widmie MIR $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$ przy 1028 i 1000 cm^{-1} można przypisać drganiom sprzężonym, z dużym udziałem drgań rozciągających $\nu(\text{S}=\text{O})$ cząsteczek rozpuszczalnika w sieci krystalicznej.

Jak wykazały obliczenia, pasma przy 343 cm^{-1} (FIR), 344 cm^{-1} (FT-R) i 354 cm^{-1} (FT-R) są głównie spowodowane przez drgania rozciągające wiązań Cd1–O1 oraz Cd1–O2 z udziałem atomów tlenu ligandów DMSO (tabela 23). Drgania rozciągające wiązania Cd2–O3, w którym O3 jest atomem tlenu cząsteczki wody, również mają udział w tych pasmach.

Drgania $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})]$

Szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy 3280 cm^{-1} jest niewątpliwie związane z drganiami rozciągającymi skoordynowanych cząsteczek wody. Dla tych cząsteczek wody, które są zaangażowane w silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, przewiduje się pasma dla drgań rozciągających, $\nu(\text{H}_2\text{O})$, przy około 2850 cm^{-1} , które są w dobrej zgodności z widmem MIR (2828 cm^{-1}). Drgania zginające nożycowe cząsteczek wody są prawdopodobnie ukryte pod silną absorpcją drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$. W widmie MIR pasma przy 675 i 620 cm^{-1} zostały przypisane do drgań zginających wahadłowych cząsteczek wody. Obliczone liczby falowe, odpowiednio 691 i 615 cm^{-1} , są również zgodne z danymi doświadczalnymi.

Pasma przy 333 i 308 cm^{-1} w widmie FIR oraz przy 332, 318 i 311 cm^{-1} w widmie Ramana są spowodowane drganiami rozciągającymi wiązań Cd2–O4 i Cd2–O3, w których atomy tlenu pochodzą od cząsteczek wody.

Szczegółowe przypisania charakterów pozostałych pasm przedstawiono w tabeli 23 i tabeli S14 (w Suplemencie do pracy).

5.5.3. Struktura molekularna i widmo MIR $[\text{Cd}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

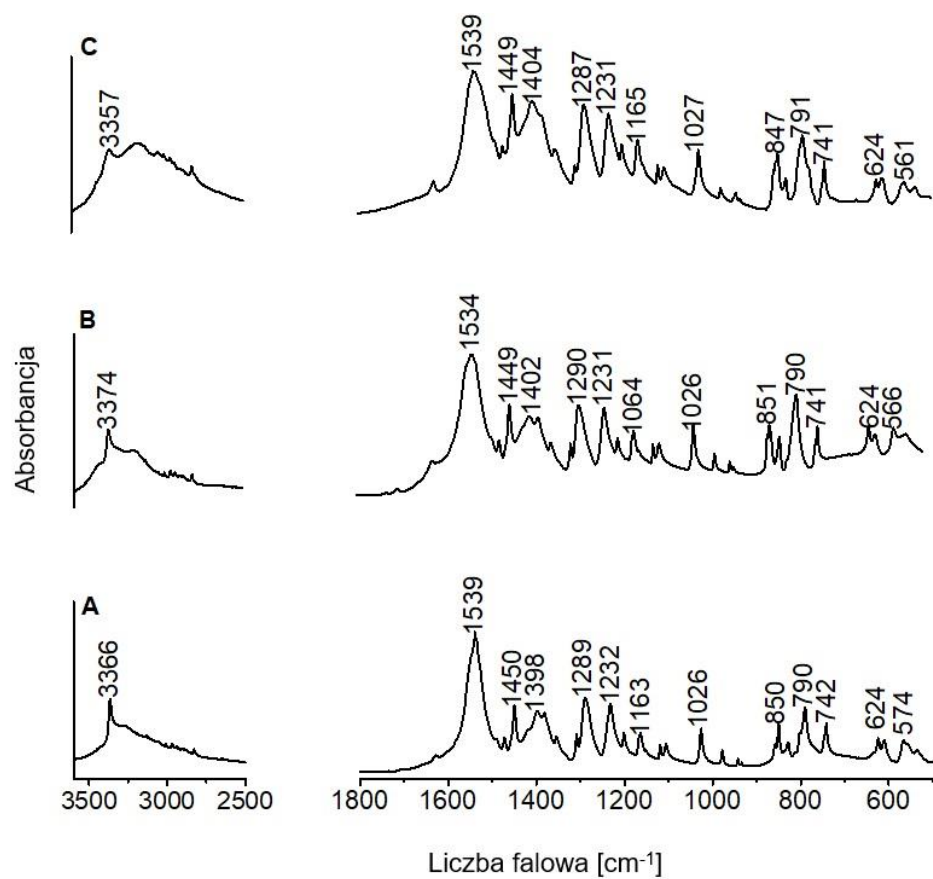
Na rys. 47 porównano widmo MIR otrzymanego związku kompleksowego 5MeOI2CAH2 z jonami Cd(II), (krzywa C), z opisanymi w literaturze widmami MIR $[\text{Mn}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [44] (krzywa B) i $[\text{Zn}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (krzywa A) [50]. Analiza rentgenowska monokryształu wykonana dla $[\text{Mn}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wykazała

polimeryczną strukturę związku oraz dwukleszczowe mostkujące działanie O-deprotonowanego liganda $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$ przez dwa karboksylanowe atomy tlenu [44]. Otoczenie koordynacyjne wokół jonu Mn(II) zostało opisane jako zdeformowany oktaedr (wydłużenie kwadratowe), w którym cztery miejsca koordynacyjne są zajęte przez atomy tlenu czterech grup karboksylanowych czterech jonów $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$, a dwa pozostałe miejsca zostały uzupełnione przez dwie cząsteczki wody w układzie *trans*. Jak wynika z porównania widm FT-IR tych trzech związków kompleksowych, odpowiednie pasma są obserwowane przy prawie tych samych liczbach falowych. Również względne intensywności tych pasm wykazują bardzo bliskie podobieństwo. Na przykład bardzo silne pasma absorpcji, przy 1539 cm^{-1} dla związku kompleksowego z jonami Zn(II) i przy 1534 cm^{-1} dla związku kompleksowego z jonami Mn(II) , zostały przypisane do antysymetrycznych drgań rozciągających mostkującej grupy karboksylanowej, $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ [44, 50]. W widmie MIR $[\text{Cd}(5\text{MeOI}2\text{CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ występuje pasmo przy tej samej liczbie falowej, 1539 cm^{-1} , jak dla związku kompleksowego z jonami Zn(II) . Pasma związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, są obserwowane przy 1398 , 1402 i 1404 cm^{-1} odpowiednio dla związków kompleksowych z jonami Zn(II) , Mn(II) i Cd(II) .

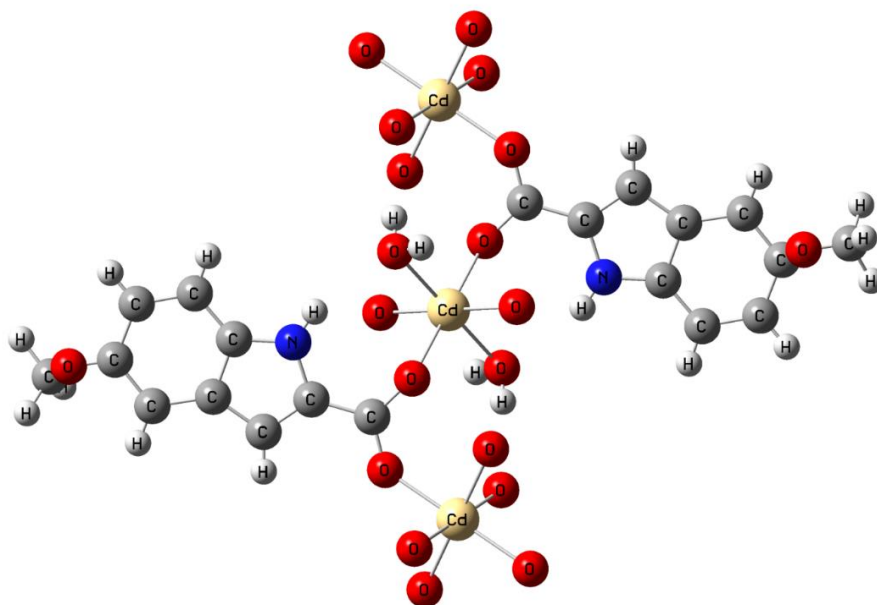
Szczegółowe badania widm oscylacyjnych w oparciu o obliczenia DFT i obliczone rozkłady energii potencjalnej zostały już opublikowane dla związku kompleksowego z jonami Zn(II) [50]. Wyniki te posłużyły do przypisania pasm w widmie MIR otrzymanego związku kompleksowego $[\text{Cd}(5\text{MeOI}2\text{CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. W tabeli 24 zostały zamieszczone wszystkie eksperymentalne pasma obserwowane na widmie FT-IR związku kompleksowego z jonami Cd(II) wraz z ich przypisaniami wykonanymi na podstawie danych literaturowych opublikowanych dla związków kompleksowych z jonami Mn(II) i Zn(II) .

Bliskie podobieństwo widm w podczerwieni związków kompleksowych $5\text{MeOI}2\text{CAH}2$ z jonami Zn(II) , Mn(II) i Cd(II) prowadzi do wniosku, że te związki kompleksowe są izostrukuralne, $[\text{M}(5\text{MeOI}2\text{CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$ i Cd).

Wobec tego, analogicznie do opisanej struktury krystalicznej dla związku kompleksowego z jonami Mn(II) [44], można stwierdzić, że w $[\text{Cd}(5\text{MeOI}2\text{CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ jon Cd(II) posiada również oktaedryczne otoczenie i jest skoordynowany do czterech atomów tlenu z czterech mostkujących grup karboksylanowych ligandów $5\text{MeOI}2\text{CAH}^-$, podczas gdy dwa pozostałe miejsca są zajęte przez dwie cząsteczki wody. Proponowaną strukturę molekularną polimerycznego związku kompleksowego z jonami Cd(II) zaprezentowano na rys. 48.



Rys. 47. Widma MIR $\text{Zn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ (A) [50], $\text{Mn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ (B) [44] i $[\text{Cd}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_n$ (C) w zakresie $3600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 48. Proponowana struktura molekularna $\text{Cd}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)_n$.

Tabela 24. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych $[\text{Cd}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ z liczbami falowymi obserwowanymi w widmach $[\text{Mn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [44] i $[\text{Zn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [50] oraz teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone dla teoretycznego modelu $[\text{Zn}(\text{5MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [50].

$[\text{M}(\text{5MeOI2CAH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$						
M = Cd(II)	M = Mn(II) [44]	M = Zn(II) [50]		Obliczenia B3LYP [50]		
FT-IR	FT-IR	FT-IR	FT-Raman	ν^a	A^{IR}	Przypisania pasm
3357 s	3374 s	3366 s	3303 m	3323	109	ν N1H
3173 s	3210 m					
3131 w	3131 w	3130 w		3136	9	ν C2H
				3087	15	ν C4H
			3073 m	3082	59	ν C6H, ν C7H
3048 w				3073	3	ν_{as} CH ₃
				3071	7	ν C7H, ν C6H
3009 w	3010 w		3033 w	3028	1	ν_{as} CH ₃
2968 w	2940 w	2941 w		2934	39	ν_{s} CH ₃
1628 w	1628 w	1628 w		1627	727	ν C6C7
			1583 w	1566	9	ν C1C2, ν N1C8, δ N1H
		1551 sh	1551 s	1535 ^c	195	ν C3C4
1539 s	1534 s	1539 s		1436 ^c	225	ν_{as} COO
			1530 m	1541	230	ν C1C2
1449 s	1449 m	1450 s	1456 m	1501	1038	ν C5O3
			1447 m	1447	31	δ_{as} CH ₃
			1432 m	1428	47	δ_{as} CH ₃
		1417 w	1416 m	1401	115	δ_{as} CH ₃
1404 s	1402 s	1398 s		1296 ^c	142	ν_{s} COO
1383 sh	1383 s	1382 s	1383 w	1382	363	ν N1C8, ν C3C8
1354 m	1354 w	1354 m	1354 s	1375	469	δ_{s} CH ₃ , ν C5O3
1308 w	1308 w	1308 m	1309 m	1341	26	ν_{s} COO, ν C1C0, ν C1N1
1287 s	1290 s	1289 s	1293 m	1271	96	δ C2H
1231 s	1231 s	1232 s	1232 m	1258	243	δ C4H, ν C5C6, ν C4C5

$[M(5MeOI2CAH)_4(H_2O)_2]_n$						
M = Cd(II)	M = Mn(II) [44]	M = Zn(II) [50]		Obliczenia B3LYP [50]		
FT-IR	FT-IR	FT-IR	FT-Raman	ν^a	A^{IR}	Przypisania pasm
1201 m	1200 m	1201 m	1200 w	1209	48	ν C7C8, δ N1H, δ C7H
1165 m	1164 m	1163 m	1171 w	1161	98	δ_{rock} CH ₃
	1151 w	1151 w		1154	16	δ C7H, δ C6H
1119 m	1119 m	1119 m	1119 w	1114	578	ν C2C3
1105 m	1105 m	1106 m		1111	14	δ_{rock} CH ₃
1027 s	1026 s	1026 s	1025 w	1105	35	ν_s COO, ν C1N1, ν C1C0
976 w	977 m	978 m	977 s	898 ^c	11	ν C5C6, ν C4C5
942 w	942 w	943 w	942 m	933	4	δ R5, ν C1N1
933 w	933 w	934 w	900 w	889	53	γ C4H
	856 w	858 w	865 w	851 ^c	8	γ C2H
847 m	851 m	850 m	849 w	885	163	δ R6
829 w	829 m	829 w		817	13	ν C3C8, δ R5
	802 w	802 w		812	29	γ C7H, γ C6H
791 s	790 s	790 s	789 m	763	44	δ_{wag} COO
			767 w	734	10	τ R6, γ C5O3, τ R5
741 m	741 m	742 s	748 s	774 ^c	34	δ_{sciss} COO
		686 m		706	133	ν C3C8, ν C7C8, δ R6
				673	33	γ N1H
668 w	668 w	670 m				δ_{rock} H ₂ O
624 m	624 m	624 m	622 vw			δ_{rock} H ₂ O
610 m	610 m	613 m		620	1	γ C5O3
		598 sh	598 vw	593	14	δ_{rock} COO, δ R5
		586 m	580 vw	575	6	τ R5, γ C1C0
561 m	566 m	574 w		560	21	δ R6
535 m	544 m	516 w		512	192	δ R6, δ O3C9
514w, br	488 w	484 w	489 vw			δ_{wag} H ₂ O
437 m	439 m	437 m	438 vw	456	22	δ R6, δ C5O3, ν O3C9

[M(5MeOI2CAH)₄(H₂O)₂]_n						
M = Cd(II)	M = Mn(II) [44]	M = Zn(II) [50]		Obliczenia B3LYP [50]		
FT-IR	FT-IR	FT-IR	FT-Raman	ν^a	A^{IR}	Przypisania pasm
428 w		427 w		417	10	τR6

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 4. Numeracja atomów ligandów jest zgodna z numeracją podaną na rys. 40.

5.6. Struktura krystaliczna i widma FT-IR polimeru koordynacyjnego I3CAH2 z jonami Co(II)

5.6.1. Struktura krystaliczna [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n

Rentgenowska analiza strukturalna monokryształu wykazała, że związek kompleksowy I3CAH2 z jonami Co(II), [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n, krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej *Cc*, a parametry komórki elementarnej są następujące: $a = 33,406(7)$, $b = 5,9287(12)$, $c = 8,2790(17)$ Å, $\beta = 91,52(3)^\circ$, $V = 1639,1(6)$ Å³, $Z = 4$. Strukturę polimeryczną związku kompleksowego i schemat numeracji atomów przedstawiono na rys. 49.

Jony Co(II) są dobrze rozdzielone (odległość $\text{Co}\cdots\text{Co}=4,2168(10)$ Å). Każdy jon Co(II) jest połączony z następnym jonem Co(II) przez pojedynczy mostek syn-skośny I3CAH⁻. Każdy jon centralny Co(II) jest pięciokoordynacyjny przez dwa atomy tlenu chelatującego O-deprotonowanego liganda I3CAH⁻ (oznaczony jako B), jeden atom tlenu mostkującego drugiego O-deprotonowanego liganda I3CAH⁻ w tej samej niezależnej jednostce (oznaczony jako A), jeden atom tlenu cząsteczki wody i jeden atom tlenu mostkującego O-deprotonowanego liganda I3CAH⁻ z sąsiedniej jednostki [Co(I3CAH)₂(H₂O)]. Wąski kąt wiązania liganda chelatującego narzuca nieregularną pięciokoordynacyjną geometrię podobną do opisanej dla [Zn(I3CAH)₂(H₂O)]_n [47]. Koordynacja wokół jonów Co(II) jest pośrednia między bipiramidą trygonalną o symetrii *D*_{3h}, a piramidą kwadratową o symetrii *C*_{4v}, rys. 50. Nieregularna geometria koordynacyjna [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n jest opisana jako 23,6% wzdłuż ścieżki przekształcenia od kwadratowej piramidy do trygonalnej bipiramidy [194]. W [Zn(I3CAH)₂(H₂O)]_n jony Zn(II) są również dobrze rozdzielone ($d = 4,2539(10)$ Å).

Do określenia stopnia izostrukuralności związków w stanie krystalicznym stosowany jest w literaturze wskaźnik podobieństwa komórki elementarnej (π) opisany równaniem:

$$\pi = \left| \frac{a+b+c}{a'+b'+c'} - 1 \right| \cong 0 \quad [195]$$

gdzie: a, a', b, b', c, c' - parametry komórek elementarnych.

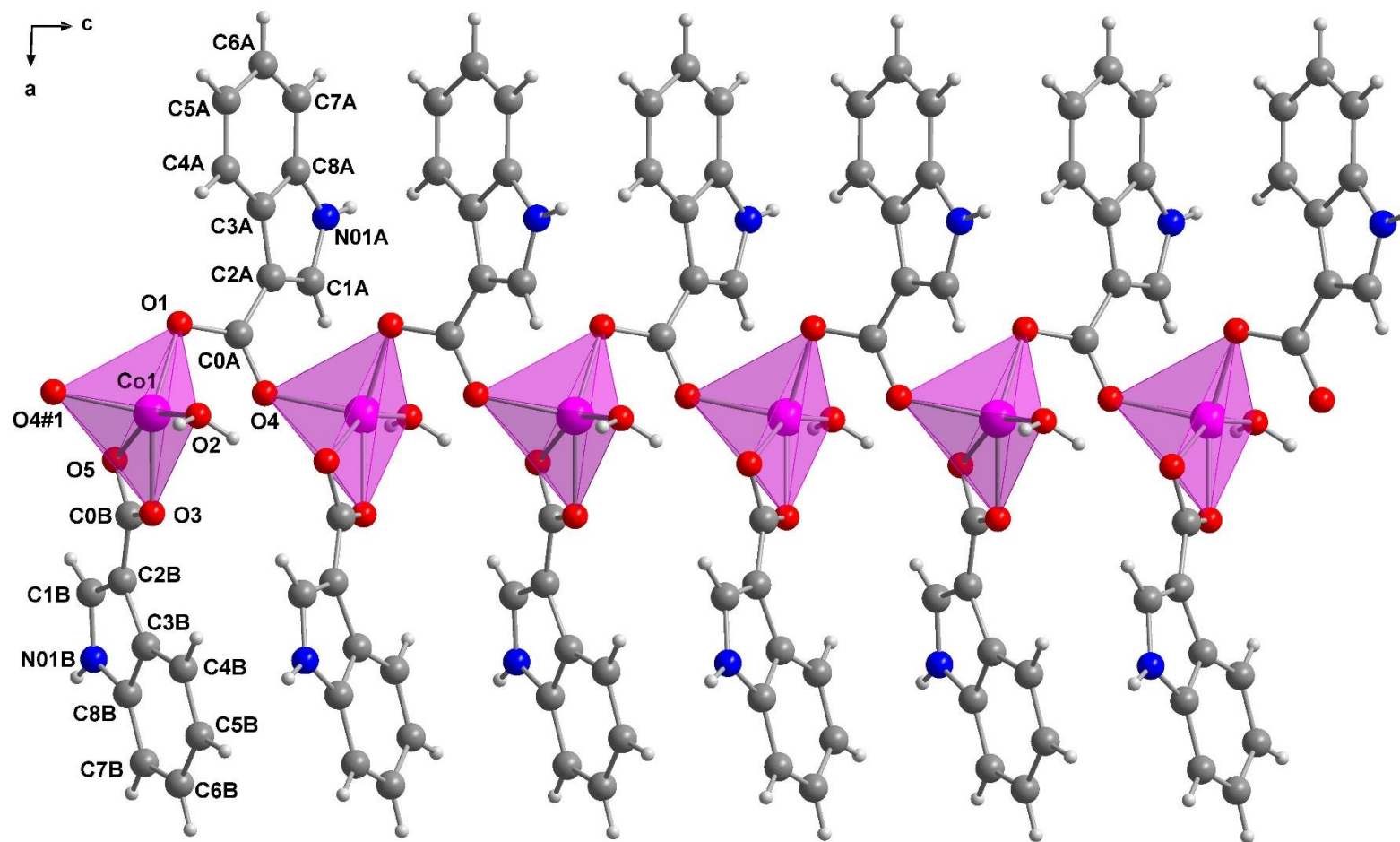
Wartość tego wskaźnika obliczona dla polimerów koordynacyjnych I3CAH2 z jonami Co(II) i Zn(II) wynosi 0,0004 co wskazuje, że związki [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n i [Zn(I3CAH)₂(H₂O)]_n są izostrukuralne. Standardowe ustawienia komórek elementarnych dla kryształów [M(I3CAH)₂(H₂O)] (M=Co, Zn) utrudniają bezpośrednie porównanie ich struktur, jak pokazano na rys. 51. Jednak po obróceniu o 180° wzdłuż osi [001], parametry geometryczne

obu struktur są porównywalne (rys. 52). Wybrane wartości długości wiązań i kątów w $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ są wymienione w tabeli 25.

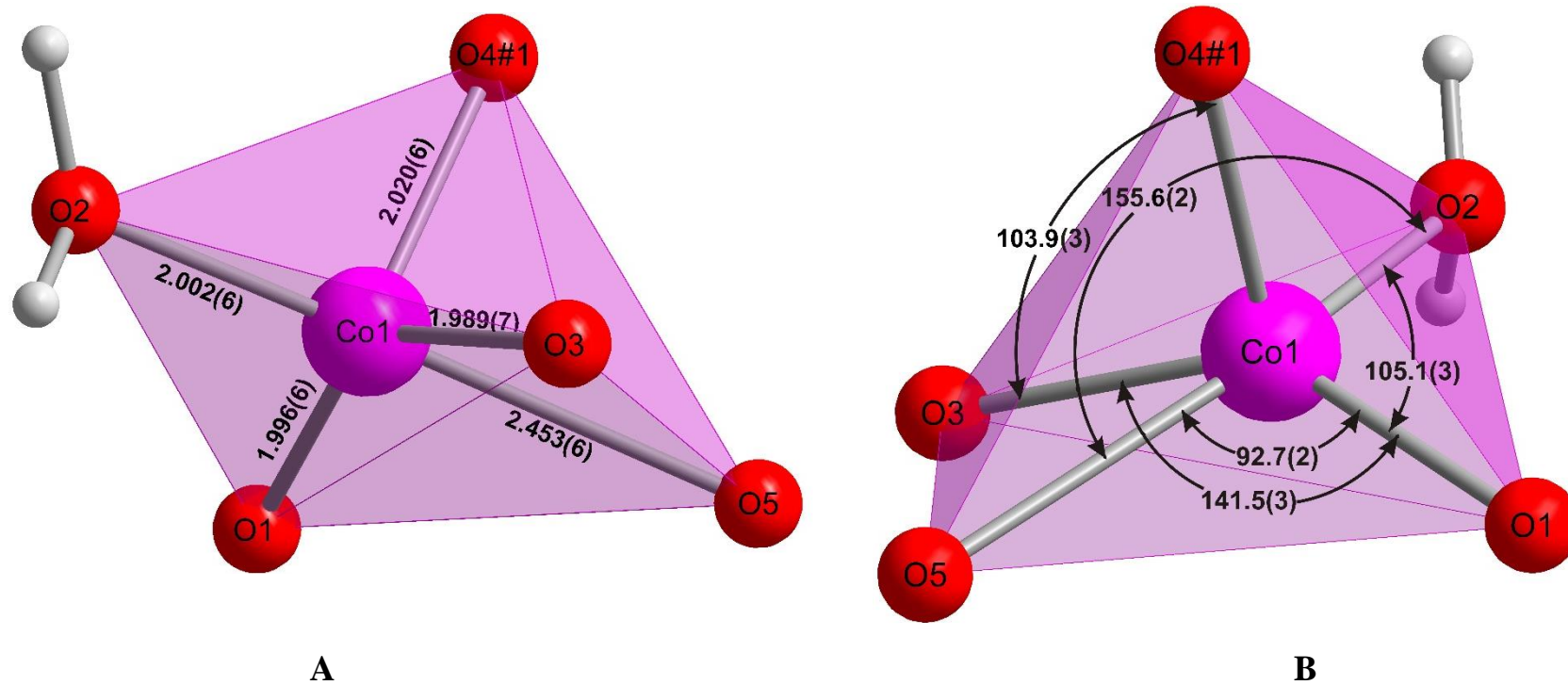
Tabela 25. Wybrane wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla $\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$.

	Eksp.		Eksp.
Co1–O1	1,996(6)	Co1–O3	1,989(7)
Co1–O4#1	2,020(6)	Co1–O5	2,453(6)
Co1–O2	2,002(6)		
O3–Co1–O1	141,5(3)	O1–Co1–O5	92,7(2)
O3–Co1–O4#1	103,9(3)	O4#1–Co1–O5	88,5(2)
O1–Co1–O4#1	99,3(3)	O2–Co1–O5	155,6(2)
O3–Co1–O2	98,3(3)	Co1–O2–H2A	110(7)
O1–Co1–O2	105,1(3)	Co1–O2–H2B	125(7)
O4#1–Co1–O2	104,6(3)	H2A–O2–H2B	108(9)
O3–Co1–O5	58,1(3)		
O1–Co1–O3–C0B	46,5(8)	O2–Co1–O3–C0B	173,7(6)
O4#1–Co1–O3–C0B	-78,9(6)	O3–Co1–O1–C0A	43,6(7)
O3#2–Co1#2–O4–C0A	-167,7(6)	O1#2–Co1#2–O4–C0A	-18,6(7)
O2#2–Co1#2–O4–C0A	89,5(6)	O2–Co1–O1–C0A	-81,8(5)
O4#1–Co1–O1–C0A	170,3(5)	Co1–O3–C0B–O5	-0,6(9)

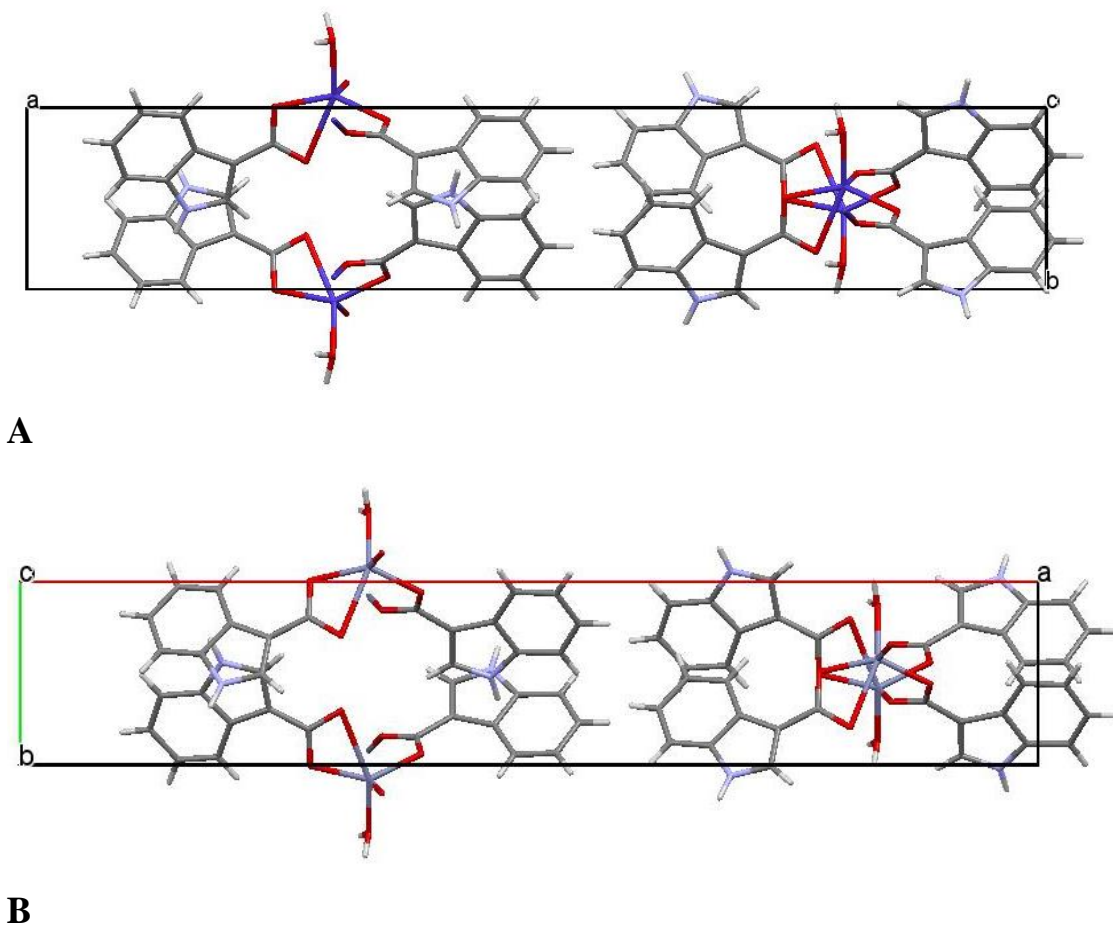
Kody symetrii: #1 x, 1-y, -1/2+z ; #2 x, 1-y, 1/2+z.



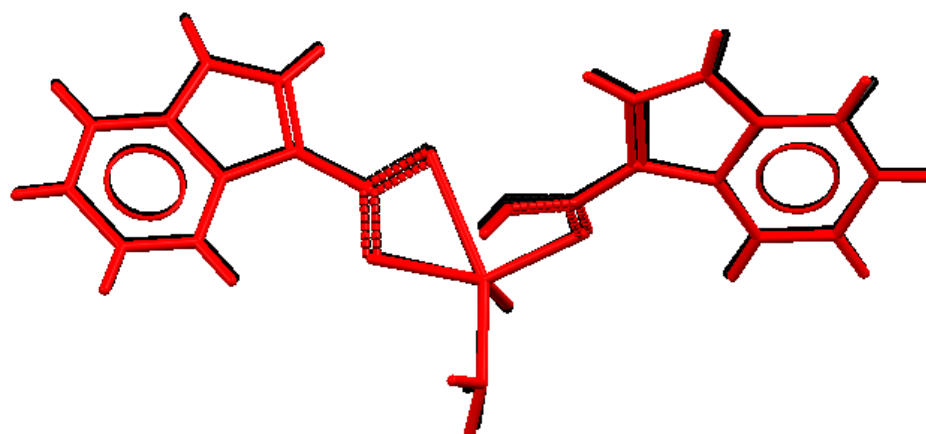
Rys. 49. Część struktury krystalicznej $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, przedstawiająca łańcuch polimerowy wzdłuż osi b wraz ze schematem numeracji atomów i pięciokoordynacyjnym otoczeniem wokół jonów $\text{Co}(\text{II})$ (kod symetrii: #1 x, 1-y, -1/2+z).



Rys. 50. Sfera koordynacyjna wokół jonów Co(II) w $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$: (A) długości wiązań, (B) wybrane wartości kątów.



Rys. 51. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej (widok wzdłuż [001]) dla $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (A) i $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (B) [47].



Rys. 52. Nałożenie niezależnej jednostki $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ po obrocie o 180° wzdłuż [001] (czerwona linia) z jednostką $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47] (czarna linia).

Oddziaływania międzycząsteczkowe O–H \cdots O obecne w $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ są podobne do oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$.

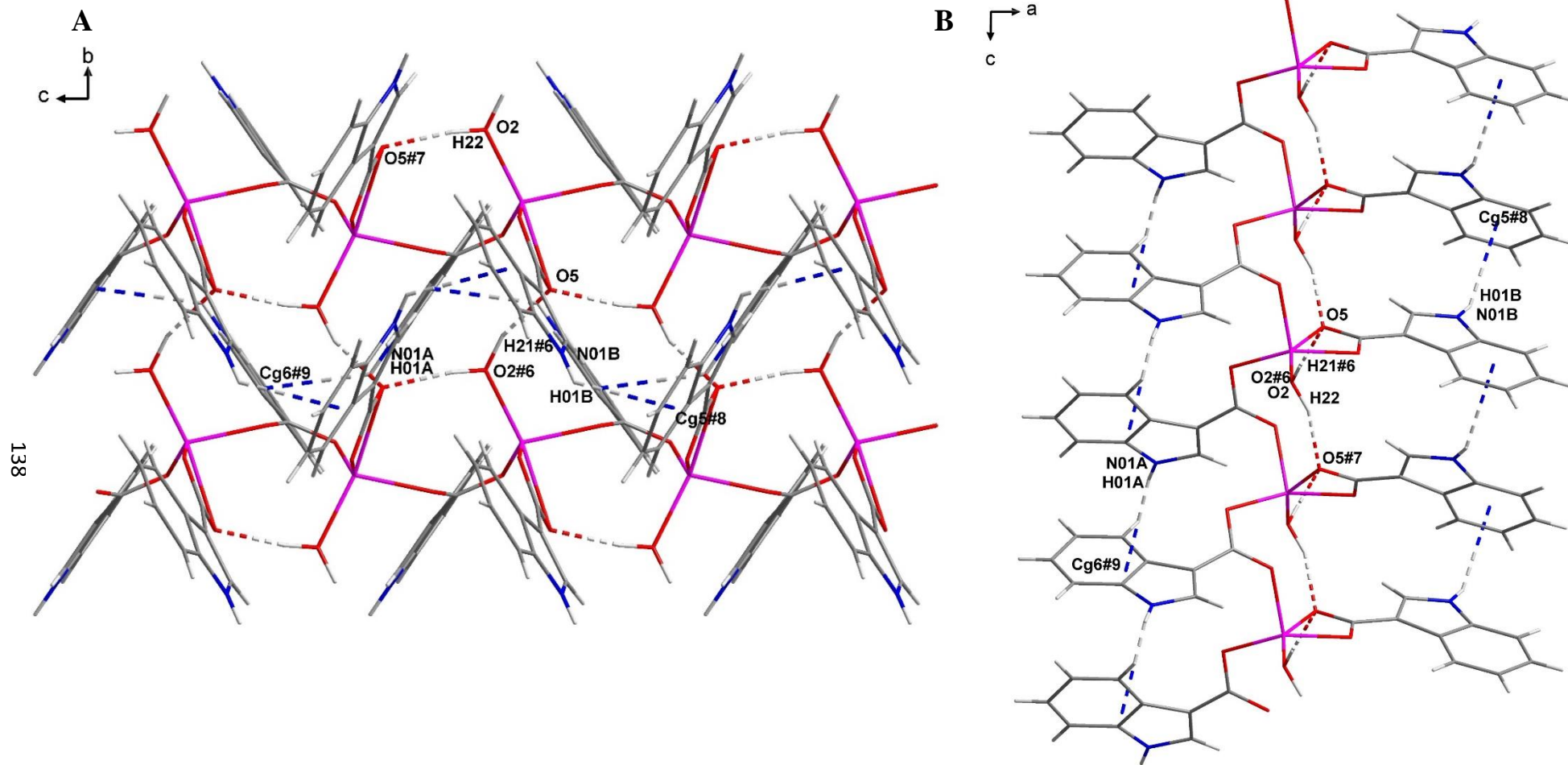
W tabeli 26 porównano parametry geometryczne oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w obydwu polimerach koordynacyjnych. Na rys. 53 zilustrowano oddziaływania występujące w związku $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$. W polimerze z jonami Co(II) istnieją dwa wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, które obejmują skoordynowaną cząsteczkę wody i grupę karboksylanowa.

Tabela 26. Parametry geometryczne (\AA , $^\circ$) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47].

D–H\cdotsA	D–H	H\cdotsA	D\cdotsA	< D–H\cdotsA
$[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$				
O2–H21 \cdots O5#2	0,83(4)	1,92(5)	2,708(5)	156(4)
O2–H22 \cdots O5#3	0,80(2)	1,99(4)	2,725(5)	152(5)
N01A–H01A \cdots C _g 4#4	0,86	2,74	3,483(7)	146
N01B–H01B \cdots C _g 5#5	0,86	2,60	3,233(6)	132
$\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$				
O2#6–H21#6 \cdots O5	0,97(7)	1,78(9)	2,710(9)	159(8)
O2–H22 \cdots O5#7	0,97(7)	1,77(6)	2,700(9)	159(10)
N01B–H01B \cdots C _g 5#8	0,86	2,62	3,258(10)	132
N01A–H01A \cdots C _g 6#9	0,86	2,76	3,413(11)	134

Kody symetrii: #2 x, -y, z + 1/2; #3 x, y + 1, z; #4 x, -1 -y, 1/2 + z; #5 x, -1 - y, z -1/2; #6 x, 1- y, 1/2 + z; #7 x, 1+ y, z; #8 x, -y, z -1/2; #9 x,-y,1/2+z.

C_g 4 oznacza środek ciężkości pierścienia C3A-C8A, C_g 5 oznacza środek ciężkości pierścienia C3B - C8B, a C_g 6 oznacza środek ciężkości pierścienia N01A-C8A.

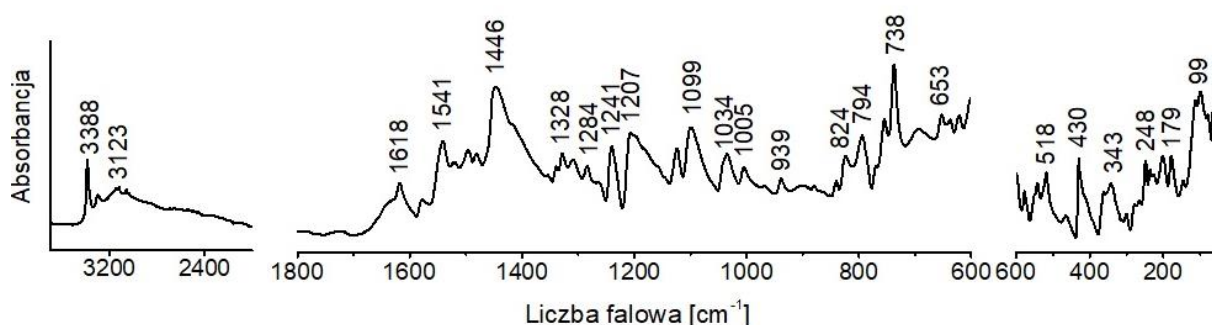


Rys. 53. Część struktury krystalicznej $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, widok wzdłuż: $[100]$ (A) i $[010]$ (B) obrazujący wiązania wodorowe O–H \cdots O (przerwana czerwona linia) oraz N–H \cdots π (przerwana niebieska linia). Cg5 oznacza środek ciężkości pierścienia C3B–C8B, a Cg 6 oznacza środek ciężkości pierścienia N01A–C8A. Kody symetrii podano w tabeli 26.

Oprócz oddziaływań międzycząsteczkowych O–H···O, istnieją również dwa oddziaływania N–H··· π . Jednak oddziaływania N–H··· π w $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ są nieco inne od tych w $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47]. W $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ atom azotu N01B pierścienia pirolu działa jako donor wiązania wodorowego, poprzez H01B, do środka ciężkości pierścienia benzenu (Cg 5) jednostki o symetrii (x, -y, -1/2 + z) (odległość N··· π wynosi 3,258(10) Å), a atom azotu N01A działa jako donor wiązania wodorowego przez H01A, do środka ciężkości pierścienia indolu (Cg 6) jednostki o symetrii (x, -y, 1/2 + z) (odległość N··· π wynosi 3,413(11) Å). W $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, zarówno atomy azotu N01B, jak i N01A pierścieni pirolu działają jako donory wiązań wodorowych, poprzez H01B i H01A, do środka ciężkości pierścienia benzenu (Cg 5 #5 i Cg 4 #4) z odpowiednimi odległościami 3,233(6) Å i 3,483(7) Å.

5.6.2. Widmo FT-IR $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Widmo FT-IR $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ w zakresie 3500-100 cm^{-1} przedstawione na rys. 54 wskazuje, że jony Co(II) są związane przez O-deprotonowane karboksylanowe atomy tlenu liganda. Pasma obserwowane w widmie FT-IR przypisano na podstawie danych literaturowych opublikowanych dla izostrukuralnego związku $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47]. Dane te zebrano w tabeli 27.



Rys. 54. Widmo FT-IR $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ w zakresie 3500-100 cm^{-1} .

W widmach w podczerwieni obu polimerów koordynacyjnych $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ występują szerokie pasma w zakresie od 3600 do 2700 cm^{-1} . Pasma w tym zakresie związane są z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{HOH})$ i $\nu(\text{NH})$. Skomplikowany kształt tych pasm wskazuje, że zarówno grupy NH, jak i cząsteczki wody biorą udział w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych, co jest zgodne z wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej tych związków.

Widmo MIR $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ wykazuje słabe pasmo z maksimum przy 1579 cm^{-1} , które jest efektem sprzężenia drgań rozciągających ν_{CC} , z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi ν_{asCOO} mostkującego liganda I3CAH^- . Odpowiadające mu pasmo w widmie $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ obserwuje się przy 1576 cm^{-1} [47]. Bardzo silne pasmo przy 1446 cm^{-1} w widmie MIR $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ odpowiada podobnemu bardzo silnemu pasmu przy 1454 cm^{-1} w widmie MIR $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, i oba pasma są wynikiem symetrycznych drgań rozciągających ν_{sCOO} , mostkującej grupy karboksylanowej [47].

W widmie w podczerwieni związku kompleksowego z jonami $\text{Co}(\text{II})$ silne pasmo przy 1541 cm^{-1} można przypisać do antysymetrycznych drgań rozciągających, ν_{asCOO} , podczas gdy średnie pasmo przy 1496 cm^{-1} wynika z symetrycznych drgań rozciągających ν_{sCOO} , chelatującej grupy karboksylanowej I3CAH^- . Odpowiednie pasma w widmie związku kompleksowego z jonami $\text{Zn}(\text{II})$ obserwowano przy bardzo podobnych liczbach falowych odpowiednio przy 1540 i 1488 cm^{-1} [47].

Różnice między liczbami falowymi pasm dla drgań rozciągających $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ i $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) dla $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ wynoszą 133 i 45 cm^{-1} , co wskazuje odpowiednio na mostkujące i chelatujące działanie O-deprotonowanych ligandów I3CAH^- w reakcji z jonami $\text{Co}(\text{II})$ [50, 70, 168].

Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej dla związku kompleksowego z jonami $\text{Zn}(\text{II})$ [47], drgania rozciągające wiązania $\text{Zn}-\text{O}$ sprzęgają się z innymi drganiami, jak widać w tabeli 27. Odpowiednie pasma dla drgań rozciągających wiązania $\text{Co}-\text{O}$ są obserwowane przy podobnych liczbach falowych jak pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{ZnO})$. Należy zauważyć, że badania eksperymentalne i obliczenia DFT widm w podczerwieni $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{L} = \text{imidazolo-4-octan}$) wykazały, że pasma w zakresie od 372 do 262 cm^{-1} mają duży udział drgań rozciągających wiązania $\text{Co}-\text{O}$ (grupy karboksylanowej) [196], co potwierdza przypisania pasm dla otrzymanego polimeru. W widmach oscylacyjnych $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})(\mu\text{-SO}_4)]_n$ ($\text{L} = 4\text{-hydroksybenzhydrazyd}$) drganiom rozciągającym wiązania $\text{Co}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ przypisano pasma w zakresie od 415 do 246 cm^{-1} [197].

Tabela 27. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ z liczbami falowymi obserwowanymi w widmach $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47] oraz teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{R} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone dla teoretycznego modelu $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47].

$[\text{M}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$			B3LYP				Przypisania pasm [47]
M = Co(II)	M = Zn(II)		D95V**/LanL2DZ		6-311++G(d,p)/LanL2DZ		
IR	IR	Raman	ν	A^{th}	ν	A^{th}	
			3593	262	3567	255	$\nu_{\text{as}}\text{O2H}$
			3510	245	3496	237	$\nu_{\text{s}}\text{O2H}$
3388 s	3392 vs	3390 m	3406	156	3382	148	νN01H
3146 w	3139 br		3152	12	3132	10	νC1H
3123 w	3125 w	3126 w	3102	3	3082	3	νC4H , νC5H
	3087 w	3082 w	3091	5	3071	5	νC6H , νC7H , νC4H
3059 w	3060 w	3060 s	3079	3	3059	4	νC7H , νC5H
	3034 w	3036 w	3071	0	3052	0	νC5H , νC6H , νC7H
1635 sh	1636 sh		1627	125	1632	106	sciss H_2O
1618 m	1619 m	1617 s	1635	13	1627	12	νC7C8 , νC4C5 , νC3C4
1579 w	1576 w	1574 m	1597	9	1590	9	νC3C8 , νC3C4 , νC5C6 , νC6C7
1541 s	1540 vs	1548 vs	1548	804	1536	689	$\nu_{\text{as}}\text{COO}$
1521 m	1512 s	1513 w	1505	7	1501	24	νC1N01 , δC5H
1496 m	1488 s	1488 w	1465	127	1461	166	νC1C2 , $\nu_{\text{s}}\text{COO}$, νC2C0 , δN01H
1446 vs	1454 vs	1453 s					$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
		1440 s	1454	14	1456	34	δC6H , δC7H , νC1N01 , νC4C5 , δC4H
		1420 m	1426	117	1423	109	δN01H , νC1N01
1340 m	1340 m	1340 w	1374	208	1357	156	νC2C0 , νC1C2
			1359	8	1342	15	νC5C6 , νC6C1 , νC7C8 , νC3C4
1328 m	1332 s	1332 vs	1313	114	1306	147	νC2C3 , $\nu_{\text{as}}\text{COO}$, δC5H , δC4H
1284 m	1284 m	1286 s	1264	43	1259	39	νN01C8 , $\nu_{\text{s}}\text{COO}$
1241 s	1243 s	1243 s	1233	95	1237	94	δC4H , δC7H , νC1C2
1207 s	1214 s	1210 m	1192	149	1189	177	δN01H , $\nu_{\text{s}}\text{COO}$, νN01C8 , νC1N01
	1158 w	1157 w	1152	3	1156	4	δC5H , δC6H , δC4H , νC5C6

$[M(I3CAH)_2(H_2O)]_n$			B3LYP				Przypisania pasm [47]
M = Co(II)	M = Zn(II)		D95V**/LanL2DZ		6-311++G(d,p)/LanL2DZ		
IR	IR	Raman	ν	A th	ν	A th	
1124 m	1125 m	1124 vw	1130	37	1132	53 δ C1H, δ C7H, ν C6C7, ν C1N01, δ C6H, ν C4C5	
1099 s	1102 s	1105 w	1100	15	1103	15 δ C1H, δ 6R, ν C1N01	
1034 m	1043 m		1029	83	1033	94 δ 6R, ν_s COO, ν C3C8	
1005 m	1006 m	1007 vs	1010	5	1014	4 ν C5C6, ν C4C5, ν C6C7, δ C4H, δ C7H	
968 w	970 w		979	0	981	0 γ C5H, γ C6H, γ C4H	
939 w	941 w		941	2	942	1 γ C4H, γ C6H, γ C7H	
880 w	880 w	879 s	864	4	872	2 δ 5R, δ 6R, δ (COO)	
841 w	859 w	864 w	865	4	861	1 γ C1H	
	851 w	843 m	850	1	854	1 δ (COO), δ 6R, ν_s COO	
824 m	830 m	829 w	856	2	855	1 γ C7H, γ C4H, γ C5H	
794 s	796 s	795 w	771	25	767	13 wag COO, τ 6R	
770 w	772 m	772 vs	764	11	768	10 δ 5R, δ 6R, ν C7C8, ν C3C4	
755 s	758 s	753 vw	754	72	753	71 τ 6R, γ C5H, wag COO	
738 vs	741 vs	746 vw	743	9	743	18 γ C6H, γ C7H, γ C5H, τ 6R, wag COO	
693 m, br	670 w						
653 m	653 m	646 s	649	24	654	18 δ 6R, δ 5R	
637 m	636 w		627	39	621	37 τ R5, γ N01H	
622 m	622 m		605	68	601	65 rock H ₂ O	
601 m	604 m	602 w					
578 w	578 w	574 w	590	2	594	2 δ 6R, rock COO	
542 m	552 sh	552 w	566	3	569	0 τ 6R, τ 5R	
518 m	540 m	537 w	549	42	546	50 γ N01H, τ 5R	
466 w	470 m	467 w	530	82	525	72 ν MO3, δ 5R, ν MO5, δ 6R	
			498	6	499	12 δ 6R, ν MO5	
			428	8	424	10 ν MO5, δ 6R, ν MO3	
430 s	431 m	426 w	423	11	422	9 τ 6R, τ 5R	
363 m	360 m	360 w	396	22	387	27 ν MO2	

[M(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n			B3LYP				Przypisania pasm [47]
M = Co(II)	M = Zn(II)		D95V**/LanL2DZ		6-311++G(d,p)/LanL2DZ		
IR	IR	Raman	ν	A th	ν	A th	
343 m	342 m	346 w	314	355	336	328 wag H ₂ O	
301 w	301 m		302	3	294	0 τ 6R, γ C2C0, τ 5R, τ 4R	
	280 m		292	14	289	13 ν MO3, rock COO, δ 6R, δ C2C0	
265 w		269 w					
248 m	249 m		227	9	223	11 ν MO5, ν C2C0, δ (COO)	
236 m	238 w	235 w	226	11	222	9 τ 6R, twist COO	
201 m	225 w	225 w				ν MO(carboxyl)	
179 m	177 w		166	6	157	7 τ 4R, τ 6R, γ C2C0, τ 5R	
	169 w	169 m	89	1	95	1 twist COO, twist H ₂ O	
146 w	142 w	142 w	87	2	88	2 δ C2C0, rock COO, δ MO2	
113 s	129 m		117	0	81	0 twist H ₂ O	
99 s	106 w		74	5	69	8 γ C2C0, τ 4R, wag COO, γ MO2	
79 m	79 w		45	7	45	6 δ MO2	
62 m	63 w		22	10	8	7 γ MO2, τ 4R	

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 4. Numerację atomów podano na rys. 49.

5.7. Badania aktywności biologicznej wybranych ligandów i ich związków kompleksowych

5.7.1. Badania aktywności przeciwgrzybiczej *in vitro* I3CAH2 i $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Aktywność przeciwgrzybiczną *in vitro* I3CAH2 i $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ zbadano na dwóch szczepach *Aspergillus niger* i *Candida albicans*. Wyniki przedstawiono w tabelach 28 i 29.

Przeprowadzone badania wykazały, że I3CAH2 jest nieaktywny na oba szczepy, natomiast $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ wykazuje znaczącą aktywność wobec szczepu *Candida albicans*. Po dwóch, siedmiu i czternastu dniach trwania eksperymentu zaobserwowano wzrost nielicznych kolonii drożdży na poziomie $3,2 \cdot 10^2$ cfu/cm³ podczas gdy w próbie kontrolnej liczebność kolonii drożdży kształtowała się na poziomie $5,6 \cdot 10^8$ cfu/cm³. Po dwóch dniach inkubacji $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ spowodował także silne zahamowanie wzrostu szczepu *Aspergillus Niger*. Zaobserwowano duże strefy zahamowania wzrostu o średnicy od 4,0 do 5,1 cm (przy średnicy płytki 5,5 cm). Jednak w miarę upływu czasu prowadzenia badań strefy te uległy zmniejszeniu do 2,8 cm po 14 dobach. Warto zaznaczyć, że szczep *Aspergillus Niger* tworzy grzybnię i zarodniki, co czyni go odpornym na „trudne” warunki, podczas gdy *Candida albicans* nie ma zarodników i nie tworzy grzybni. W tym można upatrywać obserwowane różnice w działaniu $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ na oba szczepy.

Należy zauważyć, że $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ wykazuje wyższą aktywność przeciwko *Candida albicans* i niższą aktywność przeciwko *Aspergillus niger* w porównaniu z ostatnio opisanymi związkami kompleksowymi z jonami Co(II) [198-201], natomiast izostrukuralny związek $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47] nie wykazuje aktywności przeciwgrzybiczej na oba szczepy [202].

Tabela 28. Ocena działania przeciwgrzybicznego I3CAH2.


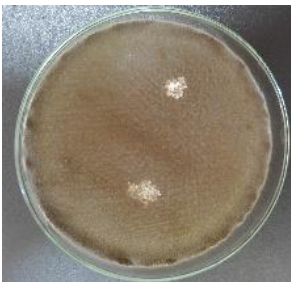

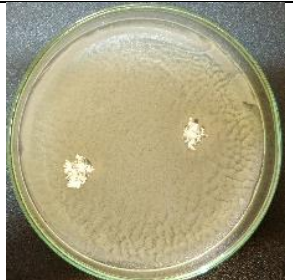





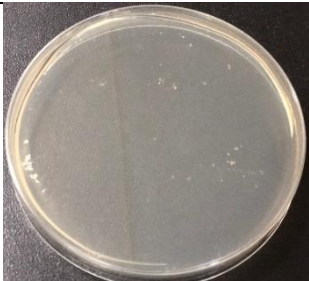
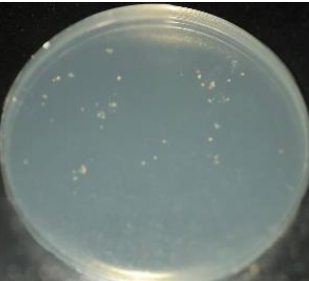

Nazwa szczepu	Strefy zahamowania wzrostu [cm]		
	24 godz.	48 godz.	72 godz.
<i>Aspergillus Niger</i>	0	0	0
			
<i>Candida albicans</i>	0	0	0
			

Tabela 29. Ocena działania przeciwgrzybicznego $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$.

Nazwa szczepu	Strefy zahamowania wzrostu [cm]		
	2 dni	7 dni	14 dni
<i>Aspergillus Niger</i>	4.0 – 5.1	3.6 – 4.5	2.8 – 3.4
			
<i>Candida albicans</i>	Nieliczne kolonie, brak wzrostu szczepów		
			

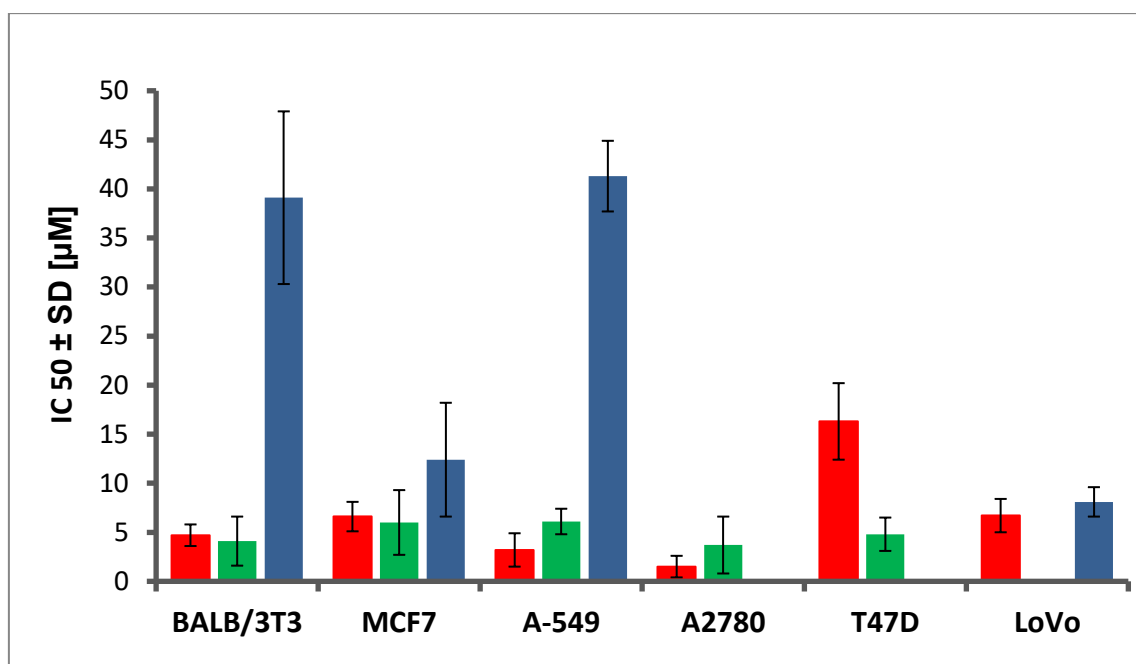
5.7.2. Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* 7AI3CAH i 7AI3CAH2 i ich związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II)

Aktywność antyproliferacyjną *in vitro* otrzymanych związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pt(II) i Pd(II) badano wobec linii ludzkich komórek nowotworowych różnego pochodzenia: raka piersi (T47D i MCF7), raka płuc (A549), raka jajników (A2780), raka jelita grubego (LoVo) oraz jednej linii komórek prawidłowych (mysie fibroblasty, BALB/3T3). Jako lek referencyjny stosowano cisplatynę. Otrzymane wyniki zilustrowano na rys. 55.

Wyniki wskazują, że cytotoksyczność *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] jest znacząca. Porównanie wartości IC₅₀ dla linii komórkowych A549 i A2780 pokazuje, że *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] jest około dwa razy mniej skuteczny niż stosowana klinicznie cisplatyna, ale wobec komórek raka piersi MCF7 wykazuje podobną cytotoksyczność. Należy jednak podkreślić, że otrzymany *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] wykazuje niezwykle aktywność antyproliferacyjną wobec linii komórek raka piersi T47D, która jest ponad trzykrotnie wyższa od cisplatyny, podczas gdy wobec prawidłowej linii komórkowej BALB/3T3 wykazuje podobne do cisplatyny działanie cytotoksyczne.

Otrzymany *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] jest mniej aktywny niż cisplatyna wobec linii komórkowej A549, podczas gdy jego aktywność na liniach komórkowych LoVo i MCF7 jest porównywalna z cisplatyną. Warto zauważyć, że wykazuje on znacznie wyższą selektywność działania w porównaniu z cisplatyną. Jego aktywność antyproliferacyjna wobec normalnej linii mysich fibroblastów BALB/3T3 (IC₅₀=39,1 ± 8,8 μM) jest znacznie niższa niż cisplatyny (IC₅₀=4,7 ± 1,1 μM), tj. około 8-krotnie mniej toksyczny dla normalnych komórek BALB/3T3. Wydaje się, że jest to dość spektakularny wynik.

Należy zwrócić uwagę, że niska aktywność przeciwnowotworowa *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] wynika z faktu, że jest ona metabolizowana do nieaktywnych pochodnych, zanim dotrze do komórki nowotworowej [203, 204]. Znacznie niższą toksyczność otrzymanych związków kompleksowych *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] wobec normalnych komórek w porównaniu z cisplatyną można przypisać ligandowi 7AI3CAH, który wprowadza zawadę przestrzenną i zmniejsza szybkość substytucji ligandów Cl⁻.



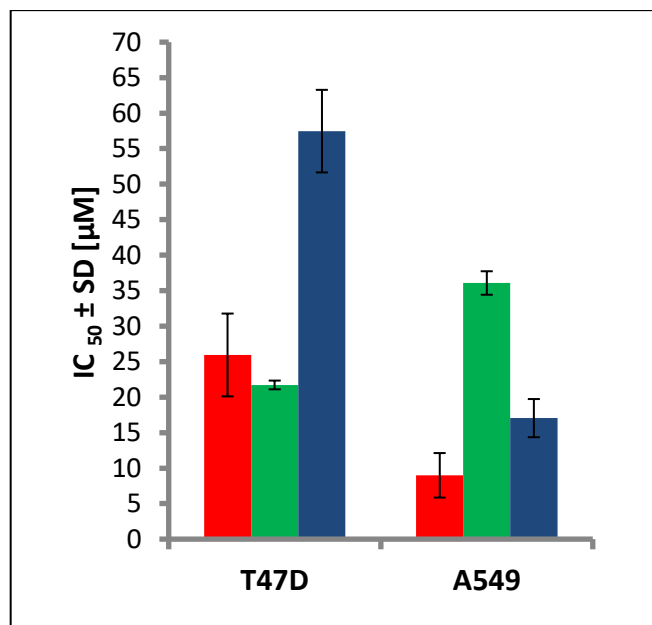
■ Cisplatyna ■ *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] ■ *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂]

Linie komórkowe: BALB/3T3 – mysie fibroblasty, T47D, MCF7 – rak piersi, LoVo – rak jelita grubego, A2780 – rak jajnika, A-549 – rak płuc.

Rys. 55. Ocena aktywności antyproliferacyjnej związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pd(II) i Pt(II) wobec wybranych linii komórek nowotworowych w warunkach *in vitro*.

Wyniki badań antyproliferacyjnego działania *in vitro* dwóch nowych związków kompleksowych 7AI3CAH₂ z jonami Pt(II) i Pd(II), *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂], wobec linii ludzkich komórek raka piersi (T47D) i raka płuc (A549) przedstawiono na rys. 56.

Z otrzymanych danych wynika, że cytotoksyczność *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] wobec linii komórkowej T47D jest podobna do cisplatyny, ale *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] jest znacznie mniej aktywny niż cisplatyna. Oba związki kompleksowe wykazywały niższą cytotoksyczność niż cisplatyna wobec linii komórek raka A549.



■ *Cisplaty*na ■ *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] ■ *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂]

Linie komórkowe: BALB/3T3 – mysie fibroblasty, T47D – rak piersi, A-549 – rak płuc.

Rys. 56. Ocena aktywności antyproliferacyjnej związków kompleksowych 7AI3CAH₂ z jonami Pd(II) i Pt(II) wobec wybranych linii komórek nowotworowych w warunkach *in vitro*.

Na badanych liniach komórek nowotworowych oceniano również aktywność antyproliferacyjną ligandów, 7AI3CAH₂ i 7AI3CAH. Okazały się one nieaktywne w badanych zakresach stężeń, dlatego na obu wykresach zostały pominięte.

Dane literaturowe dla *cis*-[PtCl₂(L)₂] [97, 205], gdzie L = 7-azaindol, wskazują, że związek ten nie wykazuje aktywności antyproliferacyjnej, zatem podstawienie grupy karboksylowej w pozycji trzy 7-azaindolu powoduje wzrost aktywności antyproliferacyjnej związku kompleksowego *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂]. Na podstawie przeprowadzonych badań można również stwierdzić, że zastąpienie grupy karboksylowej grupą aldehydową w pozycji trzy 7-azaindolu prowadzi do wzrostu aktywności antyproliferacyjnej odpowiedniego związku kompleksowego *trans*-[PdCl₂(L)₂] na badanych liniach komórkowych.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano po raz pierwszy kryształy dla dwóch ligandów 7AI3CAH i 7AI3CAH₂ oraz dziesięć nowych związków kompleksowych badanych N,O-donorowych ligandów (7AI3CAH, 7AI3CAH₂, I3CAH₂, 5MeOI2CAH₂) z jonami metali, w tym dla sześciu otrzymano monokryształy odpowiednie do przeprowadzenia analiz rentgenograficznych.

Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań krystalograficznych można podsumować następująco:

- 1) 7AI3CAH tworzy dimery powiązane przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N pomiędzy pierścieniami pirolu i pirydyny. Każdy dimer jest powiązany z sąsiednimi cząsteczkami w kryształach poprzez międzycząsteczkowe oddziaływania C–H···O.
- 2) 7AI3CAH₂ w sieci krystalicznej tworzy międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, w których grupy OH i NH działają jako donory, natomiast atom tlenu grupy karboksylowej i atom azotu pirydyny działają jako akceptory protonu.
- 3) Wyznaczone struktury krystaliczne i molekularne określone dla dinuklearnego związku kompleksowego 7AI3CAH z jonami Pd(II), kompleksu 7AI3CAH₂ z jonami Na(I), kompleksu 5MeOI2CAH₂ z jonami Cd(II) ujawniają inne działanie ligandów w reakcji z jonami metali, w porównaniu do danych literaturowych, natomiast związek kompleksowy I3CAH₂ z jonami Co(II) jest izostrukuralny ze znanym w literaturze polimerem [Zn(I3CAH)₂(H₂O)]_n [47].
- 4) We wszystkich otrzymanych związkach kompleksowych ligandów (7AI3CAH, 7AI3CAH₂, I3CAH₂ i 5MeOI2CAH₂) z badanymi jonami metali, z wyjątkiem dinuklearnego kompleksu 7AI3CAH z jonami Pd(II), atom azotu pierścienia pirolu nie uczestniczy w wiązaniu jonów metali.
- 5) 7AI3CAH w reakcji z jonami Pd(II), Pt(II) i Cu(II) działa jako ligand jednodonorowy przez atom azotu pirydyny. 7AI3CAH₂ w reakcji z jonami Na(I) działa jako ligand dwudonorowy przez atom azotu pirydyny i atom tlenu grupy karboksylanowej, przy czym oba donorowe atomy wykazują działanie mostkujące (każdy z nich wiąże po dwa jony Na(I)). I3CAH₂ i 5MeOI2CAH₂ w reakcjach z jonami Co(II) i Cd(II) działają

również jako ligandy dwudonorowe, ale przez oba karboksylanowe atomy tlenu i wykazują równocześnie działanie mostkujące i chelatujące.

- 6) W badanych związkach kompleksowych jony centralne przyjmują różne liczby koordynacyjne od 4 do 7.
- 7) Obecność grupy aldehydowej w pierścieniu 7-azaindołu powoduje otrzymanie izomeru *trans* dla związku kompleksowego z jonami Pt(II), podczas gdy analogiczne reakcje syntezy dla 7-azaindołu i jego halogenopochodnych prowadzą do otrzymania izomerów *cis* (Starha i wsp. [97-100] oraz Dysz i wsp. [101]).
- 8) Struktury krystaliczne otrzymanych związków kompleksowych są stabilizowane przez następujące międzycząsteczkowe wiązania wodorowe: N–H···Cl, N–H···Br, N–H···O, O–H···O, C–H···O, C–H···Cl i N–H··· π .

Otrzymano po raz pierwszy pełną i szczegółową interpretację widm oscylacyjnych 7AI3CAH, 7AI3CAH₂ oraz wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych w fazie stałej. W tym celu wykonano obliczenia struktur molekularnych i widm oscylacyjnych dla badanych układów z użyciem modeli teoretycznych, które obrazują fragmenty strukturalne związków występujących w sieciach krystalicznych. Szczegółową interpretację widm oscylacyjnych uzyskano w oparciu o obliczone rozkłady energii potencjalnej. Ponadto, wykonano obliczenia ładunków na atomach metodą NBO oraz orbitali molekularnych HOMO-LUMO dla wybranych układów molekularnych.

Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań struktur molekularnych i widm oscylacyjnych można podsumować następująco:

- 1) Zoptymalizowane struktury molekularne i obliczone widma oscylacyjne dla 7AI3CAH i 7AI3CAH₂ z uwzględnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych N–H···N, C–H···O, N–H···O i O–H···N, wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Takie podejście teoretyczne jest szczególnie istotne, gdy nie jest możliwe doświadczalne otrzymanie w pełni zdeuterowanych pochodnych (OD i ND) ligandów.
- 2) Struktury molekularne i widma oscylacyjne obliczone dla otrzymanych związków kompleksowych z jonami Pt(II), Pd(II), Cu(II), Cd(II) i Na(I) są w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi.

- 3) Spośród dwóch możliwych izomerów, *cis*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄] i 3,1-[Pd₂(7AI3CA)₄], w nieuporządkowanej strukturze krystalicznej dinuklearnego związku kompleksowego 7AI3CAH z jonami Pd(II), w fazie gazowej najbardziej stabilny jest izomer *cis*-(2,2)-[Pd₂(7AI3CA)₄], o czym dowodzą obliczone wartości energii w minimum oraz wartości $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ dla czterech izomerów [Pd₂(7AI3CA)₄].
- 4) Przeprowadzone obliczenia struktur molekularnych dla otrzymanych związków kompleksowych 7AI3CAH i 7AI3CAH₂ z jonami Pt(II) i Pd(II) wykazują, że w fazie gazowej izomery *trans*-[MCl₂L₂] (gdzie L = 7AI3CAH lub 7AI3CAH₂) są bardziej trwałe niż izomery *cis*-[MCl₂L₂]. Potwierdzają to nie tylko wartości energii w minimum, ale także obliczone wartości $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Dalsze obliczenia widm oscylacyjnych (brak urojonych częstości) udowadniają, że oba izomery są stabilne w fazie gazowej.
- 5) Spektroskopia w podczerwieni i ramanowska w połączeniu z obliczeniami DFT umożliwia rozróżnienie izomerów geometrycznych. Wykazano, że w fazie stałej powstają izomery: *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂], *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂], *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂].
- 6) Optymalizacja struktury molekularnej *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] przewiduje symetrię C_s. W przypadku symetrii C_s wszystkie pasma są obserwowane w widmach IR i Ramana. Te przewidywania teoretyczne znalazły potwierdzenie w widmach eksperymentalnych. W *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] nowe bardzo silne pasmo przy 331 cm⁻¹ i przegięcie przy 317 cm⁻¹ w widmie FIR pochodzą od drgań rozciągających $\nu(\text{PtCl})$. W widmie Ramana odpowiednie drgania są obserwowane jako jedno szerokie pasmo z maksimum przy 331 cm⁻¹. Obliczone liczby falowe 321 i 315 cm⁻¹ (dla izomeru *cis*) są zgodne z eksperymentem.
- 7) Przeprowadzone obliczenia struktur molekularnych dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] pokazują, że jony centralne znajdują się w środku symetrii. W przypadku symetrii C_i obowiązuje zasada wzajemnego wykluczania, w związku z tym drgania normalne symetryczne względem środka symetrii (A_g) są aktywne w widmie Ramana i nieaktywne w widmie w podczerwieni, podczas gdy drgania normalne antysymetryczne (A_u) są aktywne w widmie w podczerwieni i nieaktywne w widmie Ramana. Te przewidywania teoretyczne zostały potwierdzone przez widma eksperymentalne otrzymanych izomerów *trans* w fazie stałej. W widmach FIR pasma odpowiadające drganiom

- rozciągającym $\nu_{\text{as}}(\text{metal}-\text{Cl})$ dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] występują odpowiednio przy 332 cm⁻¹, 344 cm⁻¹ i 340 cm⁻¹, natomiast drgania rozciągające $\nu_{\text{s}}(\text{metal}-\text{Cl})$ są obserwowane tylko w widmach Ramana przy 325 cm⁻¹, 300 cm⁻¹ i 297 cm⁻¹.
- 8) Obliczona struktura molekularna dla jonu [CuBr₄(7AI3CAH)₂]²⁻ odtwarza oktaedryczną koordynację wokół jonu Cu(II) zgodną z otrzymanymi danymi krystalograficznymi i pokazuje, że jon centralny znajduje się w środku symetrii. Drgania rozciągające $\nu_{\text{as}}(\text{CuN7})$ i $\nu_{\text{as}}(\text{CuBr})$ są obserwowane tylko w widmie FIR przy 245 cm⁻¹ i 223 cm⁻¹. Pasma dla drgania $\nu_{\text{s}}(\text{CuBr})$ jest widoczne tylko w widmie Ramana przy 99 cm⁻¹.
 - 9) Badania widma MIR mikrokrystalicznego proszku [Cd(5MeOI2CAH)₂(H₂O)₂]_n wykazały, że odpowiednie pasma są obserwowane przy podobnych liczbach falowych jak w widmach MIR kryształu Mn(5MeOI2CA)₂(H₂O)₂]_n [44] i mikrokrystalicznego proszku Zn(5MeOI2CA)₂(H₂O)₂]_n [50]. To wskazuje bezspornie, że wszystkie trzy związki kompleksowe są izostrukuralne.
 - 10) Widma MIR i FIR kryształu [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n i widma opublikowane dla kryształu [Zn(I3CAH)₂(H₂O)]_n [47] wykazują bardzo duże podobieństwo. Te wyniki dodatkowo potwierdzają izostrukuralność tych polimerów koordynacyjnych.
 - 11) Widma MIR i Ramana (w stanie stałym), a także widma ¹H i ¹³C NMR (w roztworze DMSO-d₆) potwierdzają, że grupy NH i COOH liganda 7AI3CAH₂ nie są deprotonowane w otrzymanych mikrokrystalicznych proszkach *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂].
 - 12) Widma eksperymentalne i obliczenia DFT potwierdzają deprotonowanie grup karboksylowych w związkach kompleksowych 5MeOI2CAH₂, I3CAH₂ i 7AI3CAH₂ oraz wykazują, że różnica między liczbami falowymi pasm dla drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ($\Delta\nu_{\text{COO}}$) dla chelatujących (148 cm⁻¹) i mostkujących (139 cm⁻¹) grup karboksylanowych są podobne w [Cd₃(5MeOI2CAH)₆(H₂O)₄(DMSO)₄] \cdot 2DMSO. W [Cd(5MeOI2CAH)₂(H₂O)₂]_n i [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n dla mostkujących grup karboksylanowych obu ligandów wartości $\Delta\nu_{\text{COO}}$ wynoszą odpowiednio 135 cm⁻¹ i 133 cm⁻¹. Największa wartość $\Delta\nu_{\text{COO}}$ występuje w widmach [Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n (około 230 cm⁻¹), w którym jeden donorowy atom tlenu grupy karboksylanowej wiąże dwa jony metalu.
 - 13) Skoordynowane z jonami Cd(II), Co(II) i Na(I) cząsteczki wody uczestniczą w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych N–H \cdots O i O–H \cdots O. W widmach

w podczerwieni obecność wiązań wodorowych jest potwierdzona przez szerokie i skomplikowane struktury pasm absorpcji w zakresach od 3600 do 2700 cm^{-1} , od 1700 do 1500 cm^{-1} i od 800 do 400 cm^{-1} . Dodatkowo w widmach oscylacyjnych tych związków kompleksowych pojawiają się pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązania $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$.

- 14) W widmach wszystkich otrzymanych związków kompleksowych w zakresie poniżej 400 cm^{-1} pojawiają się pasma odpowiadające drganiom metal–ligand. Położenie tych pasm przy różnych liczbach falowych odzwierciedla różną moc tworzonych wiązań koordynacyjnych.

Otrzymane nowe związki kompleksowe 7AI3CAH i 7AI3CAH2 z jonami Pt(II) i Pd(II) oraz I3CAH z jonami Co(II) poddano badaniom przesiewowym pod kątem ich aktywności przeciwnowotworowej i przeciwgrzybiczej.

Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań biologicznych można podsumować następująco:

- 1) Kompleksowanie badanych ligandów 7AI3CAH2 i 7AI3CAH z jonami Pt(II) i Pd(II) oraz I3CAH2 z jonami Co(II) prowadzi do wzrostu aktywności biologicznej otrzymanych związków kompleksowych w porównaniu do wolnych ligandów, które nie wykazywały aktywności na badanych liniach komórkowych/szczepach, w badanych zakresach stężeń.
- 2) Wprowadzenie grupy karboksylowej w pozycję trzy 7-azaindolu powoduje wzrost aktywności antyproliferacyjnej związku kompleksowego *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂], w porównaniu do kompleksu 7-azaindolu z jonem Pt(II) o analogicznej budowie.
- 3) Zastąpienie grupy karboksylowej przez grupę aldehydową w pozycji trzy 7-azaindolu prowadzi do wzrostu aktywności antyproliferacyjnej odpowiedniego związku kompleksowego z jonem Pd(II), *trans*-[PdCl₂(L)₂], na badanych liniach komórek nowotworowych.
- 4) Nowy związek kompleksowy *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] wykazuje podobną do cisplatyny aktywność antyproliferacyjną wobec wybranych linii komórek nowotworowych, przy 8-krotnie niższej toksyczności wobec normalnych komórek (BALB/3T3), dlatego może służyć jako model do opracowywania nowych leków

na bazie *trans*-Pt(II), które mogą wykazywać bardziej selektywne działanie przeciwnowotworowe.

- 5) Znacznie niższą toksyczność *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂] przeciw normalnym komórkom, w porównaniu z cisplatyną, można przypisać ligandowi 7AI3CAH, który wprowadza zawadę sferyczną i zmniejsza szybkość podstawiania (hydrolizy) ligandów Cl⁻.
- 6) Otrzymany związek kompleksowy [Co(I3CAH)₂(H₂O)]_n wykazuje niezwykle aktywność wobec szczepu *Candida albicans*. W związku z tym, konieczne są dalsze badania w celu wyjaśnienia mechanizmu jego biologicznego działania oraz możliwości zastosowania jako przeciwgrzybicznego środka farmaceutycznego.

7. BIBLIOGRAFIA

1. S. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 108–150.
2. G. Beobide, O. Castillo, J. Cepeda, A. Luque, S. Perez-Yanez, P. Roman, J. Thomas-Gipson, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2716–2736.
3. Y. Han, W. Dong, Q. Guo, X. Li, L. Huang, *Eur. J. Med. Chem.* 203 (2020) 112506.
4. R. Wang, Y. Chen, B. Yang, S. Yu, X. Zhao, C. Zhang, C. Hao, D. Zhao, M. Cheng, *Bioorg. Chem.* 94 (2020) 103474.
5. R. García-Vázquez, E. P. Rebitski, L. Viejo, C. de los Ríos, M. Darder, E. M. García-Frutos, *Appl. Clay Sci.* 189 (2020) 105541.
6. N. Sreenivasachary, H. Kroth, P. Benderitter, A. Hamel, Y. Varisco, D.T. Hickman, W. Froestl, A. Pfeifer, A. Muhs, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 27 (2017) 1405–1411.
7. N. Bauman, C. J. Hill, *Biochemistry* 7 (1968) 1322–1327.
8. N. Bauman, B. S. Pease, *Biochem. Pharmacol.* 18 (1969) 1093–1101.
9. R. L. Hanson, P. D. Ray, P. Walter, H. A. Lardy, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 4351–4359.
10. E. Schillinger, O. Loge, *Drug Res.* 26 (1976) 554–556.
11. J. Meury, *FEMS Microbiol. Lett.* 108 (1993) 271.
12. G. Richarme, *Biochim. Biophys. Acta* 815 (1985) 37–43.
13. G. Richarme, A. El. Yaagoubi, M. Kohiyama, *J. Biol. Chem.* 268 (1993) 9473–9477.
14. J. Wu, R. Li, W. Li, M. Ren, N. Thangthaeng, N. Sumien, R. Liu, S. Yang, J.W. Simpkins, M.J. Forster, L-J. Yan, *Free Radic. Biol. Med.* 113 (2017) 244–254.
15. J. Wu, Z. Jin, X. Yang, L-J. Yan, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 497(2018) 444–450.
16. W. Ahmad, P.R. Ebert, *Exp. Gerontol.* 108 (2018) 215–225.
17. C. Praveen, A. Ayyanar, P. T. Perumal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 21 (2011) 4170–4173.
18. C.J. Trabbic, J.H. Overmeyer, E.M. Alexander, E.J. Crissman, H.M. Kvale, M.A. Smith, P.W. Erhardt, W.A. Maltese, *J. Med. Chem.* 58 (2015) 2489–2512.
19. H. Hara, N. Walsh, K. Yamada, K. Jimbow, *J. Investig. Dermatol.*, 102 (1994) 501–505.
20. R. Kärmell, E. von Schoultz, L-O. Hansson, B. Nilsson, K. Arstrand, B. Kagedal, *Melanoma Res.* 7 (1997) 393–399.
21. Z. Prochazka, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 24 (1959) 1368–1371.
22. I. J. Crouch, M. T. Smith, J. van Staden, M. J. Lewis, G. V. Hoad, *J. Plant Physiol.* 139 (1992) 590–594.

23. Y. L. Huang, C. C. Chen, F. L. Hsu, C. F. Chen, *J. Nat. Prod.* 59 (1996) 520.
24. B. Sarin, N. Verma, J. P. Martin, A. Mohanty, *Sci. World J.* 2014 (2014) 1–12.
25. C-D. Qian, Y-H. Fu, F-S. Jiag, Z-H. Xu, D-Q. Cheng, B. Ding, C-X. Gao, Z-S. Ding, *BMC Microbiol.* 14 (2014) 297.
26. J. Gamir, V. Pastor, P. Sanchez-Bel, B. Agut, D. Mateu, J. Garcia-Andrade, V. Flors, *Plant J.* 96 (2018) 518–531.
27. J. Pastor-Fernández, V. Pastor, D. Mateu, J. Gamir, P. Sánchez-Bel, V. Flors, *Plant Signal. Behav.* (2019) e1608107-1-3.
28. A. V. Ivachtchenko, P. M. Yamanushkin, O. D. Mitkin, V. M. Kisil, O. M. Korzinov, V. Yu. Vedenskii, I. A. Leneva, E. A. Bulanova, V. V. Bichko, I. M. Okun, A. A. Ivashchenko, Ya. A. Ivanenkov, *Pharm. Chem. J.* 49 (2015) 151–162.
29. A. Penta, S. Chander, S. Ganguly, S. Murugesan, *Med Chem Res* 23 (2014) 3662–3670.
30. K. O. Cameron i wsp., *J. Med. Chem.* 59 (2016) 8068–8081.
31. T. Liu, Y. Wan, R. Liu, L. Ma, M. Li, H. Fang, *Bioorg. Med. Chem.* 25 (2017) 1939–194.
32. S. Bommagani, J. Ponder, N. R. Penthala, V. Janganati, C. T. Jordan, M. J. Borrelli, P. A. Crooks, *Eur. J. Med. Chem.* 136 (2017) 393–405.
33. V. Contesse, C. Hamel, C. Delarue, H. Lefebvre, H. Vaudry, *Eur. J. Pharmacol.* 265 (1994) 27–33.
34. M. J. Genin i in. *J. Med. Chem.* 58 (2015) 9768–9772.
35. J. H. Jiang, X. F. Liu, C. H. Zhen, Y. J. Zhou, J. Zhu, J. Guo Lv, C. Q. Sheng, *Chin. Chem. Lett.* 22 (2011) 272.
36. A. J. Verbiscar, *J. Med. Chem.* 15 (1972) 149–152.
37. M. Z. Zhang, Q. Chen, C. H. Xie, N. Mulholland, S. Turner, D. Irwin, Y. C. Gu, G. F. Yang, J. Clough, *Eur. J. Med. Chem.* 92 (2015) 776–783.
38. J. Pracharova, T. R. Muchova, E. D. Tomastikova, F. P. Intini, C. Pacifico, G. Natile, J. Kasparkova, V. Brabec, *Dalton Trans.* 45 (2016) 13179–13186.
39. P. Štarha, Z. Trávníček, L. Pazderová, Z. Dvořák, *J. Inorg. Biochem.* 162 (2016) 109–116.
40. A. Zamora, V. Rodriguez, N. Cutillas, G.S. Yellol, A. Espinosa, K.G. Samper, M. Capdevila, O. Palacios, J. Ruiz, *J. Inorg. Biochem.* 128 (2013) 48–56.
41. J.A. Przyojski, N.N. Myers, H.D. Arman, A. Prosvirin, K.R. Dunbar, M. Natarajan, M. Krishnan, S. Mohan, J.A. Walmsley, *J. Inorg. Biochem.* 127 (2013) 175–181.

42. B. Morzyk-Ociepa, D. Michalska, A. Pietraszko, *J. Mol. Struct.* 688 (2004) 87–94.
43. G. Smith, U. D. Wermuth, P.C. Healy, *Acta Crystallogr.* E59 (2003) 1766–1767.
44. B. Morzyk-Ociepa, M. Kokot, E. Różycka-Sokołowska, K. Giełzak-Koćwin, B. Filip-Psurska, J. Wietrzyk, D. Michalska, *Polyhedron* 67 (2014) 464–470.
45. D. Cebe, Z. Heren, Z. Demircioğlu, O. Büyükgüngör, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 667 (2018) 112–125.
46. B. Morzyk-Ociepa, E. Różycka-Sokołowska, *J. Mol. Struct.* 784 (2006) 69–77.
47. B. Morzyk-Ociepa, B. Marciniak, *Vibr. Spectrosc.* 43 (2007) 297–305.
48. W. Uhl, C. Stefaniak, M. Voß, J. Kösters, F. Rogel, *Organometallics* 31 (2012) 6988–6994.
49. J. Wang, Y. Liu, M. Jiang, Y. Li, L. Xia, P. Wu, *Chem. Commun.* 54 (2018) 1004–1007.
50. B. Morzyk-Ociepa, *Spectrochim. Acta Part A* 72 (2009) 236–243.
51. M. Cinar, M. Karabacak, A. M. Asiri, *Spectrochim. Acta Part A* 137 (2015) 670–676.
52. B. Morzyk-Ociepa, *Vibr. Spectrosc.* 46 (2008) 115–127.
53. N. Korkmaz, A. G. Gökçe, S.T. Astley, M. Aygün, D. Astley, O. Büyükgüngör, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 1204–1208.
54. M. L. Hu, A. Morsali, L. Aboutorabim, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2821–2859.
55. M. R. Montney, R. L. LaDuca, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 1518–1522.
56. P-R. Wei, Q. Li, W-P. Leung, T. C. W. Mak, *Polyhedron* 16 (1997) 897–902.
57. Y-X. Tong, X-M. Chen, S. W. Ng, *Polyhedron* 16 (1997) 3363–3369.
58. P. Nockemann, B. Thijs, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1353–1363.
59. J. D. Sokolow, E. Trzop, Y. Chen, J. Tang, L. J. Allen, R. H. Crabtree, J. B. Benedict, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11695–11700.
60. J. Gao, K. Ye, M. He, W-W. Xiong, W. Cao, Z. Y. Lee, Y. Wang, T. Wu, F. Huo, X. Liu, Q. Zhang, *J. Solid State Chem.* 206 (2013) 27–31.
61. Y-Z. Zheng, Z. Zheng, X-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.* 258–259 (2014) 1–15.
62. J-H. Qin, H-R. Wang, Q. Pan, S-Q. Zang, H. Hou, Y. Fan, *Dalton Trans.* 44 (2015) 17639–17651.
63. J. Goura, V. Chandrasekhar, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6854–6965.
64. L. S. Flores, S. P. Alcântara, G. C.G. de Lima, M. I. Yoshida, C. C. Corrêa, *Vib. Spectrosc.* 86 (2016) 302–310.

65. P. J. Holliman, C. Kershaw, A. Connell, E. W. Jones, R. Hobbs, R. Anthony, L. Furnell, J. McGettrick, D. Geatches, S. Metz, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 599–612.
66. B. Rima, S. Abdelhakim, *J. Drug Deliv. Ther.*, 10 (2020) 87–92.
67. J. Pons, J. Rius, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 379–382.
68. B. S. Zhang, Z. X. Liu, L. H. Liu, T. Pan, S. F. Ye, *Acta Cryst.* E65 (2009) m48–m49.
69. P. Lemoine, V. Viossat, E. Dayan, D. Nguyen-Huy, B. Viossat, *J. Chem. Crystallogr.* 40 (2010) 852–858.
70. B. Morzyk-Ociepa, *Vib. Spectrosc.* 49 (2009) 68–79.
71. Y. Yang, J. Wu, Z. Cheng, Y. Zhang, H. Zhang, D. He, Z. Zou, Q. Tang, *Inorg. Chem. Commun.* 124 (2021) 108381.
72. V. Viossat, P. Lemoine, E. Dayan, D. Nguyen-Huy, B. Viossat, *Polyhedron* 22 (2003) 1461–1470.
73. V. Viossat, P. Lemoine, E. Dayana, D. Nguyen-Huy, B. Viossat, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 45–52.
74. Y. X. Li, B. S. Zhang, M. Zheng, *Acta Cryst.* E67 (2011) m879–m880.
75. J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 2846–2855.
76. Y. Kani, M. Tsuchimoto, S. Ohba, *Acta Cryst.* C56 (2000) e193.
77. G. A. van Albada, S. Nur, M. G. van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *J. Mol. Struct.* 874 (2008) 41–45.
78. G. A. van Albada, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorganica Chim. Acta* 361 (2008) 1463–1468.
79. D. Choquesillo-Lazarte, A. Domínguez-Martín, A. Matilla-Hernández, C. Sánchez de Medina-Revilla, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* 29 (2010) 170–177.
80. G. A. van Albada, M. G. van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *J. Mol. Struct.* 995 (2011) 130–133.
81. G. A. van Albada, M. G. van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorganica Chim. Acta* 367 (2011) 15–20.
82. A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, J. A. Dobado, I. Vidal, L. Lezama, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Dalton Trans.* 42 (2013) 6119–6130.
83. A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski, M. Penkala, *New J. Chem.* 38 (2014) 1611–1626.

84. W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* 37 b (1982) 653–656.
85. R. Ayothiraman, S. Rangaswamy, P. Maity, E. M. Simmons, G. L. Beutner, J. Janey, D. S. Treitler, M. D. Eastgate, R. Vaidyanathan, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 7420–7427.
86. J. A. Przyojski, H. D. Arman, N. N. Myers, J. A. Walmsley, *J. Chem. Crystallogr.* 47 (2017) 22–29.
87. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1103 (2016) 202–211.
88. P. Štarha, J. Marek, Z. Trávníček, *Polyhedron* 33 (2012) 404–409.
89. A. M. Lebuis, A. L. Beauchamp, *Acta Cryst. C* 50 (1994) 882–884.
90. F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 600–608.
91. B. R. A. Bland, H. J. Gilfoy, G. Vamvounis, K. N. Robertson, T. S. Cameron, M. A. S. Aquino, *Inorganica Chim. Acta* 358 (2005) 3927–3936.
92. J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1675–1683.
93. C. K. Chan, C.X. Guo, K. K. Cheung, D. Li, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 3677–3682.
94. J. Ashenhurst, G. Wu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2541–2547.
95. J. A. Przyojski, M. L. Kiewit, K. L. Fillman, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 9637–9645.
96. J. Ruiz, V. Rodriguez, C. de Haro, A. Espinosa, J. Perez, C. Janiak, *Dalton Trans.* 39 (2010) 3290–3301.
97. P. Štarha, Z. Trávníček, A. Popa, I. Popa, T. Muchova, V. Brabec, *J. Inorg. Biochem.* 115 (2012) 57–63.
98. P. Štarha, J. Hošek, J. Vančo, Z. Dvořák, Jr. P. Suchý, I. Popa, G. Pražanová, Z. Trávníček, *PLOS ONE* 9 (2014) e90341.
99. P. Štarha, M. Stavárek, J. Tuček, Z. Trávníček, *Molecules* 19 (2014) 1622–1634.
100. P. Štarha, J. Vančo, Z. Trávníček, J. Hošek, J. Klusáková, Z. Dvořák, *PLOS ONE* 11 (2016) e0165062.
101. K. Dysz, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Polyhedron* 173 (2019) 114136.
102. C. F. Lee, K. F. Chin, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 467–470.
103. Y.C. Chou, S. F. Huang, R. Koner, G. H. Lee, Y. Wang, S. Mohanta, H. H. Wei, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2759–2761.

- 104.S. M. Peng, Y. N. Lin, *Acta Cryst.* C42 (1986) 1725–1731.
- 105.F. Allaire, A. L. Beauchamp, *Inorganica Chim. Acta* 156 (1989) 241–249.
- 106.R.W. Brookes, R.L. Martin, *Aust. J. Chem.* 27 (1974) 1569–1571.
- 107.S.M. Peng, C.H. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.* 35 (1988) 325–336.
- 108.M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1399–1401.
109. J.J.H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, F. van Bolhuis, A.L. Spek, W.J.J. Smeets, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2147–2153.
- 110.D. Pogozhev, S.A. Baudron, G. Rogez, M.W. Hosseini, *Polyhedron* 52 (2013) 1329–1335.
- 111.F.A. Cotton, J.H. Matonic, C.A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6047–6052.
- 112.F.A. Cotton, L.R. Falvello, W. Wang, *Inorganica Chim. Acta* 261 (1997) 77–81.
- 113.F.A. Cotton, L.M. Daniels, C.A. Murillo, H.C. Zhou, *Inorganica Chim. Acta* 300–302 (2000) 319–327.
- 114.J. Beck, M. Reitz, *Z. Naturforsch.* B 52 (1997) 604–608.
- 115.F. S. Kong, W. T. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1237–1241.
- 116.Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław, Poland, 2015.
- 117.G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A64 (2008) 112–122.
118. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C71 (2015) 3–8.
119. X-RED 1.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2002.
120. X-SHAPE 2.01, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2001.
121. K. Brandenburg, Diamond 3, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2014.
- 122.L. J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854.
- 123.C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470.
- 124.OPUS 7.0 Spectroscopy Software, Bruker Optic GmbH, Niemcy, 2010.
- 125.OriginPro, OriginLab Corporation, <http://www.originlab.com/>.
- 126.M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng,

- J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 127.A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- 128.C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- 129.P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frish, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627.
- 130.P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283.
- 131.M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265–3269.
- 132.R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650–654.
- 133.D. Michalska, R. Wysokiński, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 211–217.
- 134.B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Spectrochim. Acta Part A* 136 (2015) 405–415.
- 135.B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1101 (2015) 91–100.
- 136.B. Morzyk-Ociepa, E. Różycka-Sokołowska, *Vibr. Spectrosc.* 43 (2007) 405–414.
- 137.E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, “Molecular Vibrations”, Mc Grave-Hill, Nowy Jork (1955).
- 138.H. Rostkowska, L. Lapinski, M. J. Nowak, *Vib. Spectrosc.* 49 (2009) 43–51 (M. J. Nowak, L. Lapinski, BALGA computer program for PED calculations).
- 139.C. R. Legler, N. R. Brown, R. A. Dunbar, M. D. Harness, K. Nguyen, O. Oyewole, W. B. Collier, *Spectrochim. Acta Part A* 145 (2015) 15–24 (FCART version 7.0, <http://fcart.wbcollier.com/>).
- 140.P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J.E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2500–2560.

141. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.
<https://www.chemcraftprog.com/>.
142. J. Wietrzyk, M. Chodyński, H. Fitak, E. Wojdat, A. Kutner, A. Opolski, *Anticancer Drugs* 18 (2007) 447–457.
143. P. Skehan, R. Storeng, D. Scudiero, A. Monks, J. McMahon, D. Vistica, J. T. Warren, H. Bokesch, S. Kenney, M. R. Boyd, *J. Natl. Cancer Inst.* 82 (1990) 1107–1112.
144. Z. Libudzisz, K. Kowal, Z. Żakowska, *Mikrobiologia techniczna*, PWN, Warszawa 2007.
145. P. Dufour, Y. Dartiguenave, M. Deartiguenave, N. Dufour, A.M. Lebuis, F. Belanger-Gariepy A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 193–201.
146. M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, 2017.
147. J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Cryst. B* 60 (2004) 627–668.
148. M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32.
149. M. Malik, D. Michalska, *Spectrochim. Acta Part A* 125 (2014) 431–439.
150. M. Mukherjee, B. Bandyopadhyay, T. Chakraborty, *Chem. Phys. Lett.* 546 (2012) 74–79.
151. C.S. Hirematha, J. Tonannavar, *Spectrochim. Acta Part A* 73 (2009) 388–397.
152. J. Binoy, I. Hubert Joe, V. S. Jayakumar, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 1091–1100.
153. C.S. Hirematha, J. Tonannavar, *Spectrochim. Acta Part A* 73 (2009) 388–397.
154. M. Rogojerov, G. Keresztury, B. Jordanov, *Spectrochim. Acta Part A* 61 (2005) 1661–1670.
155. V. Krishnakumar, V. Balachandran, *Spectrochim. Acta Part A* 63 (2006) 464–476.
156. J. Dreyer, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 054309.
157. P. Colamarino, P. L. Orioli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 1656–1659.
158. F. Huq, M. Danish, W. Starosta, J. Leciejewicz, *Acta Crystallogr.* E67 (2011) 721.
159. J. Müller, E. Freisinger, P. Lax, D. A. Megger, F.A. Polonius, *Inorganica Chim. Acta* 360 (2007) 255–263.
160. U. Belluco, F. Benetollo, R. Bertani, G. Bombieri, R. A. Michelin, M. Mozzon, O. Tonon, A.J.L. Pombeiro, F. C. Guedes da Silva, *Inorganica Chim. Acta* 334 (2002) 437–447.
161. F. Huq, M. Danish, W. Starosta, J. Leciejewicz, *Acta Crystallogr.* E67 (2011) 721.

- 162.K. Ha, *Z. Kristallogr. NCS* 232(6) (2017) 1051–1052.
- 163.Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5720–5724.
- 164.M. T. Garland, D. Grandjean, E. Spodine, A. M. Atria, J. Manzur, *Acta Cryst.* C44 (1988) 1209–1212.
- 165.D. Y. Jeter, W. E. Hatfield, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 3055–3060.
- 166.K. Dysz, M. Malik-Gajewska, J. Banach, B. Morzyk-Ociepa, *J. Mol. Struct.* 1181 (2019) 444–454.
- 167.M. Malik, R. Wysokiński, W. Zierkiewicz, K. Helios, D. Michalska, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 6922–6934.
- 168.K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, sixth ed., John Wiley and Sons, Hoboken, 2009.
- 169.J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1978) 1170–1175.
- 170.P. Štarha, R. Novotná, Z. Trávníček, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 800–803.
- 171.F.A. Cotton, D.G. Lay, M. Millar, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 186–188.
- 172.G. S. Denisov, A. Koll, V. I. Lobadyuk, V. M. Schreiber, A. V. Shurukhina, V. N. Spevak, *J. Mol. Struct.* 605 (2002) 221–226.
- 173.K. Panagiotidis, R. Glaum, *Acta Cryst.* E65 (2009) 18–19.
- 174.S. Antolic, B. Kojic-Prodic, V. Magnus, *Acta Cryst.* C56 (2000) 1026–1027.
- 175.E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1. Gaussian Inc., Pittsburgh (2003).
- 176.R. M. Lobayan, M. C. Pérez Schmit, A. H. Jubert, A. Vitale, *J. Mol. Model* 17 (2011) 1381–1392.
- 177.W. Liu, H. J. Li, M.Y. Xu, Y. C. Ju, L.Y. Wang, J. Xu, D. P. Yang, W. J. Lan, *Org. Lett.* 17 (2015) 5156–5159.
- 178.B. Morzyk-Ociepa, D. Michalska, A. Pietraszko, *J. Mol. Struct.* 688 (2004) 79–86.
179. N. R. de Campos, M. A. Ribeiro, W. X. C. Oliveira, D. O. Reis, H. O. Stumpf, A. C. Doriguetto, F. C. Machado, C. B. Pinheiro, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, M. V. Marinho, *Dalton Trans.* 45 (2016) 172–189.
- 180.D. Song, W. L. Jia, G. Wu, S. Wang, *Dalton Trans.* (2005) 433–438.
- 181.T. J. Boyle, A. T. Velazquez, D. T. Yonemoto, T. M. Alam, C. Moore, A. L. Rheingold, *Inorganica Chim. Acta* 405 (2013) 374–386.
- 182.J. C. G. Ruiz, H. Noth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 251–266.
- 183.M. Veith, J. Bohnlein, V. Huch, *Chem. Ber.* 122 (1989) 841–849.

- 184.O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, M. Julve, *Cryst. Eng. Commun.* 8 (2006) 338–345.
- 185.Z.-J. Huang, J.-N. Tang, Z.-R. Luo, D.-Y. Wang, H. Wei, *Acta Cryst.* E67 (2011) 408.
- 186.H.-Y. Liu, L.-X. Liu, J.-Q. Sha, L.-S. Yu, *Acta Cryst.* E66 (2010) 1336–1337.
- 187.M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5575–5582.
- 188.B. Morzyk-Ociepa, *J. Mol. Struct.* 833 (2007) 121–132.
- 189.D.M. Adams, P.J. Lock, *J. Chem. Soc. A* (1971) 2801.
- 190.P. Drożdżewski, M. Musiala, M. Kubiak, T. Lis, *Vib. Spectrosc.* 39 (2005) 59–67.
- 191.P. Bergamini, L. Marvelli, V. Ferretti, C. Gemmo, R. Gambari, Y. Hushcha, I. Lampronti, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10752–10760.
- 192.K. Ypsilantis, T. Tsolis, A. Kourtellaris, M. J. Manos, J. C. Plakatouras, A. Garoufis, *Dalton Trans.* 46 (2017) 1467–1480.
- 193.L. Wen, Y. Li, D. Dang, Z. Tian, Z. Ni, Q. Meng, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3336–3341.
- 194.A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
- 195.A. Kalman, G. Argay, D. Scharfenberg-Pfeiffer, E. Hohne, B. Ribar, *Acta Crystallogr. Sect. B* 47 (1991) 68–77.
- 196.P. Drożdżewski, B. Pawlak, *Spectrochim. Acta Part A* 60 (2004) 1527–1532.
- 197.H. Zaslona, P. Drożdżewski, M. Kubiak, *J. Mol. Struct.* 982 (2010) 1–8.
- 198.A. C. Ekennia, D. C. Onwudiwe, C. Ume, E. E. Ebenso, *Bioinorg. Chem. Appl.* (2015), Article ID 913424, doi.org/10.1155/2015/913424.
- 199.A. P. Mishra, R. K. Jain, J. Saudi, *Chem. Soc.* 18 (2014) 814–824.
- 200.M. B. Halli, R. B. Sumathi, *J. Mol. Struct.* 1022 (2012) 130–138.
- 201.A. H. Manikshete, S. K. Sarsamkar, S. A. Deodware, V. N. Kamble, M. R. Asabe, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 618–621.
- 202.K. Szmigiel-Bakalarz, A. Skoczyńska, M. Lewańska, D. Günther, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Polyhedron* 185 (2020) 114582.
- 203.G. Natile, M. Coluccia, *Coord. Chem. Rev.* 216–217 (2001) 383–410.
- 204.J. Kasparkova, V. Marini, V. Bursova, V. Brabec, *Biophys. J.* 95 (2008) 4361–4371.
- 205.R.C. Harrison, C.A. McAuliffe, M.E. Friedman, *Inorganica Chim. Acta* 92 (1984) 43–46.

8. SUPLEMENT DO PRACY

8.1. Dorobek naukowy

Wyniki zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w ośmiu publikacjach [3-5, 7-11], zostały opatentowane, są przedmiotem zgłoszenia patentowego, były prezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych w postaci komunikatów ustnych [1-3], prezentacji posterowych [2-4, 6, 8-11] oraz zostały nagrodzone na wystawach wynalazków.

Publikacje

1. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, Structural (X-ray), spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) and computational (DFT) analysis of intermolecular interactions in 1H-indazole-3-carbaldehyde, *J. Mol. Struct.*, 1237 (2021) 130318.
2. K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, D. Günther, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, Sodium and lithium one-dimensional coordination polymers with 1H-indazole-3-carboxylic acid: Crystal structures, vibrational spectra and DFT calculations, *Polyhedron*, 187 (2020) 114661.
3. K. Szmigiel-Bakalarz, A. Skoczyńska, M. Lewańska, D. Günther, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, New Zn(II) coordination polymer of indole-3-acetic acid, a plant-growth promoting hormone: Crystal structure, spectroscopic characterization, DFT calculations and microbiological activity, *Polyhedron*, 185, (2020) 114582.
4. K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, B. Filip-Psurska, B. Morzyk-Ociepa, 7-Azaindole-3-carboxylic acid and its Pt(II) and Pd(II) complexes: Crystal structure of the ligand, vibrational spectra, DFT calculations and in vitro antiproliferative activity, *J. Mol. Struct.*, 1203 (2020) 127441.
5. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, J. Wietrzyk, D. Michalska, Platinum(II) and copper(II) complexes of 7-azaindole-3-carboxaldehyde: crystal structures, IR and Raman spectra, DFT calculations and in vitro antiproliferative activity of the platinum(II) complex, *Inorganica Chim. Acta*, 490 (2019) 68–77.
6. K. Dysz, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, A comparative study on cisplatin analogs containing 7-azaindole (7AIH) and its seven halogeno-derivatives: vibrational spectra, DFT calculations and in vitro anti-proliferative activity. Crystal and molecular structure of *cis*-[PtCl(4Br7AIH)₂]-DMF, *Polyhedron*, 173 (2019) 114136.

7. K. Szmigiel, M. Nentwig, O. Oeckler, R. Barczyńska-Felusiak, B. Morzyk-Ociepa, Crystal structure, vibrational spectroscopic characterization, thermal behavior and antifungal activity of a novel coordination polymer of indole-3-carboxylic acid with cobalt(II) and a comparison with the isostructural Zn(II) complex, *Inorg. Chem. Commun.*, 97 (2018) 56–62.
8. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, M. Malik-Gajewska, J. Banach, J. Wietrzyk, New mono- and dinuclear complexes of 7-azaindole-3-carboxaldehyde with palladium(II): crystal structure, IR and Raman spectra, DFT calculations and in vitro antiproliferative activity, *Polyhedron*, 153 (2018) 88–98.
9. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, R. Petrus, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, A novel coordination polymer of 7-azaindole-3-carboxylic acid with sodium ions: crystal and molecular structures, vibrational spectra and DFT calculations, *J. Mol. Struct.*, 1144 (2017) 338–346.
10. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, X-ray crystal structure, infrared, Raman and density functional studies of 7-azaindole-3-carboxaldehyde, *J. Mol. Struct.*, 1128 (2017) 186–194.
11. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, Metal-organic frameworks in cadmium(II) complexes with 5-methoxyindole-2-carboxylic acid: structure, vibrational spectra and DFT calculations, *J. Mol. Struct.*, 1123 (2016) 14–23.

Patent

Pat.235215, B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, J. Wietrzyk, 2020, *Nowe kompleksy platyny(II) i palladu(II) oraz ich zastosowania medyczne*.

Zgłoszenie patentowe

P.425954, B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, R. Barczyńska-Felusiak, *Związek kompleksowy kobaltu(II) oraz jego zastosowanie*.

Komunikaty ustne

1. K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *The dinuclear complex of 7-azaindole-3-carboxaldehyde with Pd(II): crystal structure, IR and Raman spectra and DFT calculations*, XII Copernican International Young Scientists Conference, Toruń, 28-29.06.2018.
2. K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska B. Morzyk-Ociepa, *Struktury, widma oscylacyjne i obliczenia DFT nowych kompleksów kadmu(II) i sodu z N,O-donorowymi ligandami na bazie indolu i 7-azaindolu*, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki, Konferencja Młodych Naukowców, Gdańsk 10.09.2017.
3. K. Szmigiel, *Nowe polimery koordynacyjne wybranych kwasów karboksylowych z jonami kadmu (II) i sodu: struktura, widma oscylacyjne i obliczenia DFT*, II Częstochowskie Forum Młodych „Nauka. Lubię to!”, 13.06.2017.

Postery

1. K. Dysz, K. Szmigiel - Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, B. Morzyk-Ociepa, *Struktura krystaliczna i molekularna kompleksu 4-bromo-7-azaindolu z jonem plutynu(II)*, 61 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28.06.2019.
2. K. Szmigiel, M. Nentwig, O. Oeckler, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *X-Ray diffraction and vibrational spectroscopy of a coordination polymer of indole-3-carboxylic acid with cobalt(II)*, XII Copernican International Young Scientists Conference, Toruń, 28-29.06.2018.
3. K. Szmigiel, M. Nentwig, O. Oeckler, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *X-Ray crystal structure, infrared, Raman and densityfunctional studies of 7-azaindole-3-carboxylic acid*, 21th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Częstochowa, 10-13.06.2018.
4. K. Szmigiel, M. Nentwig, O. Oeckler, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *A novel coordination polymer of 7-azaindole-3-carboxaldehyde with cooper(II): crystal and molecular structures, vibrational spectra and DFT calculations*, 21th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Częstochowa, 10-13.06.2018.
5. O. Vronska, K. Szmigiel, B. Morzyk-Ociepa, *Obliczenia DFT widm oscylacyjnych związku kompleksowego 5-chlorobenzotriazolu z jonami Mn(II)*, VI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 10-11.05.2018.
6. K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Struktura krystaliczna i molekularna nowego związku kompleksowego 7-azaindolo-3-karboaldehydu z jonami Pd(II)*, VI Ogólnopolska Konferencja Pomiędzy Naukami, Chorzów, 15.09.2017.
7. K. Pawłowska, K. Szmigiel, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Obliczenia DFT struktur molekularnych i widm oscylacyjnych benzotriazolu*, V Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 11-12.05.2017.
8. K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska B. Morzyk-Ociepa, *Coordination polymeric structure in the sodium complex of 7- azaindole-3- carboxylic acid: structure, vibrational spectra and DFT calculations*, XXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 5-9.12.2016.
9. K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Struktura krystaliczna, widma oscylacyjne i obliczenia DFT 1Hpirolo[2,3-b]pirydino-3-karboaldehydu*, Pomiędzy Naukami, Zjazd Fizyków i Chemików, V Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów, Chorzów, 16.09.2016.
10. K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Struktura krystaliczna nowego polimeru koordynacyjnego kwasu 1Hpirolo[2,3-b]pirydino-3-karboksylowego z jonami sodu*, 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 23-24.06.2016

11. K. Szmigiel, K. Dysz, B. Morzyk-Ociepa, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Szkielety metalo-organiczne w kompleksach kadmu z kwasem 5-metoksyindolilo-2-karboksylowym*, IV Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 12-13.05.2016.

Nagrody

- Platynowy medal za wynalazek pt. „New Pt(II) and Pd(II) complexes containing 7-azaindole-3-carboxaldehyde to application in cancer therapy”, International Warsaw Invention Show, IWIS 2018, 15-17.10.2018.
- Złoty medal za wynalazek pt. „New Pt(II) and Pd(II) complexes containing 7-azaindole-3-carboxaldehyde to application in cancer therapy”, IYIA - International Young Inventors Awards, 20-22.09.2018, Indonezja.
- Srebrny medal za wynalazek pt. „A new coordination polymer of indole-3-carboxylic acid with cobalt(II) and its antifungal use”, International Warsaw Invention Show, IWIS 2018, 15-17.10.2018.
- Brązowy medal za wynalazek pt. „New Pt(II) and Pd(II) complexes to application in cancer therapy”, Seoul International Invention Fair, SIIF, 06-09.12.2018.

8.2. Tabele S1-S14

Tabela S1. Dane krystalograficzne i strukturalne dla 7-azaindolo-3-karboaldehydu oraz jego związków kompleksowych.

	7AI3CAH	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	[CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO
Wzór sumaryczny	C ₈ H ₆ N ₂ O	PtCl ₂ C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂	CuBr ₂ C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂	C ₃₆ H ₃₂ N ₈ O ₆ Pd ₂ S ₂
Masa cząsteczkowa	146,15	558,29	515,66	949,61
Temperatura (K)	299 (2)	180(2)	180(2)	299 (2)
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny	Jednoskośny	rombowy
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /c	$P\bar{1}$	P2 ₁ /c	<i>Cmca</i>
<i>a</i> (Å)	3,83610 (13)	4,0214(8)	3,9184(8)	15,6593(9)
<i>b</i> (Å)	18,0442 (6)	7,2994(15)	7,2612(15)	17,9444(8)
<i>c</i> (Å)	9,9572 (4)	14,462(3)	28,551(6)	13,8915(7)
α (°)	90,0	75,382(4)	90,0	90,0
β (°)	96,682 (3)	86,230(7)	93,61(3)	90,0
γ (°)	90,0	74,90(3)	90,0	90,0
Objętość komórki(Å ³)	684,55 (4)	396,59(15)	810,7(3)	3903,5(3)
Liczba cząsteczek w komórce	4	1	2	4
Gęstość obliczona (Mg·m ⁻³)	1,418	2,338	2,112	1,616
Wymiary kryształu (mm)	0,15 x 0,25 x 0,50	0,01 x 0,03 x 0,05	0,01 x 0,02 x 0,1	0,16 x 0,20 x 0,27
Współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0,098	19,826	7,849	1,083
F(000)	304	264	502	1904
Zakres kąta θ (°)	2,26 - 26,00	6,33-70,49	3,10-70,96	2,26 -26,00
Liczba zmierzonych refleksów	2324	3842	7805	6653
Liczba niezależnych refleksów	1351	1357	1526	1998
Liczba obserwowanych refleksów [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	1171	1357	1429	1636

	7AI3CAH	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]	[CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n	[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO
Dokładność dopasowania F^2	1,066	1,124	1,081	1,183
R(int)	0,011	0,0375	0,0153	0,0278
R; wR [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0361, wR ₂ = 0,0918	R ₁ = 0,0476, wR ₂ = 0,1260	R ₁ = 0,0220, wR ₂ = 0,0616	R ₁ = 0,0554, wR ₂ = 0,1429
Maks, i minimalna gęstość elektronowa (eÅ ⁻³)	0,217; -0,151	2,003; -1,636	0,436; -0,534	0,853; -0,582

Tabela S2. Dane krystalograficzne i strukturalne dla kwasu 7-azaindolo-3-karboxylowego oraz jego związku kompleksowego z jonami Na(I).

	7AI3CAH2	[Na(7AI3CAH)(H₂O)₂]_n
Wzór sumaryczny	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	C ₈ H ₉ N ₂ NaO ₄
Masa cząsteczkowa	162,15	220,16
Temperatura (K)	180 (2)	299(2)
Układ krystalograficzny	Rombowy	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	14,247(3)	7,2226 (4)
<i>b</i> (Å)	5,1983(10)	7,4342 (7)
<i>c</i> (Å)	9,871(2)	8,8428 (8)
α (°)	90,0	103,568 (8)
β (°)	90,0	93,425 (6)
γ (°)	90,0	91,233 (6)
Objętość komórki(Å ³)	731,0(2)	460,42 (7)
Liczba cząsteczek w komórce	4	2
Gęstość obliczona (Mg·m ⁻³)	1,473	1,588
Wymiary kryształu (mm)	0,08 x 0,09 x 0,1	0,08 x 0,12 x 0,58
Współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0,918	0,166
F(000)	336	228
Zakres kąta θ (°)	6,2 - 70,6	2,4 - 26,0
Liczba zmierzonych refleksów	4821	5630
Liczba niezależnych refleksów	1324	1806
Liczba obserwowanych refleksów [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	1252	1620
Dokładność dopasowania <i>F</i> ²	1,080	1,071
R(int)	0,0257	0,015

	7Al3CAH2	[Na(7Al3CAH)(H₂O)₂]_n
R; wR [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0277; wR ₂ = 0,0648	R1 = 0,0385; wR2 = 0,1045
Maksymalna i minimalna gęstość elektronowa (eÅ ⁻³)	0,144; -0,224	0,521; -0,204

Tabela S3. Dane krystalograficzne i strukturalne dla związku kompleksowego kwasu 5-metoksyindolo-2-karboksylowego z jonami Cd(II) oraz kwasu indolo-3-karboksylowego z jonami Co(II).

	[Cd ₃ (5-MeOI2CA) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]-2DMSO	Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O) _n
Wzór sumaryczny	C ₇₂ H ₉₂ Cd ₃ N ₆ O ₂₇ S ₅	C ₁₈ H ₁₄ Co ₁ N ₂ O ₅
Masa cząsteczkowa	2019,17	397,24
Temperatura (K)	299 (2)	296(2)
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> (Å)	20,3403(4)	33,406(7)
<i>b</i> (Å)	14,3079(2)	5,9287(12)
<i>c</i> (Å)	15,0603(3)	8,2790(17)
β (°)	92,4341(17)	91,52(3)
Objętość komórki(Å ³)	4379,00(14)	1639,1(6)
Liczba cząsteczek w komórce	2	4
Gęstość obliczona (Mg·m ⁻³)	1,531	1,610
Wymiary kryształu (mm)	0,02 x 0,20 x 0,35	0,40 x 0,30 x 0,20
Współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0,943	0,568
F(000)	2060	812
Zakres kąta θ (°)	2,0 - 26,00	3,15 - 20,52
Liczba zmierzonych refleksów	35666	11383
Liczba niezależnych refleksów	8624	3587
Liczba obserwowanych refleksów [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	5891	2970
Dokładność dopasowania <i>F</i> ²	1,056	1,066
R(int)	0,0724	0,0798
R; wR [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0,0550; wR2 = 0,0873	R1 = 0,0617; wR2 = 0,1607
Maksymalna i minimalna gęstość elektronowa (eÅ ⁻³)	0,495; -0,478	1,206; -0,614

Tabela S4. Teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności Ramana (I^{R}) obliczone dla konformeru 1 7AI3CAH (symetria C_s).

Sym.	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
A'	3503	114	157	47	$\nu(\text{N1H})(100)$
A'	3114	1	96	43	$\nu(\text{C2H})(99)$
A'	3081	3	97	44	$\nu(\text{C4H})(87)$, $\nu(\text{C5H})(12)$
A'	3061	11	155	72	$\nu(\text{C5H})(79)$, $\nu(\text{C4H})(12)$
A'	3035	11	115	55	$\nu(\text{C6H})(91)$
A'	2764	147	217	136	$\nu(\text{C8H})(100)$
A'	1702	349	129	256	$\nu(\text{C8O1})(86)$
A'	1610	16	17	38	$\nu(\text{N7C7a})(21)$, $\nu(\text{C3aC4})(17)$, $\nu(\text{C4C5})(15)$
A'	1583	38	10	24	$\nu(\text{C3aC4})(19)$, $\nu(\text{C5C6})(17)$, $\nu(\text{C7aC3a})(16)$
A'	1526	124	89	216	$\nu(\text{C3C2})(39)$, $\delta(\text{C2H})(17)$
A'	1492	1	2	5	$\nu(\text{C4C5})(21)$, $\delta(\text{C5H})(21)$, $\delta(\text{C6H})(14)$, $\nu(\text{N7C6})(12)$
A'	1420	67	51	140	$\delta(\text{N1H})(27)$, $\nu(\text{N1C2})(24)$, $\delta(\text{C6H})(16)$
A'	1408	97	45	125	$\nu(\text{N1C7a})(17)$, $\delta(\text{C8H})$ of CHO(16), $\delta(\text{C4H})(11)$
A'	1381	25	14	42	$\delta(\text{C8H})(49)$
A'	1354	3	32	97	$\nu(\text{C3aC3})(20)$, $\nu(\text{C3C8})(13)$, $\delta(\text{C5H})(11)$
A'	1327	5	12	38	$\nu(\text{C7aN7})(19)$, $\delta(\text{C6H})(16)$, $\nu(\text{N1C2})(13)$, $\nu(\text{C3aC4})(11)$
A'	1293	25	2	8	$\nu(\text{N7C6})(36)$
A'	1234	8	6	22	$\delta(\text{C4H})(21)$, $\delta(\text{C6H})(16)$, $\nu(\text{C2C3})(14)$, $\nu(\text{C3aC4})(12)$
A'	1217	1	41	147	$\delta(\text{C2H})(23)$, $\delta(\text{N1H})(14)$
A'	1135	1	0,4	2	$\delta(\text{C5H})(36)$, $\nu(\text{C4C5})(18)$, $\delta(\text{C4H})(11)$
A'	1093	66	1	4	$\nu(\text{N1C2})(31)$, $\delta(\text{C2H})(27)$, $\delta(\text{N1H})(24)$
A'	1076	8	2	11	$\delta(\text{R6})(29)$, $\nu(\text{C3aC7a})(13)$
A'	1033	2	30	139	$\nu(\text{C5C6})(46)$, $\nu(\text{C4C5})(21)$, $\delta(\text{C4H})(12)$
A'	989	0,03	2	10	$\gamma(\text{C8H})(93)$
A''	973	1	0,05	0,2	$\gamma(\text{C4H})(52)$, $\gamma(\text{C5H})(40)$, $\gamma(\text{C6H})(8)$
A''	943	0,2	1	0,3	$\gamma(\text{C6H})(77)$, $\gamma(\text{C4H})(23)$
A'	882	0,4	5	31	$\delta\text{R6}(45)$, $\delta\text{R5}(19)$, $\nu(\text{N1C7a})(14)$
A''	822	10	2	14	$\gamma(\text{C2H})(100)$
A''	795	28	1	4	$\gamma(\text{C5H})(38)$, $\tau(\text{R6})(22)$, $\gamma(\text{C6H})(16)$, $\gamma(\text{C4H})(13)$
A'	791	46	12	82	$\delta(\text{R5})(45)$, $\delta(\text{C8O1})(16)$
A''	776	31	0,001	0,01	$\tau(\text{R6})(46)$, $\tau(\text{R5})(23)$, $\gamma(\text{C5H})(18)$
A'	741	33	16	118	$\nu(\text{C3aC3})(16)$, $\nu(\text{C7aC3a})(15)$, $\delta(\text{R6})(26)$, $\nu(\text{C3aC4})(14)$
A'	640	32	8	70	$\delta(\text{R5})(16)$, $\nu(\text{C2C3})(15)$, $\delta(\text{C8O1})(15)$, $\delta(\text{R6})(11)$
A''	614	2	0,3	3	$\tau(\text{R5})(80)$
A''	583	15	0,16	1	$\tau(\text{R6})(64)$, $\tau(\text{R5})(29)$,
A'	540	3	5	53	$\delta(\text{R6})(64)$, $\nu(\text{N1C7a})(11)$
A''	510	81	1	9	$\gamma(\text{N1H})(85)$, $\tau(\text{R5/R6})(12)$
A'	488	2	8	99	$\delta(\text{R6})(28)$, $\nu(\text{C3C8})(21)$, $\delta(\text{R5})(14)$, $\delta(\text{C3C8})(13)$
A''	425	5	1	8	$\tau(\text{R6})(83)$
A'	406	1	1	20	$\delta(\text{R5})(29)$, $\delta(\text{C8O1})(20)$, $\delta(\text{R5})(16)$
A''	326	0,2	1	17	$\gamma(\text{C3C8})(34)$, $\tau(\text{R6})(29)$, $\gamma(\text{C8O1})(25)$, $\tau(\text{R5})(12)$
A''	233	4	1	21	$\tau(\text{R5/R6})(76)$, $\gamma(\text{C8O1})(19)$
A''	184	14	1	24	$\tau(\text{R5/R6})(57)$, $\gamma(\text{C8O1})(27)$
A'	139	9	2	129	$\delta(\text{C3C8})(66)$, $\delta(\text{C8O1})(15)$
A''	109	4	1	72	$\gamma(\text{C3C8})(48)$, $\gamma(\text{C8O1})(25)$, $\tau(\text{R5})(14)$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 4.

Tabela S5. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) 7AI3CAH z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}), intensywnościami w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywnościami ramanowskimi (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywnościami ramanowskimi (I^{R}) obliczonymi dla trimeru 7AI3CAH.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
(3500) ^c		3498	145	203	61	$\nu(\text{N1H})\text{c}(99)$
		3114	1	101	45	$\nu(\text{C2H})\text{c}(99)$
3108 m	3112 w	3109	0,2	76	34	$\nu(\text{C2H})\text{b}(99)$
		3107	64	254	113	$\nu(\text{C2H})\text{a}(99)$
		3082	2	136	62	$\nu(\text{C4H})\text{c}(82)$, $\nu(\text{C5H})\text{c}(16)$
		3080	9	110	50	$\nu(\text{C4H})\text{a}(80)$, $\nu(\text{C5H})\text{a}(15)$
3082 m	3080 m	3080	3	170	78	$\nu(\text{C4H})\text{b}(81)$, $\nu(\text{C5H})\text{b}(14)$
		3064	9	114	53	$\nu(\text{C5H})\text{c}(75)$, $\nu(\text{C4H})\text{c}(16)$, $\nu(\text{C6H})\text{c}(7)$
		3063	305	125	58	$\nu(\text{C5H})\text{a}(43)$, $\nu(\text{N1H})\text{b}(23)$, $\nu(\text{C4H})\text{a}(6)$, $\nu(\text{C5H})\text{b}(4)$
3060 w	3063 m	3062	4	254	118	$\nu(\text{C5H})\text{b}(67)$, $\nu(\text{C4H})\text{b}(13)$, $\nu(\text{C6H})\text{b}(11)$, $\nu(\text{C5H})\text{a}(5)$
3021 m,br	3024 w	3055	3159	199	94	$\nu(\text{N1H})\text{b}(28)$, $\nu(\text{C5H})\text{a}(28)$, $\nu(\text{C4H})\text{a}(9)$, $\nu(\text{C6H})\text{a}(7)$
		3042	12	280	133	$\nu(\text{C6H})\text{b}(86)$, $\nu(\text{C5H})\text{b}(12)$
		3038	11	133	63	$\nu(\text{C6H})\text{c}(92)$, $\nu(\text{C5H})\text{c}(7)$
		3033	168	62	30	$\nu(\text{C6H})\text{a}(90)$, $\nu(\text{C5H})\text{a}(6)$
2982 w		2997	718	1219	606	$\nu(\text{N1H})\text{a}(75)$, $\nu(\text{N1H})\text{b}(6)$
2810 m	2814 w					Rezonans Fermiego
2784 m	2788 w	2783	113	171	105	$\nu(\text{C8H})\text{c}(100)$
		2765	144	247	155	$\nu(\text{C8H})\text{a}(100)$
		2762	174	209	132	$\nu(\text{C8H})\text{b}(100)$
2734 m	2738 w					Rezonans Fermiego
	1678 vs					Efekt pola krystalicznego
		1698	194	268	534	$\nu(\text{C8O1})\text{b}(84)$, $\nu(\text{C3C8})\text{b}(7)$, $\nu(\text{C8O1})\text{a}(6)$
		1694	735	54	108	$\nu(\text{C8O1})\text{a}(80)$, $\nu(\text{C3C8})\text{a}(7)$, $\nu(\text{C8O1})\text{b}(7)$
1653 vs	1653 vs	1683	558	338	686	$\nu(\text{C8O1})\text{c}(85)$, $\nu(\text{C3C8})\text{c}(9)$
1615 m	1609 w	1621	26	2	4	$\nu(\text{N7C7a})\text{b}(5)$, $\nu(\text{N7C7a})\text{a}(5)$, $\delta(\text{N1H})\text{b}(4)$
		1611 ^d	20	12	26	$\nu(\text{N7C7a})\text{c}(19)$, $\nu(\text{C3aC4})\text{c}(13)$, $\nu(\text{C4C5})\text{c}(12)$, $\nu(\text{C3aC3})\text{c}(5)$
		1612	1	29	64	$\delta(\text{N1H})\text{a}(18)$
		1599	1	0,5	1	$\nu(\text{C3aC4})\text{a}(13)$, $\nu(\text{C3aC4})\text{b}(11)$, $\nu(\text{N7C6})\text{a}(5)$, $\nu(\text{N7C6})\text{b}(4)$
1584 s	1598 w	1592	212	0.02	0,05	$\nu(\text{C3aC4})\text{b}(11)$, $\nu(\text{C3aC4})\text{a}(9)$, $\nu(\text{C5C6})\text{b}(5)$, $\nu(\text{C5C6})\text{a}(5)$

FT-IR	FT-R	v	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm
		1583	58	11	25	v(C3aC4)c(17), v(C5C6)c(13), v(C3aC7a)c(8), v(N7C6)c(7)
		1530	0,3	143	346	δ(N1H)b(16), δ(N1H)a(13)
		1523	133	96	233	v(C2C3)c(30), δ(C2H)c(16), v(C3C8)c(10)
1523 m	1527 m	1522	182	10	26	v(C2C3)b(20), δ(C2H)b(10), v(C3C8)b(6)
	1512 w	1518	5	93	229	v(C2C3)a(21), δ(C2H)a(12), v(C3C8)a(7)
1489 m		1502	195	0.3	1	δ(N1H)a(13), v(C4C5)a(6), v(C4C5)b(6)
		1493	1	2	4	v(C4C5)c(18), δ(C5H)c(12), v(N7C6)c(9), δ(C6H)c(8)
		1469	0,4	66	172	δ(C6H)a(15), δ(C6H)b(6), v(C4C5)a(5)
		1471	206	4	9	δ(C6H)b(14), δ(C6H)a(4)
1460 s	1467 m	1424	88	50	136	v(N1C2)c(15), δ(N1H)c(9), δ(C6H)c(7)
		1418	73	21	59	v(C3aC7a)a(7), v(N1C7a)a(6), δ(C4H)a(11)
		1417	63	29	79	v(C3aC7a)b(7), δ(C4H)b(11), v(N1C7a)b(5)
1418 s	1427 w	1409	86	44	122	v(N1C7a)c(11), δ(C8H)c of CHO(8), δ(N1H)c(7), v(C3C8)c(6)
1380 m	1386 m	1382	8	42	121	δ(C8H)c of CHO(36), v(C3aC7a)c(4)
		1381	43	32	94	δ(C8H)b of CHO (40), v(C3aC7a)b(3)
		1381	40	14	40	δ(C8H)a of CHO(43), v(C3aC7a) _b (3)
1368 w	1369 s	1359	3	25	75	v(C3aC3)c(17), v(C3C8)c(14), v(C2C3)c(6), δ(C4H)c(5)
		1358	16	23	70	v(C3aC3)b(23), v(C3C8)b(6)
		1358	11	82	243	v(C3aC3)a(17), v(C3C8)a(14)
1338 m	1338 m	1343	9	10	29	δ(C6H)b(11), v(C3aC4)b(9), v(C5C6)b(8), v(C7aN7)b(7)
		1341	12	14	41	v(C3aC4)a(11), δ(C6H)a(11), v(C7aN7)a(10), v(C5C6)a(9)
		1328	4	22	67	v(C7aN7)c(17), v(C3aC4)c(11), δ(C6H)c(10), v(C5C6)c(8)
		1293	9	1	4	v(N7C6)c(31), v(C5C6)c(7), v(C7aN7)c(7), v(C4C5)c(7)
1280 s	1286 w	1293	107	2	5	v(N7C6)b(29), v(C5C6)b(8), v(C4C5)b(6), v(C7aN7)b(3)
		1290	88	1	4	v(N7C6)a(29), v(C5C6)a(7), v(C4C5)a(5), v(C7aN7)a(5)
1255 m	1258 s	1252	14	92	312	v(N1C2)a(16), δ(C2H)a(7), v(C2C3)a(6), δ(N1H)a(5)
		1250	9	26	89	v(N1C2)b(12), v(C2C3)b(7), δ(C2H)b(6)
		1239	14	11	39	v(N1C2)b(9), δ(C4H)b(15), v(C7aN1)b(7)
1239 m	1240 m	1236	12	17	58	δ(C4H)a(19), v(C3C4)a(7), v(C7aN1)a(5)
		1233	16	14	49	v(C3aC4)c(9), δ(C4H)c(9), v(C2C3)c(8), v(N7C6)c(7)
1195 w		1218	0,5	42	150	δ(C2H)c(19), v(C7aN1)c(10), v(N1C2)c(6)
1152 m	1156 w	1152	53	5	20	δ(C2H)a(34), v(N1C2)a(17), δ(N1H)a(6)

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		1140	56	2	8	$\delta(C2H)b(21)$, $\nu(N1C2)b(9)$
		1137	1	0,4	2	$\delta(C5H)c(26)$, $\nu(C4C5)c(13)$, $\nu(C5C6)c(5)$
1132 m		1136	0,1	2	8	$\delta(C5H)b(14)$, $\nu(C4C5)b(8)$, $\delta(C5H)a(6)$
		1135	13	0,4	2	$\delta(C2H)b(18)$, $\nu(N1C2)b(7)$, $\delta(C5H)a(5)$
		1097	92	2	9	$\delta(C2H)c(24)$, $\nu(N1C2)c(14)$, $\delta(N1H)c(12)$
1086 w	1085 w	1082	2	4	18	$\delta(C4H)b(8)$, $\nu(C3C8)b(6)$, $\delta(R6)b(5)$, $\nu(N7C6)b(5)$
		1080	2	9	40	$\delta(C4H)a(8)$, $\nu(C3C8)a(6)$, $\delta(R6)a(5)$, $\nu(N7C6)a(5)$
		1079	8	2	8	$\delta(C4C5)c(8)$, $\nu(C3C8)c(8)$, $\delta(R6)c(5)$, $\nu(C3aC7a)c(5)$
		1039	4	14	63	$\nu(C5C6)a(22)$, $\nu(C4C5)a(13)$, $\nu(N7C6)a(5)$, $\delta(C4H)a(4)$
1035 w	1036 s	1037	3	75	344	$\nu(C5C6)b(23)$, $\nu(C4C5)b(12)$, $\nu(N7C6)b(5)$, $\delta(C4H)b(4)$
		1035	2	33	150	$\nu(C5C6)c(26)$, $\nu(C4C5)c(13)$, $\nu(N7C6)c(5)$, $\delta(C4H)c(4)$
995 w	997 w	995	0,1	1	7	$\gamma(C8H)c$ wag of CHO(100)
		994	0,1	1	6	$\gamma(C8H)a$ wag of CHO(96)
		990	0,03	2	10	$\gamma(C8H)b$ wag of CHO(99)
		976	1	0,05	0,3	$\gamma(C4H)c(42)$, $\gamma(C5H)c(42)$, $\gamma(C6H)c(12)$
968 w	962 w	975	1	0,03	0,2	$\gamma(C4H)b(45)$, $\gamma(C5H)b(38)$, $\gamma(C6H)b(14)$
		971	1	0,05	0,3	$\gamma(C4H)a(60)$, $\gamma(C5H)a(34)$, $\gamma(C6H)a(4)$
959 w		954	1	0,3	1	$\gamma(C6H)b(67)$, $\gamma(C4H)b(25)$, $\gamma(N1H)a(8)$
938 w		944	0,3	0,05	0,3	$\gamma(C6H)c(70)$, $\gamma(C4H)c(27)$, $\gamma(C5H)c(3)$
		928	0,1	0,2	1	$\gamma(C6H)a(73)$, $\gamma(C4H)a(14)$, $\gamma(C5H)a(11)$
899 m		923	39	0,1	1	$\gamma(N1H)a(61)$, $\gamma(N1H)b(39)$
		891	31	1	3	$\delta(R6)b(8)$, $\delta(R6)a(8)$
	882 m	882	0,1	30	174	$\delta(R6)a(8)$, $\delta(R6)b(8)$
		882	1	7	39	$\delta(R6)c(16)$, $\nu(N1C7a)c(9)$, $\delta(R5)c(5)$
842 m		886	46	1	6	$\gamma(N1H)b(97)$, $\gamma(C2H)b(3)$
		874	10	1	9	$\gamma(N1H)b(29)$, $\gamma(C2H)b(26)$, $\gamma(N1H)a(24)$, $\gamma(C2H)a(20)$
		832	24	2	12	$\gamma(N1H)b(64)$, $\gamma(C2H)b(36)$
		830	8	2	14	$\gamma(C2H)c(100)$
793 s		798	54	1	4	$\gamma(C5H)b(46)$, $\gamma(C4H)b(17)$, $\gamma(C6H)b(15)$
		798	19	1	4	$\gamma(C5H)c(48)$, $\gamma(C4H)c(19)$, $\gamma(C6H)c(17)$
		792 ^d	41	2	15	$\gamma(C5H)a(38)$, $\gamma(C6H)a(31)$, $\gamma(C4H)a(23)$, $\gamma(N1H)b(8)$
769 vs	787 s	794	42	2	15	$\delta(R5)b(11)$, $\delta(C8O1)b(6)$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		792	32	4	26	$\delta(C8O1)c(7)$, $\delta(R5)c(3)$
		790	15	44	298	$\delta(C8O1)c(7)$, $\delta(R5)c(3)$, $\delta(R5)a(3)$
		778	28	0,2	1	$\tau(R5/R6)c(26)$, $\gamma(C5H)c(20)$
		772	9	0,1	1	$\tau(R5/R6)b(15)$, $\gamma(C5H)b(14)$, $\gamma(C4H)b(5)$
		771	29	0,02	0,1	$\gamma(C5H)a(18)$, $\tau(R5/R6)a(14)$, $\gamma(C4H)a(9)$
751 vs	758 s	752	1	45	327	$\nu(C3aC3)b(4)$, $\nu(C3aC4)b(4)$, $\delta(R6)b(4)$, $\nu(C3C8)b(3)$
		747	111	0,2	1	$\nu(C3aC3)a(4)$, $\nu(C3aC4)a(4)$, $\delta(R6)a(3)$, $\nu(C3C8)a(3)$
		741	33	19	143	$\delta(R6)c(14)$, $\nu(C3aC3)c(9)$, $\nu(C3aC4)c(9)$
649 vs	643 m	646	169	0,3	3	$\delta(R5)b(3)$, $\nu(C3aC4)b(3)$, $\delta(C8O1)b(3)$
		641	33	10	94	$\delta(C8O1)c(7)$, $\delta(R5)c(6)$, $\nu(C2C3)c(4)$, $\nu(C7aN7)c(4)$
		638	1	23	203	$\delta(R5)a(3)$, $\delta(C8O1)a(3)$, $\nu(C3aC4)a(3)$
610 s	609 w	622	3	0,4	4	$\gamma(C3C8)c(22)$, $\tau(R5)c(21)$, $\gamma(N1H)c(20)$
		610	9	0,3	3	$\tau(R5/R6)a(36)$, $\gamma(C3C8)a(32)$
		603	4	0,4	4	$\tau(R5/R6)b(39)$, $\gamma(C3C8)b(30)$
585 w	584 w	584	17	0,1	1	$\tau(R6)c(42)$, $\gamma(N1H)c(12)$
		583	0,2	1	6	$\tau(R5/R6)a(29)$, $\gamma(C5H)a(8)$
		581	0,1	0,1	1	$\tau(R5/R6)b(30)$, $\gamma(C5H)b(8)$
		554	3	0,1	1	$\delta(R5/R6)a(23)$
556 w	552 m	547	0,2	11	118	$\delta(R5/R6)b(33)$
		540	2	4	49	$\delta(R5/R6)c(27)$
		525	74	1	10	$\gamma(N1H)c(95)$
		495	7	7	83	$\nu(C3C8)a(16)$, $\delta(C3C8)a(8)$, $\delta(R6)a(7)$
502 m	505 m	493	1	21	259	$\nu(C3C8)b(16)$, $\delta(C3C8)b(8)$, $\delta(R6)b(7)$
		490	1	8	99	$\nu(C3C8)c(17)$, $\delta(C3C8)c(9)$, $\delta(R6)c(6)$
		434	0,03	0,5	7	$\tau(R5/R6)a(54)$, $\gamma(C4H)a(12)$
434 w		431	1	0,03	0,4	$\tau(R5/R6)b(54)$, $\gamma(C4H)b(12)$
		427	3	1	9	$\tau(R5/R6)c(58)$, $\gamma(C4H)c(13)$
		417	0,3	0,03	0,5	$\delta(R5/R6)a(13)$, $\delta(C8O1)a(6)$, $\nu(C3C8)a(5)$
421 w	418 w	414	0,1	6	89	$\delta(R5/R6)b(14)$, $\delta(C8O1)b(6)$, $\nu(C3C8)b(5)$
		408	0,4	3	46	$\delta(R5/R6)c(25)$, $\delta(C8O1)c(10)$, $\nu(C3C8)c(6)$
		332	0,4	1	14	$\gamma(C3C8)c(41)$, $\tau(R5/R6)c(22)$
		330	2	0,3	6	$\gamma(C3C8)a(44)$, $\tau(R5/R6)a(6)$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
339 m	341 w	329	1	1	26	$\gamma(C3C8)b(45)$, $\tau(R5/R6)b(7)$
272 m	263 w	250	1	0,01	0,3	$\gamma(C8O1)a(20)$, $\tau(R5/R6)a(18)$, $\tau(N1-H\cdots N7)b(17)$, $\gamma(C8O1)b(12)$
		239	0,3	1	38	$\tau(N1-H\cdots N7)b(62)$, $\gamma(C8O1)b(24)$, $\tau(R5/R6)b(16)$
		238	3	1	19	$\gamma(C8O1)c(55)$, $\tau(R5/R6)c(39)$
212 s	215 w	189	28	1	37	$\tau(R5/R6)c(64)$, $\gamma(C8O1)c(19)$
		188	6	0,4	14	$\tau(R5/R6)a(23)$, $\tau(R5/R6)c(11)$, $\gamma(C8O1)a(11)$
		187	3	1	43	$\tau(R5/R6)b(18)$, $\tau(R5/R6)a(11)$, $\gamma(C8O1)b(9)$, $\gamma(C8O1)a(8)$
		150	14	0,3	13	$\delta(C3C8)a(40)$
165 s	168 m	144	8	7	335	$\delta(C3C8)c(57)$
		143	3	3	144	$\delta(C3C8)a(25)$, $\delta(C3C8)b(24)$
159 s	146 m	127	0,1	4	242	$\tau(N1-H\cdots N7)b(46)$, $\gamma(C8O1)b(25)$, $\gamma(C8O1)a(25)$
		115	4	1	42	$\gamma(C8O1)c(55)$, $\gamma(C3C8)c(45)$
128 s		113	11	0,08	5	$\gamma(C8O1)b(30)$, $\gamma(C8O1)a(29)$, $\gamma(C3C8)a(21)$, $\gamma(C3C8)b(20)$
104 w	100 vs	105	0,03	1	72	$\nu(N1-H\cdots N7)(97)$
87 m		85	0,02	0,5	39	$\delta(N1-H\cdots N7)(100)$
70 w	71 s	67	0,02	8	946	$\tau(N1-H\cdots N7)(100)$
63 w		59	9	0,3	36	$\nu(N1-H\cdots N7)(90)$
53 w		46	1	3	425	$\tau(N1-H\cdots N7)(100)$
46 s		41	1	4	695	$\tau(N1-H\cdots N7)(100)$
		30	0,1	8	1903	$\tau(N1-H\cdots N7)(100)$
		20	0,05	1	480	$\tau(N1-H\cdots N7)(44)$
		18	1	1	553	$\tau(N1-H\cdots N7)(100)$
		13	1	7	4075	$\gamma(C8O1)a(4)$, $\gamma(C8O1)b(3)$
		9	0,2	3	2628	$\gamma(C8O1)b(39)$, $\tau(N1-H\cdots N7)(32)$
		4	0,1	6	11469	$\tau(N1-H\cdots N7)(27)$, $\gamma(C8O1)b(12)$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 4.

Tabela S6. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla *trans*-[PtCl₂(7AI3CAH)₂], intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla modelu M1.

Proszek		Kryształ		Obl.				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	
3199 s		3193 s		3391	658	0	0	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
				3391	0	360	121	$\nu_{\text{s}}(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
				3134	3	0	0	$\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
3099 m	3115 w	3099 m	3101 w	3134	0	100	43	$\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
				3132	0,11	0	0	$\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
				3101	3	0	0	$\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
				3101	0	245	110	$\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
3034 w	3087 w	3034 w	3034 w	3081	11	0	0	$\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
				3081	0	185	85	$\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
2851 w	2845 w	2850 w	2853 w	2830	318	0	0	$\nu(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
				2830	0	520	305	$\nu(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
1663 vs	1667 vs	1663 vs	1665 vs	1629	529	0	0	$\nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
				1629	0	451	972	$\nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
1609 w	1602 m	1609 w	1602 m	1612	36	0	0	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}$
				1611	0	9	19	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}$
1599 m		1599 m		1595	216	0	0	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3aC7a})_{\text{a,b}}$
				1594	0	86	193	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$
1524 m	1532 m	1524 m	1527 m	1528	123	0	0	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
				1528	0	100	242	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
1486 w	1486 w	1486 w	1488 w	1498	40	0	0	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
				1499	0	11	27	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
1434 s	1439 s	1434 s	1445 s	1448	341	0	0	$\delta(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
				1452	0	156	414	$\delta(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
ov	ov	ov	1432 w	1437	215	0	0	$\nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
				1434	0	33	91	$\nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
1395 w	1403 m	1394 w	1393 m	1398	69	0	0	$\delta(\text{C8H})_{\text{a,b}}$ of CHO
				1397	0	48	135	$\delta(\text{C8H})_{\text{a,b}}$ of CHO
1365 w	1371 m	1365 w	1367 m	1368	40	0	0	$\nu(\text{C3aC3})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
				1368	0	60	178	$\nu(\text{C3aC3})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
1333 s		1333 s	1336 w	1351 ^c	36	0	0	$\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$
				1352	0	3	9	$\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$
1272 s	1275 w	1272 s	1274 w	1284	141	0	0	$\nu(\text{C6N7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}$
				1280	0	49	162	$\nu(\text{C6N7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}$
1242 m	1242 m	1242 m		1254	61	0	0	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
				1254	0	30	101	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
1224 w	1231 s	1224 w	1237 s	1250	6	0	0	$\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
				1250	0	161	549	$\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
1186 w	1185 w	1186 w		1165	5	0	0	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
				1164	0	4	14	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
1119 s	1118 w	1120 s	1125 w	1133	76	0	0	$\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
				1133	0	4	16	$\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
1105 s	1101 w	1105 s	1111 w	1110	5	0	0	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{R6})_{\text{a,b}}$
				1110	0	47	192	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{R6})_{\text{a,b}}$
1054 w	1052 m	1054 w	1053 s	1060	11	0	0	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
				1057	0	114	505	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
				1018	2	0	0	$\gamma(\text{C6H})_{\text{a,b}}, \tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}$
				1018	0	0,19	1	$\gamma(\text{C6H})_{\text{a,b}}, \tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}$
976 w	1006 w	976 w	1000 w	998	1	0	0	$\tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}, \gamma(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
				998	0	12	57	$\tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}, \gamma(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
				957	4	0	0	$\gamma(\text{C3C8})_{\text{a,b}}, \gamma(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \gamma(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
			978 w	957	0	2	8	$\gamma(\text{C3C8})_{\text{a,b}}, \gamma(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \gamma(\text{C6H})_{\text{a,b}}$

Proszek		Kryształ		Obl.				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	
		936 w						
902 w		902 w		915	3	0	0	$\delta(R5)a,b, \delta(R6)a,b$
	900 w		904 w	915	0	2	9	$\delta(R5)a,b, \delta(R6)a,b$
876 m		877 m		858	13	0	0	$\gamma(C8H)a,b$ of CHO, $\tau(R5/R6)a,b$
			877 w	858	0	2	12	$\gamma(C8H)a,b$ of CHO, $\tau(R5/R6)a,b$
				821	39	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C2H)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
	854 w			820	0	19	120	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C2H)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
808 s		809 s		810	37	0	0	$\nu(N7C7a)a,b, \nu(N1C7a)a,b$
	812 s		811 s	811	0	146	952	$\nu(N1C7a)a,b, \delta(R6)a,b$
784 s		784 s		782	158	0	0	$\nu(C3C8)a,b, \delta(C8O1)a,b$
			787 w	783	0	10	66	$\nu(C3C8)a,b, \delta(C8O1)a,b$
762 s		762 s		778	127	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C2H)a,b$
			764 w	776	0	3	18	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C2H)a,b$
671 s		671 s		709	121	0	0	$\gamma(N1H)a,b$
				711	0	8	60	$\gamma(N1H)a,b$
656 vs		657 vs		658	86	0	0	$\delta(R5)a,b, \nu(C3aC4)a,b$
	660 m		660 m	658	0	16	134	$\delta(R5)a,b, \nu(C3aC4)a,b$
609 vs		610 vs		633	25	0	0	$\tau(R5)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
	592 w		607 w	628	0	5	44	$\tau(R5)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
579 m		578 m		595	2	0	0	$\tau(R6)a,b, \tau(R5)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
			577 w	590	0	1	7	$\tau(R6)a,b, \tau(R5)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
568 m		568 m		570	27	0	0	$\delta(R5/R6)a,$
	567 m		563 m	564	0	11	115	$\delta(R5/R6)a,$
494 w		494 w		510	5	0	0	$\tau(PtN7)a,b, \gamma(C3C8)b, \tau(R5/R6)a$
	500 m		495 m	486 ^c	0	2	30	$\tau(PtN7)a,b, \tau(R5/R6)a$
488 w		488 w		502	2	0	0	$\nu(C3C8)a,b, \delta(C3C8)a,b$
	461 w			503	0	24	296	$\nu(C3C8)a,b, \delta(C3C8)a,b$
445 w		445 w		441	1	0	0	$\delta(R5/R6)a,b, \tau(R5/R6)b, \delta(C8O1)a,b$
	435 w		437 w	432	0	8	116	$\delta(R5/R6)a,b, \delta(C8O1)a,b$
				345 ^c	6	0	0	$\gamma(C4H)a,b, \tau(R5/R6)a,b,$
			343 w	346	0	2	40	$\gamma(C4H)a,b, \tau(R5/R6)a,b$
331 vs		332 vs		317	36	0	0	$\nu_{as}(PtCl)$
	333 s		325 s	281	0	19	448	$\nu_s(PtCl)$
285 w		285 w		276	2	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C3C8)b$
	272 w		272 w	256	0	1	24	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C3C8)b$
254 m		255 m		250	6	0	0	$\tau(R6)a,b, \nu_{as}(PtN7)$
	223 w		222 w	220	0	3	107	$\tau(R5/R6)a,b, \delta(N7PtN7^a)$
210 s		211 s		198	20	0	0	$\nu_{as}(PtN7)a,b, \delta(PtN7C6)a,b$
185 s		185 s		192	8	0	0	$\tau(R5/R6)a,b$
	202 w			192	0	2	59	$\tau(R6)a,b, \gamma(C3C8)b, \tau(PtN7)$
	176 w		182 w	178	0	5	188	$\tau(R6)a,b, \nu_s(PtN7)$
173 m		173 m		177	3	00	0	$\delta(CIPtN7)$
142 vs		143 vs		164	21	0	0	$\delta(CIPtCl^a), \delta(CIPtN7), \tau(R6)a$
136 vs		136 vs		148	19	0	0	$\delta(N7PtN7^a), \delta(C3C8)a,b$
	ov		126 vs	145	0	3	129	$\nu_s(PtN7)a,b, \delta(C3C8)a,b$
	ov		103 vs	126	0	3	157	$\gamma(C4H)a,b, \delta(C3C8)a,b$
	117 vs		96 vs	112	0	3	204	$\delta(N7PtN7^a), \delta(CIPtCl^a), \tau(R5/R6)a,$ $\delta(C3C8)a$
108 vs		109 vs		110	12	0	0	$\delta(PtN7C7a)a,b, \delta(CIPtN7)a,b$
98 vs		98 vs		97	12	0	0	$\gamma(C4H)a,b, \gamma(C3C8)b, \tau(R6)b$
			86 vs	65	0	11	1252	$\tau(R5/R6)a,b, \delta(PtN7C7a)a,b$
				53	0	6	877	$\tau(R5/R6)a,b$
55 m		55 m		36	2	0	0	$\gamma(R5/R6)a,b, \delta(PtN7C7a)a$
36 m				29	1	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \delta(N7PtN7^a)$
				18	0	0	0	$\tau(R5/R6)a,b$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 7.

Tabela S7. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla $[\text{CuBr}_2(7\text{Al}_3\text{CAH})_2]_n$, intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla modelu M3.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
ov		3127	6	0	0	$\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
	ov	3127	0	137	60	$\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
3083 m		3084	31	0	0	$\nu(\text{C4H})_{\text{ab}}, \nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
	3079 w	3084	0	377	172	$\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
3059 w		3066	7	0	0	$\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
	3063 w	3066	0	181	84	$\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
3021 m		3019	241	0	0	$\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
	3024 w	3019	0	653	317	$\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
ov		2924	3293	0	0	$\nu(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
	ov	2917	0	976	525	$\nu(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
2784 m		2776	459	0	0	$\nu(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
	2788 w	2776	0	576	357	$\nu(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
1664 s	1677 s					Crystal field effect
1652 s		1618	928	0	0	$\nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
	1653 vs	1618	0	319	695	$\nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
1615 w		1607	61	0	0	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}$
	1608 w	1607	0	47	104	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}$
1589 s		1590	211	0	0	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N7C7a})_{\text{a,b}}$
	1597 w	1589	0	82	185	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N7C7a})_{\text{a,b}}$
1523 m		1514	79	0	0	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
	1527 m	1514	0	42	104	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
1489 m		1502	22	0	0	$\delta(\text{C6H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
	1512 w	1502	0	6	15	$\delta(\text{C6H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
1461 m		1466	251	0	0	$\delta(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
	1467 m	1471	0	39	102	$\delta(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
1438 w						
1419 s		1424	142	0	0	$\nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
	1427 w	1423	0	22	61	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
1381 m		1396	132	0	0	$\delta(\text{C8H})_{\text{a,b}}$ of CHO
	1386 m	1396	0	65	183	$\delta(\text{C8H})_{\text{a,b}}$ of CHO
1367 m		1368	31	0	0	$\nu(\text{C3aC3})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
	1369 m	1368	0	75	221	$\nu(\text{C3aC3})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
1334 m		1359	74	0	0	$\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$
	1337 m	1357	0	27	79	$\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$
1281 s		1283	27	0	0	$\nu(\text{C6N7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}$
	1286 w	1282	0	64	209	$\nu(\text{C6N7})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}$
1255 m		1253	137	0	0	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}, \delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
	1257 m	1253	0	111	378	$\nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}$
1239 m		1249	110	0	0	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}$
	1239 m	1248	0	41	140	$\nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
1151 m		1156	98	0	0	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
	1155 w	1156	0	17	66	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
1131 w						
1120 m		1147	275	0	0	$\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
		1147	0	57	224	$\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}, \nu(\text{N1C2})_{\text{a,b}}$
1084 w		1107	2	0	0	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{R6})_{\text{a,b}}$
	1085 w	1103	0	10	40	$\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}, \delta(\text{R6})_{\text{a,b}}$
1055 w		1053	7	0	0	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
		1051	0	71	318	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
1035 w		1013	2	0	0	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H}), \tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}$
	1036 m	1014	0	8	38	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H}), \gamma(\text{C6H}), \tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}$
996 w		996	0,03	0	0	$\gamma(\text{C2H}), \tau(\text{R5})_{\text{a}}, \gamma(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
	996 w	996	0	5	26	$\gamma(\text{C2H})_{\text{b}}, \tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}$
969 w		989	0,12	0	0	$\gamma(\text{C6H})_{\text{a,b}}, \tau(\text{R5/R6})_{\text{a,b}}$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
	962 w	989	0	8	38	$\gamma(C6H)a,b, \tau(R5/R6)a,b$
938 w		925 ^c	15	0	0	$\gamma(C3C8)a,b, \tau(R5/R6)a,b$
	942 w	926	0	17	94	$\gamma(C3C8)a,b, \tau(R5/R6)a,b$
898 m		894	40	0	0	$\delta(R5)a,b, \delta(R6)a,b$
	883 m	893	0	26	147	$\delta(R5)a,b, \delta(R6)a,b$
841 m		851	101	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
		852	0	29	180	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C3C8)a,b$
810 w		824	66	0	0	$\gamma(C6H)a,b, \gamma(C5H)a,b, \gamma(C4H)a,b$
		824	0	6	35	$\gamma(C6H)a,b, \gamma(C5H)a,b, \gamma(C4H)a,b$
792 s		810	38	0	0	$\nu(N7C7a)a,b, \delta(R6)a,b$
	787 m	806	0	45	294	$\nu(N7C7a)a,b, \delta(R5)a,b$
764 vs		782	25	0	0	$\nu(C7aC3a)a,b, \delta(C8O1)a,b,$
	758 m	773 ^c	0	17	116	$\nu(C7aC3a)a,b, \delta(C8O1)a,b$
751 vs		779	167	0	0	$\tau(R5)a, \gamma(N1H)a,b, \gamma(C5H)a,b$
		782	0	5	36	$\tau(R5)a, \gamma(N1H)a,b, \gamma(C5H)a,b$
649 vs		661	102	0	0	$\nu(C3aC4)a,b, \delta(R5)a,b$
	643 m	657	0	39	340	$\delta(R5)a,b, \nu(C3aC4)a,b$
609 vs		627	5	0	0	$\tau(R5/R6)a,b$
	609 w	627	0	6	53	$\tau(R5/R6)a,b$
585 m		597	0,17	0	0	$\tau(R5/R6)a,b$
	583 w	597	0	1	12	$\tau(R5/R6)a,b$
556 m		568	4	0	0	$\delta(R5/R6)a,b$
	552 w	563	0	12	123	$\delta(R5/R6)a,b$
502 m		501	2	0	0	$\nu(C3C8)a,b, \delta(C3C8)a,b$
	505 m	501	0	43	522	$\nu(C3C8)a,b, \delta(C3C8)a,b$
493 w		489	5	0	0	$\tau(C6N7CuBr1)a,b, \gamma(C8O1)a,b$
	434 w	485	0	3	38	$\tau(C6N7CuBr1)a,b, \gamma(C8O1)a,b$
455 w		434	2	0	0	$\delta(R5/R6)a,b, \delta(C8O1)a,b$
	418 w	428	0	11	167	$\delta(R5/R6)a,b, \delta(C8O1)a,b$
338 m		350	5	0	0	$\gamma(C4H)a,b, \tau(R5/R6)a,b$
	341 w	350	0	1	9	$\gamma(C4H)a,b, \tau(R5/R6)a,b$
265 m		272 ^c	0,31	0	0	$\tau(R6)a,b, \tau(R5)a,b$
	262 w	269 ^c	0	3	75	$\tau(R6)a,b, \tau(R5)a,b$
245 m		297	20	0	0	$\nu_{as}(CuN7), \delta(R6)a,b$
223 m		208	12	0	0	$\nu_{as}(CuBr)$
203 s		199 ^c	24	0	0	$\tau(R6)a,b, \tau(R5)a,b$
	214 w	200	0	3	108	$\tau(R6)a,b, \tau(R5)a,b$
171 w		187	8	0	0	$\delta(CuN7C6)$
	168 m	179	0	8	322	$\nu_s(CuN7), \delta(CuN7C6)$
151 m		176	1	0	0	$\tau(R5)a,b$
	151 m	171	0	1	52	$\tau(R5)a,b$
137 m		147	27	0	0	$\delta(C3C8)a,b$
	146 m	141	0	13	653	$\delta(C3C8)a,b, \nu_s(CuBr)$
	99 vs	114	0	39	2480	$\nu_s(CuBr), \nu_s(CuN7)$
111 m		100	35	0	0	$\gamma(C4H)a,b$
105 m		88	17	0	0	$\gamma(C4H)a,b, \delta(BrCuN7)$
		84	0	1	49	$\delta(CuN7C7a)$
		82	0	0,39	35	$\delta(N7CuN7)a,b, \delta(BrCuBr), \delta(BrCuN7)$
	70 s	77	0	2	206	$\tau(R5/R6)a,b$
86 m		70	2	0	0	$\tau(R5/R6)a,b$
		56	0	9	1250	$\delta(BrCuBr), \delta(N7CuN7), \delta(CuN7C7a)$
76 w		50	1	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C8O1)a,b$
62 vs		42	16	0	0	$\gamma(C2H)a,b, \delta(BrCuBr)$
		35	10	0	0	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C8O1)a,b$
		35	0	2	330	$\tau(R5/R6)a,b, \gamma(C8O1)a,b$
		33	0	8	1846	$\tau(R5/R6)a,b$
		27	1	0	0	$\delta(BrCuBr), \delta(N7CuN7), \delta(BrCuN7)$
		23	1	0	0	$\tau(R5/R6)a,b$

FT-IR	FT-R	v	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		20	0	13	4982	$\tau(\text{R5/R6})_{a,b}$
		15	0,15	0	0	$\tau(\text{R5/R6})_{a,b}$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 8.

Tabela S8. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$, intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla *cis*-(2,2)- $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$.

$[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]\cdot\text{DMSO}$		<i>cis</i> -2,2- $[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	
		3113	0,2	142	63	$\nu(\text{C2H})\text{a-d}$
		3113	4	7	3	$\nu(\text{C2H})\text{a-d}$
		3113	0,4	5	2	$\nu(\text{C2H})\text{a,c}$
		3113	1	2	1	$\nu(\text{C2H})\text{b,d}$
		3097	0	582	262	$\nu(\text{C4H})\text{a-d}$
		3097	2	11	5	$\nu(\text{C4H})\text{a,d}, \nu(\text{C5H})\text{a,d}$
		3097	1	241	109	$\nu(\text{C4H})\text{b,c,d}, \nu(\text{C5H})\text{b}$
		3097	2	2	1	$\nu(\text{C4H})\text{a-d}$
		3087	1	183	83	$\nu(\text{C6H})\text{a,b,d}, \nu(\text{C4H})\text{d}$
		3087	12	19	9	$\nu(\text{C6H})\text{a,c,d}, \nu(\text{C4H})\text{a}$
		3087	0,3	23	11	$\nu(\text{C6H})\text{b,d}, \nu(\text{C4H})\text{b,d}$
		3087	1	4	2	$\nu(\text{C6H})\text{a,c}, \nu(\text{C4H})\text{a,c}$
	3080 w	3071	0,5	161	74	$\nu(\text{C5H})\text{a,c,d}, \nu(\text{C6H})\text{d}$
3077 w		3071	6	36	17	$\nu(\text{C5H})\text{a,c,d}, \nu(\text{C6H})\text{d}$
		3071	3	47	22	$\nu(\text{C5H})\text{a,c}, \nu(\text{C6H})\text{a,c}$
		3071	5	46	21	$\nu(\text{C5H})\text{b,c}, \nu(\text{C6H})\text{b}, \nu(\text{C4H})\text{b,c}$
2992 w	2995 w					$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
2932 w						$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	2909 w					$\nu(\text{Me})_{\text{DMSO}}$
	2831 w	2817	0,1	715	426	$\nu(\text{C8H})\text{a-d}$
		2817	586	0,08	0,05	$\nu(\text{C8H})\text{a-d}$
		2816	0,2	92	55	$\nu(\text{C8H})\text{a-d}$
		2816	58	0,28	0,2	$\nu(\text{C8H})\text{a-d}$
2792 w	2808 w					Rezonans Fermiego
	2756 w					Rezonans Fermiego
	1648 vs ^c	1620	0	458	998	$\nu(\text{C8O1})\text{a-d}$
1634 s		1616	835	0	0	$\nu(\text{C8O1})\text{a-d}$
		1616	771	0	0	$\nu(\text{C8O1})\text{a-d}$
	1638 vs	1616	0,1	316	691	$\nu(\text{C8O1})\text{a-d}$

[Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO		<i>cis</i>-2,2-[Pd₂(7AI3CA)₄]					
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm	
1596 s	1601 w	1602	215	0	0	v(C3aC4)a-d	
		1601	0	16	35	v(C3aC4)a-d	
		1600	219	0	0	v(C3aC4)a-d	
		1599	0	34	75	v(C3aC4)a-d	
		1559	3	0	0	v(C5C6)a-d	
	1568 w	1557	1	0	0	v(C5C6)a-d	
		1556	0	55	129	v(C5C6)b,c,d, v(N7C7a)c	
		1555	0	8	20	v(C5C6)a-d	
		1500 m	1495	0	119	299	v(C2C3)a-d
			1493	243	0	0	v(C2C3)a-d
1495 s	1475 w	1493	164	0	0	v(C2C3)a-d	
		1492	0	62	158	v(C2C3)a-d	
1483		1	0	0	δ (C6H)a-d		
1475 w	1480	0,1	22	56	δ (C6H)b,c, δ (C5H)b,c		
	1480	4	1	2	δ (C6H)a,d, δ (C5H)a,d		
	1480	0	4	10	δ (C6H)a-d		
1426 s	1426 w	1421	237	0	0	v(N1C7a)a-d	
		1417	0	0,5	1	δ (C4H)a-d	
		1417	50	0	0	δ (C4H)a,d,c, v(N1C7a)a	
		1415	0	1	1	δ (C4H)a-d	
	1391 s	1394	199	0	0	δ (C8H)a-d	
		1392	48	0	0	δ (C8H)a-d	
		1392	0	98	278	δ (C8H)a-d	
		1392	0	74	211	δ (C8H)a-d	
1383 s	1374 s	1373	18	0	0	v(C3aC3)a-d	
		1372	0	84	247	v(C3aC3)a-d	
		1372	11	0	0	v(C3aC3)a-d	
1343 m	1343 s	1371	0	19	56	v(C3aC3)a-d	
		1360	69	0	0	δ (C6H)a-d	
		1359	10	0	0	δ (C6H)a-d	
		1359	0	97	288	v(C7aN7)a-d	

[Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO		<i>cis</i>-2,2-[Pd₂(7AI3CA)₄]				
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
1298 m	1297 m	1358	0	73	218	v(C7aN7)a-d
		1294	5	0	0	v(N1C2)a-d
		1292	0,1	0	0	v(N1C2)a-d
		1289	0	8	27	v(N1C2)a-d
		1288	0	3	10	v(N1C2)a-d
		1271 w	1280	0	33	109
1261 s	1228 m	1277	0	12	38	v(N7C6)a-d
		1274	240	0	0	v(N7C6)a-d
		1270	173	0	0	v(N7C6)a-d
1226 m	1175 w	1236	0	33	113	v(N1C2)a-d
		1236	168	0	0	δ(C4H)a,b, v(N1C7a)a,b
		1235	119	0	0	v(N1C2)a-d
		1234	0	36	126	δ(C4H)a,c,d, v(N1C2)c
1171 s	1146 w	1193	0,1	9	34	δ(C2H)a-d
		1193	389	0	0	δ(C2H)a-d
		1190	0	7	25	δ(C2H)a-d
		1189	293	0	0	δ(C2H)a-d
1147 m	1109 w	1159	17	0	0	δ(C5H)a-d
		1159	7	0	0	δ(C5H)a-d
		1159	0	8	32	δ(C5H)a-d
1107 w	1047 m	1158	0	3	11	δ(C5H)a-d
		1108	6	0	0	δ(C4H)a-d
		1106	0	14	57	δ(C4H)b,c, δ(R6)b,c
		1106	2	0,1	0,2	δ(C4H)a,d, δ(R6)a,d
1057 s	1009 w	1103	0	5	20	δ(C4H)a-d
		1053	21	0	0	v(C5C6)a-d
		1052	0	50	225	v(C5C6)a-d
		1051	1	0	0	v(C5C6)a-d
1008 w		1051	0	13	58	v(C5C6)a-d
		1012	0	1	3	γ(C4H)a-d
		1011	3	0	0	γ(C4H)a-d

[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO		<i>cis</i> -2,2-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	
		1011	3	0	0	γ(C4H)a-d
		1011	0	0,2	1	γ(C4H)a-d
ov	ov	996	1	0,1	0,4	γ(C8H)a,c, γ(C2H)a,c
		996	0	13	61	γ(C8H)b,d, γ(C3C8)d, γ(C2H)d
		996	0,2	4	21	γ(C8H)a-d
		996	1	1	7	γ(C8H)a-d
	947 w	952	0	2	11	δ(R5)a-d
		951	0	1	4	δ(R5)a-d
944 w		950	15	0	0	δ(R5)a-d
		944	13	0	0	δ(R5)a-d
920 w		943	1	0	0	γ(C6H)a-d
		943	0	0,1	1	γ(C6H)a-d
		941	1	0	0	γ(C6H)a-d
		941	0	0	0,1	γ(C6H)a-d
		868	0,3	1	6	γ(C2H)a-d
		868	18	0	0,1	γ(C2H)a-d
894 w		865	22	0	0	γ(C2H)a-d
		865	0	0,2	1	γ(C2H)a-d
867 w		810	50	0	0	δ(R6)a-d
		810	0	3	17	δ(R6)a-d
		809	0	73	480	γ(C5H)a-d
		809	45	0	0	γ(C5H)a-d
	806 s	808	0	44	289	γ(C5H)a-d
		807	0	1	6	δ(C8O1)a-d
809 w		806	107	0	0	γ(C5H)a-d
		805	27	0	0	γ(C5H)a-d
		795	0	12	84	ν(C3C3a)a-d
787 vs		791	186	0	0	ν(C7aC3a)a-d
		790	139	0	0	ν(C7aC3a)a-d
		788	0	8	55	ν(C7aC3a)a-d
770 vs		776	64	0	0	τ(R5/R6)a-d

[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO		<i>cis</i> -2,2-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	
		776	0	5	38	τ (R5/R6)a-d
		775	64	0	0	τ (R5/R6)a-d
		771	0	0,2	1	τ (R5/R6)a-d
	681 w ^c	680	0	17	143	δ (C8O1)a-d
		678	0	13	104	δ (R5)a-d
675 s		677	102	0	0	δ (R5)a-d
		674	54	0	0	δ (C8O1)a-d
	627 w	631	0	2	14	τ (R5)a-d
623 m		631	16	0	0	τ (R5)a-d
		629	14	0	0	τ (R5)a-d
		622	0	2	18	τ (R5)a-d
584 w		610	1	0	0	τ (R6)a-d
	589 m	607	0	1	7	τ (R6)a-d
		607	0	0,3	2	τ (R6)a,c,d, τ (C7aN7PdC6)d
		592	1	0	0	δ (R6)a-d
		588	0	27	269	δ (R6)a-d
		584	0	5	49	τ (R6)a-d
572 m		572	15	0	0	δ (R6)a-d
		571	15	0	0	δ (R6)a-d
509 m		516	21	0	0	ν (C3C8)a-d
		515	4	0	0	ν (C3C8)a-d
	515 m	515	0	25	297	δ (R6)a-d
		513	0	11	130	ν (C3C8)a-d
484 w		497	0,4	0	0	τ (R6)a-d
		496	0	2	27	τ (R6)a-d
		488	0	1	9	τ (R6)a-d
		482	0,1	0	0	τ (R6)a-d
		455	0	4	60	δ (C8O1)a-d
454 m		452	13	0	0	δ (C8O1)a-d
		451	7	0	0	δ (C8O1)a-d
	458 w	449	0	6	78	δ (C8O1)a-d

[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO		<i>cis</i> -2,2-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄]				Przypisania pasm	
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R		
378 w	380 w	367	1	0	0	γ (C3C8)a,b,c, δ (N1aPdN1c)	
		365	0	1	21	γ (C3C8)a,b,c,d	
		356	1	0	0	γ (C3C8)a,b,c, γ (C8O1)d	
		349	0	1	16	γ (C3C8)a,b,c, γ (C8O1)d	
329 w	332 w					τ (Me) _{DMSO}	
	317 w					τ (Me) _{DMSO}	
	302 w	303	0	1	25	ν (PdN7)a-d	
		303	0	1	26	γ (C8O1)a-d	
		301	35	0	0	γ (C8O1)a-d	
300 vs		297	41	0	0	ν (PdN7)a-d	
270 w		288	3	0	0	γ (C8O1)a-d	
		267	6	0	0	δ (N1aPdN7b), δ (N7aPdN1b), δ (N7cPdN1d), δ (N1cPdN7d)	
		258	0,3	0	0	γ (C8O1)a,b,c, γ (C3C8)b, τ (R5/R6)b	
		236	0	3	78	ν (PdN7)a,b,d, ν (Pd-Pd)	
		234	0	3	79	ν (PdN7)a-d	
		242 w	221	0	5	159	ν (Pd-Pd), δ (N7cPdN1d), δ (N1aPdN7b), δ (N1cPdN7d)
			219	0	3	105	τ (PdN7C6C5)c, δ (N7aPdN1d), δ (N1cPdN7b), δ (N1aPdN7d)
240 vw		217	1	0	0	δ (PdN7C6)a-d	
		208	0,5	0	0	δ (N7dPdN7b), δ (N7aPdN7c), δ (N1aPdN1c), δ (N1dPdN1b)	
227 vw		204	1	0	0	ν (PdN1)a-d	
	215 m	203	0	36	1231	δ (N7aPdN1d), δ (N1cPdN7b), δ (N7cPdN1b), δ (N1aPdN7d)	
		193	0	2	60	ν (PdN1)a-d	
		192	20	0	0	τ (R5/R6)a-d	
		191	0	1	21	τ (R5/R6)a-d	
202 s		191	23	0	0	τ (R5/R6)a,b,c, γ (C8O1)d	
		187	0	4	154	τ (R5/R6)a,b,c, γ (C8O1)d	
172 s		167	26	0	0	δ (C3C8)a-d	
		161	0	0,4	18	γ (C8O1)a,b,c, γ (C3C8)d	
		155	0	2	106	δ (C3C8)a-d	
		146	0	1	66	δ (C3C8)a-d	
		145	5	0	0	τ (PdN7C6C5)a,c,d, γ (C3C8)d	

[Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO		<i>cis</i>-2,2-[Pd₂(7AI3CA)₄]				
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		120	0	1	76	δ (PdN1C2)a-d
160 vw		120	11	0	0	γ (C8O1)a-c, γ (C3C8)d
		116	0	1	35	δ (PdN1C2)a-d
131 m		110	11	0	0	γ (C8O1)a-c, γ (C3C8)a
		108	0	4	240	γ (C8O1)a-c, γ (C3C8)d
		84	8	0	0	δ (N7cPdN1d), δ (N1aPdN7b), δ (N1cPdN7d), δ (N7aPdN1b)
		81	0	6	541	τ (PdN1C2C3)a-d
		63	2	0	0	τ (PdPdN7C6)b,c, δ (N7dPdN7b), δ (N7aPdN7c)
		57	0	0	0	δ (N1cPdN7d), δ (N7cPdN1d), δ (N7aPdN1b), δ (N1aPdN7b)
	98 vs	56	0	17	2251	τ (PdPdN7C6)c, τ (PdPdN7C6)b, δ (N7aPdN7c), δ (N7dPdN7b)
		50	0	12	1752	τ (PdPdN1C2)a,c,d, τ (PdPdN7C7a)d
		28	0	0	0	τ (PdN1C2C3)a-d
		25	1	0	0	τ (PdN1C2C3)a,d, δ (N1dPdN1b), δ (N1aPdN1c)
		24	0	22	7057	τ (PdN1C2C3)a-d
		20	1	0	0	τ (PdPdN7C7a)d(9), τ (PdPdN1C7a)d(8), τ (N7PdPdN1)a(6), τ (PdPdN1C2)b(5)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 10.

Tabela S9. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$, intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$.

$[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$		<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	
3272 m		3361	799	0	0	$\nu(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
		3361	0	567	196	$\nu(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
3114 w		3132	3	0	0	$\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
	3116 w	3132	0	164	71	$\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
3100 w		3132	3	0	0	$\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
		3132	0	122	53	$\nu(\text{C2H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C6H})_{\text{a,b}}$
		3100	3	0	0	$\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
	3087 w	3100	0	264	119	$\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$
3043 w		3080	10	0	0	$\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
		3080	0	181	83	$\nu(\text{C5H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
2838 w		2830	316	0	0	$\nu(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
	2845 w	2830	0	517	304	$\nu(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
2810 w	2815 w					
	2756 w					
1684 vs		1628	536	0	0	$\nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
	1666 s	1628	0	321	693	$\nu(\text{C8O1})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
1611 w		1611	34	0	0	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}$
	1610 w	1610	0	10	22	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}$
1598 m		1591	225	0	0	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3aC7a})_{\text{a,b}}$
	1599 w	1591	0	41	92	$\nu(\text{C5C6})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3aC7a})_{\text{a,b}}$
1532 m		1527	133	0	0	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}$, $\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
	1533 m	1527	0	133	324	$\nu(\text{C2C3})_{\text{a,b}}$, $\delta(\text{C2H})_{\text{a,b}}$
1485 w		1497	52	0	0	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
	1487 w	1498	0	9	23	$\delta(\text{C5H})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C4C5})_{\text{a,b}}$
ov		1447	361	0	0	$\delta(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
	ov	1451	0	164	435	$\delta(\text{N1H})_{\text{a,b}}$
1439 vs		1434	191	0	0	$\nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}$, (8), $\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
	1441 s	1433	0	21	57	$\nu(\text{N1C7a})_{\text{a,b}}$, $\delta(\text{C4H})_{\text{a,b}}$
1394 w		1397	69	0	0	$\delta(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
	1403 w	1397	0	37	104	$\delta(\text{C8H})_{\text{a,b}}$
1370 w		1367	38	0	0	$\nu(\text{C3aC3})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
	1372 m	1367	0	57	168	$\nu(\text{C3aC3})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3C8})_{\text{a,b}}$
1334 m		1351	38	0	0	$\nu(\text{C7aN7})_{\text{a,b}}$, $\nu(\text{C3aC4})_{\text{a,b}}$

[PdCl ₂ (7Al3CAH) ₂]		<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7Al3CAH) ₂]				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	
	1335 w	1351	0	3	8	ν (C3aC4)a,b, ν (C7aN7)a,b
1298 w		1283	151	0	0	ν (C6N7)a,b, ν (C5C6)a,b
		1281	0	16	52	ν (C6N7)a,b, ν (C5C6)a,b
1278 m		1253	49	0	0	δ (C4H)a,b, δ (C6H)a,b
	1277 w	1252	0	10	33	δ (C4H)a,b, ν (N1C2)a,b
1247w		1250	11	0	0	δ (C2H)a,b, ν (N1C2)a,b
	1232 m	1250	0	107	364	δ (C2H)a,b, ν (C6N7)a,b
1146 w		1164	6	0	0	δ (C5H)a,b
	1141 w	1164	0	2	7	δ (C5H)a,b, ν (C4C5)a,b
1114 m		1132	72	0	0	δ (C2H)a,b, ν (N1C2)a,b
	1117 w	1133	0	3	12	δ (C2H)a,b, ν (N1C2)a,b
1095 w		1106	3	0	0	δ (C4H)a,b, δ (R6)a,b
	1097 w	1104	0	3	13	δ (C4H)a,b, δ (R6)a,b
1057 w		1057	9	0	0	ν (C5C6)a,b, ν (C4C5)a,b
	1055 m	1055	0	88	393	ν (C5C6)a,b, ν (C4C5)a,b
		1016	2	0	0	γ (C6H)a,b, τ (R5/R6)a,b
		1016	0	1	3	γ (C6H)a,b, τ (R5/R6)a,b
		998	1	0	0	τ (R5/R6)a, γ (C4H)a,b
		998	0	12	57	τ (R5/R6)a, γ (C4H)a,b
978 w		956	5	0	0	γ (C2H)b, τ (R5/R6)a,b
		956	0	1	7	γ (C2H)b, τ (R5/R6)a,b
898 w		913	3	0	0	δ (R5)a,b, δ (R6)a,b
	898 w	913	0	18	98	δ (R5)a,b, δ (R6)a,b
854 w		858	11	0	0	γ (C8H)a,b, τ (R5/R6)a
	855 w	858	0	3	16	γ (C8H)a,b, τ (R5/R6)a
ov		817	40	0	0	τ (R5/R6)a,b, γ (C2H)b
		816	0	10	65	τ (R5/R6)a,b, γ (C2H)b
805 m		809	53	0	0	ν (N7C7a)a,b, ν (N1C7a)a,b
	808 s	808	0	54	352	ν (N7C7a)a,b, ν (N1C7a)a,b
775 s		778	152	0	0	γ (C2H)a, γ (N1H)a,b, τ (R5/R6)b
	784 w	777	0	7	45	δ (R6)a,b, ν (C3aC7a)a,b
762 m		776	153	0	0	τ (R5/R6)a,b, γ (C2H)a
		774	0	2	12	τ (R5/R6)a,b, γ (C2H)a
ov		725	107	0	0	γ (N1H)a,b
		728	0	12	89	γ (N1H)a,b
657 m		657	107	0	0	δ (R5)a,b, ν (C3aC4)a,b

[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂]		<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂]					
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm	
	659 m	656	0	25	219	δ (R5)a,b, ν (C3aC4)a,b	
626 w		629	23	0	0	τ (R5)a, γ (C3C8)a,b	
		626	0	5	50	τ (R5)a, γ (C3C8)a,b	
589 m		593	3	0	0	τ (PdN7C6C5)a,b, γ (C3C8)b, τ (R5)a	
		589	0	1	7	τ (PdN7C6C5)a,b, γ (C3C8)b, τ (R5)a	
565 m ^c		567	24	0	0	τ (R5/R6)a,b	
	565 m	561	0	12	130	τ (R5/R6)a,b	
517 w		503	2	0	0	ν (C3C8)a,b, δ (C3C8)a,b	
	501 w	502	0	26	321	ν (C3C8)a,b, δ (C3C8)a,b	
494 vw		494	3	0	0	τ (C6bN7PdCl2)a,b, τ (R5/R6)b	
		476	0	3	33	τ (C6N7PdCl2)a,b, τ (N1C7aN7Pd)a,b	
476 vw		436	1	0	0	τ (R5/R6)a,b, δ (C8O1)a,b	
	454 w	427	0	5	69	τ (R5/R6)a,b, δ (C8O1)a,b	
344 m		334 ^d	37	0	0	ν (PdCl1), ν (PdCl2)	
336 m		345	4	0	0	τ (R5/R6)a,b	
		346	0	2	46	τ (R5/R6)a,b	
		274	5	0	0	ν (PdN7a), ν (PdN7b), τ (R6)a,b	
	300 s	262	0	16	424	ν (PdCl1), ν (PdCl2), τ (R6)a,b	
271 w		256	21	0	0	ν (PdN7b), ν (PdN7a), τ (R6)a,b	
		250	0	6	152	ν (PdCl1), ν (PdCl2), τ (R6)a,b	
	207 w	208	0	1	36	ν (PdN7b), ν (PdN7a), τ (R6)a,b	
204 m		200	22	0	0	τ (R6)a,b, δ (Cl2PdCl1), τ (C6bN7bPdCl2)	
197 m		192	5	0	0	τ (R5)a, τ (N1C7aN7Pd)b	
		189	0	1	54	τ (R6)a,b	
		184	9	0	0	τ (R5/R6)a, δ (PdN7C7a)a,b, δ (N7aPdN7b)	
	174 w	179	0	6	236	δ (Cl2PdN7a), δ (Cl1PdN7a), δ (Cl2PdN7b), δ (Cl1PdN7b)	
172 w		166	19	0	0	δ (Cl1PdCl2), δ (N7aPdN7b), τ (R6)a,b	
154 s		150	18	0	0	δ (C3C8)a,b, δ (N7aPdN7b), τ (R5/R6)a	
	150 w	143	0	3	167	ν (PdN7)a,b, γ (C4H)a,b	
	131 m	126	0	3	172	δ (C3C8)a,b	
123 s		109	16	0	0	δ (N7aPdN7b), δ (Cl1PdCl2), τ (R5/R6)b, δ (C3C8)a	
	100 vs	108	0	4	242	δ (PdN7C7a)a,b, τ (R5/R6)a,b	
95 s		100	12	0	0	γ (C4H)a,b, τ (R5/R6)a,b	
		66	0	11	1299	τ (R5/R6)a,b, δ (PdN7C7a)a,b	
		51	0	7	1015	τ (R5/R6)a,b	
		37	2	0	0	τ (R5/R6)a,b	

[PdCl ₂ (7Al3CAH) ₂]		<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7Al3CAH) ₂]				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	
		26	0,33	0	0	τ (R5/R6)a,b, δ (N7aPdN7b)
		17	0,01	0	0	τ (R5/R6)a,b

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 11.

Tabela S10. Teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla konformeru 1 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2.

7AI3CAH2					7AI3CAD2				
ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
3624	104	152	17	$\nu(\text{O1H})(100)$	2747	66			$\nu(\text{O1D})(100)$
3505	111	153	20	$\nu(\text{N1H})(100)$	2573	71			$\nu(\text{N1D})(98)$
3134	4	85	16	$\nu(\text{C2H})(99)$	3134	4			$\nu(\text{C2H})(99)$
3080	3	106	21	$\nu(\text{C4H})(86)$, $\nu(\text{C5H})(13)$	3080	3			$\nu(\text{C4H})(86)$, $\nu(\text{C5H})(13)$
3061	11	152	31	$\nu(\text{C5H})(79)$, $\nu(\text{C4H})(13)$	3061	11			$\nu(\text{C5H})(79)$, $\nu(\text{C4H})(13)$
3034	12	118	25	$\nu(\text{C6H})(92)$	3034	12			$\nu(\text{C6H})(92)$
1739	417	111	91	$\nu(\text{C8O2})(80)$	1729	412			$\nu(\text{C8O2})(83)$
1612	7	15	14	$\nu(\text{N7C7a})(20)$, $\nu(\text{C3aC4})(18)$, $\nu(\text{C4C5})(15)$	1607	8			$\nu(\text{C3aC4})(23)$, $\nu(\text{N7C7a})(17)$, $\nu(\text{C4C5})(15)$
1582	32	11	11	$\nu(\text{C3aC4})(18)$, $\nu(\text{C5C6})(17)$, $\nu(\text{C7aC3a})(16)$	1577	26			$\nu(\text{C5C6})(19)$, $\nu(\text{C3aC7a})(17)$, $\nu(\text{C3aC4})(13)$, $\nu(\text{N7C7a})(11)$
1524	122	95	100	$\nu(\text{C2C3})(41)$, $\delta(\text{C2H})(16)$	1521	134			$\nu(\text{C2C3})(42)$, $\delta(\text{C2H})(16)$, $\delta(\text{R5})(11)$
1493	0	3	3	$\nu(\text{C4C5})(21)$, $\delta(\text{C5H})(20)$, $\delta(\text{C6H})(14)$, $\nu(\text{C6N7})(12)$	1487	6			$\delta(\text{C6H})(20)$, $\nu(\text{C4C5})(19)$, $\delta(\text{C5H})(19)$, $\nu(\text{C6N7})(13)$
1423	95	75	89	$\delta(\text{N1H})(30)$, $\nu(\text{N1C2})(19)$, $\delta(\text{C6H})(15)$	915 ^b	15			$\delta(\text{N1D})(33)$, $\delta(\text{R6})(27)$, $\nu(\text{N1C2})(12)$
1404	138	27	33	$\delta(\text{C4H})(17)$, $\nu(\text{C7aC3a})(16)$, $\nu(\text{N1C7a})(16)$	1400	81			$\delta(\text{C4H})(23)$, $\nu(\text{C3aC7a})(20)$, $\nu(\text{N1C7a})(10)$
1372	29	4	6	$\nu(\text{C3C8})(12)$, $\nu(\text{N1C2})(11)$, $\delta(\text{C4H})(10)$	1380	153			$\nu(\text{C3aC3})(25)$, $\nu(\text{C3C8})(13)$, $\nu(\text{C2C3})(11)$
1329	2	10	14	$\delta(\text{C6H})(24)$, $\nu(\text{N1C2})(14)$	1356	19			$\delta(\text{C6H})(30)$, $\nu(\text{N1C2})(17)$, $\nu(\text{N1C7a})(14)$
1317	31	12	17	$\nu(\text{C6N7})(20)$, $\nu(\text{N7C7a})(17)$, $\nu(\text{C3aC3})(13)$	1318	4			$\nu(\text{N1C2})(39)$
1276	4	33	47	$\delta(\text{O1H})(19)$, $\nu(\text{C6N7})(15)$, $\nu(\text{N1C7a})(12)$	1306	81			$\nu(\text{C6N7})(34)$
1237	3	6	9	$\delta(\text{C6H})(18)$, $\delta(\text{C4H})(17)$, $\nu(\text{C6N7})(13)$, $\nu(\text{C2C3})(13)$, $\nu(\text{C3aC4})(10)$	1245	27			$\delta(\text{C4H})(22)$
1209	30	21	33	$\delta(\text{O1H})(28)$, $\delta(\text{C2H})(14)$, $\delta(\text{N1H})(12)$	980 ^b	117			$\delta(\text{O1D})(60)$, $\nu(\text{C8O1})(28)$
1146	106	6	10	$\delta(\text{C5H})(21)$, $\delta(\text{O1H})(13)$, $\nu(\text{C4C5})(12)$, $\nu(\text{C8O2})(12)$	1219	82			$\delta(\text{C2H})(16)$, $\nu(\text{C6N7})(14)$, $\nu(\text{N1C2})(11)$
1106	174	6	11	$\delta(\text{C5H})(19)$, $\nu(\text{C8O2})(13)$, $\delta(\text{C4H})(11)$	1152	19			$\delta(\text{C2H})(34)$, $\delta(\text{R6})(16)$
1091	59	1	1	$\nu(\text{N1C2})(29)$, $\delta(\text{C2H})(29)$, $\delta(\text{N1H})(21)$	1111	42			$\delta(\text{C5H})(33)$, $\nu(\text{C4C5})(13)$, $\delta(\text{C4H})(13)$
1035	3	32	63	$\nu(\text{C5C6})(46)$, $\nu(\text{C4C5})(19)$, $\delta(\text{C4H})(13)$	1036	9			$\nu(\text{C5C6})(43)$, $\nu(\text{C4C5})(18)$, $\delta(\text{C4H})(14)$
998	181	2	3	$\nu(\text{C8O2})(28)$, $\nu(\text{C7aC3a})(18)$, $\delta(\text{R6})(13)$, $\delta(\text{R5})(11)$	1005	118			$\nu(\text{C8O2})(16)$, $\nu(\text{C3aC7a})(16)$, $\delta(\text{R6})(12)$, $\delta(\text{R5})(11)$
973	1	0,1	0	$\gamma(\text{C4H})(58)$, $\gamma(\text{C5H})(42)$	973	1			$\gamma(\text{C4H})(58)$, $\gamma(\text{C5H})(42)$
940	0	0,1	0	$\gamma(\text{C6H})(78)$, $\gamma(\text{C4H})(22)$	940	0			$\gamma(\text{C6H})(78)$, $\gamma(\text{C4H})(22)$
883	0,4	5	13	$\delta(\text{R6})(48)$, $\delta(\text{R5})(17)$, $\nu(\text{N1C7a})(14)$	842 ^b	11			$\delta(\text{N1D})(33)$, $\delta(\text{R5})(20)$, $\delta(\text{R6})(23)$
849	2	2	4	$\gamma(\text{C2H})(91)$	849	3			$\gamma(\text{C2H})(91)$
798	39	0,4	1	$\tau(\text{R6})(28)$, $\gamma(\text{C5H})(25)$, $\gamma(\text{C6H})(13)$, $\tau(\text{R5})(12)$	798	35			$\tau(\text{R6})(28)$, $\gamma(\text{C5H})(26)$, $\gamma(\text{C6H})(13)$, $\tau(\text{R5})(12)$
780	19	0,1	0	$\gamma(\text{C5H})(31)$, $\tau(\text{R6})(26)$	780	23			$\gamma(\text{C5H})(30)$, $\tau(\text{R6})(27)$
773	2	27	81	$\delta(\text{R5})(17)$, $\nu(\text{N7C7a})(13)$, $\nu(\text{C3aC4})(12)$, $\delta(\text{R5})(10)$	771	1			$\delta(\text{R5})(26)$, $\nu(\text{C3aC4})(13)$, $\nu(\text{N7C7a})(12)$
752	49	0	0	$\gamma(\text{COO})_{\text{wag}}(63)$, $\tau(\text{R6})(17)$	750	37			$\gamma(\text{COO})_{\text{wag}}(66)$, $\tau(\text{R6})(16)$
715	25	12	39	$\delta(\text{R5})(17)$, $\delta(\text{R6})(16)$, $\delta(\text{COO})_{\text{sciss}}(16)$, $\nu(\text{C3C8})(13)$, $\nu(\text{C8O2})(12)$	684	8			$\delta(\text{R6})(26)$, $\delta(\text{R5})(23)$, $\nu(\text{C3C8})(11)$

7AI3CAH2					7AI3CAD2		
v	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm	v	A ^{IR}	Przypisania pasm
624	50	6	24	δ(COO) _{sciss} (36), δ(R6)(18), δ(R5)(17)	592 ^b	41	δ(R6)(22), δ(COO) _{sciss} (13)
615	29	0,3	1	τ(R5)(77)	597	0,1	τ(R5)(76)
588	7	5	21	δ(R6)(45), δ(COO) _{rock} (18), δ(C3C8)(10)	575	34	δ(R6)(26), δ(COO) _{sciss} (24), δ(O1D)(16)
581	3	0,2	1	τ(R6)(65), τ(R5)(35)	575	0,5	τ(R6)(54), τ(R5)(46)
527	18	2	10	γ(O1H)(71), γ(N1H)(23)	391 ^b	38	γ(O1D)(90)
523	3	2	9	δ(R6)(46), ν(N1C7a)(15)	506	3	δ(R6)(38), ν(N1C7a)(15), δ(COO) _{rock} (11)
504	127	1	5	γ(N1H)(65), γ(O1H)(14), τ(R5/R6)(12)	381 ^b	49	γ(N1D)(90), τ(R6)(10)
426	9	1	6	τ(R6)(84)	435	6	τ(R5/R6)(93)
406	0,2	1	9	δ(R5)(36), ν(C3C8)(20), δ(COO) _{scis} (15), δ(COO) _{rock} (13)	404	0,1	δ(R5)(34), ν(C3C8)(19), δ(C8OO) _{sciss} (28)
333	7	3	26	δ(COO) _{rock} (31), ν(C3aC3)(17), δ(R6)(14), δ(COO) _{sciss} (12), ν(C3C8)(11)	325	8	δ(COO) _{rock} (43), ν(C3aC3)(16), δ(R6)(14), ν(C3C8)(11)
274	0,2	0,1	1	τ(R6)(43), γ(C3C8)(25), τ(R5)(22)	270	1	τ(R6)(42), γ(C3C8)(23), τ(R5)(22)
222	17	0,2	3	τ(R5/R6)(83)	219	20	τ(R5/R6)(89)
137	3	1	31	δ(C3C8)(66), δ(COO) _{rock} (17)	135	2	δ(C3C8)(66), δ(COO) _{rock} (17)
114	0	1	40	γ(C3C8)(60), τ(R5)(16), τ(R6)(11)	113	0	γ(C3C8)(61), τ(R5)(16), τ(R6)(10)
72	1	0,1	5	γ(COO) _{twist} (92)	72	1	τ(COO) _{twist} (92)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 14.

Tabela S11. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2, intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla trimeru 7AI3CAH2.

7AI3CAH2						7AI3CAD2				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	FT-IR	ν	A^{IR}		
		3625	110	177	4		2638 ^c	70	$\nu(\text{O1H})_{\text{A}} / \nu(\text{O1D})_{\text{A}}$	
		3505	115	197	5		2574 ^c	72	$\nu(\text{N1H})_{\text{C}} / \nu(\text{N1D})_{\text{C}}$	
3205 sh		3205	715	224	7	2364 m	2366 ^c	373	$\nu(\text{N1H}_{\text{B}})_{\text{HB}}, \nu(\text{N1H}_{\text{A}})_{\text{HB}} / \nu(\text{N1D}_{\text{B}})_{\text{HB}}, \nu(\text{N1D}_{\text{A}})_{\text{HB}}$	
		3192	3417	1154	41		2356 ^c	1677	$\nu(\text{N1H}_{\text{A}})_{\text{HB}}, \nu(\text{N1H}_{\text{B}})_{\text{HB}} / \nu(\text{N1D}_{\text{A}})_{\text{HB}}, \nu(\text{N1D}_{\text{B}})_{\text{HB}}$	
		3135	4	69	2		3135	4	$\nu(\text{C2H})_{\text{C}}$	
3119 m	3125 w	3135	4	57	2	3127 m	3135	3	$\nu(\text{C2H})_{\text{B}}$	
		3134	3	69	2		3133	3	$\nu(\text{C2H})_{\text{A}}$	
3090 m	3080 w	3083	3	139	5	3095 m	3083	3	$\nu(\text{C4H})_{\text{B}}, \nu(\text{C5H})_{\text{B}}$	
		3081	3	95	3		3082	3	$\nu(\text{C4H})_{\text{C}}, \nu(\text{C5H})_{\text{C}}$	
		3080	3	165	6		3081	3	$\nu(\text{C4H})_{\text{A}}, \nu(\text{C5H})_{\text{A}}$	
		3065	8	149	6		3065	8	$\nu(\text{C5H})_{\text{A}}, \nu(\text{C4H})_{\text{A}}, \nu(\text{C6H})_{\text{A}}$	
	3066 w	3065	10	167	6		3064	10	$\nu(\text{C5H})_{\text{B}}, \nu(\text{C4H})_{\text{B}}, \nu(\text{C6H})_{\text{B}}$	
		3059	13	163	6		3060	13	$\nu(\text{C5H})_{\text{C}}, \nu(\text{C4H})_{\text{C}}, \nu(\text{C6H})_{\text{C}}$	
		3044	9	74	3		3044	5	$\nu(\text{C6H})_{\text{A}}, \nu(\text{C5H})_{\text{A}}$	
3027 m	3029 w	3044	10	86	3	3028 m	3043	5	$\nu(\text{C6H})_{\text{B}}, \nu(\text{C5H})_{\text{B}}$	
		3034	13	135	5		3034	13	$\nu(\text{C6H})_{\text{C}}, \nu(\text{C5H})_{\text{C}}$	
2865 m		2864	1270	405	20		2099	637	$\nu(\text{O1H}_{\text{B}})_{\text{HB}}, \nu(\text{O1H}_{\text{C}})_{\text{HB}} / \nu(\text{O1D}_{\text{B}})_{\text{HB}}, \nu(\text{O1D}_{\text{C}})_{\text{HB}}$	
2824 m		2848	5777	1039	52		2087	3201	$\nu(\text{O1H}_{\text{C}})_{\text{HB}}, \nu(\text{O1H}_{\text{B}})_{\text{HB}} / \nu(\text{O1D}_{\text{C}})_{\text{HB}}, \nu(\text{O1D}_{\text{B}})_{\text{HB}}$	
		1734	466	154	25		1724	478	$\nu(\text{C8O2})_{\text{A}}$	
		1672	168	68	12		1654	145	$\nu(\text{C8O2}_{\text{C}})_{\text{HB}}$	
1657 s	1652 s	1666	623	556	100	1657 s	1646	813	$\nu(\text{C8O2}_{\text{B}})_{\text{HB}}$	
		1615	1	14	2		1607	73	$\nu(\text{N7C7a})_{\text{A}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{A}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{A}}$	
	1608 w	1613	1	15	2		1606	55	$\nu(\text{N7C7a})_{\text{B}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{B}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{B}}$	
		1611	3	21	4		1605	7	$\nu(\text{N7C7a})_{\text{C}}, \nu(\text{C3aC4})_{\text{C}}, \nu(\text{C4C5})_{\text{C}}$	
		1596	8	9	1		1586	51	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{A}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{A}}, \nu(\text{C7aC3a})_{\text{A}}$	
1591 s	1598 w	1594	307	17	3	1593 s	1585	37	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{B}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{B}}, \nu(\text{C7aC3a})_{\text{B}}$	
		1582	55	14	2		1577	42	$\nu(\text{C3aC4})_{\text{C}}, \nu(\text{C5C6})_{\text{C}}, \nu(\text{C7aC3a})_{\text{C}}$	
		1522	138	117	24		1519	168	$\nu(\text{C2C3})_{\text{C}}, \delta(\text{C2H})_{\text{C}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{C}}$	
		1518	43	70	14		1515	44	$\nu(\text{C2C3})_{\text{A}}, \delta(\text{C2H})_{\text{A}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{A}}$	
1527 m	1526 s	1517	149	113	24	1520 s	1512	326	$\nu(\text{C2C3})_{\text{B}}, \delta(\text{C2H})_{\text{B}}, \nu(\text{C3C8})_{\text{B}}$	
		1500	1	12	2		1489	1	$\nu(\text{C4C5})_{\text{A}}, \delta(\text{C5H})_{\text{A}}$	
1501 m	1498 w	1498	196	93	20	1491 w	1487	12	$\nu(\text{C4C5})_{\text{B}}, \delta(\text{C5H})_{\text{B}}$	
		1493	1	2	0		1486	15	$\nu(\text{C4C5})_{\text{C}}, \delta(\text{C5H})_{\text{C}}$	

7AI3CAH2						7AI3CAD2					
FT-IR	FT-R	v	A ^{IR}	S ^R	I ^R	FT-IR	v	A ^{IR}	Przypisania pasm		
1473 w		1466	29	10	2		1074	151	$\delta(\text{O1H}_B)_{\text{HB}} / \delta(\text{O1D}_B)_{\text{HB}}$		
		1461	26	28	6		1075	89	$\delta(\text{O1H}_C)_{\text{HB}} / \delta(\text{O1D}_C)_{\text{HB}}$		
		1450	434	254	58		940 ^c	30	$\nu(\text{N1C2})_A, \delta(\text{C6H})_A, \delta(\text{N1H}_A)_{\text{HB}}, / \delta(\text{N1D}_A)_{\text{HB}}$		
1430 s	1446 s	1443	80	32	7	(1439 s)	941 ^c	7	$\nu(\text{N1C2})_B, \delta(\text{N1H}_B)_{\text{HB}} / \delta(\text{N1D}_B)_{\text{HB}}$		
		1421	279	31	7		842	12	$\nu(\text{N1C2})_C, \delta(\text{C6H})_C, \delta(\text{N1H})_C / \delta(\text{N1D})_C$		
		1416	159	5	1		1414	124	$\nu(\text{N1C7a})_A, \nu(\text{C7aC3a})_A, \delta(\text{C4H})_A$		
1414 m	1414 m	1409	66	45	10		1413	132	$\nu(\text{N1C7a})_B, \nu(\text{C7aC3a})_B, \delta(\text{C4H})_B$		
		1398	108	70	17		1400	163	$\nu(\text{N1C7a})_C, \nu(\text{C7aC3a})_C, \delta(\text{C4H})_C$		
1369 w	1371 w	1377	57	13	3		1395	157	$\nu(\text{C3C8})_A, \nu(\text{C3aC3})_A, \delta(\text{O1H})_A, \delta(\text{C5H})_A$		
1354 w		1364	130	8	2	1370 w	1391	242	$\nu(\text{C3aC3})_B, \nu(\text{C3C8})_B, \delta(\text{O1H}_B)_{\text{HB}}, \delta(\text{C5H})_B$		
		1360	240	46	11		1385	337	$\nu(\text{C3aC3})_C, \nu(\text{C3C8})_C, \delta(\text{O1H}_C)_{\text{HB}}, \delta(\text{C5H})_C$		
		1342	40	3	0	1337 w	1377	45	$\delta(\text{C6H})_A, \nu(\text{C3aC4})_A, \nu(\text{C7aC3a})_A, \nu(\text{N7C7a})_A$		
1336 w	1339 w	1341	12	9	2		1365	71	$\delta(\text{C6H})_B, \nu(\text{C3aC4})_B, \nu(\text{C7aC3a})_B, \nu(\text{N7C7a})_B$		
1325 w		1328	1	16	4		1362	18	$\delta(\text{C6H})_C, \nu(\text{N1C2})_C, \nu(\text{C3aC4})_C, \nu(\text{N7C7a})_C$		
		1316	130	25	6		980 ^c	121	$\delta(\text{O1H})_A, \nu(\text{N7C6})_A, \nu(\text{C3aC3})_A, \nu(\text{N7C7a})_A / \delta(\text{O1D})_A$		
		1307	226	22	6		1328	8	$\nu(\text{C6N7})_C, \nu(\text{N7C7a})_C, \nu(\text{C5C6})_C, \nu(\text{C2C3})_C$		
1292 s	1303 m	1303	120	17	4	1296 s	1327	9	$\nu(\text{C6N7})_B, \nu(\text{N7C7a})_B, \nu(\text{C5C6})_B, \delta(\text{C6H})_B$		
		1283	8	52	14		1320	2	$\nu(\text{N7C6})_A, \nu(\text{C7aN1})_A, \delta(\text{O1H})_A, \nu(\text{C4C5})_A$		
1282 s	1282 s	1274	117	76	21		1310	54	$\nu(\text{C8O1})_B, \nu(\text{C7aN1})_B, \nu(\text{C4C5})_B, \delta(\text{C4H})_B$		
1262 w		1262	92	30	8		1307	95	$\nu(\text{C8O1})_C, \nu(\text{C7aN1})_C, \nu(\text{C5C4})_C, \delta(\text{C4H})_C$		
		1237	1	4	1		1302	416	$\delta(\text{C4H})_A, \delta(\text{C6H})_A, \nu(\text{C2C3})_A, \nu(\text{C6N7})_A$		
1236 w	1240 m	1235	8	41	12	1238 w	1268	54	$\delta(\text{C4H})_B, \delta(\text{C6H})_B, \delta(\text{C2H})_B, \nu(\text{C3C2})_B$		
	1229 m	1234	16	38	11		1261	69	$\nu(\text{C6N7})_C, \delta(\text{C2H})_C, \nu(\text{C2C3})_C, \delta(\text{C6H})_C$		
		1226	28	44	13		1251	43	$\delta(\text{O1H})_A, \nu(\text{N1C2})_A, \delta(\text{C2H})_A, \nu(\text{N1C7a})_A$		
1199 s	1206 w	1199	190	20	6	1197 m	1224	168	$\nu(\text{C8O1})_B, \nu(\text{N1C2})_B, \nu(\text{C3C3a})_B, \delta(\text{C4H})_B$		
		1182	164	17	2		1223	19	$\nu(\text{C8O1})_C, \delta(\text{C2H})_C, \nu(\text{N1C2})_C, \nu(\text{N1C7a})_C$		
		1150	165	14	4		1220	99	$\delta(\text{O1H})_A, \nu(\text{C8O1})_A, \delta(\text{C5H})_A, \nu(\text{C4C5})_A$		
1136 w		1125	46	1	0		1169	18	$\delta(\text{C5H})_B, \nu(\text{N1C2})_B, \delta(\text{C2H})_B$		
1126 m	1129 w	1122	67	1	0	1129 m	1161	24	$\delta(\text{C2H})_A, \nu(\text{N1C2})_A, \delta(\text{N1H}_A \cdots \text{O2}_B)$		
		1119	77	5	1		1159	17	$\delta(\text{C5H})_C, \delta(\text{C4H})_C, \nu(\text{C4C5})_C$		
1114 m		1113	15	12	4		1121	14	$\delta(\text{C2H})_B, \delta(\text{C5H})_B, \delta(\text{C4H})_B$		
		1106	108	15	5		1117	32	$\delta(\text{C4H})_A, \delta(\text{C5H})_A, \delta(\text{R6})_A$		
		1089	82	1	0		1116	66	$\delta(\text{C4H})_C, \nu(\text{N1C2})_C, \delta(\text{N1H})_C, \delta(\text{C2H})_C$		
1048 w	1042 s	1041	15	40	15	1044 w	1039	47	$\nu(\text{C5C6})_B, \delta(\text{C4H})_B, \delta(\text{C6H})_B, \delta(\text{R6})_B$		
		1040	7	42	16		1037	53	$\nu(\text{C5C6})_A, \nu(\text{C4C5})_A, \delta(\text{C6H})_A, \delta(\text{C4H})_A$		
		1036	5	46	18		1035	25	$\nu(\text{C5C6})_C, \delta(\text{C6H})_C, \delta(\text{C4H})_C, \delta(\text{R6})_C$		

7AI3CAH2						7AI3CAD2				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	v	A ^{IR}	S ^R	I ^R	FT-IR	v	A ^{IR}		
1028 s	1031 w	1030	93	2	0	1026 s	1024	12	v(C5C6) _B , v(C4C5) _B , v(C8O1) _B , δ(R5) _B	
		1021	60	3	1		1021	52	v(C8O1) _C , δ(R5) _C , v(C3aC7a) _C , v(C5C6) _C	
		1003	225	3	1		1005	131	v(C8O1) _A , δ(R5) _A , v(C3aC7a) _A , v(C6N7) _A (3)	
ov, br		992	106	0,2	0		711 ^c	3	γ(O1H _C) _{HB} / γ(O1D _C) _{HB}	
		988	78	0,2	0		705 ^c	27	γ(O1H _B) _{HB} / γ(O1D _B) _{HB}	
983 w		972	1	0,1	0	984 w	972	1	γ(C4H) _A , γ(C5H) _A , γ(C6H) _A	
		969	1	0,1	0		969	1	γ(C4H) _C , γ(C5H) _C , γ(C6H) _C	
970 w		968	1	0,1	0	970 sh	968	1	γ(C4H) _B , γ(C5H) _B , γ(C6H) _B	
		938	0	0,1	0		939	0	γ(C6H) _C , γ(C4H) _C , γ(C5H) _C	
		932	1	0,1	0		933	0,2	γ(C6H) _A , γ(C4H) _A , γ(C5H) _A	
940 w	939 w	930	1	0,1	0	939 w	931	0,1	γ(C6H) _B , γ(C4H) _B , γ(C5H) _B	
		893	8	5	2		916	16	δ(R6) _A , δ(R5) _A , v(N1C7a) _A	
898 m	899 w	893	20	23	11		876	12	δ(R6) _B , δ(R5) _B , v(N1C7a) _B	
		883	0.4	6	3		875	18	δ(R6) _C , δ(R5) _C , v(N1C7a) _C	
865 w	866 w	875	0.2	1	0	861 w	870	3	γ(C2H) _B , γ(N1H _B) _{HB}	
		872	1	1	0		865	3	γ(C2H) _A , γ(N1H _A) _{HB}	
		855	2	2	0		856	2	γ(C2H) _C	
837 m		832	12	0,2	0		612 ^c	0,1	γ(N1H _B) _{HB} / γ(N1D _B) _{HB}	
		831	112	1	0		614 ^c	23	γ(N1H _A) _{HB} / γ(N1D _A) _{HB}	
		800	38	0,1	0		802	0,1	γ(C5H) _C , γ(C6H) _C , γ(COO) _C , τ(R5/R6) _C	
800 s		798	46	0,1	0	804 m	801	42	γ(C5H) _B , γ(C6H) _B , γ(COO) _B , τ(R5/R6) _B	
		797	30	1	0		799	43	γ(C5H) _A , γ(C6H) _A , γ(C4H) _A , τ(R5/R6) _A	
780 w	787 vs	786	7	6	3	784 m	782	7	v(C3aC4) _B , v(N7C7a) _B , v(C3C3a) _B , v(C3aC7a) _B	
		783	30	41	24		780	29	v(C3a C4) _A , v(N7C7a) _A , v(C3C3a) _A , v(C7aN1) _A	
		780	25	0,2	0		780	11	γ(C5H) _C , τ(R5/R6) _C , γ(C4H) _C , γ(COO) _C	
776 s	765 w	776	15	0,2	0		778	0,2	γ(C5H) _B , γ(COO) _B , τ(R5/R6) _B , γ(C4H) _B	
		775	8	0	0		776	71	γ(C5H) _A , τ(R5/R6) _A , γ(COO) _A , γ(C4H) _A	
		775	1	42	25		772	2	v(C7aN7) _C , v(C3aC4) _C , v(C2C3a) _C , v(C7aN1) _C	
		758	26	2	1		766	123	δ(COO) _C , δ(COO) _B	
		757	10	0,2	0		760	1	γ(COO) _C , γ(C2H) _C , τ(R5/R6) _C , γ(COO) _B	
756 vs		757	60	30	18	758 s	752	27	δ(COO) _B , δ(COO) _C	
		756	23	0,1	0		725	32	γ(COO) _B , τ(R5/R6) _B , γ(COO) _C	
		751	39	0,1	0		723	54	γ(COO) _A , γ(OH) _A , τ(R5/R6) _A	
		716	11	21	13		683	3	δ(COO) _A , δ(R5/R6) _A	
		651	6	8	6		640	12	δ(R5/R6) _C , δ(COO) _C	
651m	652 w	649	22	4	3	647 w	638	30	δ(R5/R6) _B , δ(COO) _B	

7AI3CAH2						7AI3CAD2					
FT-IR	FT-R	v	A ^{IR}	S ^R	I ^R	FT-IR	v	A ^{IR}	Przypisania pasm		
		624	121	5	4			606	255	$\delta(\text{COO})_A, \delta(\text{R5/R6})_A$	
		610	7	0,2	0			601	4	$\tau(\text{R5/R6})_C, \gamma(\text{N1H})_C$	
618 vs	621 w	609	176	11	8	618 vs	594	3	$\delta(\text{COO})_B, \delta(\text{R5/R6})_B$		
		602	4	1	0		590	3	$\tau(\text{R5/R6})_A, \gamma(\text{OH})_A$		
611 vs	609 w	600	11	1	1		590	15	$\delta(\text{R5/R6})_A, \delta(\text{COO})$		
589 s	584 w	594	4	0,2	0	593 sh	586	18	$\tau(\text{R5/R6})_B$		
		594	14	5	4		578	58	$\delta(\text{R5/R6})_C, \delta(\text{COO})_C$		
		582	7	0,1	0		577	0,2	$\tau(\text{R5/R6})_C$		
		580	0,2	1	0		577	4	$\tau(\text{R5/R6})_A$		
		580	0	0,2	0		575	0,3	$\tau(\text{R5/R6})_B$		
539 s	541 w	534	20	4	3	536 m	521	30	$\delta(\text{R5/R6})_B$		
		531	21	6	5		517	26	$\delta(\text{R5/R6})_A, \delta(\text{C3C8})_A, \nu(\text{N1C7a})_A$		
		526	16	3	2		510	19	$\delta(\text{R5/R6})_C, \nu(\text{N1C7a})_C$		
		521	92	3	2		392 ^c	54	$\gamma(\text{O1H})_A / \gamma(\text{O1D})_A$		
		504	71	1	0		379 ^c	38	$\gamma(\text{N1H1})_C / \gamma(\text{N1D1})_C$		
447 w		433	0,3	11	13	447 w	433	3	$\nu(\text{C3C8})_B, \delta(\text{R5/R6})_B, \delta(\text{COO})_B$		
429 m	432 w	431	0	1	0	428 w	431	0,3	$\tau(\text{R5/R6})_B$		
413 m	412 w	430	5	1	0	413 w	430	0	$\tau(\text{R5/R6})_A$		
		425	5	1	0		429	2	$\tau(\text{R5/R6})_C$		
		419	2	0,2	0		417	2	$\nu(\text{C3C8})_C, \delta(\text{C8O2})_C, \delta(\text{R5/R6})_C$		
		413	1	2	2		411	1	$\nu(\text{C3C8})_A, \delta(\text{C8O2})_A, \delta(\text{R5/R6})_A, \delta(\text{COO})_A$		
364 s	367 w	365	4	4	6		356	9	$\delta(\text{COO})_B, \nu(\text{C3C8})_B, \nu(\text{C3aC3})_B$		
		364	31	6	9		354	23	$\delta(\text{COO})_C, \nu(\text{C3C8})_C, \nu(\text{C3aC3})_C$		
		334	8	4	6		326	9	$\delta(\text{COO})_A, \nu(\text{C3C8})_A, \nu(\text{C3aC3})_A$		
291 w	310 w	285	0,1	0,1	0		283	0,1	$\gamma(\text{C3C8})_B, \tau(\text{R5/R6})_B$		
		283	0,2	0,1	0		281	0	$\gamma(\text{C3C8})_C, \tau(\text{R5/R6})_C$		
		276	0,3	0	0		271	1	$\gamma(\text{C3C8})_A, \tau(\text{R5/R6})_A$		
254 s					0						
243 s	245 w	230	12	0,4	0		228	11	$\tau(\text{R5/R6})_B, \tau(\text{C3C8})_B$		
236 m		228	5	0,2	0		226	6	$\tau(\text{R5/R6})_A, \tau(\text{C3C8})_A$		
213 m	214 w	224	13	1	1		221	15	$\tau(\text{R5/R6})_C, \tau(\text{C3C8})_C$		
195 s	195 w	199	11	1	3		197	11	$\delta(\text{COO})_B, \delta(\text{C3C8})_B$		
		192	30	1	4		191	29	$\delta(\text{COO})_C, \delta(\text{C3C8})_C$		
	163 w	146	0,3	2	6		145	0	$\delta(\text{C3C8})_A, \delta(\text{COO})_A$		
144 s		145	0	0,3	1		144	0,3	$\gamma(\text{C3C8})_B, \gamma(\text{COO})_B, \tau(\text{R5/R6})_B$		
		131	1	0,1	0		130	1	$\gamma(\text{C3C8})_C, \gamma(\text{C3C8})_A, \gamma(\text{COO})_C, \tau(\text{R5/R6})_C, \tau(\text{R5/R6})_A$		

7AI3CAH2						7AI3CAD2				Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	v	A ^{IR}	S ^R	I ^R	FT-IR	v	A ^{IR}		
		121	7	1	4	120	6		$\gamma(\text{C3C8})_A, \gamma(\text{C3C8})_B, \gamma(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \gamma(\text{C3C8})_C$	
	127 s	121	0,4	5	25	120	0,3		$\nu(\text{N7}_A \cdots \text{H-O}_B), \nu(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B), \nu(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A), \nu(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C)$	
100 s	108 vs	98	8	1	5	97	8		$\nu(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C), \delta(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C), \delta(\text{N1}_B \cdots \text{H1} \cdots \text{O2}_C), \delta(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A)$	
		89	0	1	7	88	0		$\gamma(\text{C3C8})_B, \gamma(\text{C3C8})_C, \gamma(\text{N1-H}_A \cdots \text{O2}_B), \gamma(\text{O1-H}_C \cdots \text{N7}_B)$	
		84	0	0,3	2	83	0		$\gamma(\text{C3C8})_C, \gamma(\text{C3C8})_B, \gamma(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B), \gamma(\text{O1}_C \cdots \text{H} \cdots \text{N7}_B)$	
91 s	97 vs	80	8	1	6	79	8		$\nu(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \delta(\text{N1}_A \cdots \text{H} \cdots \text{O2}_B), \delta(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \nu(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C)$	
		78	0,1	4	36	77	0,1		$\gamma(\text{C3C8})_A, \gamma(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A), \gamma(\text{COO})_B$	
69 m		71	2	5	49	71	2		$\tau(\text{C3C8})_A, \gamma(\text{COO})_B, \gamma(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B)$	
		67	2	1	7	67	2		$\nu(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A), \delta(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B), \delta(\text{C3C8})_C$	
		51	0	3	33	50	0		$\gamma(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A), \gamma(\text{C3C8})_B, \gamma(\text{COO})_C$	
		43	4	0,3	5	42	4		$\nu(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A), \nu(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B), \delta(\text{C3C8})_C, \delta(\text{COO})_C$	
		28	0	0	0	28	0		$\gamma(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C), \gamma(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \gamma(\text{N1}_A \cdots \text{H1} \cdots \text{O2}_B), \gamma(\text{C3C8})_C$	
		23	0,2	3	94	23	0,2		$\gamma(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \gamma(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C), \gamma(\text{COO})_C, \gamma(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A)$	
		19	0,1	0,2	5	19	0,1		$\nu(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B), \delta(\text{C3C8})_B, \delta(\text{O2}_B \cdots \text{H1-N1}_A)$	
		18	0,2	2	64	18	0,2		$\gamma(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \gamma(\text{O1}_C \cdots \text{H} \cdots \text{N7}_B), \gamma(\text{O2}_C \cdots \text{H1-N1}_B), \gamma(\text{COO})_C$	
		8	0	2	149	8	0		$\gamma(\text{COO})_B, \gamma(\text{N7}_B \cdots \text{H-O1}_C), \gamma(\text{N7}_A \cdots \text{H-O1}_B), \gamma(\text{C3C8})_B$	

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 14.

Tabela S12. Porównanie eksperymentalnych liczb falowych obserwowanych w widmach (FT-IR i FT-R) *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm⁻¹), intensywnościami w podczerwieni (A^{IR} , km mol⁻¹), aktywnościami ramanowskimi (S^{R} , Å⁴ amu⁻¹) i intensywnościami ramanowskimi (I^{R}) obliczonymi dla modelu teoretycznego.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm
2880 w		3517	72	262	11	$\nu(\text{O1H})$
		3517	76	200	8	$\nu(\text{O1H})$
3270 m		3404	285	110	5	$\nu(\text{N1H})$
		3402	147	101	4	$\nu(\text{N1H})$
	3129 w	3156	6	131	8	$\nu(\text{C2H})$
		3156	1	20	1	$\nu(\text{C2H})$
3103 m		3124	3	110	7	$\nu(\text{C6H})$
		3114	2	17	1	$\nu(\text{C6H})$
	3088 w	3097	2	153	10	$\nu(\text{C4H})$
		3097	0	73	4	$\nu(\text{C4H})$
3024 w		3077	9	169	11	$\nu(\text{C5H})$
		3077	1	9	0	$\nu(\text{C5H})$
1668 vs	1654 m	1666	440	208	63	$\nu(\text{C8O2}), \nu(\text{C3C8})$
		1664	305	155	47	$\nu(\text{C8O2}), \nu(\text{C3C8})$
1610 w		1609	7	6	1	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
		1608	7	6	1	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
	1599 m	1592	32	52	17	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C3aC4})$
		1591	41	46	15	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C3aC7a})$
1541 s	1535 s	1521	65	81	28	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H})$
		1521	74	62	22	$\nu(\text{C2C3}), \delta(\text{C2H})$
1489 w	1492 w	1498	23	4	1	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
		1494	21	3	1	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
1456 s	1436 s	1450	184	77	30	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H})$
		1444	220	63	24	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{N1H})$
1416 w		1436	118	17	6	$\nu(\text{N1C7a}), \nu(\text{C3aC7a}), \delta(\text{C4H})$
		1435	40	21	8	$\nu(\text{N1C7a}), \nu(\text{C3aC7a}), \delta(\text{C4H})$
1362 w	1354 m	1388	80	15	6	$\nu(\text{C3C8}), \nu(\text{C3aC3})$
		1386	6	4	1	$\nu(\text{C3C8}), \nu(\text{C3aC3})$
1341 m		1352	58	1	0	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
		1351	12	1	0	$\nu(\text{C3aC4}), \nu(\text{C7aN7})$
1322 m	1318 w	1321	17	25	11	$\nu(\text{C3aC3}), \delta(\text{C8O1H})$
		1320	25	16	7	$\nu(\text{C3aC3}), \delta(\text{C8O1H})$
1298 m		1282	28	31	14	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{N1C7a})$
1270 m	1266 w	1279	78	3	1	$\nu(\text{C6N7}), \nu(\text{N1C7a})$
	1241 m	1251	7	40	20	$\delta(\text{C6H}), \delta(\text{C4H})$
		1245	1	32	16	$\delta(\text{C6H}), \nu(\text{C6N7})$
1204 s						
1191 s	1191 w	1235	27	15	7	$\nu(\text{C8O1}), \delta(\text{C8O1H}), \nu(\text{N1C2})$
		1235	0,38	2	1	$\nu(\text{C8O1}), \delta(\text{C8O1H}), \nu(\text{N1C2})$
		1162	45	4	2	$\delta(\text{C5H}), \delta(\text{C8O1H})$
		1161	23	5	2	$\delta(\text{C5H}), \nu(\text{C4C5})$
1136 w	1140 w	1125	53	9	5	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2})$
		1124	8	5	3	$\delta(\text{C2H}), \nu(\text{N1C2})$
1111 m	1116 w	1116	186	43	25	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C8O1H}), \delta(\text{C2H})$
		1114	141	38	23	$\nu(\text{N1C2}), \delta(\text{C8O1H}), \delta(\text{C2H})$
1043 m	1054 m	1061	1	65	42	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5})$
		1052	4	22	14	$\nu(\text{C5C6}), \nu(\text{C4C5})$
		1013	2	0,3	0	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H})$
		1012	3	0,1	0	$\gamma(\text{C4H}), \gamma(\text{C5H})$
972 w	974 w	997	396	10	6	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C8O1})$
		994	282	12	8	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C8O1})$
934 w	949 w	956	0,3	3	2	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H})$
		939	0,1	1	0	$\gamma(\text{C6H}), \gamma(\text{C4H})$

FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm
917 w	923 w	918	3	2	1	δ (R5), δ (R6)
900 w	903 w	916	1	1	0	δ (R5), δ (R6)
871 w	872 w	893	13	3	2	γ (C2H)
		893	1	0,1	0	γ (C2H)
		823	34	1	0	γ (C5H), γ (C6H)
		816	18	1	1	γ (C5H), γ (C6H)
806 s	814 vs	807	3	104	100	ν (R6), δ (R6)
		805	7	41	39	ν (R6), δ (R6)
773 w	777 w	786	39	2	1	γ (C5H), γ (C6H), τ (R5/R6)
		776	57	3	2	γ (C5H), γ (C6H), τ (R5/R6)
752 s	756 w	734	48	0,4	0	γ (C3C8), γ (COO)
		733	38	0,2	0	γ (C3C8), γ (COO)
		722	39	11	11	ν (C3C8), ν (C8O1)
		717	1	0,1	0	ν (C3C8), ν (C8O1)
ov		689	33	1	0	γ (N1H)
ov		670	127	7	8	γ (N1H)
654 m	648 w	635	45	8	11	ν (C3aC4)
640 m	637 m					
		632	0	2	2	ν (C3aC4)
ov		627	24	7	9	γ (OH), τ (R5)
ov		625	18	0	0	γ (OH), τ (R5)
618 m		615	52	10	14	δ (COO), δ (CCO)
		613	47	5	7	δ (COO), δ (CCO)
590 s	590 vw	600	14	2	2	τ (R6), τ (PtN7)
		586	7	2	2	τ (R6), τ (PtN7)
568 m	570 w	562	101	14	21	γ (COO), τ (R5), γ (OH)
		561	84	1	1	γ (COO), τ (R5), γ (OH)
556 sh	542 w	544	9	4	6	δ (R5/R6), δ (C3C8)
		542	10	1	2	δ (R5/R6), δ (C3C8)
488 w	463 w	503	7	1	2	τ (R6), τ (PtN7)
		493	8	3	5	τ (R6), τ (PtN7)
442 s	437 w	429	3	3	6	δ (R5/R6), τ (PtN7)
		429	1	4	9	δ (R5/R6), τ (PtN7)
395 m		335	17	3	9	δ (CCO), ν (C3aC3)
		333	2	4	10	δ (CCO), ν (C3aC3)
331 vs	331 vs, br	321	32	16	48	ν (PtCl)
317 sh		315	38	10	31	ν (PtCl)
278 m		300	0,1	4	12	γ (C3C8), τ (R5/R6)
		290	0,1	0,1	0	γ (C3C8), τ (R5/R6)
257 m	261 w	253	6	0,4	1	δ (ClPt1N7)
		249	4	0,3	1	τ (R5/R6), δ (ClPtN7)
		235	1	1	5	ν (PtN7), δ (N7PtN7), τ (PtN ₂ Cl ₂)
		206	0,1	0,1	0	ν (PtN7), δ (N7PtN7)
199 s		198	8	5	28	δ (N7PtN7), τ (R5/R6)
187 m	187 m	179	2	1	5	δ (N7PtN7), γ (C3C8), δ (ClPtN7)
167 m		152	1	1	8	δ (ClPtCl) _{sciss} , τ (PtN ₂ Cl ₂), δ (ClPtN7), δ (N7PtN7), ν (PtN7)
		150	0	0,1	0	δ (N7PtN7), δ (ClPtN7), δ (N7PtN7)
		148	1	4	28	δ (ClPtCl) _{sciss} , δ (ClPtN7), τ (PtN ₂ Cl ₂)
135 s		133	1	1	4	δ (C3C8), γ (ClPtCl) _{wag}
114 m		125	1	0,1	1	δ (ClPtCl) _{rock} , δ (ClPtN7), γ (C3C8), τ (PtN ₂ Cl ₂)
106 m		111	6	1	5	δ (C3C8), δ (ClPtN7), γ (ClPtCl) _{twist}
92 w		90	3	1	6	γ (C3C8), δ (N7PtN7), τ (PtN ₂ Cl ₂)
86 w		87	2	2	18	γ (ClPtCl) _{wag} , γ (COO), τ (PtN ₂ Cl ₂)
81 w		80	7	1	13	γ (ClPtCl) _{wag} , γ (COO), γ (C3C8), δ (N7PtN7)
		80	2	0,1	1	γ (ClPtCl) _{twist} , γ (COO), τ (R5/R6)
		52	2	2	45	γ (ClPtCl) _{twist} , δ (ClPtN7), δ (N7PtN7)
		49	1	1	14	τ (PtN7)

FT-IR	FT-R	v	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		45	1	9	222	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2)$, $\tau(\text{PtN7})$
		17	0,1	7	478	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2)$, $\delta(\text{ClPtN7})$, $\tau(\text{PtN7})$
		13	0,1	8	679	$\delta(\text{ClPtN7})$, $\delta(\text{PtN7})$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 19.

Tabela S13. Porównanie eksperymentalnych liczb falowych obserwowanych w widmach *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm⁻¹), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km·mol⁻¹), aktywności ramanowskie (S^R , Å⁴ amu⁻¹) i intensywności ramanowskie (I^R) obliczone dla modelu teoretycznego.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
2874 w		3517	145	0	0	$\nu(O1H)$
		3517	0	512	20	$\nu(O1H)$
3273 m		3364	785	0	0	$\nu(N1H)$
		3364	0	551	25	$\nu(N1H)$
		3156	6	0	0	$\nu(C2H)$
	3129 w	3156	0	156	9	$\nu(C2H)$
3102 m		3132	6	0	0	$\nu(C6H)$
		3132	0	102	6	$\nu(C6H)$
		3097	4	0	0	$\nu(C4H), \nu(C5H)$
	3090 w	3097	0	293	18	$\nu(C4H), \nu(C5H)$
		3079	10	0	0	$\nu(C5H), \nu(C4H)$
	3075 w	3079	0	173	10	$\nu(C5H), \nu(C4H)$
1668 vs		1666	772	0	0	$\nu(C8O2), \nu(C3C8)$
	1649 s	1666	0	354	100	$\nu(C8O2), \nu(C3C8)$
1610 w		1611	36	0	0	$\nu(C3aC4), \nu(C7aN7)$
		1611	0	15	4	$\nu(C3aC4), \nu(C7aN7)$
1597 w		1593	126	0	0	$\nu(C5C6), \nu(C3aC4)$
	1599 w	1593	0	30	9	$\nu(C5C6), \nu(C3aC4)$
1540 s		1523	157	0	0	$\nu(C2C3), \delta(C2H)$
	1536 s	1523	0	160	53	$\nu(C2C3), \delta(C2H)$
1490 w		1498	55	0	0	$\delta(C5H), \nu(C4C5)$
	1494 w	1499	0	9	3	$\delta(C5H), \nu(C4C5)$
1454 s		1452	394	0	0	$\nu(N1C2), \delta(N1H)$
	1439 s	1456	0	153	55	$\nu(N1C2), \delta(N1H)$
1415 w		1433	231	0	0	$\nu(N1C7a), \delta(C4H)$
	1413 w	1431	0	25	9	$\nu(N1C7a), \delta(C4H)$
1362 w		1389	107	0	0	$\nu(C3aC3), \nu(C3C8)$
	1356 m	1389	0	25	9	$\nu(C3aC3), \nu(C3C8)$
1342 m		1354	54	0	0	$\nu(C3aC4), \nu(N1C7a)$
		1354	0	2	0	$\nu(C3aC4), \nu(N1C7a)$
1323 m		1321	50	0	0	$\nu(C3aC3), \delta(C8O1H)$
	1321 w	1320	0	41	17	$\delta(C8O1H), \nu(C3aC3)$
1299 m		1277	131	0	0	$\nu(C6N7), \nu(N1C7a)$
1270 m		1276	0	35	15	$\nu(C6N7), \nu(C5C6)$
	1270 m	1254	2	0	0	$\nu(C6N7), \delta(C6H)$
	1244 m	1253	0	46	21	$\nu(C6N7), \delta(C6H)$
1196 s		1237	21	0	0	$\nu(C8O1), \delta(C8O1H), \nu(N1C2)$
	1196 w	1237	0	43	20	$\nu(C8O1), \delta(C8O1H), \nu(N1C2)$
		1163	61	0	0	$\delta(C5H), \delta(C8O1H)$
		1162	0	10	5	$\delta(C5H), \delta(C8O1H)$
1137 w		1127	71	0	0	$\delta(C2H), \nu(N1C2)$
	1141 w	1127	0	3	1	$\delta(C2H), \nu(N1C2)$
1111 m		1115	314	0	0	$\delta(C8O1H), \delta(C4H)$
	1115 w	1114	0	37	20	$\delta(C8O1H), \delta(C4H)$
1041 m		1060	16	0	0	$\nu(C5C6), \nu(C4C5)$
	1056 m	1057	0	109	65	$\nu(C5C6), \nu(C4C5)$
		1010	2	0	0	$\gamma(C4H), \gamma(C5H)$
		1010	0	0,44	0	$\gamma(C4H), \gamma(C5H)$
972 w		992	751	0	0	$\delta(R5), \nu(C8O1)$
	977 w	993	0	27	18	$\delta(R5), \nu(C8O1)$
		953	7	0	0	$\gamma(C6H), \gamma(C4H), \gamma(C5H)$
		953	0	1	0	$\gamma(C6H), \gamma(C4H), \gamma(C5H)$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
918 w		915	2	0	0	$\delta(R5), \delta(R6)$
	899 w	914	0	17	12	$\delta(R5), \delta(R6)$
872 w		889	10	0	0	$\gamma(C2H)$
	873 w	889	0	4	3	$\gamma(C2H)$
		816	48	0	0	$\gamma(C5H), \gamma(C6H)$
		815	0	9	8	$\gamma(C5H), \gamma(C6H)$
804 s		806	38	0	0	$\nu(R6), \delta(R6)$
	808 vs	805	0	62	56	$\nu(R6), \delta(R6)$
772 w		781	100	0	0	$\tau(R5/R6)$
	777 w	778	0	4	3	$\tau(R5/R6)$
ov		735	145	0	0	$\gamma(N1H)$
ov		736	0	13	13	$\gamma(N1H)$
751 m		731	41	0	0	$\tau(R5/R6), \gamma(C4H)$
	757 w	731	0	1	0	$\tau(R5/R6), \gamma(C4H)$
ov		707	46	0	0	$\delta(R5), \nu(C8O1)$
		708	0	13	13	$\delta(R5), \nu(C8O1)$
653 m						
636 m		633	94	0	0	$\nu(C3aC4), \delta(CCO)$
	632 s	632	0	15	18	$\nu(C3aC4), \delta(CCO)$
ov		625	55	0	0	$\gamma(OH), \tau(R5)$
		624	0	6	7	$\gamma(OH), \tau(R5)$
611 m		614	90	0	0	$\delta(COO), \delta(CCO)$
		613	0	20	26	$\delta(COO), \delta(CCO)$
585 m		595	6	0	0	$\tau(PdN7), \tau(R5/R6)$
	591 vw	590	0	1	0	$\tau(PdN7), \tau(R5/R6)$
562 m		560	209	0	0	$\tau(R5/R6), \gamma(OH)$
	566 w	559	0	17	24	$\tau(R5/R6), \gamma(OH)$
551 m		546	27	0	0	$\delta(R5/R6), \nu(N1C7a)$
	542 w	539	0	5	7	$\delta(R5/R6), \nu(N1C7a)$
476 m		494	12	0	0	$\tau(PdN_2Cl_2), \tau(R5/R6)$
	456 w	477	0	3	5	$\tau(PdN_2Cl_2)$
436 s		433	2	0	0	$\delta(CCO), \nu(C3C8)$
	437 w	426	0	6	11	$\delta(CCO), \nu(C3C8)$
394 m		335	17	0	0	$\delta(CCO), \nu(C3aC3)$
	383 w	335	0	6	17	$\delta(CCO), \nu(C3aC3)$
340 vs		334	44	0	0	$\nu(PdCl)$
		297	0	3	8	$\tau(PdN7), \gamma(C4H)$
		297	3	0	0	$\tau(PdN7), \gamma(C4H)$
268 s		264	24	0	0	$\nu(PdN7), \delta(PdN7), \tau(R5/R6)$
	297 s	256	0	19	68	$\nu(PdCl)$
220 w		249	18	0	0	$\tau(R5/R6)$
	259 w	240	0	0,33	1	$\tau(R5/R6)$
		201	0	1	4	$\nu(PdN7), \delta(PdN7)$
194 s		198	12	0	0	$\tau(R5/R6)$
187 s		185	10	0	0	$\delta(N7PdCl), \delta(CIPdCl), \gamma(C3C8)$
	187 m	179	0	5	29	$\delta(N7PdCl)$
169 s		168	9	0	0	$\delta(CIPdCl), \delta(N7PdCl), \tau(R5/R6)$
	143 m	146	0	2	15	$\nu(PdN7), \delta(PdN7), \tau(R5/R6)$
		140	5	0	0	$\delta(N7PdN7), \gamma(C3C8), \delta(C3C8)$
		119	0	3	28	$\delta(C3C8), \delta(N7PdCl)$
119 s		103	12	0	0	$\delta(N7PdN7), \delta(C3C8), \tau(R5/R6)$
108 s		99	3	0	0	$\tau(R5/R6), \tau(PdN7)$
		98	0	3	34	$\tau(R5/R6), \delta(PdN7)$
		82	0	1	16	$\gamma(COO), \delta(PdN7)$
		80	2	0	0	$\gamma(COO), \tau(R6)$
		61	0	9	142	$\tau(R5/R6), \gamma(COO)$
		46	0	5	111	$\tau(R5/R6)$

FT-IR	FT-R	v	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		36	1	0	0	$\tau(\text{R5/R6})$
		25	0,23	0	0	$\tau(\text{R5/R6}), \gamma(\text{C3C8})$
		15	0,12	0	0	$\tau(\text{R5/R6})$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 20.

Tabela S14. Eksperymentalne liczby falowe obserwowane w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI}2\text{CA})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla jednostki asymetrycznej.

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^{R}	I^{R}	Przypisania pasm		
3280 m		3504	70	139	1	$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{O}4}$		
		3417	71	64	0	$\nu(\text{N1bH})$		
		3409	95	71	0	$\nu(\text{N1aH})$		
		3300	319	816	6	$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{O}3}$		
		3174	1136	510	4	$\nu(\text{N1cH})$		
		3131	2	66	1	$\nu(\text{C2cH})$		
		3127	7	55	1	$\nu(\text{C2aH})$		
		3123	1	58	1	$\nu(\text{C2bH})$		
		2985	10	211	2	$\nu(\text{C6aH}), \nu(\text{C7aH})$		
		3082	11	210	2	$\nu(\text{C6bH}), \nu(\text{C7bH})$		
		3077 ^c	4	211	2	$\nu(\text{C6cH}), \nu(\text{C7cH})$		
		3077	13	56	1	$\nu(\text{C4bH})$		
		3073	19	84	1	$\nu(\text{C4cH})$		
		3072	23	60	1	$\nu(\text{C4aH})$		
		3070	878	300	3	$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{O}3}$		
		3064	6	73	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}1}$		
		3063	1	53	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}4}$		
		3055 w	3056 w	3060	7	79	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}3}$
				3057	5	85	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}2}, \nu(\text{Me})_{\text{C}1}$
				3056	1	24	0	$\nu(\text{Me})_{\text{C}2}, \nu(\text{Me})_{\text{C}1}$
3054	7			101	1	$\nu(\text{C7cH}), \nu(\text{C6cH})$		
3052	9			73	1	$\nu(\text{C7aH}), \nu(\text{C6aH})$		
3051	5			58	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}2}$		
3051	14			101	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}4}$		
3049	11			75	1	$\nu(\text{C7bH}), \nu(\text{C6bH})$		
2991 w	3001 w	3040	20	55	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}3}$		
		3019	33	196	2	$\nu(\text{Me})_{\text{C}9\text{b}}$		
		3018	34	194	2	$\nu(\text{Me})_{\text{C}9\text{a}}$		
		3014	38	190	2	$\nu(\text{Me})_{\text{C}9\text{c}}$		
2942 w		2941	47	49	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}9\text{b}}$		
		2939	10	152	2	$\nu(\text{Me})_{\text{C}1}$		
		2938	50	50	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}9\text{a}}$		
		2936	50	62	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}9\text{c}}$		
		2933	8	123	1	$\nu(\text{Me})_{\text{C}2}$		
		2931	27	219	3	$\nu(\text{Me})_{\text{C}4}$		

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm		
2910 w	2917 m	2920	25	153	2	$\nu(\text{Me})_{C3}$		
		2880	61	148	2	$\nu(\text{Me})_{C9b}$		
		2877	50	142	2	$\nu(\text{Me})_{C9a}$		
		2876	66	151	2	$\nu(\text{Me})_{C9c}$		
2828 w	2832 w	2850	1417	471	6	$\nu(\text{H}_2\text{O})_{O4}$		
		1728	301	50	2	$\delta(\text{H}_2\text{O})_{O3}(\text{sciss})$		
		1665	95	1	0	$\delta(\text{H}_2\text{O})_{O4}(\text{sciss})$		
1624 w	1625 m	1629	24	119	6	$\nu(\text{C8bC7b}), \nu(\text{C7bC6b}), \nu(\text{C5bC4b}), \nu(\text{C4bC3b}), \nu(\text{C3bC2b}), \nu(\text{C8bN1b})$		
		1629	28	82	4	$\nu(\text{C8aC7a}), \nu(\text{C7aC6a}), \nu(\text{C5aC4a}), \nu(\text{C4aC3a}), \nu(\text{C3aC2a}), \nu(\text{C8aN1a})$		
		1627	31	53	2	$\nu(\text{C8cC7c}), \nu(\text{C7cC6c}), \nu(\text{C5cC4c}), \nu(\text{C4cC3c}), \nu(\text{C3cC2c}), \nu(\text{C8cN1c})$		
	1583 w	1590	2	61	3	$\nu(\text{C6cC5c}), \nu(\text{C3cC8c}), \nu(\text{C2cC1c}), \nu(\text{C2cC0c}), \delta(\text{N1cH})$		
		1586	8	87	4	$\nu(\text{C6bC5b}), \nu(\text{C3bC8b}), \nu(\text{C2bC1b}), \nu(\text{C2bC0b}), \delta(\text{N1bH})$		
		1585	3	33	2	$\nu(\text{C6aC5a}), \nu(\text{C3aC8a}), \nu(\text{C2aC1a}), \nu(\text{C2aC0a}), \delta(\text{N1aH})$		
		1552 s	1543 vs	1555	388	1433	73	$\nu_{as}(\text{O1bC0bO2b}), \nu(\text{C2bC1b}), \nu(\text{C1bC0b}), \nu(\text{C6bC5b})$
	1535 vs	1490 m	1550	324	1156	59	$\nu_{as}(\text{O1aC0aO2a}), \nu(\text{C2aC1a}), \nu(\text{C1aC0a}), \nu(\text{C6aC5a})$	
			1545	386	683	35	$\nu_{as}(\text{O1cC0cO2c}), \nu(\text{C2cC1c}), \nu(\text{C1cC0c}), \nu(\text{C6cC5c})$	
			1511	61	37	2	$\delta(\text{Me})_{C9c}$	
1511			61	35	2	$\delta(\text{Me})_{C9a}$		
1510			47	29	2	$\delta(\text{Me})_{C9b}$		
1502			108	11	1	$\delta(\text{N1cH}), \delta(\text{Me})_{C9c}, \nu(\text{C5cO3c}), \nu(\text{C5cC6c}), \nu(\text{C4cC3c})$		
1495			10	27	1	$\delta(\text{Me})_{C9a}$		
1495			15	24	1	$\delta(\text{Me})_{C9b}$		
1494			9	30	2	$\delta(\text{Me})_{C9c}$		
1494			228	79	4	$\delta(\text{Me})_{C9a}, \delta(\text{Me})_{C9c}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}, \nu_{as}(\text{O1aC0aO2a})$		
1491			26	137	7	$\delta(\text{Me})_{C9b}, \nu(\text{C5bC4b}), \nu(\text{C4bC3b}), \delta(\text{N1bH}), \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
1486			49	89	5	$\delta(\text{Me})_{C9a}, \nu(\text{C5aC4a}), \nu(\text{C4aC3a}), \delta(\text{N1aH}), \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
1483			100	60	3	$\delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
1476			24	3	0	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$		
1470			164	33	2	$\delta(\text{Me})_{C9c}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}, \nu_{as}(\text{O1cC0cO2c})$		
1467 w			1465	1469	246	48	3	$\delta(\text{Me})_{C3,C4}, \delta(\text{Me})_{C9b}$
				1465	92	82	5	$\delta(\text{Me})_{C9c}, \delta(\text{Me})_{C9a}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}$
1452 m	1455 m	1465	104	180	10	$\delta(\text{Me})_{C9c}, \delta(\text{Me})_{C9b}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}, \delta(\text{Me})_{C1,C2}$		
		1463	5	53	3	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$		
		1461	61	67	4	$\delta(\text{Me})_{C9a}, \delta(\text{C7aH}), \delta(\text{Me})_{C9c}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
		1457	34	3	0	$\delta(\text{Me})_{C9b}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
		1454	20	308	18	$\delta(\text{Me})_{C9a}, \delta(\text{C7aH}), \delta(\text{C4aH}), \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
		1453	38	218	12	$\delta(\text{Me})_{C9c}, \delta(\text{C7cH}), \delta(\text{C4cH}), \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		
		1451	84	161	9	$\delta(\text{Me})_{C9b}, \delta(\text{C7bH}), \delta(\text{C4bH}), \delta_s(\text{Me})_{C1,C2}, \delta(\text{Me})_{C3,C4}$		

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		1450	32	38	2	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$, $\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
		1446	44	71	4	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$, $\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
		1439	17	6	0	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$
	1440 m	1436	26	75	4	$\delta(\text{N1cH})$, $\delta(\text{C6cH})$, $\delta(\text{Me})_{C9c}$, $\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
		1433	35	38	2	$\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
	1415 m	1407	97	54	3	$\delta(\text{N1aH})$, $\delta(\text{C7aH})$, $\delta(\text{C6aH})$
		1406	74	20	1	$\delta(\text{N1bH})$, $\delta(\text{C7bH})$, $\delta(\text{C6bH})$
1404 s		1393	372	193	12	$\nu_s(\text{O1bC0bO2b})$, $\nu(\text{C1bC0b})$, $\nu(\text{N1bC1b})$, $\nu(\text{C2bC1b})$, $\nu(\text{C5bC4b})$, $\nu(\text{C6bC5b})$
		1384	342	159	10	$\nu_s(\text{O1aC0aO2a})$, $\nu(\text{C1aC0a})$, $\nu(\text{N1aC1a})$, $\nu(\text{C2aC1a})$, $\nu(\text{C5aC4a})$, $\nu(\text{C6aC5a})$
1396 s		1370	313	61	4	$\nu_s(\text{O1cC0cO2c})$, $\nu(\text{C1cC0c})$, $\nu(\text{N1cC1c})$, $\nu(\text{C2cC1c})$, $\nu(\text{C5cC4c})$, $\nu(\text{C6cC5c})$
		1369	21	39	3	$\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
		1360	2	5	0	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$
1342 m	1349 m	1341	12	15	1	$\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
		1339	110	207	14	$\nu(\text{C3bC8b})$, $\nu(\text{C7bC6b})$, $\nu(\text{C5bC4b})$, $\nu(\text{C1bC0b})$, $\delta(\text{Me})_{C1,C2}$
		1336	3	12	1	$\delta(\text{Me})_{C1,C2}$
		1335	418	71	5	$\nu(\text{C3cC8c})$, $\nu(\text{C7cC6c})$, $\nu(\text{C5cC4c})$, $\nu(\text{C1cC0c})$, $\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
1311 m	1312 m	1330	155	47	3	$\nu(\text{C3aC8a})$, $\nu(\text{C7aC6a})$, $\nu(\text{C5aC4a})$, $\nu(\text{C1aC0a})$, $\delta(\text{Me})_{C3,C4}$
		1324	7	48	3	$\delta(\text{C2cH})$, $\delta(\text{C4cH})$, $\delta(\text{C6cH})$, $\delta(\text{C7cH})$
		1323	14	18	1	$\delta(\text{C2bH})$, $\delta(\text{C4bH})$, $\delta(\text{C6bH})$, $\delta(\text{C7bH})$
1286 s	1287 s	1319	27	58	4	$\delta(\text{C2aH})$, $\delta(\text{C4aH})$, $\delta(\text{C6aH})$, $\delta(\text{C7aH})$
		1298	189	280	19	$\nu(\text{N1cC8c})$, $\nu(\text{C1cC0c})$, $\nu(\text{C4cC3c})$, $\nu(\text{C7cC6c})$
		1271	377	561	40	$\nu(\text{N1bC8b})$, $\nu(\text{C1bC0b})$, $\nu(\text{C4bC3b})$, $\nu(\text{C7bC6b})$
		1263	612	343	25	$\nu(\text{N1aC8a})$, $\nu(\text{C1aC0a})$, $\nu(\text{C4aC3a})$, $\nu(\text{C7aC6a})$
1229 s	1232 m	1255	185	25	2	$\delta(\text{C7cH})$, $\delta(\text{C4cH})$, $\delta(\text{N1cH})$, $\delta(\text{C2cH})$
		1244	35	68	5	$\delta(\text{C7bH})$, $\delta(\text{C4bH})$, $\delta(\text{N1bH})$, $\delta(\text{C2bH})$
		1244	66	58	4	$\delta(\text{C7aH})$, $\delta(\text{C4aH})$, $\delta(\text{N1aH})$, $\delta(\text{C2aH})$
		1234	380	157	12	$\delta(\text{C2cH})$, $\delta(\text{C4cH})$, $\nu(\text{C5cC6c})$, $\nu(\text{C4cC5c})$, $\nu(\text{C5cO3c})$
		1230	244	70	5	$\delta(\text{N1bH})$, $\delta(\text{C2bH})$, $\nu(\text{C5bC6b})$, $\nu(\text{C4bC5b})$, $\nu(\text{C5bO3b})$
1197 m	1200 w	1225	250	54	4	$\delta(\text{N1aH})$, $\delta(\text{C2aH})$, $\nu(\text{C5aC6a})$, $\nu(\text{C4aC5a})$, $\nu(\text{C5aO3a})$
		1188	75	1	0	$\delta(\text{Me})_{C9c}$, $\nu(\text{C5cO3c})$
		1186	56	3	0	$\delta(\text{Me})_{C9a}$, $\nu(\text{C5aO3a})$
		1186	86	3	0	$\delta(\text{Me})_{C9b}$, $\nu(\text{C5bO3b})$
1163 s	1163 w	1162	86	25	2	$\delta(\text{Me})_{C9a}$, $\delta(\text{C7aH})$, $\delta(\text{C6aH})$, $\delta(\text{C4aH})$, $\nu(\text{C7aC6a})$
		1161	20	16	1	$\delta(\text{Me})_{C9c}$, $\delta(\text{C7cH})$, $\delta(\text{C6cH})$, $\delta(\text{C4cH})$, $\nu(\text{C7cC6c})$
		1161	56	16	1	$\delta(\text{Me})_{C9b}$, $\delta(\text{C7bH})$, $\delta(\text{C6bH})$, $\delta(\text{C4bH})$, $\nu(\text{C7bC6b})$
		1137	0	6	1	$\delta(\text{Me})_{C9c}$
		1137	0	6	0	$\delta(\text{Me})_{C9a}$
		1137	1	5	0	$\delta(\text{Me})_{C9b}$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
1117 m	1119 w	1132	28	7	1	$\delta(C6bH)$, $\delta(C7bH)$
		1132	53	7	1	$\delta(C6aH)$, $\delta(C7aH)$
		1129	16	9	1	$\delta(C6cH)$, $\delta(C7cH)$
		1126	5	6	0	$\delta(C2bH)$, $\delta(C4bH)$, $\nu(C1bC0b)$, $\delta(N1bH)$
		1118	37	2	0	$\delta(C2cH)$, $\delta(C4cH)$, $\nu(C1cC0c)$, $\delta(N1cH)$
		1112	2	5	0	$\delta(C2aH)$, $\delta(C4aH)$, $\nu(C1aC0a)$, $\delta(N1aH)$
1028 s	1029 w	1051	26	4	0	$\delta(Me)_{C3,C4}$
		1041	20	9	1	$\delta(Me)_{C1,C2}$
		1026	44	10	1	$\delta(Me)_{C3,C4}$
		1004	9	23	2	$\nu(O3aC9a)$, $\nu(C4aC5a)$, $\nu(C5aC6a)$
1000 s		1004	92	6	1	$\nu(O3cC9c)$, $\nu(C4cC5c)$, $\nu(C5cC6c)$
		1002	31	13	1	$\nu(O3bC9b)$, $\nu(C4bC5b)$, $\nu(C5bC6b)$, $\delta(H_2O)_{O4}$, $\delta(Me)_{C1,C2}$
		1001	2	7	1	$\delta(Me)_{C1,C2}$
		993	266	11	1	$\delta(H_2O)_{O4}$
979 m	981 s	979	1	10	1	$\delta(Me)_{C3,C4}$
		976	10	153	17	$\nu(C2aC1a)$, $\nu(C1aN1a)$, $\nu(C8aC3a)$
		974	7	153	17	$\delta(H_2O)_{O4}$, $\nu(C2bC1b)$, $\nu(C1bN1b)$, $\nu(C8bC3b)$
		973	12	76	8	$\nu(C2cC1c)$, $\nu(C1cN1c)$, $\nu(C8cC3c)$, $\delta(H_2O)_{O4}$
952 m		965	1	6	1	$\delta(Me)_{C1,C2}$
		956	8	1	0	$\gamma(C7cH)$, $\gamma(C6cH)$
		953	4	1	0	$\delta(Me)_{C3,C4}$
		951	0,2	0,3	0	$\gamma(C6aH)$, $\gamma(C7aH)$
943 m	945 m	949	0,3	0,4	0	$\gamma(C6bH)$, $\gamma(C7bH)$
		943	4	30	3	$\delta(R6_c)$, $\nu(O3cC9c)$, $\nu(C3cC2c)$
		942	5	35	4	$\delta(R6_a)$, $\nu(O3aC9a)$, $\nu(C6aC5a)$
		942	8	16	2	$\delta(R6_b)$, $\nu(O3bC9b)$, $\nu(C6bC5b)$
898 w		933	1	2	0	$\delta(Me)_{C1,C2}$
		903	453	25	3	$\delta(H_2O)_{O3}$, $\delta(H_2O)_{O4}$
		888	32	0	0	$\gamma(C2bH)$, $\gamma(C4bH)$
		887	111	2	0	$\gamma(N1cH)$, $\gamma(C2cH)$, $\gamma(C4cH)$
848 s	848 w	866	1	0,2	0	$\gamma(N1cH)$, $\gamma(C2cH)$, $\gamma(C4cH)$
		865	43	0,1	0	$\gamma(C4aH)$, $\gamma(C2aH)$
		851	3	2	0	$\gamma(C4bH)$, $\gamma(C2bH)$
		839	24	16	2	$\delta(R6_c)$
824 w		838	7	6	1	$\delta(R6_b)$
		832	4	16	2	$\delta(R6_a)$
		830	17	3	0	$\gamma(C2cH)$, $\gamma(C4cH)$, $\gamma(C6cH)$, $\gamma(C7cH)$
		822	33	2	0	$\gamma(C6aH)$, $\gamma(C7aH)$, $\gamma(C2aH)$, $\gamma(C4aH)$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisania pasm
		821	12	0,3	0	$\gamma(C6cH)$, $\gamma(C7cH)$, $\gamma(N1cH)$, $\gamma(C4cH)$, $\gamma(C2cH)$
		821	13	2	0	$\gamma(C2aH)$, $\gamma(C4aH)$, $\gamma(C6aH)$, $\gamma(C7aH)$
804 m	803 w	820	40	1	0	$\gamma(C7bH)$, $\gamma(C6bH)$
794 s		785	3	30	4	$\delta(COO)_b(sciss.)$, $\nu(C5bO3b)$, $\delta(R5_b)$
		767	48	13	2	$\delta(COO)_c(sciss.)$, $\nu(C5cO3c)$, $\delta(R5_c)$
		761	5	13	2	$\delta(COO)_a(sciss.)$, $\nu(C5aO3a)$, $\delta(R5_a)$
782 vs		755	2	5	1	$\gamma(COO)_c(wag)$, $\gamma(C2cH)$, $\gamma(C4cH)$, $\gamma(C7cH)$, $\tau(R5_c/R6_c)$
		749	7	1	0	$\gamma(COO)_a(wag)$, $\gamma(C4aH)$, $\gamma(C7aH)$, $\tau(R5_a/R6_a)$
		748	5	1	0	$\gamma(COO)_b(wag)$, $\gamma(C4bH)$, $\gamma(C7bH)$, $\tau(R5_b/R6_b)$
745 m	750 m	745	29	21	3	$\tau(R5_b/R6_b)$, $\gamma(C5bO3b)$
		741	23	4	1	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\gamma(C5cO3c)$, $\tau(R5_a/R6_a)$, $\gamma(C5aO3a)$
		740	19	52	8	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\gamma(C5cO3c)$, $\tau(R5_a/R6_a)$, $\gamma(C5aO3a)$
		731	3	5	1	$\gamma(C2aH)$, $\gamma(COO)_c(wag)$, $\tau(R5_c/R6_c)$
		729	24	4	1	$\gamma(C2bH)$, $\gamma(COO)_b(wag)$, $\tau(R5_b/R6_b)$
		726	31	2	0	$\gamma(C2aH)$, $\gamma(COO)_a(wag)$, $\tau(R5_a/R6_a)$
715 w	716 w	718	49	25	4	$\nu(S1O1)$, $\nu(S2O2)$
675 w	679 m	717	62	112	19	$\nu(S2O2)$
		691	111	10	2	$\delta(H_2O)_{O3}$
		633	69	1	0	$\gamma(N1aH)$
		627	12	6	1	$\tau(R5_c/R6_c)$
		625	28	6	1	$\gamma(N1aH)$, $\nu(C8aC7a)$, $\delta(R5_c/R6_c)$
		624	22	5	1	$\delta(R5_b/R6_b)$, $\nu(C8bC7b)$, $\delta(COO)_b(rock)$
		623	2	1	0	$\gamma(C2bH)$, $\gamma(C6bH)$, $\tau(R5_b/R6_b)$
		621	10	3	0	$\gamma(C2cH)$, $\gamma(C6cH)$, $\tau(R5_c/R6_c)$, $\delta(H_2O)_{O3}$, $\delta(H_2O)_O$
		621	7	1	0	$\gamma(C2aH)$, $\gamma(C6aH)$, $\tau(R5_a/R6_a)$
620 m	621 w	615	64	8	2	$\delta(H_2O)_{O3}$, $\delta(H_2O)_{O4}$
		615	3	24	5	$\nu_{as}(CS)_{S1}$, $\delta(H_2O)_{O4}$
		610	54	0,3	0	$\gamma(N1bH)$, $\gamma(C6cH)$
		608	5	2	0	$\gamma(H_2O)_{O4}$, $\gamma(C4cH)$, $\gamma(C6cH)$, $\tau(R5_c/R6_c)$
598 w		602	1	13	3	$\nu_{as}(CS)_{S2}$, $\gamma(H_2O)_{O3}$
		602	3	7	1	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\nu_{as}(CS)_{S2}$
		594	35	1	0	$\gamma(N1bH)$, $\gamma(C6cH)$
		581	36	6	1	$\gamma(H_2O)_{O3}$
586 w		574	2	44	10	$\nu_s(CS)_{S1}$
		572	23	8	2	$\gamma(H_2O)_{O3}$, $\delta(R5_a/R6_a)$, $\delta(R5_c/R6_c)$
		567	6	3	1	$\gamma(H_2O)_{O3}$, $\delta(R5_a/R6_a)$, $\delta(R5_c/R6_c)$
556 w		563	15	3	1	$\delta(R5_b/R6_b)$
		559	4	52	12	$\gamma(H_2O)_{O4}$, $\nu_s(CS)_{S2}$, $\delta(H_2O)_{O3}(rock)$

FT-IR	FT-R	ν	A^{IR}	S^R	I^R	Przypisanie pasm
534 m	537 w	529	33	4	1	$\delta(O3bC9b)$, $\delta(C5bO3b)$, $\delta(R6_b)$
		528	37	4	1	$\delta(O3aC9a)$, $\delta(C5aO3a)$, $\delta(R6_a)$, $\delta(O3cC9c)$, $\nu(C5cO3c)$, $\delta(R6_c)$,
		527	52	4	1	$\delta(O3aC9a)$, $\delta(C5aO3a)$, $\delta(R6_a)$, $\delta(O3cC9c)$, $\nu(C5cO3c)$, $\delta(R6_c)$,
475 m	474 w	481	18	6	2	$\delta(C5aO3a)$, $\delta(O3aC9a)$, $\delta(COO)_a(\text{rock})$
		475	30	2	0	$\delta(C5cO3c)$, $\delta(O3cC9c)$, $\delta(COO)_c(\text{rock})$
		473	6	3	1	$\delta(C5bO3b)$, $\delta(O3bC9b)$, $\delta(COO)_b(\text{rock})$
435 m	438 w	442	7	2	1	$\gamma(R5_c/R6_c)$, $\gamma(C4cH)$, $\gamma(C7cH)$
		437	6	2	1	$\gamma(R5_b/R6_b)$, $\gamma(C4bH)$, $\gamma(C7bH)$
		436	5	2	1	$\gamma(R5_a/R6_a)$, $\gamma(C4aH)$, $\gamma(C7aH)$
399 w, br		396	20	0	0	$\nu(Cd1O2)_c$, $\nu(Cd2O3)_{H,O}$, $\tau(R5_c/R6_c)$
		383	6	1	0	$\tau(C5cO3c)$, $\tau(R5_c/R6_c)$
381m	384 w	381	11	3	1	$\nu(Cd1O)_b$, $\nu(Cd2O4)_{H,O}$
		380	4	1	1	$\nu(Cd1O)_b$, $\nu(Cd2O4)_{H,O}$, $\tau(C5bO3b)$, $\tau(R5_b/R6_b)$
		380	2	1	0	$\tau(C5aO3a)$, $\tau(R5_a/R6_a)$
		375	5	1	0	$\nu(Cd1O)_a$, $\tau(R5_a/R6_a)$, $\tau(C5aO3a)$
		372	1	0	0	$\nu(Cd1O)_a$, $\tau(R5_a/R6_a)$, $\delta(O3aC9a)$
		365	21	7	3	$\nu(Cd2O1)_c$, $\tau(R5_c/R6_c)$, $\delta(O3cC9c)$
		363	2	2	1	$\nu(Cd1O)_b$, $\tau(R5_b/R6_b)$, $\delta(O3bC9b)$,
	354 w	354	35	2	1	$\nu(Cd1O1)_{DMSO}$, $\nu(Cd2O3)_{H,O}$
343 m	344 w	348	5	19	8	$\nu(Cd1O2)_{DMSO}$, $\nu(Cd2O3)_{H,O}$
333 m	332 w	331	68	6	3	$\nu(Cd2O4)_{H,O}$
	318 w	307	4	4	2	$\nu(Cd2O3)_{H,O}$, $\nu(Cd1O2)_{DMSO}$
308 w	311 w	301	84	6	3	$\nu(Cd2O4)_{H,O}$
279 w	281 w	275	15	2	1	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\tau(Me)_{C9c}$
		272	9	2	1	$\tau(R5_b/R6_b)$, $\tau(Me)_{C9b}$
	262 w	271	9	0	0	$\tau(R5_a/R6_a)$, $\tau(Me)_{C9b}$, $\tau(Me)_{C1,C2}$
		269	9	4	2	$\delta(C1S1C2)$, $\tau(R5_a/R6_a)$
		266	6	9	5	$\delta(C3S2C4)$
		258	25	8	5	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\nu(Cd1O2)_c$, $\nu(COO)$
	249 w	248	11	4	2	$\delta(O1S1C2)$, $\delta(C1S1C2)$, $\delta(O1S1C1)$
		246	7	1	1	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\tau(O3cC9c)$
	241w	242	8	2	1	$\delta(C5aO3a)$, $\delta(C3S2C4)$, $\gamma(Cd1O2)_{DMSO}$
		241	7	2	1	$\delta(C5aO3a)$, $\delta(C5cO3c)$, $\delta(C3S2C4)$
		239	1	0	0	$\delta(O3bC9b)$
	230 w	237	13	3	2	$\tau(R5_c/R6_c)$, $\delta(C3S2C4)$
217 w, br	220 w	233	55	2	1	$\tau(R5_b/R6_b)$, $\delta(Cd1O)_b$, $\delta(Cd2O4)_{H,O}$
		221	10	7	5	$\tau(R5_a/R6_a)$, $\delta(C3S2C4)$
		214	28	1	1	$\delta(C3S2C4)$, $\tau(Me)_{C3}$, $\tau(Me)_{C4}$

FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm
	204 w	208	12	5	3	$\tau(\text{R5}_b/\text{R6}_b)$, $\tau(\text{Me})_{\text{C9b}}$, $\delta(\text{Cd1O})_b$
	197 w	198	5	1	1	$\delta(\text{C1S1C2})$, $\tau(\text{Me})_{\text{C1}}$, $\tau(\text{Me})_{\text{C2}}$
		196	9	2	2	$\tau(\text{S2O2})$, $\tau(\text{C4S2})$, $\delta(\text{C3S2C4})$, $\delta(\text{O2S2C3})$
		193	1	1	1	$\tau(\text{S1O1})$, $\delta(\text{C5bO3b})$, $\delta(\text{O3bC9b})$
		191	2	2	2	$\tau(\text{R5}_c/\text{R6}_c)$, $\gamma(\text{Cd1O2})_{\text{DMSO}}$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$
		190	4	2	2	$\tau(\text{O3aC9a})$, $\tau(\text{O3bC9b})$, $\tau(\text{O3cC9c})$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$
	187 w	187	3	3	3	$\tau(\text{C5cO3c})$, $\tau(\text{C5aO3a})$, $\tau(\text{R5}_c/\text{R6}_c)$
		182	16	2	1	$\tau(\text{C4S2})$, $\nu(\text{Cd1O})_a$, $\tau(\text{C5aO3a})$, $\tau(\text{R5}_a/\text{R6}_a)$
		181	3	1	1	$\tau(\text{C4S2})$, $\tau(\text{C3S2})$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\gamma(\text{Cd1O2})_{\text{DMSO}}$
	169 w	171	1	1	0	$\tau(\text{C1S1})$, $\tau(\text{C2S1})$, $\delta(\text{O1S1C1})$, $\gamma(\text{Cd1O1})_{\text{DMSO}}$
		166	1	1	1	$\tau(\text{O1cC0cO2cCd1})$, $\tau(\text{C1S1})$
		161	15	1	1	$\tau(\text{O1cC0cO2cCd1})$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$
	153 w	157	4	2	2	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\delta(\text{C1S1C2})$, $\gamma(\text{Cd1O1})_{\text{DMSO}}$
		149	1	1	1	$\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
144 s		145	17	1	1	$\tau(\text{C0bO1bCd1O1a})$, $\tau(\text{C0aO1aCd1O1b})$
		137	5	1	1	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$
		127	9	1	1	$\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
		123	2	1	1	$\delta(\text{Cd1O2S2})$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$
		122	4	2	3	$\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
113 s		119	39	1	1	$\nu(\text{Cd1O})_b$, $\tau(\text{S2O2Cd1O1a})$
		115	10	3	3	$\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\tau(\text{O1cC0cO2cCd1})$
106 s		107	6	1	1	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
102 s		103	7	1	2	$\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{C5cO3c})$
98 s		99	1	1	2	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\delta(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$
		96	7	1	2	$\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\tau(\text{S2O2Cd1O1a})$
		90	11	2	3	$\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\delta(\text{O1aCd1O1b})$
		88	1	2	4	$\tau(\text{C5bO3b})$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{O3bC9b})$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
		86	1	0	1	$\tau(\text{R5}_c/\text{R6}_c)$, $\tau(\text{C5cO3c})$, $\tau(\text{C5bO3b})$, $\tau(\text{Me})_{\text{C3}}$, $\tau(\text{Me})_{\text{C4}}$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$
		80	1	2	3	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{C5aO3a})$
		80	2	1	2	$\tau(\text{C5aO3a})$, $\tau(\text{O3aC9a})$, $\tau(\text{C5bO3b})$, $\tau(\text{O3bC9b})$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$
		73	2	1	2	$\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$
		70	3	3	6	$\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{C0aO1aCd1O1b})$, $\tau(\text{C3S2O2Cd1})$
		64	1	1	3	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
		61	2	1	2	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\tau(\text{C1S1O1Cd1})$, $\tau(\text{C2S1O1Cd1})$, $\tau(\text{C5cO3c})$, $\gamma(\text{Cd1O1})_{\text{DMSO}}$
		59	1	2	5	$\delta(\text{O1aCd1O1b})$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\tau(\text{C4S2O2Cd1})$, $\delta(\text{O1aCd1O2b})$
		55	5	3	8	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{O1cCd2O4})$, $\tau(\text{C0bO1bCd1O2c})$
		54	1	6	19	$\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\tau(\text{O1cC0cO2cCd1})$, $\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\tau(\text{C4S2O2Cd1})$
		47	0	0	2	$\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\tau(\text{O3cC9c})$, $\delta(\text{O1bCd1O2c})$, $\delta(\text{O2bCd1O2c})$

FT-IR	FT-R	ν	A ^{IR}	S ^R	I ^R	Przypisania pasm
		45	1	2	7	$\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\tau(\text{C0cO1cCd2O3})$, $\delta(\text{O1bCd1O2c})$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$
		43	0	2	7	$\gamma(\text{Cd1O2})_{\text{DMSO}}$, $\gamma(\text{Cd2O3})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$
		40	1	1	5	$\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\tau(\text{S2O2Cd1O1a})$, $\nu(\text{lattice})$
		39	1	0	1	$\tau(\text{S2O2Cd1O1a})$, $\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\nu(\text{lattice})$
		32	2	1	5	$\tau(\text{C2S1O1Cd1})$, $\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\nu(\text{lattice})$
		27	1	4	25	$\tau(\text{S2O2Cd1O1a})$, $\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu(\text{lattice})$
		25	1	2	10	$\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\tau(\text{C1S1O1Cd1})$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu(\text{lattice})$
		24	1	7	52	$\tau(\text{S1O1Cd1O1a})$, $\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{O3Cd2O4})$, $\delta(\text{O1cCd2O4})$, $\nu(\text{lattice})$
		22	0	3	20	$\tau(\text{C0aO1aCd1O1b})$, $\gamma(\text{Cd1O})_{\text{b}}$, $\nu(\text{lattice})$
		14	1	2	26	$\gamma(\text{Cd1O})_{\text{b}}$, $\delta(\text{O2bCd1O2c})$, $\nu(\text{lattice})$
		12	0	2	26	$\tau(\text{C0aO1aCd1O1b})$, $\gamma(\text{Cd1O2})_{\text{b}}$, $\tau(\text{C3S2O2Cd1})$, $\nu(\text{lattice})$
		8	0	5	100	$\gamma(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta(\text{Cd2O4})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu(\text{lattice})$
		6	0	1	26	$\tau(\text{C1S1O1Cd1})$, $\nu(\text{lattice})$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 23.

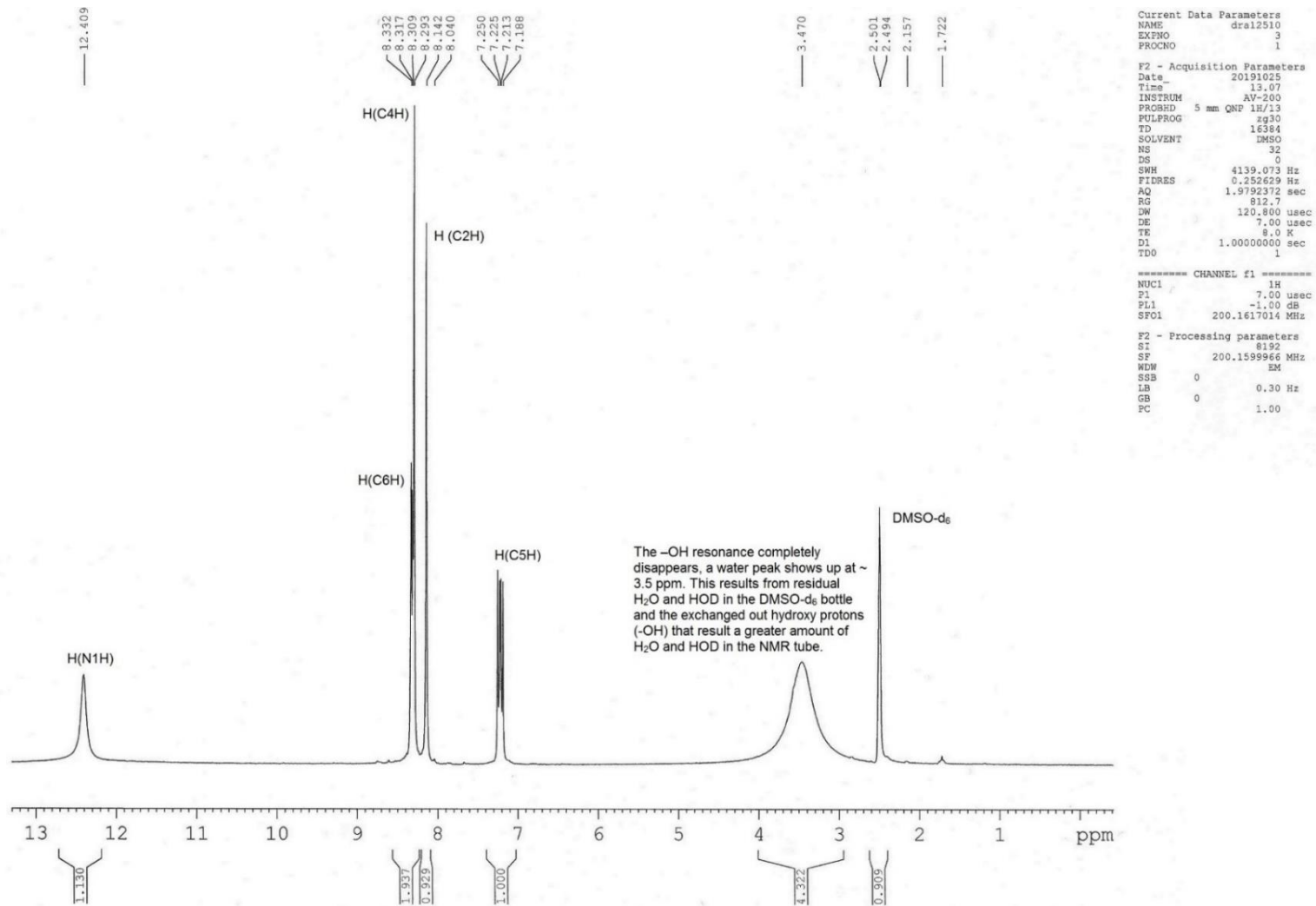
8.3. Rys. S1-S4

Widma zmierzono na spektrometrze NMR Bruker Avance 200 przy 200 MHz. Przypisania przesunięć chemicznych dokonano na podstawie porównania z danymi NMR podanymi dla 7-azaindolu [1], pirydyny, pirolu i innych strukturalnie podobnych związków organicznych z grupą karboksylową [2 - 4] w roztworze DMSO-d₆ oraz ze związkami kompleksowymi Pt(II) 3-halogeno-pochodnych 7-azaindolu w deuterowanym roztworze DMF-d₇ [5].

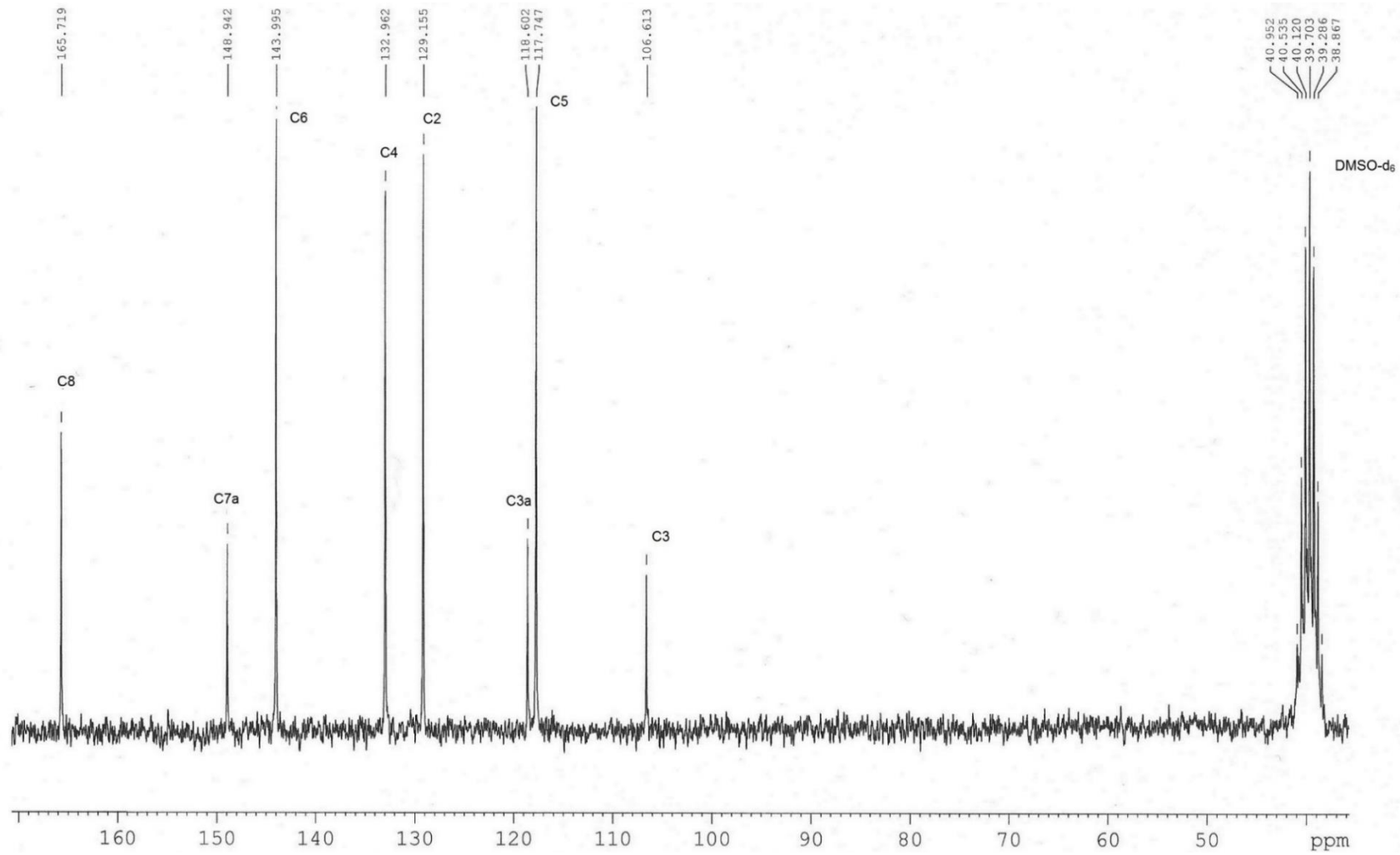
Widma ¹H NMR pokazały sygnały wszystkich atomów wodoru w pierścieniach 7-azaindolu badanych związków. Przesunięcia chemiczne protonów aromatycznych grup C6H, C4H, C2H, C5H obserwuje się między 7,37 a 8,77 ppm. Dla atomu wodoru grupy NH przesunięcie chemiczne obserwowane jest przy 12,41 ppm dla liganda i 12,67 ppm dla kompleksu Pt(II). Sygnał rezonansowy protonu COOH 7AI3CAH2 jest ukryty, podobnie jak w widmach ¹HNMR kryształu kwasu (2S)-1-[(4-metylobenzeno)sulfonylo] piperidyno-2-karboksylowego [6]. Przesunięcie chemiczne protonu w grupie karboksylowej *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH2)₂] występuje przy 13,32 ppm. Obserwowane wartości przesunięć chemicznych protonów NH i COOH wskazują, że grupy te nie są skoordynowane z jonami Pt(II).

W widmach ¹³C NMR liganda i jego związku kompleksowego z jonami Pt(II) przesunięcia chemiczne aromatycznych atomów węgla, obserwowane w zakresie od 106,61 do 148,94 ppm, są bardzo podobne do tych obserwowanych dla pirydyny i pirolu i ich pochodnych w roztworze DMSO-d₆ (od 107 ppm do 150 ppm) [2]. Przesunięcia chemiczne dla atomu węgla (C8) grupy karboksylowej, które obserwuje się przy 165,72 i 164,01 ppm odpowiednio dla liganda i jego związku kompleksowego z jonami Pt(II), są w ścisłej zgodności z danymi opisanymi dla innych kwasów organicznych [2, 3].

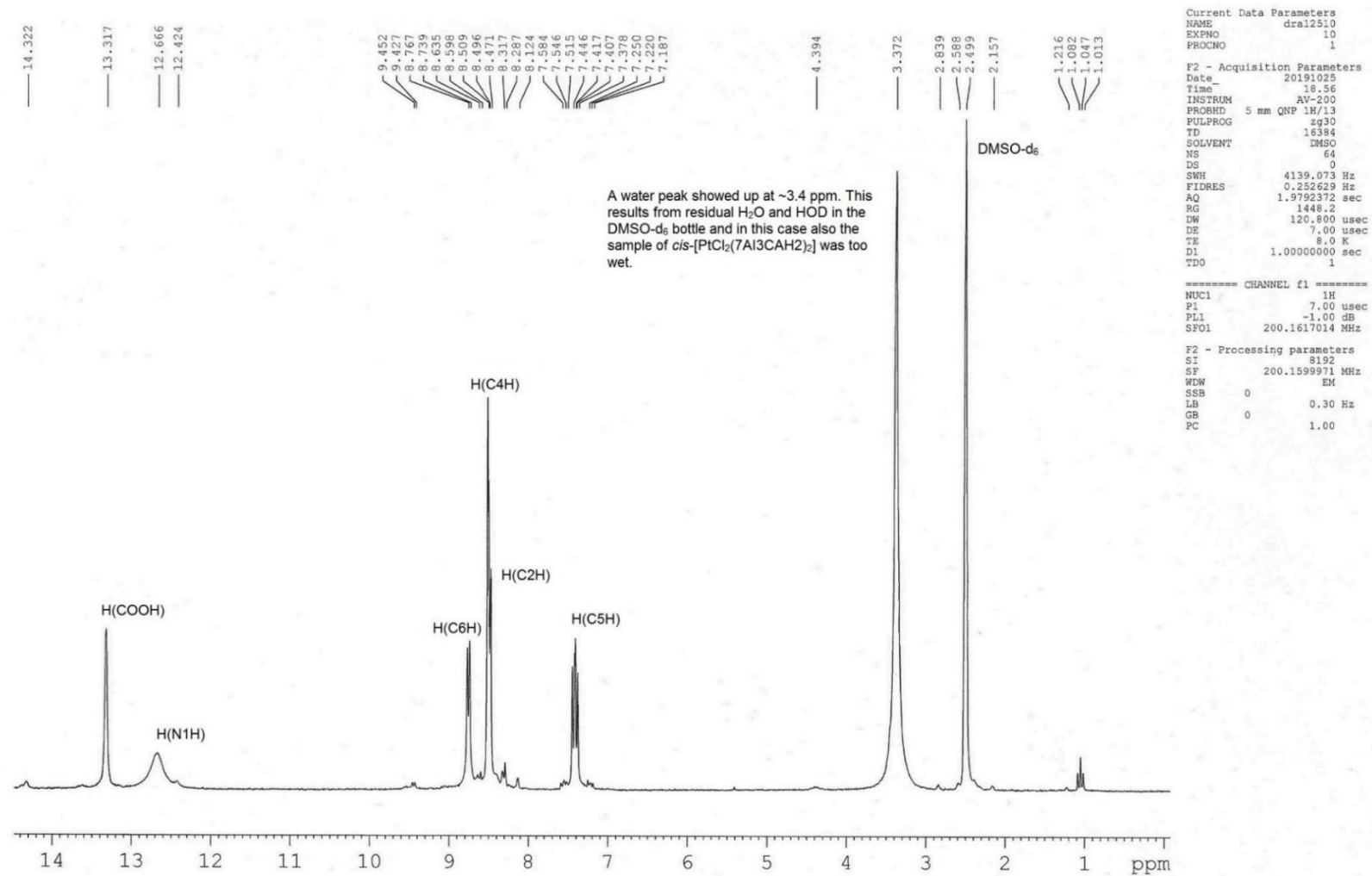
- [1]. B. A. Martek, M. Mihelač, M. Gazvoda, M. Virant, D. Urankar, M. Krivec, T. Gostič, B. Nemeč, B. Koštrun, M. Janežič, S. Klemenc, J. Košmrlj, *Drug Test Anal.* 11 (2019) 617–625.
- [2]. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* 29 (2010) 2176–2179.
- [3]. N. R. Babij, E. O. McCusker, G. T. Whiteker, B. Canturk, N. Choy, L. C. Creemer, C. V. De Amicis, N. M. Hewlett, P. L. Johnson, J. A. Knobelsdorf, F. Li, B. A. Lorsbach, B. M. Nugent, S. J. Ryan, M. R. Smith, Q. Yang, *Org. Process Res. Dev.* 20 (2016) 661–667.
- [4]. I. Jęskowiak, M. Mączyński, J. Trynda, J. Wietrzyk, S. Ryng, *Bioorg. Chem.* 91 (2019) 103082.
- [5]. P. Štarha, Z. Trávníček, A. Popa, I. Popa, T. Muchova, V. Brabec, *J. Inorg. Biochem.* 115 (2012) 57–63.
- [6]. J. Wojnarska, K. Ostrowska, M. Gryl, K. M. Stadnicka, *Acta Cryst.* C75 (2019) 1228–1233.



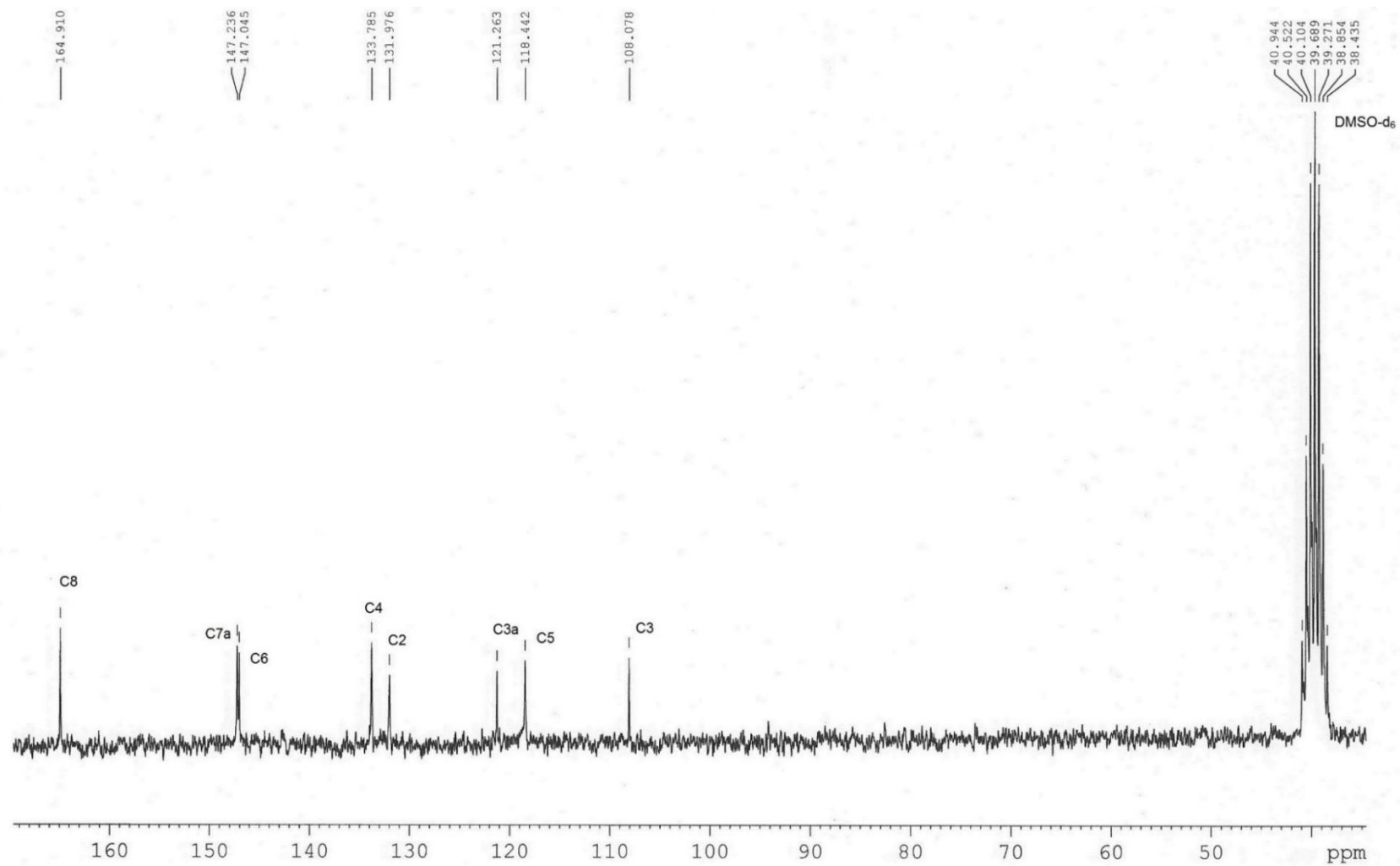
Rys. S1. Widmo ¹H NMR 7AI3CAH2 w DMSO-d₆.



Rys. S2. Widmo ^{13}C NMR 7AI3CAH2 w DMSO- d_6 .



Rys. S3. Widmo ¹H NMR *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] w DMSO-d₆.



Rys. S4. Widmo ¹³C NMR *cis*-[PtCl₂(7AI3CAH₂)₂] w DMSO-d₆.

WYKAZ RYSUNKÓW

Schemat 1. Wzory strukturalne badanych ligandów.	1
Rys. 1. Sposoby koordynacji jonów metali (M) przez grupę karboksylanową.....	5
Rys. 2 Sposoby koordynacji O-deprotonowanych jonów I2CAH ⁻ w związkach kompleksowych z jonami Zn(II), Fe(II), Cd (II), Ni(II) i Mn(II).....	7
Rys. 3. Sposoby koordynacji O-deprotonowanych jonów 5MeOI2CAH ⁻ w związkach kompleksowych z jonami Zn(II), Mn(II) i Ni(II).	8
Rys. 4. Sposób koordynacji O-deprotonowanych jonów I3CAH ⁻ w związkach kompleksowych z jonami Cu(II) i Zn(II).	9
Rys. 5. Sposób koordynacji 7-azaindolu w związkach kompleksowych z jonami metali (M)	11
Rys. 6. Cztery możliwe izomery w związkach kompleksowych [M ₂ (7AI) ₄] [110].	11
Rys. 7. Sposób koordynacji N, O-deprotonowanych jonów 7AI3CA ²⁻ w związku kompleksowym z jonami Ga(III).	12
Rys. 8. Sposób koordynacji 7AI3CAH w związku kompleksowym z jonami Cd(II).....	12
Rys. 9. Diagram molekularny 7AI3CAH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 50% prawdopodobieństwa.	21
Rys. 10. Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d _{norm} : przód i tył cząsteczki 7AI3CAH. Czerwone obszary na powierzchni odpowiadają odległościom krótszym niż suma promieni van der Waalsa, kolor biały oddziaływaniom van der Waalsa, a niebieski dłuższym odległościom.....	22
Rys. 11. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) i C–H···O (przerywana linia czerwona) w 7AI3CAH.	23
Rys. 12. Względne różnice energii pomiędzy konformerami 1 i 2 7AI3CAH oraz model obliczeniowy trimeru 7AI3CAH z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi N–H···N i C–H···O (jednostki monomeryczne oznaczone jako A, B i C).	24
Rys. 13. Widma eksperymentalne MIR, FIR i FT-R 7AI3CAH i teoretyczne (oznaczone linią niebieską) obliczone dla trimeru w zakresie 3500 - 40 cm ⁻¹	28
Rys. 14. Wizualizacja wybranych drgań normalnych obejmujących duże przemieszczenie atomów wodoru zaangażowanych w wiązanie wodorowe N–H···N w cząsteczkach 7AI3CAH.	33

Rys. 15. Diagram molekularny <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 50% prawdopodobieństwa. Kod symetrii: (a) -x, -y, -z.	35
Rys. 16. Warstwy utworzone przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···Cl (linia niebieska), C–H···O (linia czerwona) i C–H···Cl (linia zielona) w <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂]. Kody symetrii zdefiniowano pod tabelą 6.	36
Rys. 17. Zoptymalizowane struktury molekularne <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N1–H···Cl (M1) i [Pt ₃ Cl ₆ (7AI3CAH) ₆] z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N1–H···Cl i C6–H···Cl (M2).	37
Rys. 18. Względne różnice energii (ΔE , kcal·mol ⁻¹) pomiędzy dwoma izomerami <i>trans</i> - i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] obliczone względem minimum dla izomeru <i>trans</i> (-712564,35 kcal·mol ⁻¹) oraz orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Obszary o ładunku dodatnim są oznaczone kolorem czerwonym, a o ładunku ujemnym zielonym.	38
Rys. 19. Fragment struktury krystalicznej [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n , przedstawiający łańcuch polimerowy wzdłuż [010] ze schematem numeracji atomów.	40
Rys. 20. Warstwy utworzone przez oddziaływania N–H···Br (linia niebieska) i C–H···O (linia czerwona) w [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n . Widok wzdłuż [010]. Kody symetrii zdefiniowano pod tabelą 6.	41
Rys. 21. Zoptymalizowana struktura molekularna [CuBr ₄ (7AI3CAH) ₂] ²⁻ z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym N1–H···Br (M3).	42
Rys. 22. Eksperymentalne widma MIR, FIR i FT-R <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] (proszek - czerwona linia, kryształ – czarna linia), [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n (czarna linia) oraz widma teoretyczne (niebieskie linie) obliczone dla modelu M1 i M3 w zakresie 3500-50 cm ⁻¹	47
Rys. 23. (A) Perspektywiczny widok otoczenia koordynacyjnego jonów Pd(II) w [Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO z dwoma nieuporządkowanymi N-deprotonowanymi ligandami 7AI3CA ⁻ i DMSO (B) asymetryczna jednostka z numeracją atomów w uporządkowanym ligandzie 7AI3CA ⁻ . Elipsoidy drgań termicznych atomów innych niż wodór wyznaczono z 30% prawdopodobieństwem.	57
Rys. 24. Względne różnice energii (ΔE , kcal·mol ⁻¹) pomiędzy czterema izomerami [Pd ₂ (7AI3CA) ₄] obliczone względem minimum dla <i>cis</i> -(2,2)-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄] (-1395510,09	

<p> $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) oraz orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 18..... </p>	58
<p> Rys. 25. Względne różnice energii (ΔE, $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) pomiędzy dwoma izomerami <i>cis</i>- i <i>trans</i>- $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CA})_2]$ obliczone względem minimum dla izomeru <i>trans</i> (-717318,02 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) oraz orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 18..... </p>	61
<p> Rys. 26. Eksperymentalne widma MIR, FIR i FT-R związków kompleksowych mono- i dinuklearnego (czarna linia) oraz widma teoretyczne obliczone dla <i>cis</i>-(2,2)-$[\text{Pd}_2(7\text{AI3CA})_4]$ (niebieska linia) i <i>trans</i>-$[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$ (czerwona linia) w zakresie 3500-50 cm^{-1}. </p>	67
<p> Rys. 27. Struktura molekularna 7AI3CAH2 ze schematem numeracji atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 50% prawdopodobieństwa..... </p>	71
<p> Rys. 28. Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm}: przód i tył cząsteczki 7AI3CAH2. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 10. </p>	71
<p> Rys. 29. Układ cząsteczek 7AI3CAH2 w strukturze kryształu wzdłuż osi [100] (A) i [010] (B). Wiązania wodorowe zaznaczono czerwonymi i niebieskimi liniami przerywanymi. </p>	73
<p> Rys. 30. Względne różnice energii pomiędzy konformerami 1, 2, 3 i 4 7AI3CAH2 oraz modele obliczeniowe dimeru i trimeru uwzględniające oddziaływania międzycząsteczkowe O-H...N i N-H...O (jednostki monomeryczne oznaczone jako A, B i C). Ładunki na atomach (e) obliczone metodą NBO dla trimeru. </p>	76
<p> Rys. 31. Eksperymentalne widma (czarna linia) MIR, FIR i FT-R 7AI3CAH2, widmo MIR 7AI3CAD2 oraz widma teoretyczne 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2 jednostki B trimeru (niebieska linia) w zakresie 3600-120 cm^{-1}. </p>	78
<p> Rys. 32. Fragment polimerycznej sieci 2D $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wzdłuż osi b ze schematem numeracji atomów. Kody symetrii: (a) -x, -y, -z; (b) x, y, -1+z; (c) -x, -y, 1-z; (d) 1-x, -y, -z; (e) 1-x, -y, 1-z. </p>	84
<p> Rys. 33. Łańcuchy dzielących krawędzie oktaedrów NaN_2O_4 połączonych rozbieżnymi ligandami 7AI3CAH^-. </p>	85
<p> Rys. 34. Wiązania wodorowe N-H...O i O-H...O (zielona przerywana linia) w strukturze $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. </p>	87
<p> Rys. 35. Fragment struktury $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ zastosowany jako model do obliczeń parametrów strukturalnych i widm oscylacyjnych..... </p>	89
<p> Rys. 36. Eksperymentalne MIR, FIR i FT-R widma $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ w zakresie 3600 - 120 cm^{-1}..... </p>	89

Rys. 37. Obliczone struktury molekularne <i>cis</i> - i <i>trans</i> -[MCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] (M = Pt(II) lub Pd(II)) oraz obliczone orbitale molekularne HOMO i LUMO z policzoną przerwą energetyczną ΔE _{HOMO-LUMO} . Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 18.....	97
Rys. 38. Struktury molekularne związków kompleksowych <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂].....	98
Rys. 39. Eksperymentalne widma (czarna linia) MIR, FIR i FT-R <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH ₂) ₂] oraz widma teoretyczne (niebieska linia) w zakresie 3600-120 cm ⁻¹	102
Rys. 40. Jednostka asymetryczna [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 20% prawdopodobieństwa.....	111
Rys. 41. Sfera koordynacyjna w [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO. Kod symetrii: (i) -x, 2-y, -z. Dla przejrzystości rysunku pokazano tylko fragmenty anionów 5MeOI2CAH ⁻	112
Rys. 42. Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d _{norm} : przód i tył cząsteczki [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 10.	113
Rys. 43. Wiązania wodorowe w [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO oznaczone przerywaną linią. Kod symetrii: (i) -x, 2-y, -z.....	117
Rys. 44. Przestrzeń zawierające cząsteczki rozpuszczalnika DMSO w [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO.	118
Rys. 45. Eksperymentalne (linia czarna) oraz teoretyczne (linia niebieska) widma MIR i FT-R [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO w zakresie 1800-500 cm ⁻¹	119
Rys. 46. Widma FIR i FT-R [Cd ₃ (5MeOI2CAH) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄]·2DMSO w zakresie 500-100 cm ⁻¹	120
Rys. 47. Widma MIR Zn(5MeOI2CAH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (A) [50], Mn(5MeOI2CAH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (B) [44] i [Cd(5MeOI2CAH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (C) w zakresie 3600-500 cm ⁻¹	128
Rys. 48. Proponowana struktura molekularna Cd(5MeOI2CAH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	128
Rys. 49. Część struktury krystalicznej [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n , przedstawiająca łańcuch polimerowy wzdłuż osi b wraz ze schematem numeracji atomów i pięciokoordynacyjnym otoczeniem wokół jonów Co(II) (kod symetrii: #1 x, 1-y, -1/2+z).....	134
Rys. 50. Sfera koordynacyjna wokół jonów Co(II) w [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n : (A) długości wiązań, (B) wybrane wartości kątów.	135

Rys. 51. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej (widok wzdłuż [001]) dla [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n (A) i [Zn(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n (B) [47].	136
Rys. 52. Nałożenie niezależnej jednostki [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n po obroceniu o 180° wzdłuż [001] (czerwona linia) z jednostką [Zn(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n [47] (czarna linia).....	136
Rys. 53. Część struktury krystalicznej [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n , widok wzdłuż: [100] (A) i [010] (B) obrazujący wiązania wodorowe O–H···O (przerzywana czerwona linia) oraz N–H···π (przerzywana niebieska linia). Cg5 oznacza środek ciężkości pierścienia C3B-C8B, a Cg 6 oznacza środek ciężkości pierścienia N01A-C8A. Kody symetrii podano w tabeli 26.	138
Rys. 54. Widmo FT-IR [Co(I3CAH) ₂ (H ₂ O)] _n w zakresie 3500-100 cm ⁻¹	139
Rys. 55. Ocena aktywności antyproliferacyjnej związków kompleksowych 7AI3CAH z jonami Pd(II) i Pt(II) wobec wybranych linii komórek nowotworowych w warunkach <i>in vitro</i>	147
Rys. 56. Ocena aktywności antyproliferacyjnej związków kompleksowych 7AI3CAH2 z jonami Pd(II) i Pt(II) wobec wybranych linii komórek nowotworowych w warunkach <i>in vitro</i>	148
Rys. S1. Widmo ¹ H NMR 7AI3CAH2 w DMSO-d ₆	218
Rys. S2. Widmo ¹³ C NMR 7AI3CAH2 w DMSO-d ₆	219
Rys. S3. Widmo ¹ H NMR cis-[PtCl ₂ (7AI3CAH2) ₂] w DMSO-d ₆	220
Rys. S4. Widmo ¹³ C NMR cis-[PtCl ₂ (7AI3CAH2) ₂] w DMSO-d ₆	221

WYKAZ TABEL

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej otrzymanych związków kompleksowych. Wartości doświadczalne (d) i wartości teoretyczne (t).	17
Tabela 2. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) z wartościami obliczonymi (teor.) dla monomeru i trimeru 7AI3CAH.	25
Tabela 3. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w 7AI3CAH z wartościami obliczonymi (teor.) dla trimeru 7AI3CAH.	27
Tabela 4. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych 7AI3CAH i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{R} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) i ramanowskie (I^{R}) obliczone dla trimeru 7AI3CAH metodą B3LYP.	29
Tabela 5. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] i [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n z wartościami obliczonymi dla teoretycznych modeli M1, M2 i M3.	43
Tabela 6. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂] i [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n z wartościami obliczonymi dla teoretycznych modeli M2 i M3.	46
Tabela 7. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂] wraz z ich przypisaniem.	48
Tabela 8. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n wraz z ich przypisaniem.	50
Tabela 9. Porównanie wybranych eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla [Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla izomerów <i>cis</i> -(2,2)-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄] i (3,1)-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄].	59
Tabela 10. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) [Pd ₂ (7AI3CA) ₄]·DMSO z obliczonymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}) dla <i>cis</i> -(2,2)-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄] wraz z ich przypisaniami.	63
Tabela 11. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) [PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂] z obliczonymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}) dla <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂].	65
Tabela 12. Porównanie wybranych eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) z wartościami obliczonymi (teor.) dla monomeru, dimeru i trimeru 7AI3CAH.	74

Tabela 13. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w 7AI3CAH2 z wartościami obliczonymi (teor.) dla dimeru i trimeru 7AI3CAH2.	75
Tabela 14. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych 7AI3CAH2 i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}) i ramanowskie (I^{R}) obliczone dla trimeru 7AI3CAH2 metodą B3LYP.	79
Tabela 15. Porównanie wybranych eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ z wartościami obliczonymi (teor.) dla zastosowanego modelu (rys. 35).	86
Tabela 16. Parametry geometryczne (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wyznaczone w badaniach eksperymentalnych i odpowiednie parametry obliczone (teor.) dla zastosowanego modelu teoretycznego.	88
Tabela 17. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla zastosowanego modelu $[\text{Na}(7\text{AI3CAH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	90
Tabela 18. Obliczone wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla izomerów <i>cis</i> - $[\text{MCl}_2(7\text{AI3CAH}_2)_2]$ i <i>trans</i> - $[\text{MCl}_2(7\text{AI3CAH}_2)_2]$ (M = Pt(II) lub Pd(II)).	99
Tabela 19. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych <i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(7\text{AI3CAH}_2)_2]$ i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}) i ramanowskie (I^{R}) obliczone metodą B3LYP.	103
Tabela 20. Liczby falowe (ν , cm^{-1}) wybranych charakterystycznych pasm w widmach eksperymentalnych <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(7\text{AI3CAH}_2)_2]$ i wartości teoretyczne: liczby falowe oraz intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) i ramanowskie (I^{R}) obliczone metodą B3LYP.	105
Tabela 21. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) w $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$ z wartościami obliczonymi (teor.) dla zastosowanego modelu teoretycznego.	114
Tabela 22. Parametry geometryczne (Å, °) w wiązaniach wodorowych występujących w strukturze krystalicznej $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4]\cdot 2\text{DMSO}$	117

Tabela 23. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) $[\text{Cd}_3(5\text{MeOI2CAH})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMSO})_4] \cdot 2\text{DMSO}$ z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}), intensywnościami w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$), aktywnościami (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywnościami ramanowskimi (I^{R}) obliczonymi dla jednostki asymetrycznej	121
Tabela 24. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych $[\text{Cd}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ z liczbami falowymi obserwowanymi w widmach $[\text{Mn}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [44] i $[\text{Zn}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [50] oraz teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) obliczone dla teoretycznego modelu $[\text{Zn}(5\text{MeOI2CAH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [50].	129
Tabela 25. Wybrane wartości długości wiązań (\AA) i kątów ($^\circ$) dla $\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	133
Tabela 26. Parametry geometryczne (\AA , $^\circ$) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47].	137
Tabela 27. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ z liczbami falowymi obserwowanymi w widmach $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47] oraz teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) obliczone dla teoretycznego modelu $[\text{Zn}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ [47].	141
Tabela 28. Ocena działania przeciwgrzybicznego I3CAH2.	145
Tabela 29. Ocena działania przeciwgrzybicznego $[\text{Co}(\text{I3CAH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	145
Tabela S1. Dane krystalograficzne i strukturalne dla 7-azaindolo-3-karboaldehydu oraz jego związków kompleksowych.	169
Tabela S2. Dane krystalograficzne i strukturalne dla kwasu 7-azaindolo-3-karboksyłowego oraz jego związku kompleksowego z jonami Na(I).	171
Tabela S3. Dane krystalograficzne i strukturalne dla związku kompleksowego kwasu 5-metoksyindolo-2-karboksyłowego z jonami Cd(II) oraz kwasu indolo-3-karboksyłowego z jonami Co(II).	173
Tabela S4. Teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności Ramana (I^{R}) obliczone dla konformeru 1 7AI3CAH (symetria C_s).	174
Tabela S5. Porównanie liczb falowych obserwowanych w widmach eksperymentalnych (FT-IR i FT-R) 7AI3CAH z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}), intensywnościami	

w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywnościami ramanowskimi (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywnościami ramanowskimi (I^{R}) obliczonymi dla trimeru 7AI3CAH.	175
Tabela S6. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla <i>trans</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH) ₂], intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla modelu M1..	180
Tabela S7. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla [CuBr ₂ (7AI3CAH) ₂] _n , intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla modelu M3..	182
Tabela S8. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla [Pd ₂ (7AI3CA) ₄] \cdot DMSO, intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla <i>cis</i> -(2,2)-[Pd ₂ (7AI3CA) ₄].	185
Tabela S9. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla [PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂], intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH) ₂].	192
Tabela S10. Teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla konformeru 1 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2.	196
Tabela S11. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}) dla 7AI3CAH2 i 7AI3CAD2, intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla trimeru 7AI3CAH2.	198
Tabela S12. Porównanie eksperymentalnych liczb falowych obserwowanych w widmach (FT-IR i FT-R) <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AI3CAH2) ₂] z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}), intensywnościami w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywnościami ramanowskimi (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywnościami ramanowskimi (I^{R}) obliczonymi dla modelu teoretycznego.	203
Tabela S13. Porównanie eksperymentalnych liczb falowych obserwowanych w widmach <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AI3CAH2) ₂] z teoretycznymi liczbami falowymi (ν , cm^{-1}), intensywności w podczerwieni (A^{IR} , $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$) i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla modelu teoretycznego.	206
Tabela S14. Eksperymentalne liczby falowe obserwowane w [Cd ₃ (5MeOI2CA) ₆ (H ₂ O) ₄ (DMSO) ₄] \cdot 2DMSO i teoretyczne liczby falowe (ν , cm^{-1}),	

intensywności w podczerwieni (A^{IR} , km mol^{-1}), aktywności ramanowskie (S^{R} , $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$)
i intensywności ramanowskie (I^{R}) obliczone dla jednostki asymetrycznej.....209