



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

Karolina Dysz

**Syntezy, struktury, widma oscylacyjne i obliczenia metodami DFT
kompleksów halogenopochodnych 7-azaindołu
z jonami Pd(II) i Pt(II)**

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

Częstochowa 2022

*Serdeczne podziękowania składam przede wszystkim
Pani dr hab. Barbarze Morzyk-Ociepie, prof. UJD
za opiekę naukową, umożliwienie prowadzenia badań, wnikliwe uwagi
oraz szczególnie za poświęcony ogrom czasu,
wielką życzliwość, cierpliwość i nieocenioną pomoc merytoryczną.*

*Wyrażam wdzięczność
Pani prof. dr hab. inż. Danucie Michalskiej,
z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej
za umożliwienie wykonania pomiarów widm oscylacyjnych.*

*Dziękuję również
Pani prof. dr hab. Ilonie Turowskiej-Tyrk
z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej
oraz
Panu prof. Oliverowi Oeckler
z Instytutu Mineralogii, Krystalografii i Materialoznawstwa
Uniwersytetu w Lipsku
za rozwiązanie struktur krystalicznych otrzymanych związków.*

*Podziękowania kieruję także dla
Pani prof. dr hab. Joanny Wietrzyk
z Instytutu Immunologii i Terapii Doświadczalnej
PAN we Wrocławiu
za umożliwienie wykonania badań aktywności antyproliferacyjnej.*

Badania sfinansowano z dotacji na badania naukowe i prace rozwojowe oraz zadania z nimi związane, służące rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie: „Syntezy, struktury, widma oscylacyjne i obliczenia metodami DFT kompleksów halogenopochodnych 7-azaindolu z jonami Pd(II) i Pt(II)”, z dotacji MNiSW na działalności statutową Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego, Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych UJD w latach 2013-2018, w ramach grantów obliczeniowych we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym: „Poszukiwanie nowych związków koordynacyjnych jako materiałów o specjalnych zastosowaniach – badania strukturalne, spektroskopowe i teoretyczne” oraz „Nowe kompleksy metali przejściowych z ligandami N,O,S-donorowymi w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz teoretycznych”, w latach 2014-2019.

Ponadto mój udział w międzynarodowej konferencji (47th World Chemistry Congress) w Paryżu, na której były prezentowane wyniki dla związków kompleksowych halogenopochodnych 7-azaindolu z jonami Pt(II), został sfinansowany w ramach programu NAVA PROM (07-12.07.2019) „Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej”, POWR.03.03.00-00-PN13/18.



STRESZCZENIE

W pracy otrzymano szesnaście związków kompleksowych 7-azaindolu i jego halogenopochodnych (L) - monopodstawionych (3-chloro-, 4-chloro-, 3-bromo-, 4-bromo-, 5-bromo-7-azaindolu) i dwupodstawionych (3-bromo-4-chloro-7-azaindolu i 5-bromo-3-chloro-7-azaindolu) z jonami Pd(II) i Pt(II), o wzorze sumarycznym $[MCl_2(L)_2]$. Wszystkie badane związki kompleksowe jonów Pd(II) z halogenopochodnymi 7-azaindolu oraz dwa związki kompleksowe jonów Pt(II) z 4-bromo-7-azaindolem i 3-bromo-4-chloro-7-azaindolem otrzymano po raz pierwszy. Struktury krystaliczne i molekularne związków kompleksowych 7-azaindolu z jonami Pd(II) i 4-bromo-7-azaindolu z jonami Pt(II) zostały potwierdzone za pomocą badań rentgenograficznych. Struktury molekularne wszystkich izomerów *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$ i *trans*- $[PdCl_2(L)_2]$ w stanie stałym ustalono przy użyciu spektroskopii oscylacyjnej (FT-IR i FT-Raman) w połączeniu z obliczeniami DFT. Na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej dokonano pełnego przypisania pasm w widmach oscylacyjnych tych związków kompleksowych.

Zbadano również struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne halogenopochodnych 7-azaindolu. Po raz pierwszy przedstawiono badania rentgenograficzne monokryształów dla czterech z nich: 3-chloro-, 3-bromo- i 4-bromo-7-azaindolu oraz 5-bromo-3-chloro-7-azaindolu. Badania teoretyczne struktur molekularnych, widm oscylacyjnych monomerów i dimerów (z podwójnymi wiązaniami wodorowymi N-H...N między pierścieniami pirolu i pirydyny) ligandów, i ich N-deuterowanych pochodnych przeprowadzono przy użyciu metody DFT. Szczegółowe przypisania pasm w widmach oscylacyjnych izomerów izotopowych zostały wykonane na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej.

W pracy oceniono także aktywność antyproliferacyjną w warunkach *in vitro* wybranych ligandów i ich kompleksów *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$ i *trans*- $[PdCl_2(L)_2]$ na liniach komórek nowotworowych różnego pochodzenia i wobec komórek prawidłowych. Wybrane do badań ligandy nie wykazywały aktywności cytotoksycznej na testowanych liniach komórek nowotworowych, izomery *trans*- $[PdCl_2(L)_2]$ wykazywały niską cytotoksyczność w porównaniu z cisplatyną, natomiast izomery *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$ były bardziej cytotoksyczne niż cisplatyna, jednak wykazały one również silne działanie antyproliferacyjne wobec komórek prawidłowych w porównaniu z cisplatyną.

ABSTRACT

In this work sixteen complexes of 7-azaindole and its halo-derivatives (L) - monosubstituted (3-chloro-, 4-chloro-, 3-bromo-, 4-bromo-, 5-bromo-7-azaindole) and disubstituted (3-bromo-4-chloro-7-azaindole and 5-bromo-3-chloro-7-azaindole) with Pt(II) and Pd(II) ions of the formula $[MCl_2(L)_2]$ have been obtained. All investigated complexes of Pd(II) ions with halo-derivatives of 7-azaindole and two complexes of Pt(II) ions with 4-bromo-7-azaindole and 3-bromo-4-chloro-7-azaindole have been synthesized for the first time. The crystal and molecular structures of the 7-azaindole complex with Pd(II) ions and 4-bromo-7-azaindole with Pt(II) ions were confirmed by X-ray analysis. The molecular structures of all *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$ and *trans*- $[PdCl_2(L)_2]$ isomers in the solid state were determined using vibrational spectroscopy (FT-IR and FT-Raman) in combination with DFT calculations. On the basis of the calculated potential energy distributions, a full band assignments in the vibrational spectra of these complexes were made.

The crystal and molecular structures, as well as the vibrational spectra of halo-derivatives of 7-azaindole, were also investigated. For the first time, a single crystal X-ray diffraction was performed for four of them: 3-chloro-, 3-bromo- and 4-bromo-7-azaindole as well as 5-bromo-3-chloro-7-azaindole. Theoretical studies of molecular structures and vibrational spectra of monomers and dimers (with N–H···N double hydrogen bonds between pyrrole and pyridine rings) of ligands and their N-deuterated derivatives were carried out using the DFT method. Detailed assignments of bands in the vibrational spectra of isotope isomers were made based on the calculated potential energy distributions.

This work also evaluated the *in vitro* antiproliferative activity of selected ligands and their *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$ and *trans*- $[PdCl_2(L)_2]$ complexes on tumour cell lines of various origin and against normal cells. The ligands selected for the research did not show any cytotoxic activity in the tested tumour cell lines, *trans*- $[PdCl_2(L)_2]$ isomers showed low cytotoxicity compared to cisplatin, while *cis*- $[PtCl_2(L)_2]$ isomers were more cytotoxic than cisplatin, although they also showed a strong antiproliferative effect on normal cells compared to cisplatin.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP -----	8
2. PRZEGLĄD LITERARURY -----	11
2.1. 7-Azaindol (7AIH) i jego pochodne, jako ligandy -----	11
2.2. Związki kompleksowe 7AIH i jego halogenopochodnych z wybranymi jonami metali wykazujące aktywność antyproliferacyjną wobec różnych linii komórek nowotworowych -----	13
2.3. Dotychczasowy stan badań nad strukturami krystalicznymi i widmami oscylacyjnymi badanych ligandów (L) oraz ich izomerami <i>cis</i> - i <i>trans</i> -[MCl ₂ (L) ₂] z jonami Pt(II) i Pd(II) -----	17
3. TEZY I CELE PRACY -----	20
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA -----	21
4.1. Krystalizacja i deuteracja ligandów -----	21
4.2. Preparatyka związków kompleksowych -----	21
4.2.1. Preparatyka mikrokrystalicznych proszków <i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂] i kryształu <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]·DMF -----	21
4.2.2. Preparatyka mikrokrystalicznych proszków <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂] i kryształu <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]·DMF -----	23
4.3. Metodyka badań -----	25
4.3.1. Badanie rentgenograficzne -----	25
4.3.2. Pomiar widm w podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego -----	26
4.3.3. Metody obliczeniowe -----	26
4.3.4. Badania aktywności antyproliferacyjnej <i>in vitro</i> -----	28
5. WYNIKI I DYSKUSJA -----	30
5.1. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne halogenopochodnych 7AIH -----	30
5.1.1. Struktury krystaliczne i molekularne halogenopochodnych 7AIH -----	30
5.1.2. Widma oscylacyjne halogenopochodnych 7AIH -----	43
5.2. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂] -----	67
5.2.1. Struktura krystaliczna i molekularna izomeru <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]·DMF i struktury molekularne izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂] -----	67
5.2.2. Widma oscylacyjne izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂] -----	78

5.3. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne izomerów	
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂] -----	102
5.3.1. Struktura krystaliczna i molekularna izomeru <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]·DMF i struktury molekularne izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]-----	102
5.3.2. Widma oscylacyjne izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]-----	118
5.4. Badania aktywności antyproliferacyjnej <i>in vitro</i> izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂] z ligandami 4Br7AIH, 4Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH -----	147
5.5. Badania aktywności antyproliferacyjnej <i>in vitro</i> izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂] z ligandami 3Br4Cl7AIH, 3Br7AIH i 3Cl7AIH -----	147
5.6. Ocena stabilności <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂] w roztworze DMSO -----	151
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE-----	154
7. BIBLIOGRAFIA -----	158
8. SUPLEMENT DO PRACY-----	167
8.1. Dorobek naukowy -----	167
8.2. Wykaz rysunków -----	172
8.3. Wykaz tabel -----	177

1. WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój chemii koordynacyjnej, której jednym z zadań jest projektowanie nowych związków kompleksowych z różnymi jonami metali i niemetalu. Związki te mają ogromne znaczenie w wielu dziedzinach, gdyż odpowiedni dobór ligandów i atomów centralnych umożliwia otrzymywanie związków o pożądanym właściwościach [1-6].

Związki na bazie 7-azaindołu (7AIH) wykazują szeroki zakres właściwości biologicznych, takich jak działanie przeciwzapalne [7, 8], przeciwbólowe [7], przeciwbakteryjne [9], przeciwwirusowe [10-12] i przeciwnowotworowe [10, 13-15]. Niektóre pochodne 7AIH mogą być stosowane również jako środki przeciwkaszlowe [16] i psychoaktywne [17-19].

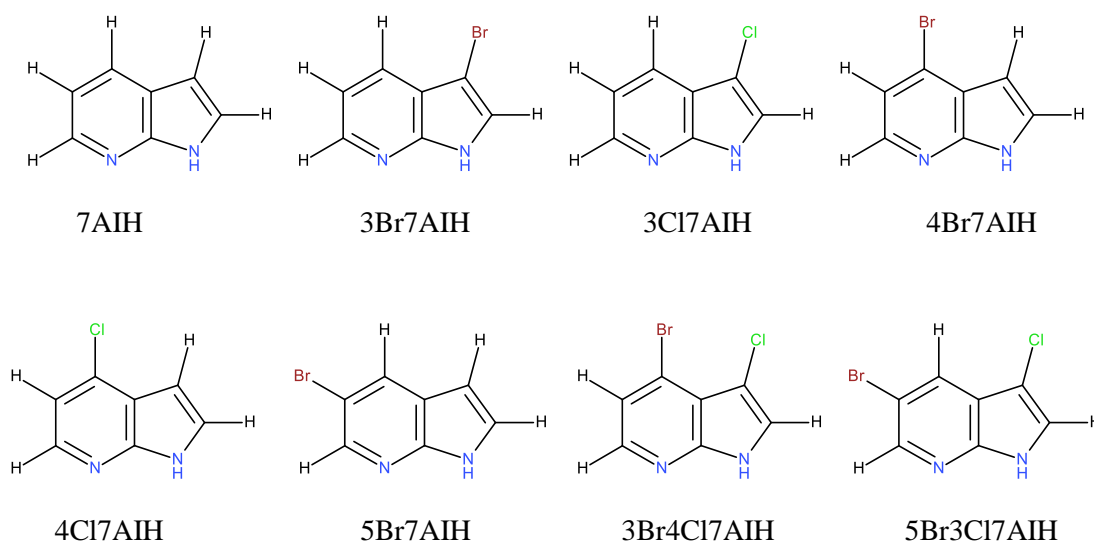
7AIH i jego pochodne są interesujące nie tylko pod kątem biologicznym. Są one ciekawe również jako ligandy, gdyż posiadają w strukturze molekularnej dwa donorowe atomy azotu, które są zdolne do koordynowania różnych jonów metali i niemetalu, prowadząc do otrzymania nowych związków kompleksowych i metaloorganicznych o ciekawych właściwościach [20-72].

Z drugiej strony związki kompleksowe jonów Pt(II) z N-heterocyklicznymi ligandami są znane przede wszystkim, jako analogi najpopularniejszego nieorganicznego leku stosowanego w leczeniu różnego rodzaju nowotworów – diaminadichloroplatyny(II) (cisplatyna). Z kolei związki palladu cieszą się szerokim zainteresowaniem, głównie ze względu na ich dużą aktywność katalityczną w różnych reakcjach chemicznych [3]. Jednak związki kompleksowe z jonami Pd(II), na skutek ich podobieństwa elektronowego do jonów Pt(II) są również badane jako potencjalne środki przeciwnowotworowe [4].

Większość badanych związków kompleksowych aktywnych terapeutycznie to izomery *cis*, znane są jednak izomery *trans*, które wykazują także wysoką aktywność [31]. Obecnie prowadzone są liczne badania mające na celu coraz lepsze poznanie tych związków i możliwie jak najlepsze ich wykorzystanie we współczesnej nauce. Prace badawcze prowadzone są dwutorowo, zarówno w kierunku badania właściwości fizykochemicznych, jak i farmakologicznych tych związków. Zastosowanie metod spektroskopowych umożliwia dokładne badanie struktur oraz wiązań międzycząsteczkowych, co w połączeniu z metodami teoretycznymi pozwala na uzyskanie pełnego opisu struktur molekularnych badanych związków.

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie są związki kompleksowe 7-azaindołu (7AIH) i jego halogenopochodnych: 3-bromo-7-azaindołu (3Br7AIH), 3-chloro-7-azaindołu

(3Cl7AIH), 4-bromo-7-azaindolu (4Br7AIH), 4-chloro-7-azaindolu (4Cl7AIH), 5-bromo-7-azaindolu (5Br7AIH), 3-bromo-4-chloro-7-azaindolu (3Br4Cl7AIH) oraz 5-bromo-3-chloro-7-azaindolu (5Br3Cl7AI) z jonami Pt(II) i Pd(II). Wzory strukturalne ligandów zostały przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne badanych ligandów.

Należy zaznaczyć, że dimery 7AIH od wielu lat są obiektem zainteresowania wielu badaczy analizujących międzycząsteczkowe wiązania wodorowe oraz procesy fotoindukowanego przenoszenia protonu [40, 73-88]. Jednak badania krystalograficzne, które pozwalają na pełny opis oddziaływań międzycząsteczkowych, zostały wykonane jedynie dla trzech ligandów: 7AIH [41], 5Br7AIH [89] i 4Cl7AIH [90].

Aktywność antyproliferacyjna związków kompleksowych, o ogólnym wzorze $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ (gdzie: L = halogenopochodne 7AIH), była badana na różnych liniach komórek nowotworowych [20-24, 36]. Badania te wykazały, że wprowadzenie jonu fluorowca do pierścienia 7AIH powoduje wzrost aktywności antyproliferacyjnej kompleksów, w porównaniu do izomeru $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(7\text{AIH})_2]$ [37]. Należy nadmienić, że badania krystalograficzne tych związków zostały wykonane jedynie dla dwóch izomerów: $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(7\text{AIH})_2]\cdot\text{DMF}$ [37] i $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(3\text{Cl}7\text{AIH})_2]\cdot\text{DMF}$ [22] (gdzie: DMF = dimetyloformamid). Badania krystalograficzne dla pochodnej 7AIH - 7-azaindolo-3-karboaldehydu (7AI3CAH) z jonami Pt(II) [31] udowodniły możliwość tworzenia się izomeru $trans\text{-}[\text{PtCl}_2(7\text{AI3CAH})_2]$, oraz wykazały, że aktywność tego kompleksu wobec komórek raka jelita grubego i piersi jest podobna do cisplatyny, przy około 8-krotnie niższej cytotoksyczności wobec zdrowych komórek.

Doniesienia literaturowe dotyczące związków kompleksowych 7AIH z jonami Pd(II) są bardzo skromne. Dotychczas Ruiz i wsp. [34] wykazali, że kompleks z jonami Pd(II) może zawierać w swojej strukturze molekularnej równocześnie neutralne 7AIH i anionowe 7AI⁻ formy, oraz obojętne cząsteczki 7AIH w sieci krystalicznej. Ponadto, w tych związkach sferę koordynacyjną wokół jonów Pd(II) dopełniają inne ligandy organiczne.

Ostatnio opublikowane badania dla dwóch pochodnych 7AIH, 7-azaindolo-3-karboaldehydu (7AI3CAH) i kwasu 7-azaindolo-3-karboksyłowego (7AI3CAH₂), z jonami Pd(II) [30, 32] wykazały możliwość tworzenia się izomerów *trans*-[PdCl₂L₂] z badanymi ligandami, jednak struktury krystaliczne tych związków nie zostały wyznaczone. Badania krystalograficzne wykonano jedynie dla dinuklearnego związku kompleksowego [Pd₂(7AI3CA)₄]·DMSO (gdzie: DMSO = dimetylosulfotlenek), w którym dwa jony Pd(II) wiążą cztery N-deprotonowane ligandy 7AI3CAH [32].

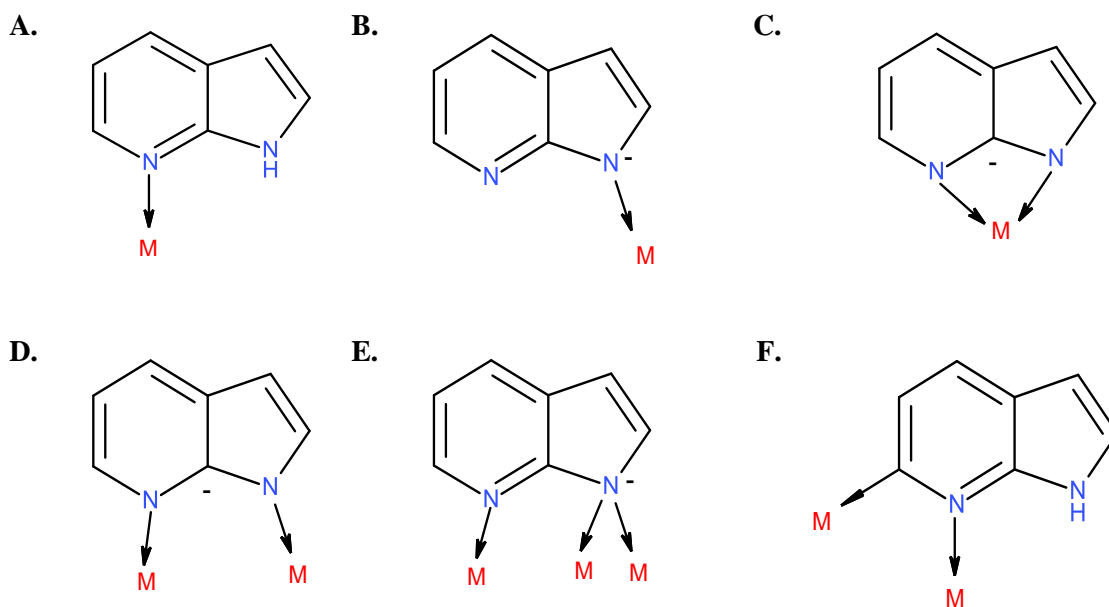
W niniejszej pracy na podkreślenie zasługuje otrzymanie monokryształów dla pięciu badanych ligandów oraz dwóch izomerów: *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF i *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]·DMF. Pozwoliło to na przeprowadzenie badań krystalograficznych tych związków oraz na opracowanie ich charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej. Badania te stanowiły podstawę do opracowania pełnej charakterystyki spektroskopowej dla wszystkich badanych układów molekularnych.

Głównym obiektem zainteresowania w tej pracy jest spektroskopia oscylacyjna (ramanowska i absorpcyjna w podczerwieni) siedmiu badanych ligandów (L), ośmiu izomerów *cis*-[PtCl₂L₂] i ośmiu izomerów *trans*-[PdCl₂L₂] tych ligandów. Interpretacja widm eksperymentalnych poparta jest obliczeniami DFT, które opierają się na wynikach otrzymanych w badaniach krystalograficznych. W pracy zaprezentowano także wyniki badań aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* dla wybranych ligandów oraz ich izomerów *cis* i *trans* z jonami Pt(II) i Pd(II). Badania te pokazują, że otrzymany nowy izomer *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] wykazuje lepsze właściwości antyproliferacyjne niż cisplatyna wobec ludzkich komórek raka jajnika, prostaty i piersi. Uzyskane wartości IC₅₀ (stężenie hamujące wzrost populacji komórek nowotworowych o 50%) dla wybranych izomerów *trans* kompleksów palladu wskazują natomiast, że związki te mają niższą aktywność antyproliferacyjną w porównaniu z cisplatyną wobec ludzkich komórek raka jajnika, płuc i piersi.

2. PRZEGLĄD LITERARURY

2.1. 7-Azaindol (7AIH) i jego pochodne, jako ligandy

7AIH jest N-heterocyklicznym ligandem, który może wiązać jony metali na kilka sposobów (rys. 2) działając, jako ligand jednodonorowy (rys. 2A i B) lub dwudonorowy (rys. 2C-E). 7AIH może wiązać jony metalu jako obojętna cząsteczka (rys. 2A i F) lub w formie zdeprotonowanego anionu $7AI^-$ (rys. 2B-E) [40, 63]. Ponadto wykazano, że możliwe jest wiązanie jonów metali także z udziałem atomu węgla pierścienia pirydyny (rys. 2F). Ten sposób wiązania jonów metali jest charakterystyczny dla związków metaloorganicznych [40, 63].



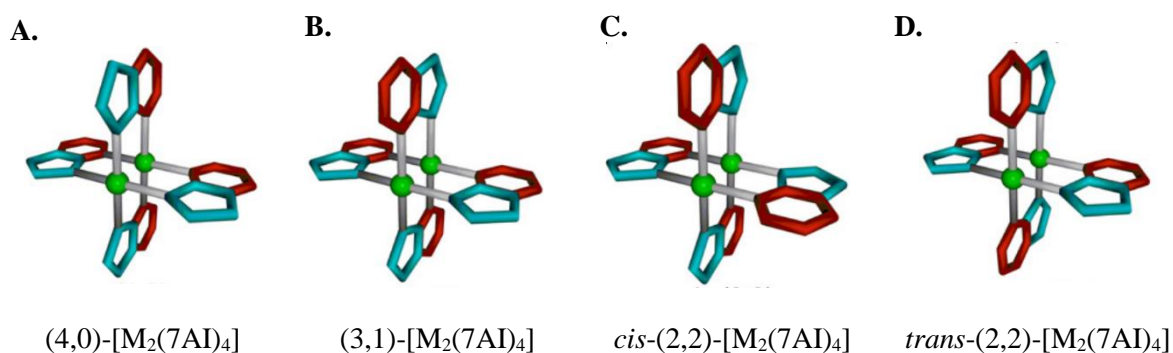
Rys. 2. Sposoby wiązania jonów metali przez 7AIH i $7AI^-$ [40].

Koordynacja przez atom azotu pierścienia pirydyny jest najpopularniejszym sposobem wiązania jonów metali przez 7AIH i jego pochodne. Występuje on w związkach kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) [20-26,30-32, 34-39], Co(II) [42], Cu(II) [43-45], Hg(II) [46], Nb(V) [47], Re(V) [48], Rh(II) [49], Ru(II) [50] i Zn(II) [51, 52].

Wiązanie jonów metali przez zdeprotonowany atom azotu pierścienia pirolu wykazano w związkach kompleksowych z jonami Au(I) o wzorze sumarycznym $[Au(L)(PPh_3)]$ (gdzie: $L = 7AI^-, 3Cl7AI^-, 3Br7AI^-, 5Br7AI^-, 3I7AI^-, 5Br3Cl7AI^-, 5Br3I7AI^-, 4Cl2Me7AI^-, PPh_3 =$ trifenylfosfina) [27]. Związek kompleksowy z jonami Al(III) o wzorze sumarycznym: $[Al(7AI)_3(7AIH)]$ jest ciekawym przykładem, w którym

7AIH występuje w formie obojętnej cząsteczki oraz w formie anionu ($7AI^-$) [53]. Podobne działanie 7AIH występuje w związkach kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) o wzorze sumarycznym $[NBu_4][M(C_6F_5)_2(7AIH)(7AI)] \cdot 7AIH$ (gdzie: $M = Pt, Pd$) [34].

Dwudonorowe działanie 7AIH (rys. 2D), które prowadzi do powstania dwurdzeniowych związków kompleksowych, wykazano w związkach z jonami Co(II) [61], Cr(II) [62], Cu(II) [61], Os(III) [63], Zn(II) [52], Rh(III) [72], Ir(III) [72] i Hg(II) [46]. Spośród tych związków kompleksowych można wyróżnić związki, o wzorze sumarycznym $[M_2(7AI)_4]$. Związki te mogą tworzyć cztery izomery (rys. 3) [55], które opisywane są w literaturze, jako „paddlewheel” lub „windmill”, co w dosłownym tłumaczeniu oznacza łopatkowe lub wiatrakowe. Badania krystalograficzne wykazały, że w sieci krystalicznej związków kompleksowych $[Ni_2(7AI)_4]$, $[Nb_2(7AI)_4]$, $[Ni_2(7AI)_4(DMF)_2]$, $[Cu_2(7AI)_4(DMF)_2]$, $[Cr_2(7AI)_4(DMF)_2]$ i $[Cu_2(TCV7AI)_4(DMF)_2]$ (gdzie: TCV = tricyjanowinył) [55, 56, 61, 62, 66, 68] występują izomery *cis*-(2,2)- $[M_2(7AI)_4]$ (rys. 3C). Izomer *trans*-(2,2)- $[M_2(7AI)_4]$ (rys. 3D) występuje natomiast w związku kompleksowym: $[Nb_2(7AI)_4 \cdot 2LiCl \cdot 4THF]$ (gdzie: THF = tetrahydrofuran) [57].



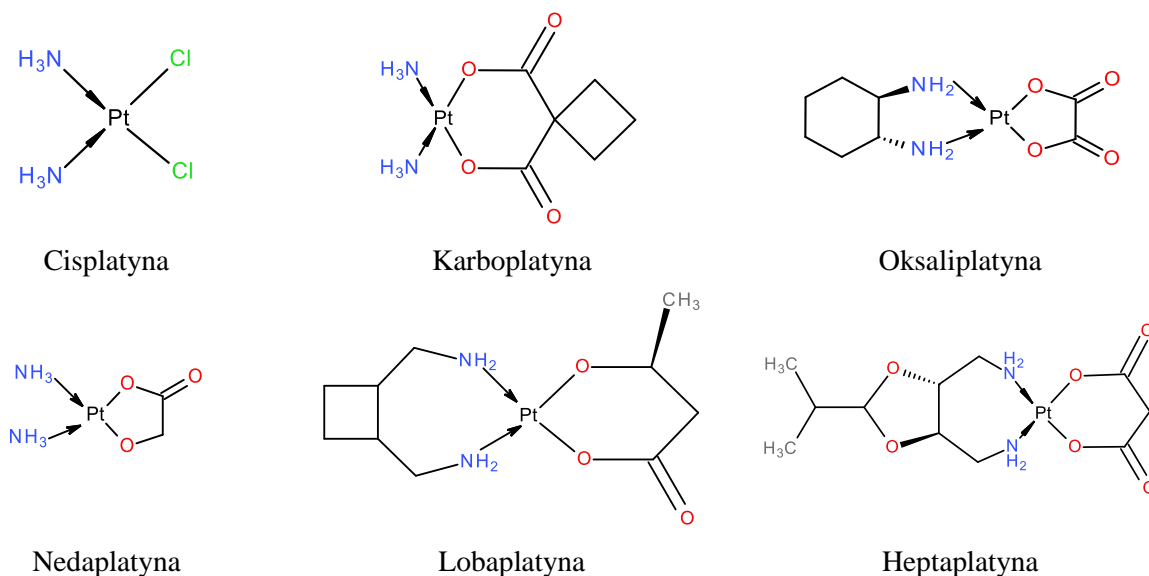
Rys. 3. Możliwe ułożenie pierścieni 7-azaindolu w związkach kompleksowych o ogólnym wzorze $[M_2(7AI)_4]$ [55].

Badania krystalograficzne wykazały, że nie zawsze jest możliwe jednoznaczne określenie, który izomer występuje w sieci krystalicznej tych związków kompleksowych [67]. Zaburzenie struktury krystalicznej zostało opisane np. dla następujących związków 7AIH i jego pochodnych: $[Ag_2(7AI)_4]$ [58], $[Mo_2(7AI)_4] \cdot 2THF$ [59], $[W_2(7AI)_4] \cdot 2THF$ [60] i $[Pd_2(7AI3CA)_4] \cdot DMSO$ (gdzie: 7AI3CA = N1-zdeprotonowany 7-azaindolo-3-karboaldehyd) [32].

Badania krystalograficzne wykonane dla związków kompleksowych 7AIH i jego pochodnych z jonami Co(II), Cu(II) [61], Zn(II) [52], Al(III) [40] i Os(III) [63] udowodniły tworzenie się wielordzeniowych związków kompleksowych (rys. 2E).

2.2. Związki kompleksowe 7AIH i jego halogenopochodnych z wybranymi jonami metali wykazujące aktywność antyproliferacyjną wobec różnych linii komórek nowotworowych

Obecnie około połowa wszystkich pacjentów otrzymujących chemioterapię przeciwnowotworową jest leczona lekami na bazie związków kompleksowych platyny [91, 92]. Pierwszym stosowanym lekiem była cisplatyna, która została zatwierdzona jako lek w 1978 roku (rys. 4). Od tego czasu perspektywy przeżycia wielu pacjentów znacznie się poprawiły, zwłaszcza tych walczących z nowotworami jąder i jajników. Jednak stosowanie cisplatyny jest mocno ograniczone szeregiem toksycznych skutków ubocznych, dlatego też dwa pozostałe leki, karboplatyna (zatwierdzona w 1989 r.) i oksaliplatyna (zatwierdzona w 2002 r.) są również szeroko stosowane w leczeniu nowotworów (rys. 4). Trzy inne leki, tj. nedaplatyna, lobaplatyna i heptaplatyna zostały zatwierdzone do stosowania klinicznego odpowiednio w Japonii, Chinach i Korei Południowej (rys. 4).



Rys. 4. Wzory strukturalne leków przeciwnowotworowych na bazie platyny.

Pomimo wielkiego sukcesu leczniczego, cisplatyny i jej analogów nie są one uniwersalne w zwalczaniu wszystkich rodzajów komórek rakowych. Ponadto, niektóre nowotwory są odporne na stosowane leki platynowe [93]. Wiadomo również, że zmiana liganda w analogach cisplatyny może znacznie zmienić spektrum aktywności przeciwnowotworowej związków kompleksowych.

W ostatnim dziesięcioleciu związki na bazie 7-azaindołu wzbudzają coraz większe zainteresowanie w medycynie, jako nowa klasa ligandów, nośników dla jonów platyny(II) i palladu(II) [20-32, 34-37, 64]. Już w roku 1984 r. opublikowano wstępne testy aktywności antyproliferacyjnej dla związków kompleksowych 7AIH z jonami Pt(II):

cis-[PtCl₂(7AIH)₂] i *cis*-[PtI₂(7AIH)₂] [38]. Pomimo, że związki te były analogami cisplatyny nie zaobserwowano ich znaczącej aktywności antyproliferacyjnej wobec komórek nowotworowych [38]. Badania te zostały potwierdzone również przez innych badaczy [37].

Zastąpienie jednego liganda 7AIH, ligandem NH₃ w izomerach *cis*- i *trans*-[PtCl₂(7AIH)₂] prowadzi do wzrostu aktywności antyproliferacyjnej. Przeprowadzone badania na izomerach *cis*-[PtCl₂(NH₃)(7AIH)] i *trans*-[PtCl₂(NH₃)(7AIH)] wykazały podobną aktywność antyproliferacyjną tych dwóch izomerów wobec ludzkich komórek raka jajnika (A2780). Była ona jednak słabsza niż cisplatyny [39]. Dalsze modyfikacje struktury, w których 7AIH został zastąpiony przez 1-metylo-7-azaindol (1Me7AIH) doprowadziły do otrzymania izomerów *cis*-[PtCl₂(NH₃)(1Me7AIH)] i *trans*-[PtCl₂(NH₃)(1Me7AIH)], które wykazywały silniejsze działanie antyproliferacyjne wobec ludzkich komórek raka jajnika A2780R niż cisplatyna [28].

Kolejne badania pokazały, że zastąpienie ligandów 7AIH w izomerze *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] przez halogenopochodne 7AIH prowadzi do znacznego wzrostu aktywności antyproliferacyjnej tych związków [20-22, 24, 36, 37, 64]. W tabeli 1 przedstawiono wyniki aktywności antyproliferacyjnej otrzymane w warunkach *in vitro* dla związków kompleksowych o ogólnym wzorze *cis*-[PtCl₂(L)₂] (gdzie: L = 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 3I7AIH (3-jodo-7-azaindol), 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, 5Br3Cl7AIH lub 5Br3I7AIH (5-bromo-3-jodo-7-azaindol) wobec komórek kostniakomięsaka (HOS), czerniaka złośliwego (G-361), gruczolakoraka piersi (MCF-7), raka płuc (A549), raka szyjki macicy (HeLa), raka prostaty (LNCaP), raka jajnika (A2780) i raka jajnika opornego na cisplatynę (A2780R) [21-22, 24, 36, 37, 64]. Na szczególną uwagę zasługuje silne działanie tych związków, na ludzkie komórki raka jajnika A2780R, które było znacząco wyższe (od 8,4 dla *cis*-[PtCl₂(5Br3I7AIH)₂] do 12,9 dla *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂]) niż cisplatyny.

Dalsze modyfikacje struktury kompleksów 7AIH, które polegały na wprowadzeniu innych atomów centralnych, lub zastąpieniu ligandów Cl⁻ przez ligandy I⁻, lub wprowadzeniu również innych chelatujących ligandów, doprowadziły do otrzymania następujących związków kompleksowych, wykazujących zróżnicowaną aktywność cytotoksyczną:

- [Pt(ox)(L)₂] (gdzie: L = 7AIH, 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 3I7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, ox = jon szczawianowy) [25];
- [Pt(cbdc)(L)₂] (gdzie: L = 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 3I7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, cbdc = jon cyklobutano-1,1'-dikarboksylowy) [26];

- $[\text{Pt}(\text{mal})(\text{L})_2]$ (gdzie: $\text{L} = 3\text{I}7\text{AIH}, 4\text{Br}7\text{AIH}$, mal = jon malonianowy) [23];
- *cis*- $[\text{PtI}_2(\text{L})_2]$ (gdzie: $\text{L} = 7\text{AIH}, 3\text{Br}7\text{AIH}, 3\text{Cl}7\text{AIH}, 3\text{I}7\text{AIH}, 4\text{Br}7\text{AIH}, 4\text{Cl}7\text{AIH}, 5\text{Br}7\text{AIH}, 4\text{Cl}2\text{Me}7\text{AIH}$ - 4-chloro-2-metylo-7-azaindol) [29];
- $[\text{Au}(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ (gdzie: $\text{L} = 7\text{AI}^-, 3\text{Cl}7\text{AI}^-, 3\text{I}7\text{AI}^-, 5\text{Br}7\text{AI}^-, 5\text{Br}3\text{Cl}7\text{AI}^-, 5\text{Br}3\text{I}7\text{AI}^-, 4\text{Cl}2\text{Me}7\text{AI}^-$, PPh_3 = trifenylfosfina) [27];
- $[\text{Pt}(\text{dmba})\text{Cl}(\text{L})]$ (gdzie: dmba = N,N-dimetylobenzyloamina, $\text{L} =$ pochodne 7AI^-) [35].

Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* tych związków wykazały np., że większość związków kompleksowych z ligandami diiodo wykazywała wyższą aktywność antyproliferacyjną w porównaniu z ich analogami dichloro szczególnie w przypadku komórek raka jajnika (A2780), raka płuc (A549) i raka szyjki macicy (HeLa). Jednak badania przeprowadzone na komórkach raka kostniakomięsaka (HOS), czerniaka złośliwego (G-361) i raka piersi (MCF-7) wskazały, że niektóre z badanych związków kompleksowych z ligandami dichloro wykazywały zdecydowanie lepsze działanie antyproliferacyjne [36].

Tabela 1. Wybrane wyniki aktywności antyproliferacyjnej względnej *in vitro* dla związków kompleksowych o ogólnym wzorze *cis*-[PtCl₂(L)₂] [21, 22, 24, 36]. Aktywność względna obliczona jako iloraz IC₅₀ cisplatyny i IC₅₀ badanego związku kompleksowego.

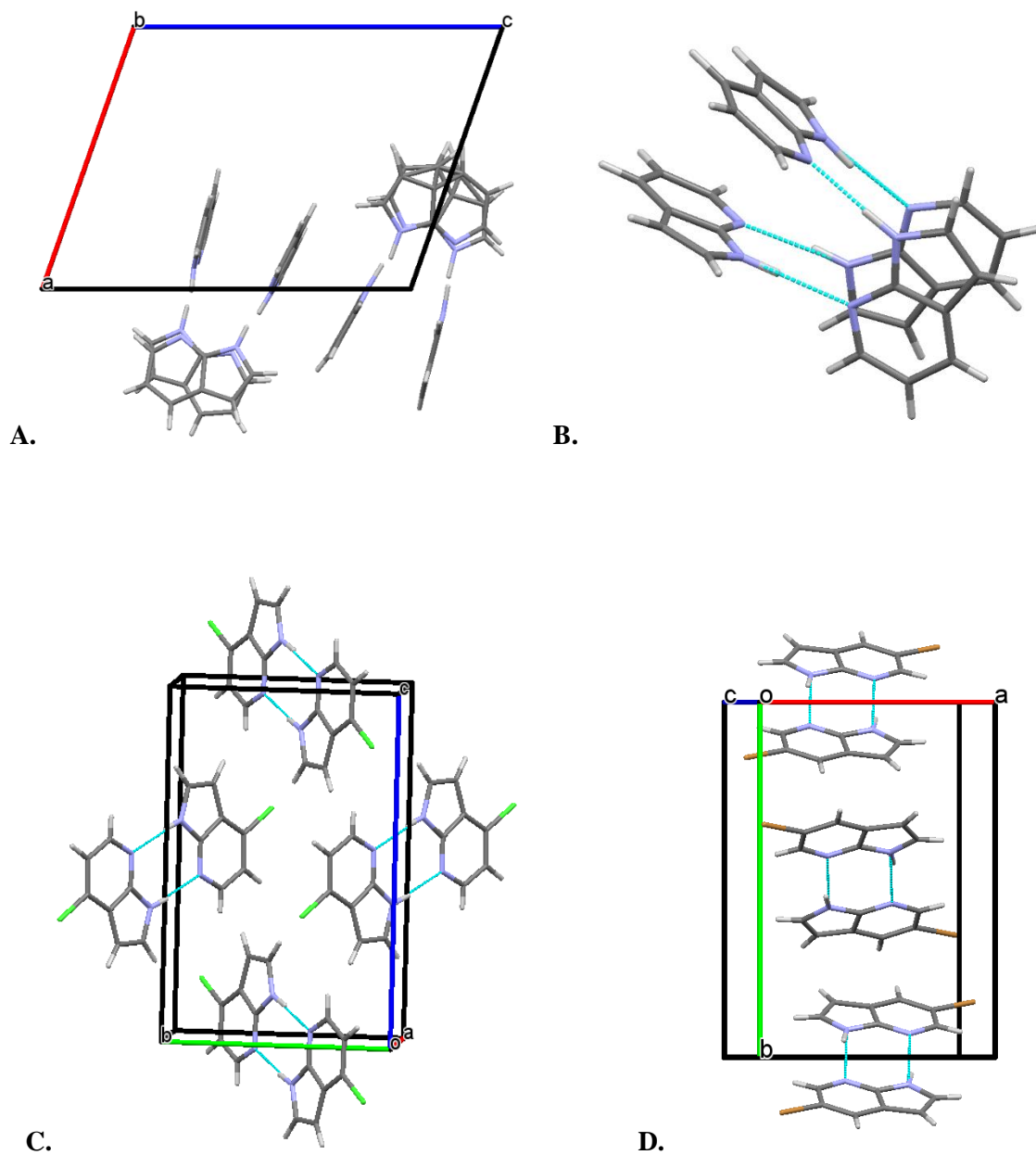
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]								
L =	3Br7AIH	3Cl7AIH	3I7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	5Br3Cl7AIH	5Br3I7AIH
A2780	5,3	4,6	5,0	5,7	5,7	6,7	0,7	4,5
A2780R	8,9	10,0	9,8	9,1	8,9	12,9	1,3	8,4
HOS	4,8	9,0	8,8	5,6	3,4	13,7	0,5	5,9
G361	2,0	1,7	1,1	2,1	1,8	5,7	<0,1	1,9
MCF7	3,4	5,8	2,5	6,7	5,2	9,8	<0,4	1,8
A549	2,6	3,6	2,5	>4,5	4,3	5,3	1,0	5,0
Hela	2,3	2,2	2,0	4,3	3,4	2,3	0,8	4,0
LNCaP	0,8	1,2	1,0	1,0	1,0	2,5	<0,1	0,4

2.3. Dotychczasowy stan badań nad strukturami krystalicznymi i widmami oscylacyjnymi badanych ligandów (L) oraz ich izomerami *cis*- i *trans*-[MCl₂(L)₂] z jonami Pt(II) i Pd(II)

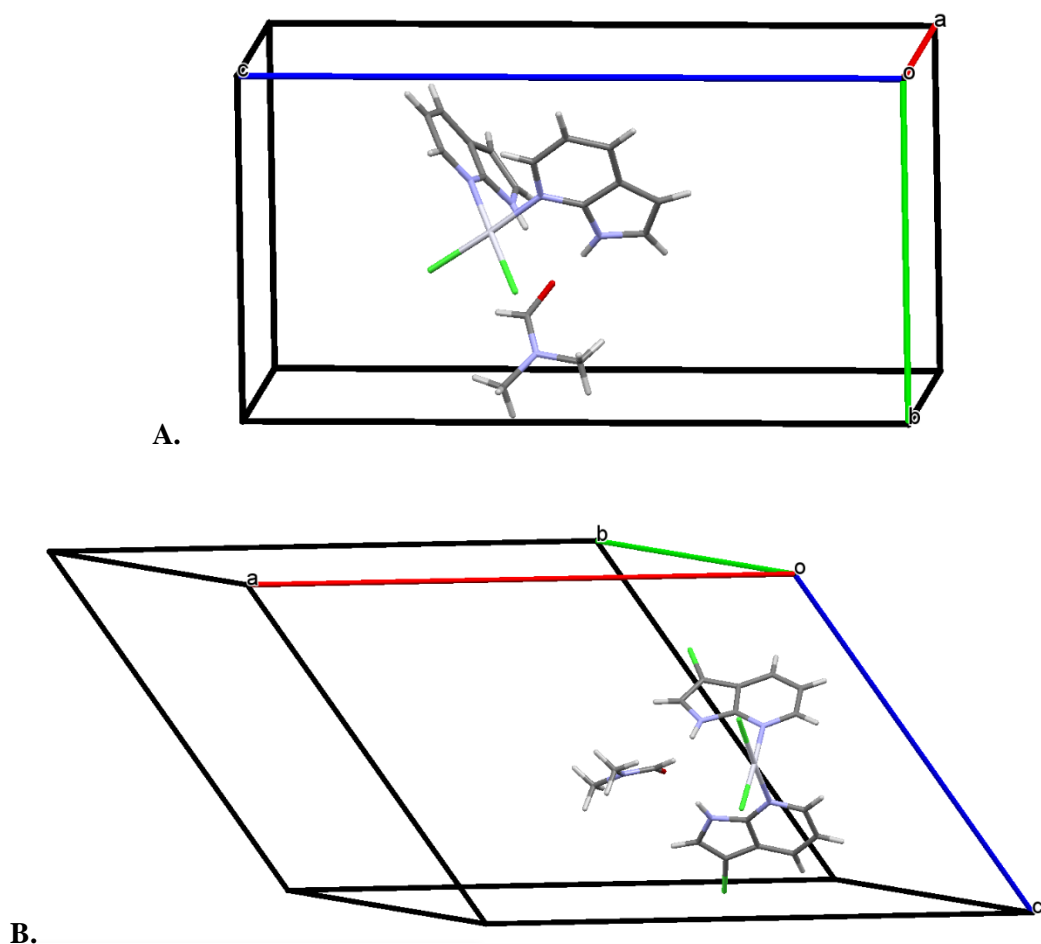
Badania krystalograficzne zostały wykonane dla trzech badanych w pracy ligandów: 7AIH, 4Cl7AIH i 5Br7AIH, rys. 5. Badania te wykazały, że kryształy 7AIH (Pt, $a = 11,312(4)$, $b = 14,960(6)$, $c = 15,509(5)$ Å, $\alpha = 102,86(3)$, $\beta = 108,78(3)$, $\gamma = 90,71(3)^\circ$, $V = 2412,4$ Å³, $Z = 16$, $R = 0,052$) zawierają jednostki tetrameryczne, w przybliżeniu o symetrii S₄, w których cząsteczki są powiązane za pomocą czterech komplementarnych wiązań wodorowych N–H⋯N. Cząsteczki w jednej jednostce są nieuporządkowane. Odległości N⋯N oscylują od 2,847 do 2,981 Å [41]. W kryształach 4Cl7AIH ($P2_1/n$, $a = 5,2586(2)$, $b = 8,9160(3)$, $c = 13,8165(5)$ Å, $\beta = 90,500(2)^\circ$, $V = 647,77(4)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0,0353$) [90] i 5Br7AIH ($P2_1/c$, $a = 8,9082(4)$, $b = 13,3632(6)$, $c = 5,8330(3)$ Å, $\beta = 103,403(5)^\circ$, $V = 675,47(6)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0,035$) [89] występują dimery z podwójnymi liniowymi wiązaniami wodorowymi N–H⋯N, między pierścieniami pirołu i pirydyny. Odległości N⋯N w dimerach 2,896(1) dla 4Cl7AIH i 2,960(5) dla 5Br7AIH, są porównywalne do tych obserwowanych w jednostkach tetramerycznych 7AIH.

Badania krystalograficzne zostały opublikowane jedynie dla dwóch związków kompleksowych badanych ligandów - 7AIH i 3Cl7AIH z jonami Pt(II), rys. 6. Badania te wykazały, że w fazie stałej powstają izomery: *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂]·DMF ($P2_12_12_1$, $a = 8,92437(12)$, $b = 10,63464(16)$, $c = 20,2948(3)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1926,16(5)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0,0213$) [37] i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂]·DMF ($C2/c$, $a = 24,9656(11)$, $b = 13,0295(2)$, $c = 17,3592(7)$ Å, $\beta = 131,636(7)^\circ$, $V = 4220,28$ Å³, $Z = 8$, $R = 0,0246$) [22].

W obu związkach kompleksowych jon Pt(II) jest czterokoordynacyjny i łączy się z dwoma atomami azotu pirydyny ligandów 7AIH lub 3Cl7AIH i dwoma ligandami Cl⁻. Sfera koordynacyjna wokół jonów Pt(II) wykazuje małe odkształcenie od idealnej struktury kwadratu z wartościami kątów N–Pt–Cl₁ i N–Pt–Cl₂ 174,66(14)° i 178,93(14)° dla *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂]·DMF oraz 176,29(10)° i 177,50(10)° dla *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂]·DMF. Struktury krystaliczne obu związków stabilizują wiązania wodorowe N–H⋯O z udziałem cząsteczek rozpuszczalnika z odległościami N⋯O w zakresie od 2,778(4) do 2,979(6) Å [22, 37].



Rys. 5. Osiem niezależnych cząsteczek w kryształach 7AIH (A) [41]. Cztery niezależne cząsteczki w uporządkowanej jednostce tetramerycznej w kryształach 7AIH z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi N–H···N (linia turkusowa) (B) [41]. Fragmenty sieci krystalicznych z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi N–H···N w kryształach 4Cl7AIH (C) [90] i 5Br7AIH (D) [89].



Rys. 6. Jednostki asymetryczne w kryształach *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [37] (A) i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF [22] (B).

Zbadano widma oscylacyjne eksperymentalne i teoretyczne 7AIH dla różnych stanów skupienia i w różnych zakresach liczb falowych [94-98]. Jednak widma oscylacyjne dimerów halogenopochodnych 7AIH oraz ich związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) nie były przedmiotem badań eksperymentalnych ani teoretycznych. Jedynie dla izomeru *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF podano przypisania niektórych charakterystycznych pasm obserwowanych w widmie IR tego związku, przypisując pasmo dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt-N7})$ przy około 510 cm^{-1} [22], co budzi dużą wątpliwość.

3. TEZY I CELE PRACY

W świetle przeprowadzonego przeglądu literaturowego w pracy postawiono dwie tezy i sześć szczegółowych celów.

Tezy pracy

1. Halogenopochodne 7-azaindołu w wyniku jednoetapowej reakcji z K_2PdCl_4 tworzą związki kompleksowe o strukturze *trans* w odróżnieniu od jednoetapowej reakcji z K_2PtCl_4 , która prowadzi do powstania izomerów *cis*.
2. Badania struktur krystalicznych i molekularnych oraz widm oscylacyjnych otrzymanych związków kompleksowych, wsparte obliczeniami DFT, dostarczają bezspornych dowodów potwierdzających powstawanie izomerów *trans* z jonami Pd(II) i izomerów *cis* z jonami Pt(II).

Cele pracy

1. Otrzymanie monokryształów ligandów – halogenopochodnych 7AIH, których struktury krystaliczne nie zostały dotychczas opublikowane.
2. Synteza nowych i znanych z literatury związków kompleksowych 7AIH oraz jego halogenopochodnych z jonami Pd(II) i Pt(II).
3. Opisanie oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach otrzymanych ligandów i ich związków kompleksowych.
4. Dokonanie szczegółowej analizy widm oscylacyjnych (podczerwieni i Ramana) ligandów (z zastosowaniem podstawienia izotopowego typu H/D) i otrzymanych związków kompleksowych z jonami Pd(II) i Pt(II), wspartej obliczeniami DFT i obliczonymi rozkładami energii potencjalnej (PED),
5. Opracowanie pełnej charakterystyki strukturalnej i spektroskopowej (podczerwieni i Ramana) badanych układów.
6. Ocena aktywności antyproliferacyjnej wybranych związków kompleksowych i ligandów.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Krystalizacja i deuteracja ligandów

Monokryształy 5Br7AIH i 3Cl7AIH odpowiednie do przeprowadzenia badań rentgenograficznych otrzymano przez powolne odparowanie metanolowych roztworów komercyjnych związków (Sigma-Aldrich). Monokryształy 3Br7AIH, 4Br7AIH, 5Br3Cl7AIH krystalizowano w benzenie. Wszystkie krystalizacje były prowadzone w temp. pokojowej. Niestety pomimo wielu prób krystalizacji w różnych rozpuszczalnikach nie zdołano otrzymać kryształu dla 3Br4Cl7AIH.

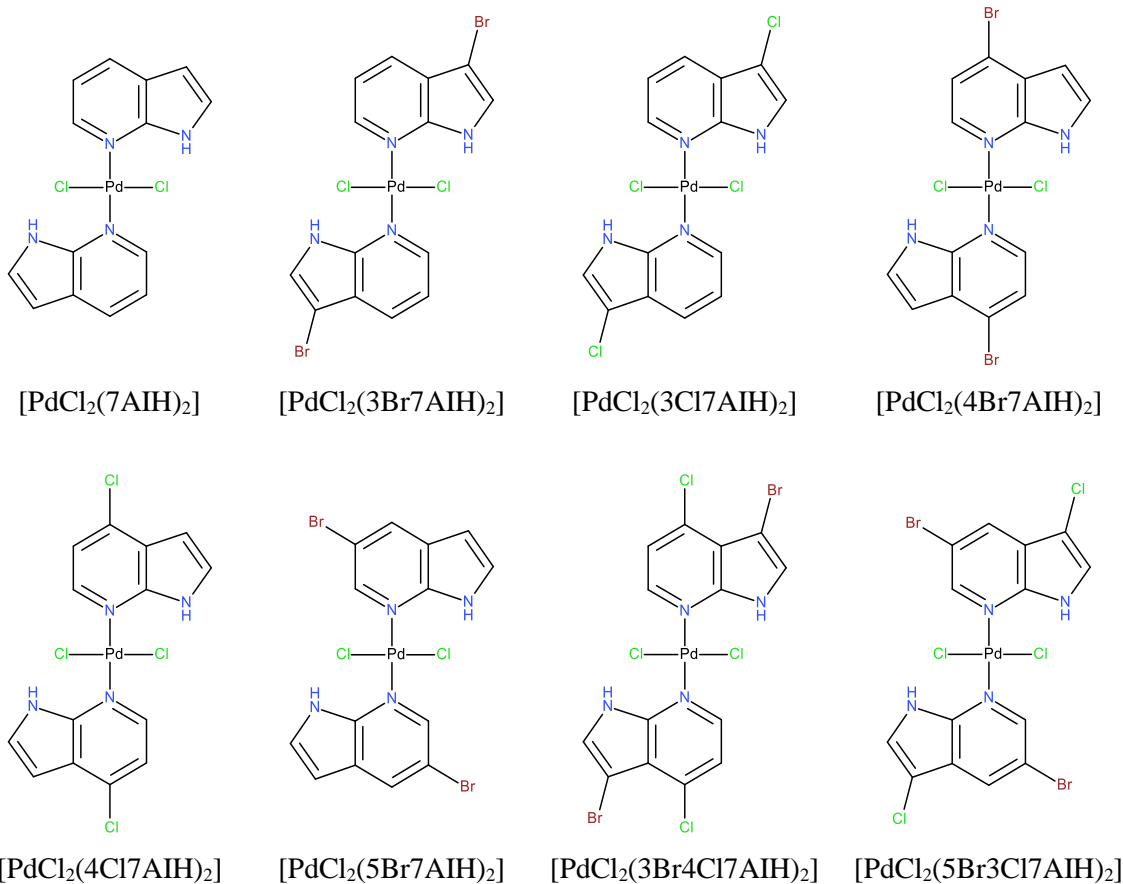
N-deuterowane pochodne badanych ligandów przygotowano przez trzykrotną rekrytalizację komercyjnych związków z roztworu deuterowanego etanolu (C₂H₅OD, Sigma-Aldrich) w temp. pokojowej. Nie zdołano otrzymać w pełni podstawionych deuterowanych pochodnych badanych ligandów.

4.2. Preparatyka związków kompleksowych

Reakcje syntez wszystkich związków kompleksowych z jonami Pt(II) i Pd(II) przeprowadzono zgodnie z procedurami opisanymi w publikacji [37].

4.2.1. Preparatyka mikrokryształicznych proszków *trans*-[PdCl₂(L)₂] i kryształu *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]·DMF

1,0 mmol odpowiedniego liganda (0,118 g 7AIH, 0,197 g 3Br7AIH, 4Br7AIH i 5Br7AIH, 0,153 g 3Cl7AIH, 4Cl7AIH oraz 0,232 g 3Br4Cl7AIH, i 5Br3Cl7AIH) rozpuszczono w 20 cm³ etanolu. Do każdego otrzymanego roztworu liganda wprowadzono po 0,5 mmola (0,163 g) K₂PdCl₄ (Sigma-Aldrich) rozpuszczonego w 10 cm³ gorącej wody destylowanej. Każdą mieszaninę reakcyjną mieszano w temp. 318 K przez 48 godz. Otrzymane związki kompleksowe *trans*-[PdCl₂(L)₂] w postaci proszków, o różnych odcieniach koloru żółtego, w zależności od użytego w reakcji liganda, przesączono, przemyto etanolem i pozostawiono do wyschnięcia. Otrzymane w wyniku prowadzonych reakcji syntezy izomery *trans*-[MCl₂L₂] przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Wzory strukturalne otrzymanych izomerów *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$.

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 2.

Wszystkie otrzymane w postaci proszków izomery *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ poddano rekryształacji w temp. pokojowej w roztworach DMF i DMSO. Po około 5 tygodniach z roztworu DMF wykrystalizował monokryształ *trans*- $[\text{PdCl}_2(7\text{AIH})_2]\cdot\text{DMF}$, który był odpowiedni do przeprowadzenia badań rentgenograficznych.

Tabela 2. Wyniki analizy elementarnej dla otrzymanych izomerów *trans*-[PdCl₂L₂].
Wartości doświadczalne (d) i wartości teoretyczne (t) w [%].

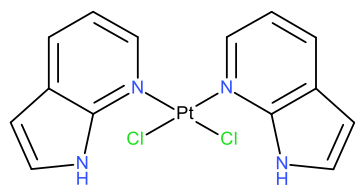
	N _d	N _t	C _d	C _t	H _d	H _t
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]	13,41	13,55	40,36	40,66	2,94	2,92
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br7AIH) ₂]	9,42	9,81	28,59	29,43	1,72	1,76
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]	11,21	11,61	34,29	34,85	2,13	2,09
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂]	9,98	9,81	29,69	29,43	1,63	1,76
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]	11,41	11,61	34,53	34,85	2,13	2,09
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br7AIH) ₂]	9,65	9,81	29,43	29,43	1,75	1,76
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]	8,44	8,75	25,43	26,26	1,25	1,26
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]	8,59	8,75	25,57	26,26	1,20	1,26

4.2.2. Preparatyka mikrokrystalicznych proszków *cis*-[PtCl₂(L)₂] i kryształu *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF

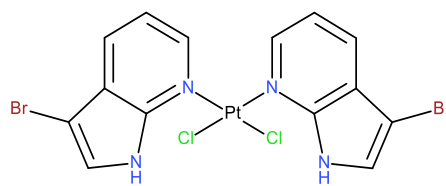
1,0 mmol odpowiedniego liganda (0,118 g 7AIH, 0,197 g 3Br7AIH, 4Br7AIH i 5Br7AIH, 0,153 g 3Cl7AIH i 4Cl7AIH oraz 0,232 g 3Br4Cl7AIH i 5Br3Cl7AIH) rozpuszczono w 20 cm³ etanolu. Do każdego otrzymanego roztworu liganda wprowadzono 0,5 mmola (0,208 g) K₂PtCl₄ (Sigma-Aldrich) rozpuszczonego w 10 cm³ gorącej wody destylowanej. Każdą mieszaninę reakcyjną mieszano w temp. 318 K przez 48 godz. Otrzymane związki kompleksowe *cis*-[PdCl₂(L)₂] w postaci proszków, o różnych odcieniach koloru żółtego, przesączono, przemyto etanolem i pozostawiono do wyschnięcia. Otrzymane w wyniku prowadzonych reakcji syntezy izomery *cis*-[PtCl₂L₂] przedstawiono na rys. 8.

Wyniki przeprowadzonych analiz elementarnych (C, H, N) dla otrzymanych izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] przedstawiono w tabeli 3.

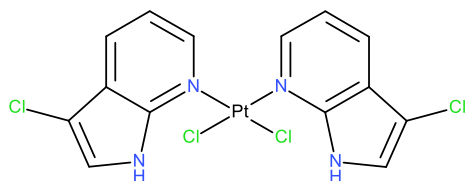
Wszystkie otrzymane w postaci proszków izomery *cis*-[PtCl₂L₂] poddano rekrytalizacji w temp. pokojowej w roztworach DMF i DMSO. Z roztworu DMF wykrytalizował jedynie monokryształ *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF, który był odpowiedni do przeprowadzenia badań rentgenograficznych.



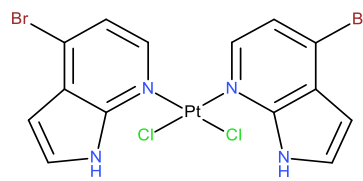
[PtCl₂(7AIH)₂]



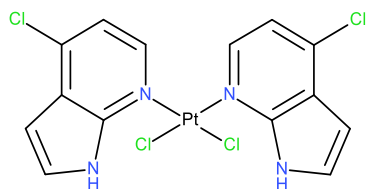
[PtCl₂(3Br7AIH)₂]



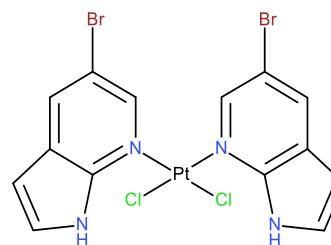
[PtCl₂(3Cl7AIH)₂]



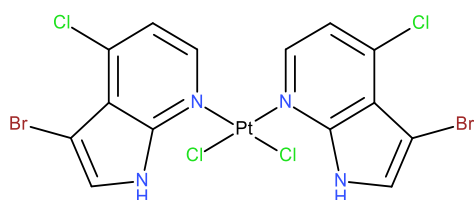
[PtCl₂(4Br7AIH)₂]



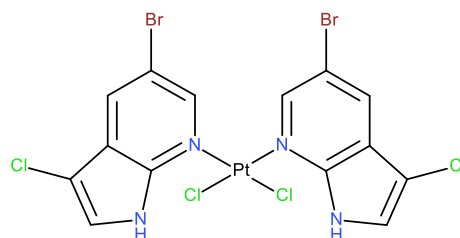
[PtCl₂(4Cl7AIH)₂]



[PtCl₂(5Br7AIH)₂]



[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂]



[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]

Rys. 8. Wzory strukturalne otrzymanych izomerów *cis*-[PtCl₂L₂].

Tabela 3. Wyniki analizy elementarnej dla otrzymanych izomerów *cis*-[PtCl₂L₂].
Wartości doświadczalne (d) i wartości teoretyczne (t) w [%].

	N _d	N _t	C _d	C _t	H _d	H _t
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]	11,00	11,15	33,35	33,48	2,36	2,41
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂] \cdot 0,2 C ₂ H ₅ OH	8,53	8,37	25,58	25,84	1,47	1,69
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]	9,78	9,81	29,56	29,44	1,70	1,79
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]	8,49	8,49	25,66	25,48	1,50	1,53
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]	9,75	9,81	29,62	29,44	1,69	1,79
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂] \cdot 0,2 C ₂ H ₅ OH	8,38	8,37	25,31	25,84	1,62	1,69
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]	7,38	7,69	22,70	23,07	1,14	1,11
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂] \cdot 0,2 C ₂ H ₅ OH	7,45	7,59	22,95	23,43	1,32	1,26

4.3. Metodyka badań

4.3.1. Badanie rentgenograficzne

Struktury krystaliczne 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 4Br7AIH, 5Br7AIH, 5Br3Cl7AIH i *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF zostały wyznaczone na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Struktury zmierzono przy użyciu czteroosiowego dyfraktometru KM4, wyposażonego w detektor Eos CCD. Zastosowano oprogramowanie CrysAlis^{Pro} [99]. Struktury rozwiązano i udokładniono pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programów SHELX197 [100], SHELX12013 [100] i SHELXL2014 [101].

Struktura krystaliczna *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF została wyznaczona w Instytucie Mineralogii i Krystalografii Uniwersytetu w Lipsku. Badania przeprowadzono na dyfraktometrze Stoe STADIVARI. Numeryczną korektę absorpcji wykonano przy użyciu programu X-RED [102], po optymalizacji kształtu za pomocą programu X-SHAPE [103]. Rozwiązanie struktury metodami bezpośrednimi i późniejsze udokładnienia metodą najmniejszych kwadratów wykonano za pomocą programu SHELX-2014 [104].

Do wizualizacji struktur krystalicznych wykorzystano programy: DIAMAND [105], MERCURY [106] i ORTEP-3 [107].

4.3.2. Pomiary widm w podczerwieni i rozproszenia ramanowskiego

Widma w zakresie średniej podczerwieni (FT-MIR) zmierzono na spektrometrze Nicolet-Nexus przy użyciu techniki pastylek z KBr na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym im. Jana Długosza w Częstochowie. Widma otrzymano na podstawie 32 pomiarów z rozdzielczością 2 cm^{-1} i zarejestrowano za pomocą oprogramowania OMNIC E.S.P. 5.1 [108].

Widma w zakresie dalekiej podczerwieni (FT-FIR) zmierzono przy użyciu próżniowego, fourierowskiego spektrometru firmy Bruker (moduł Vertex 70v) za pomocą techniki odbiciowej ATR z kryształem diamentowym. Widma otrzymano na podstawie 64 pomiarów z rozdzielczością 2 cm^{-1} i zarejestrowano za pomocą oprogramowania OPUS [109].

Widma FT-Ramana w zakresie $3500\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ zmierzono za pomocą fourierowskiego spektrometru ramanowskiego MultiRAM firmy Bruker, stosując wzbudzenie laserem Nd:YAG (1064 nm). Moc wiązki lasera wynosiła od 100 do 500 mW, w zależności od badanego związku. Widma dla wszystkich ligandów i *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] otrzymano na podstawie 256 pomiarów z rozdzielczością 2 cm^{-1} , natomiast widma dla pozostałych izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] i wszystkich izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] otrzymano na podstawie 512 pomiarów z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

Widma w zakresie dalekiej podczerwieni oraz widma Ramana zostały zmierzone na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Do wizualizacji wszystkich widm oscylacyjnych zastosowano programy Origin Pro 2016 [110].

4.3.3. Metody obliczeniowe

Obliczenia kwantowo-chemiczne badanych związków przeprowadzono przy użyciu pakietu programów Gaussian 09 [111] z zastosowaniem metody DFT, przy użyciu trójparametrowego funkcjonału hybrydowego B3LYP [112-114]. Do optymalizacji struktur wszystkich badanych układów molekularnych wykorzystano odpowiednie dane krystalograficzne jako „wyjściowe” parametry geometryczne. Wszystkie obliczenia dla ligandów i ich deuterowanych pochodnych przeprowadzono z zastosowaniem bazy 6-311++G(d,p) [115-116]. Obliczenia dla izomerów *cis*-[PdCl₂(L)₂] i *trans*-[PdCl₂(L)₂] przeprowadzono z zastosowaniem efektywnego potencjału rdzenia LanL2DZ [117-120] dla atomu palladu oraz bazy 6-311++G(d,p) dla pozostałych atomów. W przypadku izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] i *trans*-[PtCl₂(L)₂] efektywny potencjał rdzenia LanL2DZ zastosowano dla

atomów platyny, chloru i bromu, natomiast dla pozostałych atomów użyto bazy 6-311++G(d,p) lub D95V(d,p) [121].

Zastosowanie baz D95V(d,p)/LanL2DZ doprowadziło do stabilnego minimum dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] (wszystkie obliczone częstości były rzeczywiste). Zastosowanie baz 6-311++G(d,p)/LanL2DZ doprowadziło do urojonych częstość dla sześciu (z ośmiu) badanych kompleksów. Dlatego w rozważaniach teoretycznych dla wszystkich kompleksów platyny wykorzystano obliczenia otrzymane przy użyciu baz D95V(d,p)/LanL2DZ.

Po optymalizacjach struktur molekularnych, stosując przybliżenia harmoniczne obliczano liczby falowe, intensywności w podczerwieni i aktywności ramanowskie. Intensywności ramanowskie obliczono przy użyciu programu RAINTE, według algorytmu podanego w publikacji [122].

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} = \frac{(2\pi)^4}{45} (\nu_0 - \nu_i) \frac{h}{8\pi^2 c \nu_i B_i} S_i \quad (1)$$

Równanie (1) jest oparte na teorii polaryzowalności Placzka, w którym wyrażenie $\partial \sigma_i / \partial \Omega$ odpowiada zmierzonej doświadczalnie intensywności ramanowskiej, gdzie σ oznacza przekrój rozpraszania ramanowskiego (ang. *Raman scattering cross-section*) (w m²), natomiast Ω oznacza kąt bryłowy odbieranego promieniowania (ang. *the solid angle of light collection*), którego jednostką w układzie SI jest steradian (sr).

We wzorze (1) wyodrębniono czynnik zależny od temperatury, oznaczony jako B_i (2), stąd teoretyczna intensywność ramanowska i -tego drgania normalnego dana jest wzorem (3).

$$B_i = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i c}{kT}\right) \quad (2)$$

$$I_i^R = C(\nu_0 - \nu_i)^4 \cdot \nu_i^{-1} \cdot B_i^{-1} \cdot S_i \quad (3)$$

gdzie:

S_i - aktywność rozpraszania ramanowskiego [$\text{\AA}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$], obliczona programem Gaussian 09,

ν_i - częstość i -tego drgania [cm^{-1}],

ν_0 - częstość linii wzbudzającej lasera [cm^{-1}],

C - stała (10^{-12}), która m.in. obejmuje wartości stałych π , h , c i jest równocześnie czynnikiem normalizacyjnym dla obliczonych intensywności Ramana.

Dla wszystkich badanych ligandów i związków kompleksowych obliczone harmoniczne liczby falowe przeskalowano przez następujące czynniki skalujące: 0,96 dla

drgań rozciągających NH, ND, CH oraz 0,98 dla pozostałych drgań, jak we wcześniejszych pracach dla pochodnych indolu [123-124].

W celu uzyskania procentowych udziałów poszczególnych współrzędnych wewnętrznych w danym drganiu normalnym, przeprowadzono analizę współrzędnych normalnych metodą macierzy GF Wilsona [125] oraz obliczenia rozkładów energii potencjalnej (PED, ang. *Potential Energy Distribution*) za pomocą programu BALGA [126] (dla monomerów ligandów) i FCART07 [127] (dla dimerów ligandów oraz wszystkich otrzymanych związków kompleksowych). W obliczeniach prowadzonych przy użyciu programu BALGA zdefiniowano 39 niezależnych współrzędnych wewnętrznych, zgodnie z zaleceniami podanymi przez *Pulaya* i wsp. [128] i przez analogię do tych stosowanych dla pochodnych indolu [124].

Do graficznej wizualizacji drgań normalnych wykorzystano program Chemcraft [129] i Gauss View [111].

4.3.4. Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro*

Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* wybranych ligandów, izomerów *cis*-[PtCl₂L₂] i *trans*-[PdCl₂L₂] wykonano na prawidłowej linii komórkowej BALB/3T3 (mysie fibroblasty) oraz ludzkich liniach komórek nowotworowych o różnej etiologii zgodnie ze standardową procedurą [130].

Roztwory wyjściowe badanych związków o stężeniu 10 mg/ml przygotowywano do każdego doświadczenia *ex tempore*, rozpuszczając 1 mg substancji w 100 µl DMSO. Rozpuszczalnikiem do późniejszych rozcieńczeń było medium testowe. Związki przetestowano w zakresach 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 dołkach umieszczono medium bez komórek. Po 24 godz. inkubacji w temp. 310 K w obecności, 5% CO₂ i 95 % powietrza, nakładano roztwory badanych związków (w 3 powtórzeniach na każde rozcieńczenie), ostatni rząd płytki 96-dołkowej stanowiły komórki kontrolne i medium kontrolne, do których dodawano wyłącznie medium testowe. Po 72 godz. inkubacji przeprowadzono test SRB [131]. Następnie przy długości fali 540 nm wykonano odczyt spektrofotometryczny. Na podstawie zmierzonej absorbancji obliczono 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 cytotoxyczności dla danego związku przedstawiono jako wartość IC_{50} , czyli stężenie związku, które hamuje proliferację 50% komórek w całej populacji.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne halogenopochodnych 7AIH

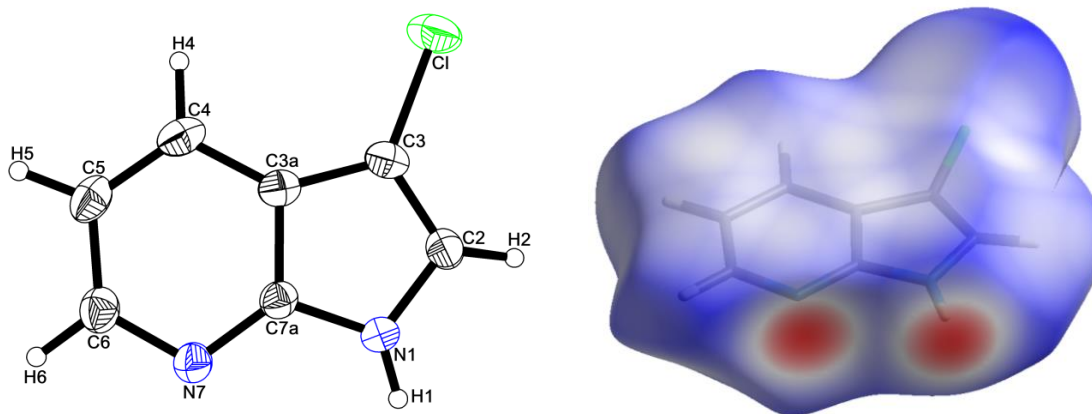
5.1.1. Struktury krystaliczne i molekularne halogenopochodnych 7AIH

W opublikowanych badaniach krystalograficznych dla 5Br7AIH [89] autorzy zastosowali pewne ograniczenia w określaniu struktury, używając sztywny model, ze stałymi wartościami długości wiązań N–H, C–H oraz odpowiednich kątów. Dlatego badania krystalograficzne dla tego związku zostały ponownie wykonane. Współrzędne wszystkich atomów wodoru zostały doprecyzowane. Tym samym parametry geometryczne podwójnych wiązań wodorowych N–H \cdots N, są dokładniejsze niż opisane w literaturze [89].

Struktury krystaliczne 3Cl7AIH, 3Br7AIH, 4Br7AIH, 5Br7AIH i 5Br3Cl7AIH zostały przedstawione na rys. 9-13. Szczegółowe parametry pomiarów i udokładniania struktur dla wszystkich otrzymanych kryształów podano w tabeli 4. Przeprowadzone badania krystalograficzne wykazały, że wszystkie związki krystalizują w układzie jednoskośnym, trzy z nich, 3Cl7AIH, 3Br7AIH, 4Br7AIH, w grupie przestrzennej $P2_1/n$, 5Br7AIH w grupie $P2_1/c$, natomiast 5Br3Cl7AIH w grupie $C2/c$. W komórkach elementarnych 3Cl7AIH, 3Br7AIH, 4Br7AIH i 5Br7AIH znajdują się cztery cząsteczki, natomiast w komórce elementarnej 5Br3Cl7AIH jest osiem cząsteczek.

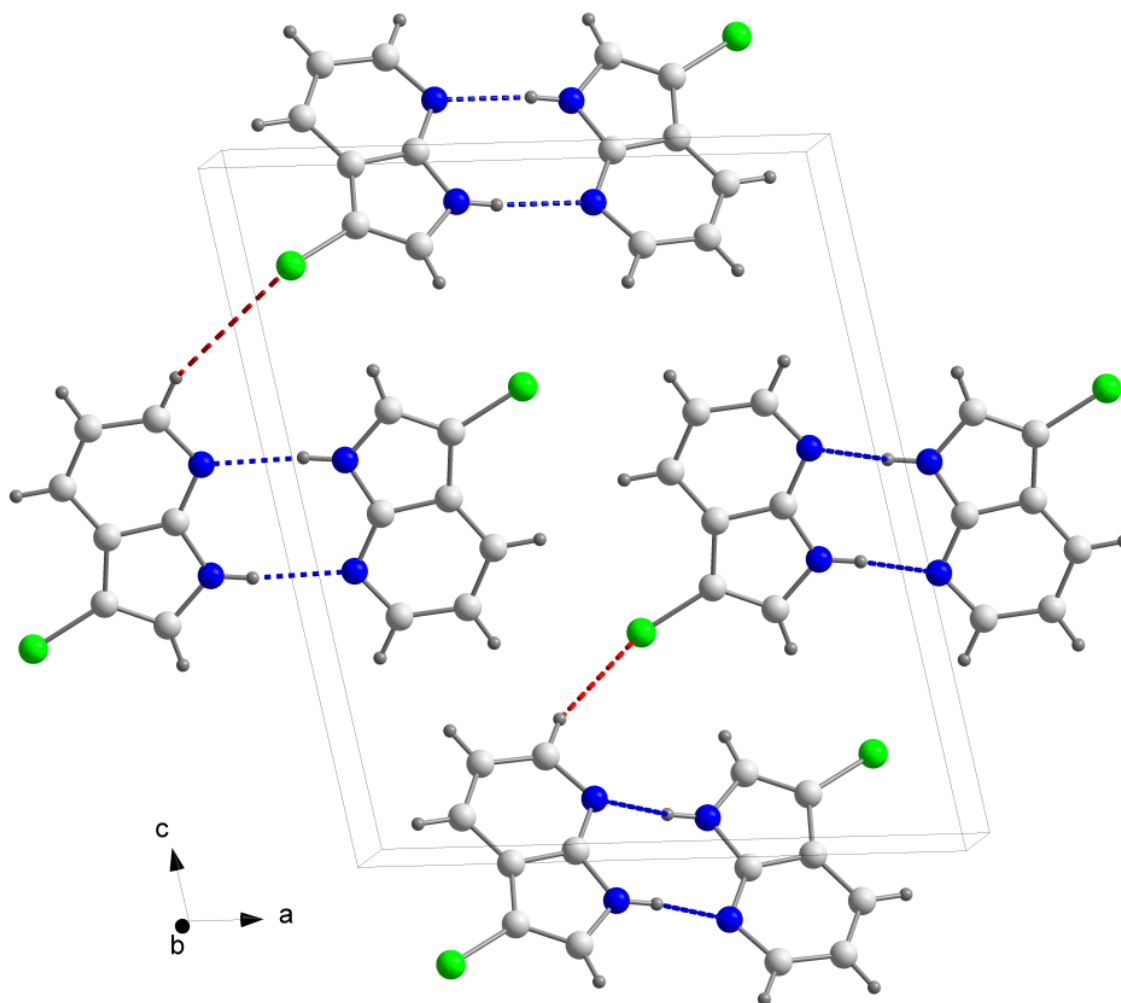
Kąty dwuścienne pomiędzy pierścieniami pirydyny i pirolu N1–C7a–C3a–C4 są równe $179,7(2)^\circ$, $-179,38(19)^\circ$, $177,9(2)^\circ$, $179,5(1)^\circ$ i $179,7(4)^\circ$ odpowiednio w 3Br7AIH, 4Br7AIH, 5Br7AIH, 3Cl7AIH i 5Br3Cl7AIH. To pokazuje, że dwa sprzężone pierścienie pirolu i pirydyny są prawie współpłaszczyznowe. W każdym związku atom fluorowca leży w przybliżeniu w płaszczyźnie molekularnej, na co wskazują odpowiednie kąty dwuścienne X–C–C–C, które przyjmują wartości w zakresie od $178,23(15)^\circ$ dla 4Br7AIH do $179,2(4)^\circ$ w 5Br3Cl7AIH.

W tabeli 5 zebrano wyznaczone eksperymentalnie wartości długości wiązań i kątów dla otrzymanych monokryształów.



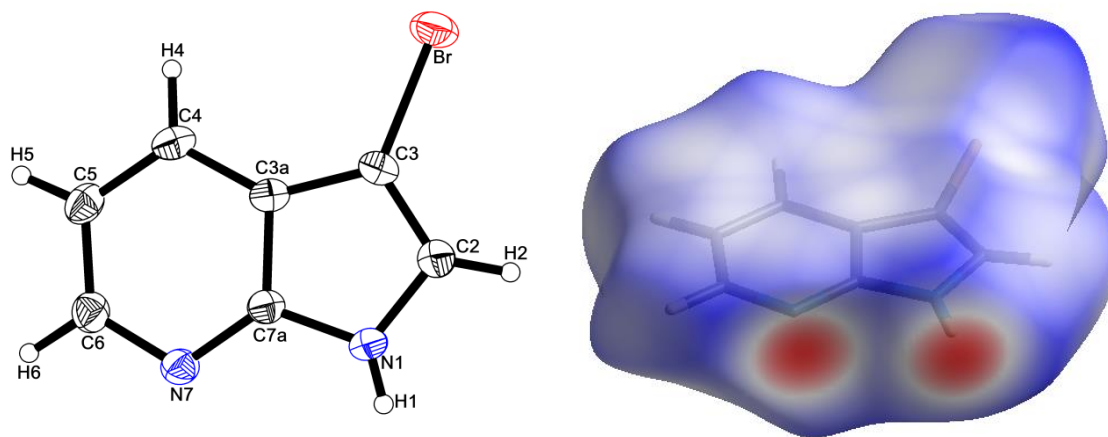
A.

B.



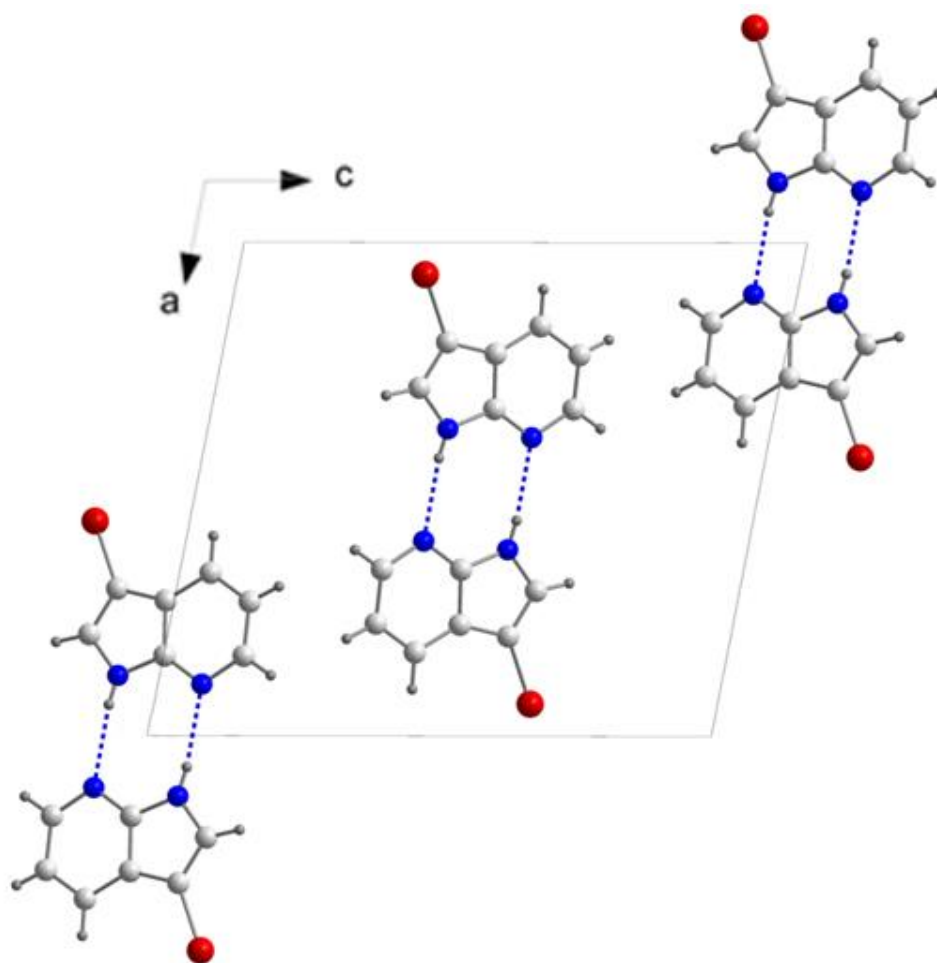
C.

Rys. 9. Diagram molekularny 3Cl7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona, jako d_{norm} (widok z przodu). Czerwone obszary na powierzchni odpowiadają odległościom krótszym niż suma promieni van der Waalsa, kolor biały oddziaływaniom van der Waalsa, a niebieski dłuższym odległościom (B). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H \cdots N (przerywana linia niebieska) i C–H \cdots Cl (przerywana linia czerwona) (C).



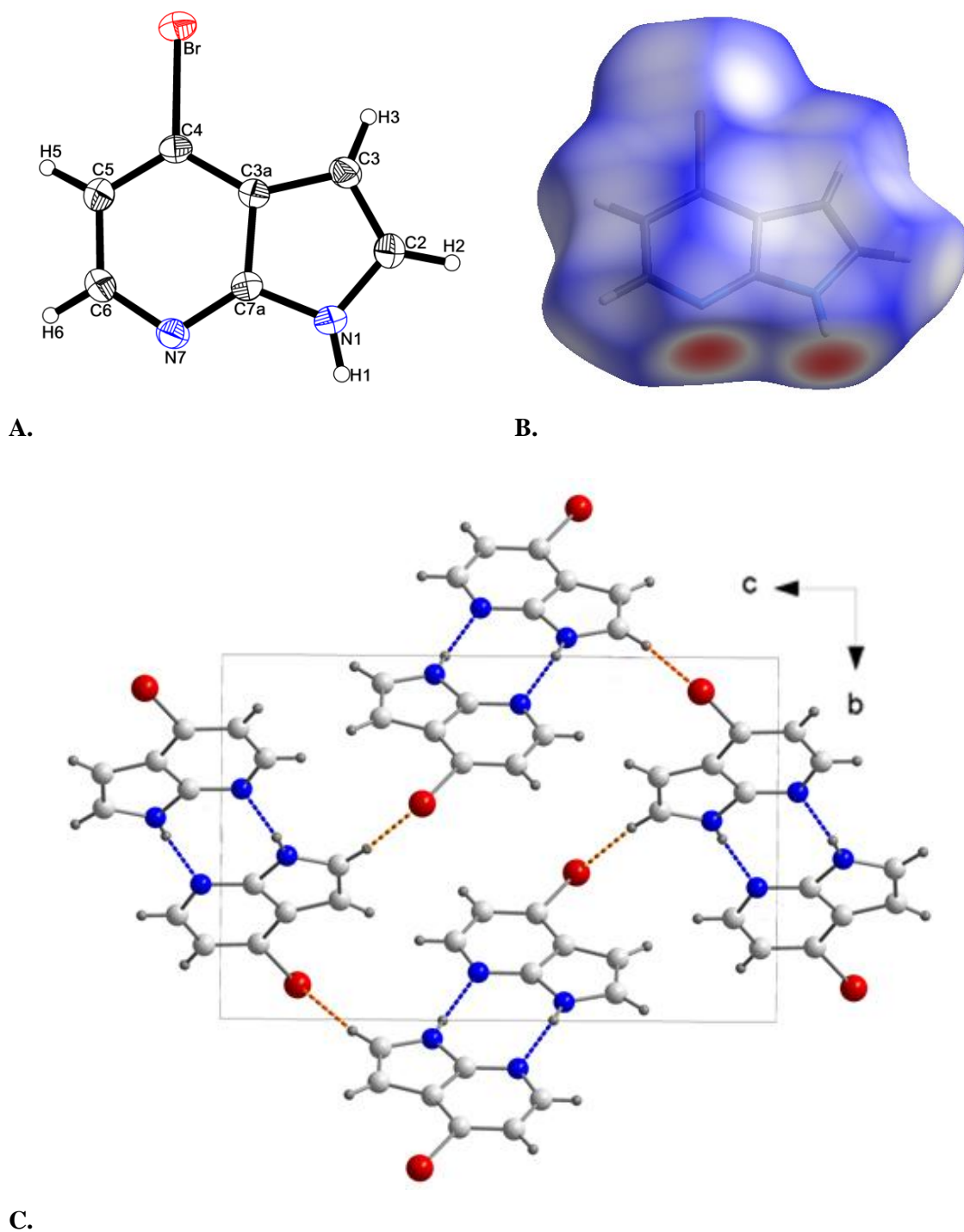
A.

B.

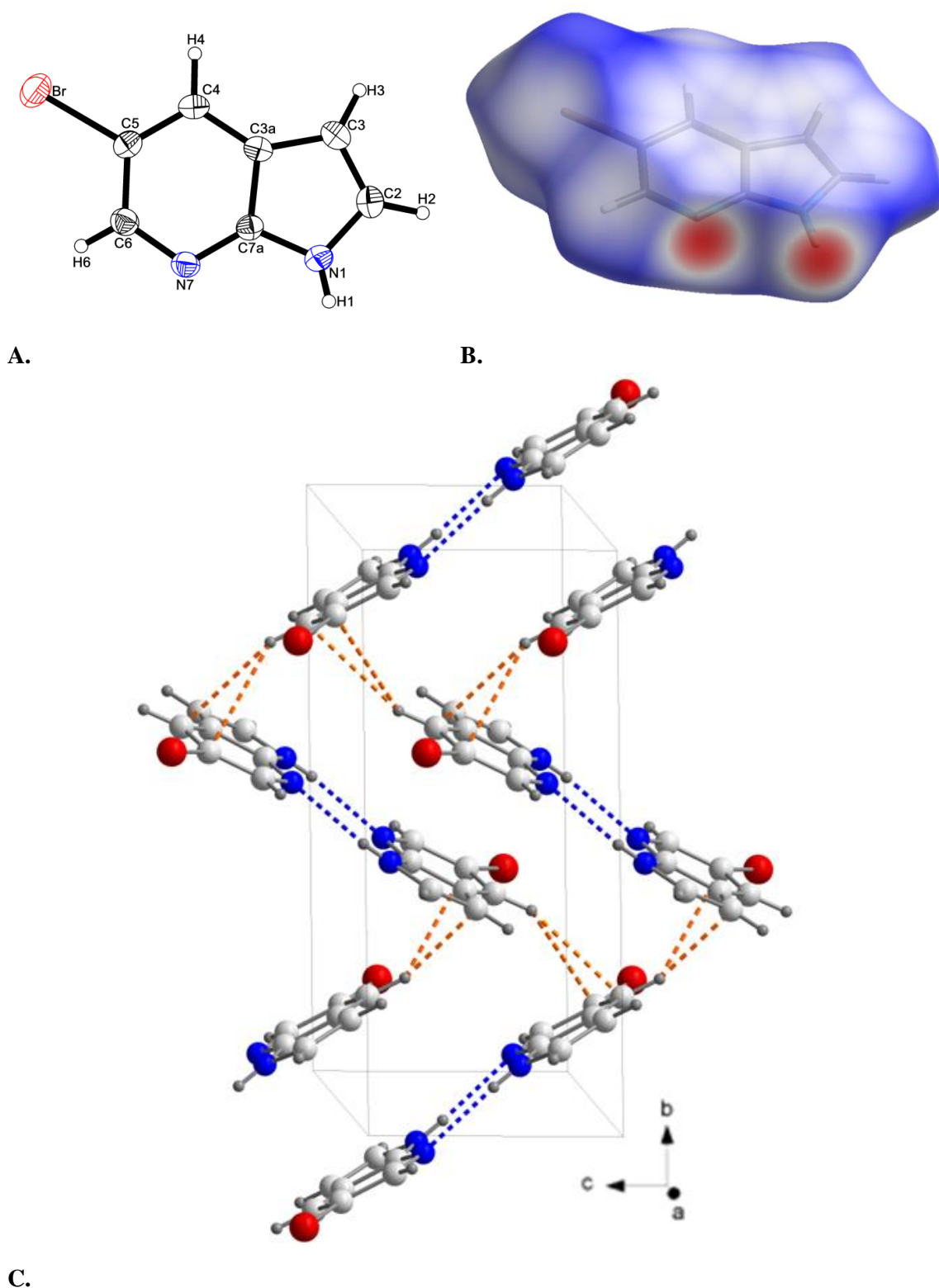


C.

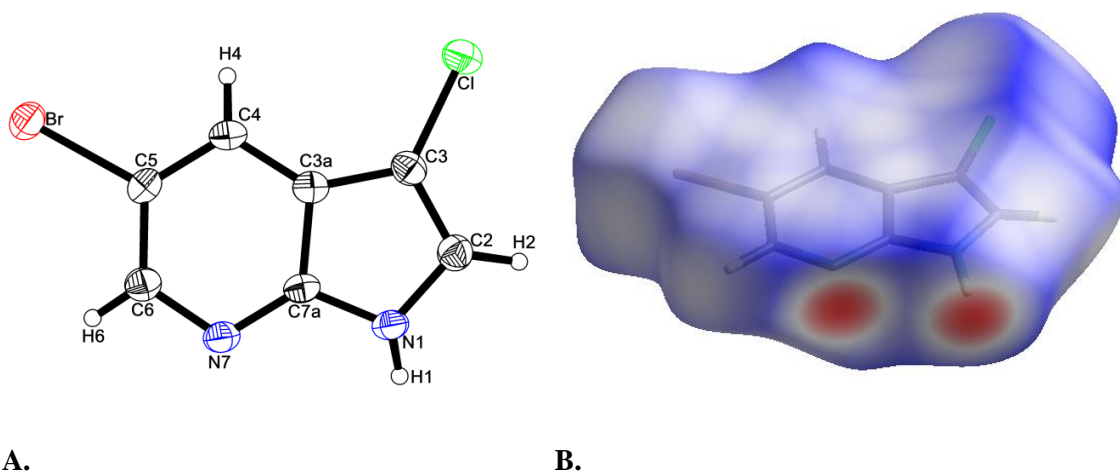
Rys. 10. Diagram molekularny 3Br7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzyzwiązkowe wiązania wodorowe N–H...N (przerywana linia niebieska) (C).



Rys. 11. Diagram molekularny 4Br7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzyzwiązkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) i C–H···Br (przerywana linia czerwona) (C).



Rys. 12. Diagram molekularny 5Br7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzyzwiązkowe wiązania wodorowe N–H \cdots N (przerywana linia niebieska) i C–H \cdots C (przerywana linia czerwona) (C).



A.

B.

C.

Rys. 13. Diagram molekularny 5Br3Cl7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzyzwiązkowe wiązania wodorowe N–H \cdots N i C–H \cdots Br (linia turkusowa) (C).

Tabela 4. Dane krystalograficzne i strukturalne dla halogenopochodnych 7AIH.

	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	5Br7AIH	5Br3Cl7AIH
Wzór strukturalny	C ₇ H ₅ N ₂ Br	C ₇ H ₅ N ₂ Cl	C ₇ H ₅ N ₂ Br	C ₇ H ₅ N ₂ Br	C ₇ H ₄ N ₂ BrCl
Masa cząsteczkowa	197,04	152,58	197,04	197,04	231,48
Temperatura (K)	299 (2)	299 (2)	299 (2)	299 (2)	299 (2)
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	C2/c
a (Å)	12,6586(3)	12,3438(3)	5,38136(13)	8,9975(2)	22,9444(10)
b (Å)	3,98664(12)	3,85964(11)	9,2262(2)	13,6650(4)	3,91953(12)
c (Å)	14,1189(4)	14,4698(4)	13,9806(4)	5,87403(17)	17,8500(6)
β (°)	100,901(2)	100,739(2)	90,052(2)	103,166(2)	102,621(4)
V (Å ³)	699,66 (3)	677,31(3)	694,13(3)	703,23(3)	1566,48(10)
Z	4	4	4	4	8
Gęstość obliczona (Mg m ⁻³)	1,871	1,496	1,885	1,861	1,963
Rozmiar kryształu (mm)	0,05 x 0,40 x 0,40	0,30 x 0,20 x 0,10	0,20 x 0,20 x 0,25	0,30 x 0,20 x 0,10	0,07 x 0,15x 0,30
R (int)	0,0266	0,0218	0,0221	0,0183	0,0346
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0,270, -0,291	0,158, -0,169	0,347, -0,215	0,477, -0,413	0,754, -0,282
F(000)	384	312	384	384	896
R ₁ , wR ₂	0,0256, 0,0608	0,0325, 0,0817	0,0229, 0,0547	0,0278, 0,0650	0,0472, 0,1106

Tabela 5. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla badanych halogenopochodnych 7AIH.

	3Br7AIH		3Cl7AIH		4Br7AIH		4Cl7AIH		5Br7AIH		5Br3Cl7AIH		3Br4Cl7AIH
	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp. [90]	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Teor.
N1–C2	1,373(3)	1,379	1,368(2)	1,379	1,373(3)	1,378	1,3757(9)	1,378	1,378(4)	1,378	1,367(7)	1,379	1,375
C2–C3	1,350(3)	1,371	1,351(2)	1,370	1,361(4)	1,372	1,374(1)	1,372	1,353(4)	1,372	1,359(7)	1,371	1,371
C3–C3a	1,416(3)	1,429	1,417(2)	1,428	1,425(3)	1,429	1,4287(9)	1,429	1,423(4)	1,431	1,410(7)	1,428	1,433
C3a–C4	1,396(3)	1,396	1,395(2)	1,396	1,387(3)	1,394	1,3926(9)	1,394	1,391(4)	1,398	1,379(7)	1,396	1,399
C4–C5	1,377(4)	1,390	1,370(3)	1,390	1,373(3)	1,388	1,387(1)	1,388	1,371(4)	1,388	1,379(7)	1,387	1,389
C5–C6	1,386(4)	1,403	1,387(3)	1,403	1,387(4)	1,402	1,404(1)	1,402	1,392(4)	1,403	1,386(7)	1,404	1,400
C6–N7	1,332(3)	1,337	1,337(2)	1,337	1,334(3)	1,336	1,3397(9)	1,337	1,337(3)	1,336	1,337(6)	1,335	1,335
N7–C7a	1,331(3)	1,336	1,335(2)	1,335	1,335(3)	1,335	1,3386(8)	1,335	1,334(3)	1,334	1,326(6)	1,334	1,335
N1–C7a	1,369(3)	1,369	1,363(2)	1,368	1,364(3)	1,368	1,3654(8)	1,368	1,361(4)	1,368	1,353(6)	1,368	1,366
C3a–C7a	1,410(3)	1,427	1,408(2)	1,426	1,416(3)	1,430	1,4229(8)	1,429	1,425(3)	1,427	1,427(6)	1,425	1,433
N1–H1	0,77(3)	1,032	0,840(19)	1,032	0,82(3)	1,031	0,88(2)	1,031	0,79(3)	1,029	0,75(6)	1,030	1,032
C2–H2	0,94(3)	1,078	0,912(18)	1,078	0,95(3)	1,079	0,98(2)	1,079	0,97(3)	1,080	0,92(6)	1,078	1,078
C3–X3	1,877(2)	1,893	1,7217(17)	1,738	0,93(3)	1,077	0,96(2)	1,078	0,93(3)	1,078	1,745(5)	1,736	1,893
C4–X4	0,94(3)	1,084	0,95(2)	1,084	1,893(2)	1,911	1,7315(7)	1,751	0,96(3)	1,083	0,84(5)	1,083	1,746
C5–X5	0,89(3)	1,083	0,95(2)	1,083	0,92(3)	1,081	0,98(2)	1,081	1,906(3)	1,917	1,896(5)	1,914	1,081
C6–H6	0,94(3)	1,085	0,97(2)	1,085	0,89(3)	1,085	0,87(2)	1,085	0,89(3)	1,084	0,86(5)	1,084	1,085
C2–N1–C7a	108,4(2)	108,6	108,47(14)	108,6	108,5(2)	108,5	108,44(6)	108,5	108,4(2)	108,3	109,3(4)	108,6	108,7
N1–C2–C3	109,2(2)	109,5	109,23(16)	109,4	110,5(2)	110,6	110,75(6)	110,6	110,3(3)	110,6	109,3(5)	109,5	109,9

	3Br7AIH		3Cl7AIH		4Br7AIH		4Cl7AIH		5Br7AIH		5Br3Cl7AIH		3Br4Cl7AIH
	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp. [90]	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Teor.
C2–C3–C3a	108,5(2)	107,8	108,44(15)	107,9	106,4(2)	106,4	105,85(6)	106,3	107,2(2)	106,4	107,8(4)	107,8	107,5
C3–C3a–C7a	105,51(19)	105,5	105,24(14)	105,5	106,9(2)	106,8	107,14(5)	106,9	106,2(2)	106,6	106,0(4)	105,6	105,4
C4–C3a–C7a	117,1(2)	117,4	117,05(16)	117,5	115,5(2)	115,7	115,80(5)	115,5	116,9(2)	117,1	117,2(4)	117,8	115,4
C3a–C4–C5	117,2(2)	117,5	117,56(17)	117,5	119,4(2)	119,3	119,34(6)	119,3	116,9(2)	116,9	116,5(4)	116,6	119,0
C4–C5–C6	120,4(2)	120,1	120,53(17)	120,1	119,3(2)	119,1	119,06(6)	119,1	122,1(2)	121,4	122,2(4)	121,3	119,7
C5–C6–N7	124,7(3)	124,0	124,25(18)	124,0	124,7(2)	124,3	124,32(6)	124,3	122,8(3)	122,8	122,8(5)	122,9	124,0
C6–N7–C7a	114,1(2)	115,5	114,37(15)	115,4	114,2(2)	115,3	114,77(6)	115,2	115,1(2)	115,9	114,9(4)	116,0	115,4
C3a–C7a–N7	126,6(2)	125,5	126,23(15)	125,5	126,8(2)	126,4	126,70(6)	126,4	126,2(2)	125,8	126,3(4)	125,3	126,5
N1–C7a–C3a	108,3(2)	108,6	108,62(14)	108,6	107,7(19)	107,8	107,83(5)	107,7	107,9(2)	108,1	107,6(4)	108,6	108,5
N7–C7a–N1	125,1(2)	126,0	125,15(15)	126,0	125,5(2)	125,9	125,47(6)	125,9	125,9(2)	126,1	126,1(4)	126,2	125,1
C4–C3a–C3	137,4(2)	137,0	137,71(17)	137,0	137,6(2)	137,5	137,06(6)	137,4	136,8(2)	136,3	136,8(5)	136,6	139,1
H1–N1–C2	127(2)	126,5	127,2(17)	126,5	127,7(19)	126,9	128(1)	126,8	125(2)	126,8	127(5)	126,5	126,7
H1–N1–C7a	124(2)	124,9	124,1(12)	124,9	123,7(19)	124,6	123(1)	124,6	126(2)	124,9	123(5)	124,9	124,6
H2–C2–N1	118,0(19)	121,2	120,3(11)	121,4	119,6(17)	120,2	121,2(9)	120,2	120,6(17)	120,2	124(4)	121,3	121,3
H2–C2–C3	132,7(19)	129,3	130,5(11)	129,2	129,8(17)	129,2	128,0(9)	129,2	129,0(17)	129,3	126(4)	129,2	128,8
X3–C3–C2	125,8(2)	126,0	126,03(14)	126,1	128,5(17)	126,6	127(1)	126,6	125(2)	126,1	125,6(4)	126,2	123,6
X3–C3–C3a	125,65(18)	126,2	126,53(13)	126,0	125,1(17)	127,1	127(1)	127,1	128(2)	127,4	126,6(4)	126,1	128,9
X4–C4–C3a	120,4(16)	121,1	119,0(12)	121,2	119,13(16)	120,4	119,41(5)	120,4	122,0(18)	121,9	123(3)	121,7	121,9
X4–C4–C5	122,4(16)	121,4	123,4(12)	121,4	121,45(18)	120,3	121,25(5)	120,3	121,0(18)	121,1	120(3)	121,6	119,0
X5–C5–C4	122,1(19)	120,8	123,8(23)	120,8	121,8(19)	121,1	122(1)	120,8	119,75(19)	120,1	119,8(4)	120,2	120,3
X5–C5–C6	117,5(19)	119,2	115,6(12)	119,2	118,9(19)	119,8	119(1)	120,1	118,1(2)	118,5	118,0(4)	118,5	120,1

	3Br7AIH		3Cl7AIH		4Br7AIH		4Cl7AIH		5Br7AIH		5Br3Cl7AIH		3Br4Cl7AIH
	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp. [90]	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Teor.
H6-C6-C5	119,8(16)	119,9	122,2(11)	119,9	119,6(19)	119,3	123(1)	119,3	121,2(18)	120,1	125(3)	120,0	119,5
H6-C6-N7	115,5(16)	116,1	113,6(12)	116,1	115,7(19)	116,4	112(1)	116,4	115,9(18)	117,1	113(3)	117,0	116,5

Objaśnienia stosowanych skrótów: 3Br7AIH (X3 = Br, X4 = H, X5 = H), 3Cl7AIH (X3 = Cl, X4 = H, X5 = H), 4Br7AIH (X3 = H, X4 = Br, X5 = H), 4Cl7AIH (X3 = H, X4 = Cl, X5 = H), 5Br7AIH (X3 = H, X4 = H, X5 = Br), 5Br3Cl7AIH (X3 = Cl, X4 = H, X5 = Br), 3Br4Cl7AIH (X3 = Br, X4 = Cl, X5 = H).

Jak wynika z danych zebranych w tabeli 5 wszystkie długości wiązań C2–C3 są krótsze od wiązań C3–C3a, co wskazuje, że wiązania C2–C3 mają charakter wiązań podwójnych, a wiązania C3–C3a można uznać za wiązania pojedyncze. Długości pozostałych wiązań w pierścieniu pirydyny przyjmują wartości pośrednie między tymi dla wiązań pojedynczych i podwójnych. Wartości kątów w pierścieniu pirydyny wszystkich badanych związków (z pominięciem kątów C–C–H i N–C–H,) są w zakresie od 114,1(2)^o do 126,8(2)^o, natomiast w pierścieniu pirolu (z pominięciem kątów C–C–H, C–N–H, N–C–H) mieszczą się w przedziale od 105,24(14)^o do 110,75(6)^o.

Podstawienie atomów fluorowca w pozycji 3, 4 i 5 7AIH nie powoduje znaczących zmian długości wiązań w pierścieniach pirydyny i pirolu, w porównaniu do 7AIH [41]. Wiązanie C3–Cl 1,745(5) Å w 5Br3Cl7AIH jest nieznacznie dłuższe niż w 3Cl7AIH (1,7217(17) Å) i w 4Cl7AIH (1,7315(5) Å), i w innych pochodnych chloropirydyny (od 1,725(3) Å do 1,740(3) Å) [132, 133]. Długości wiązań C–Br są równe: 1,877(2) Å dla 3Br7AIH, 1,893(2) Å dla 4Br7AIH, 1,906(3) Å dla 5Br7AIH i 1,896(5) Å dla 5Br3Cl7AIH. Wartości te są zbliżone do odpowiednich długości wiązań dla innych pochodnych bromopirydyny (od 1,868(4) Å do 1,909(2) Å) [134-136] i pochodnych bromopirolu (od 1,858(4) Å do 1,875(3) Å) [137, 138].

Na rys. 9-13 przedstawiono powierzchnie Hirshfelda zmapowane za pomocą d_{norm} przy użyciu programu CrystalExplorer [139]. Obliczone powierzchnie Hirshfelda są przydatne do identyfikacji i zobrazowania ważnych oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach. Określają one punkty, w których udział w gęstości elektronowej cząsteczki wewnątrz powierzchni jest równy udziałowi wszystkich innych cząsteczek w kryształach. Czerwone duże plamki w pobliżu atomów wodoru H1 reprezentują donory wiązań wodorowych N1–H1...N7. Czerwone duże plamki pojawiające się w pobliżu atomów azotu N7 reprezentują akceptory wiązań wodorowych N1–H1...N7.

Jak pokazano na rys. 9-13 każda para cząsteczek badanych związków tworzy centrosymetryczne dimery powiązane podwójnymi prawie liniowymi wiązaniami wodorowymi N1–H1...N7. Parametry geometryczne wiązań wodorowych zebrano w tabeli 6. We wszystkich badanych dimerach kąty N1–H...N7 wykazują pewne odchylenie od liniowości, w zakresie od 6(3)^o w 4Br7AIH do 11(6)^o w 5Br3Cl7AIH. Odległości N1...N7 są równe: 2,905(3), 2,901(2), 2,937(3), 2,988(3) i 2,965(6) Å odpowiednio dla 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 4Br7AIH, 5Br7AIH i 5Br3Cl7AIH.

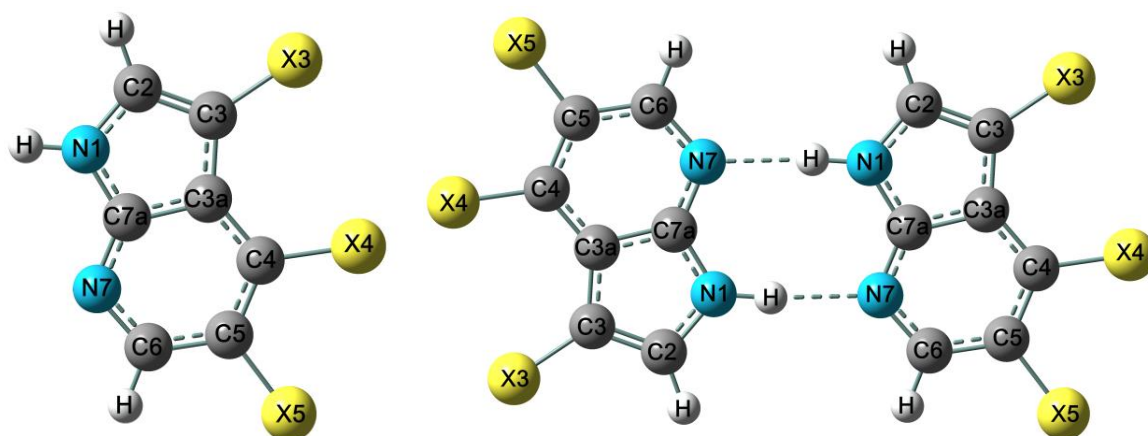
Tabela 6. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) i obliczonych (teor.) parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w badanych halogenopochodnych 7AIH.

	D–H...A	d (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	D–H...A
3Br7AIH	N1–H1...N7 ^a _(eksp.)	0,77(3)	2,14(3)	2,905(3)	173(2)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,03	1,92	2,948	171,6
3Cl7AIH	N1–H1...N7 ^f _(eksp.)	0,840(19)	2,067(19)	2,901(2)	172,2(17)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,032	1,924	2,949	171,6
	C6–H6...Cl ^g _(eksp.)	0,968(2)	3,07(2)	3,738(2)	127,4(4)
4Br7AIH	N1–H1...N7 ^b _(eksp.)	0,82(3)	2,12(3)	2,937(3)	174(3)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,03	1,93	2,953	171,6
	C2–H2...Br ^c _(eksp.)	0,95(3)	3,04(3)	3,924(3)	155(2)
4Cl7AIH	N1–H1...N7 ^h _(eksp.) [90]	0,88(2)	2,02(2)	2,896(1)	174,6(19)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,03	1,93	2,956	171,7
	C2–H2...Cl ⁱ _(eksp.) [90]	0,98(2)	2,94(2)	3,832(1)	152,5(12)
5Br7AIH	N1–H1...N7 ^l _(eksp.) [89]	0,88	2,12	2,960(5)	159
	N1–H1...N7 ^d _(eksp.)	0,79(3)	2,21(3)	2,988(3)	169(3)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,03	1,95	2,970	171,3
	C4–H4...C4 ^m _(eksp.) [89]	0,95	2,82	3,798(6)	162
	C4–H4...C5 ^m _(eksp.) [89]	0,95	2,84	3,656(7)	144
	C4–H4...C4 ^e _(eksp.)	0,96(3)	2,88(3)	3,797(3)	160(2)
5Br3Cl7AIH	C4–H4...C5 ^e _(eksp.)	0,96(3)	2,92(3)	3,735(4)	143(2)
	N1–H1...N7 ^j _(eksp.)	0,75(6)	2,23(7)	2,965(6)	169(6)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,03	1,94	2,959	171,1
3Br4Cl7AIH	C2–H2...Br ^k _(eksp.)	0,92(6)	3,04(6)	3,844(6)	146(5)
	N1–H1...N7 _(teor.)	1,03	1,92	2,946	172,2

Kody symetrii: (a) 1-x, 1-y, 1-z; (b) 2-x, 1-y, -z; (c) 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; (d) 1-x, 1-y, 2-z; (e) x, 1/2-y, -1/2+z; (f) 1-x, 1-y, 2-z; (g) 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; (h) -x+2, -y, -z+1; (i) 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z; (j) 1/2-x, 1/2-y, 1-z; (k) x, 1-y, -1/2+z; (l) -x+1, -y+1, -z+1; (m) -y+1/2, z-1/2.

Jak pokazano na rys. 9-13 oraz w tabeli 6 struktury krystaliczne 4Br7AIH i 5Br3Cl7AIH są stabilizowane nie tylko przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...N, ale także słabe międzycząsteczkowe wiązania wodorowe C–H...Br. Odległość C...Br jest równa 3,924(3) Å w 4Br7AIH i 3,844(6) Å w 5Br3Cl7AIH. W strukturze krystalicznej 5Br7AIH te słabe oddziaływania tracą znaczenie, a strukturę krystaliczną stabilizują słabe międzycząsteczkowe oddziaływania C–H...C o odległości 3,797(3) i 3,735(4) Å. Struktura krystaliczna 3Cl7AIH jest stabilizowana przez słabe międzycząsteczkowe wiązania wodorowe C–H...Cl (3,738(2) Å), podobnie jak w 4Cl7AIH (3,832(1) Å) [90]. Warto też wspomnieć, że w strukturze krystalicznej 5Br3Cl7AIH występują międzycząsteczkowe oddziaływania Br...Cl (odpychanie między atomami fluorowców) z odległością 3,5593(14) Å. Podobny interakcje występują w innych układach molekularnych z odległością Cl...Cl równą 3,486 Å [140] i odległościami Br...Br 3,927 Å i 4,133 Å [141].

Otrzymane wartości eksperymentalne porównano z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych. Obliczenia przeprowadzono dla monomerów i dimerów badanych ligandów, rys. 14. W obliczeniach dla dimerów uwzględniono oddziaływania międzycząsteczkowe, które ujawniły badania krystalograficzne. W dimerach jednostki monomeryczne są połączone międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H...N.



Rys. 14. Modele zastosowane w obliczeniach - monomerów (L) i dimerów (L)₂ wraz z numeracją atomów. Objaśnienia dla X jak w tabeli 5.

W tabeli 5 porównano obliczone parametry geometryczne uzyskane dla dimerów 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH z dostępnymi danymi eksperymentalnymi. Jak widać w tabeli 5 parametry strukturalne obliczone dla dimerów są w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi.

Aby ocenić wartości uzyskanych parametrów teoretycznych dla zastosowanych modeli obliczono ogólne średnie odchylenia procentowe (D) zgodnie z procedurą podaną w literaturze [142]. Średnie odchylenia procentowe (D) obliczone dla dimerów pomiędzy eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań (z pominięciem wiązań C–H i N–H) wynoszą: 0,26% dla 4Cl7AIH, 0,58% dla 5Br7AIH, 0,59% dla 4Br7AIH, 0,72% dla 3Br7AIH, 0,75% dla 3Cl7AIH i 0,80% dla 5Br3Cl7AIH. Wartości D dla kątów (z pominięciem tych dotyczących kątów C–C–H, C–N–H i N–C–H wynoszą: 0,27% dla 4Cl7AIH, 0,31% dla 4Br7AIH, 5Br7AIH i 3Cl7AIH, 0,42% dla 5Br3Cl7AIH oraz 0,43% dla 3Br7AIH. Nieznacznie większe odchylenia procentowe otrzymano dla monomerów. Wartości D dla analogicznych długości wiązań wynoszą na przykład 1,12% dla 3Cl7AIH i 0,99% dla 5Br7AIH, natomiast dla analogicznych kątów 0,34% dla 3Cl7AIH i 0,35% dla 5Br7AIH.

Obliczone dla dimerów parametry geometryczne międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...N są zawarte w tabeli 6. Wykazują one również na bardzo dobrą zgodność z wartościami eksperymentalnymi, na przykład obliczone odległości N1...N7 dla dimerów 4Br7AIH i 5Br3Cl7AIH są równe odpowiednio 2,953Å (eksp. 2,937(3)Å) i 2,959Å (eksp. 2,965(6)Å). Przewidywane kąty N1–H1...N7 wynoszą 171,6° (eksp. 174(3)°) dla 4Br7AIH i 171,1° (eksp. 169(6)°) dla 5Br3Cl7AIH.

5.1.2. Widma oscylacyjne halogenopochodnych 7AIH

W celu otrzymania dokładnej interpretacji widm oscylacyjnych wykonano obliczenia DFT liczb falowych, intensywności IR, aktywności i intensywności ramanowskich, drgań normalnych dla zoptymalizowanych struktur molekularnych monomerów i dimerów. 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.

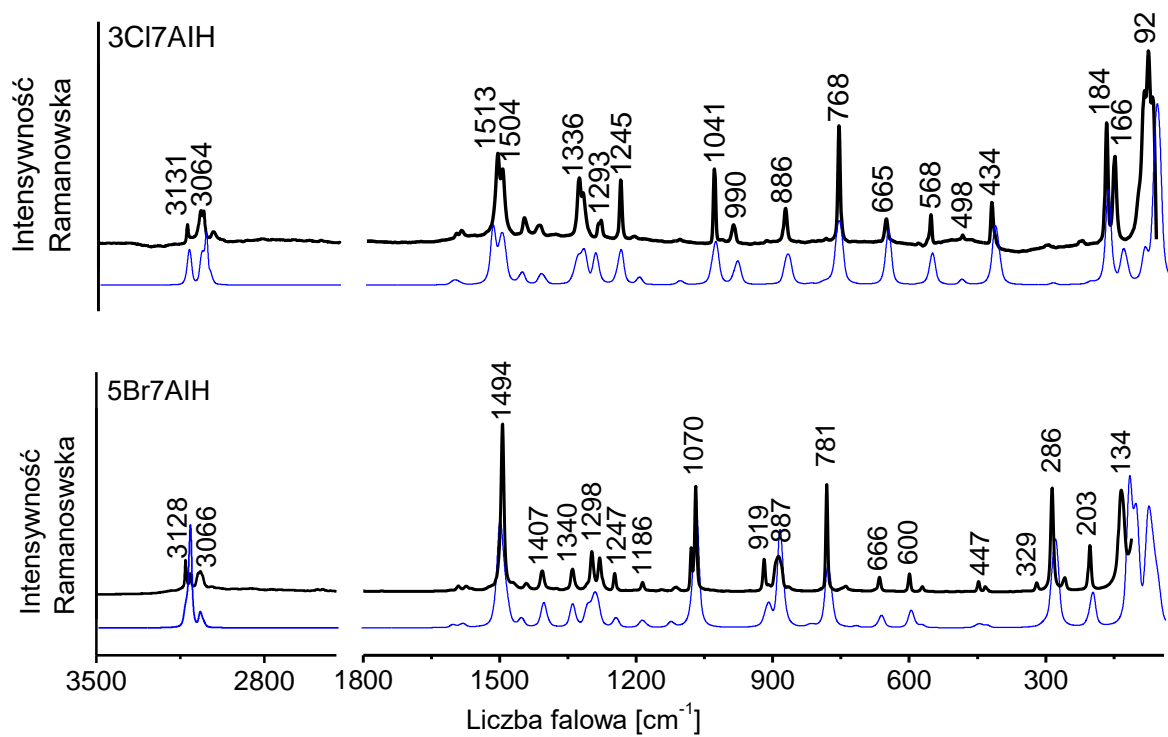
Dla monomerów zbudowanych z 15 atomów generowanych jest 39 drgań normalnych, które można podzielić na 15 drgań rozciągających i 24 drgania zginające. Ponieważ każda cząsteczka monomeru jest płaska i ma symetrię C_s prowadzi to do 27 drgań normalnych o symetrii A' oraz 12 drgań normalnych o symetrii A'' . Wszystkie te drgania normalne powinny być aktywne w widmach IR i Ramana. Każdy dimer ma symetrię C_i i generuje 42 drgania normalne o symetrii A_g (aktywne w widmie Ramana) oraz 42 drgania normalne o symetrii A_u (aktywne w widmie IR).

Eksperymentalne i obliczone (dla dimerów) widma IR i Ramana badanych halogenopochodnych 7AIH i ich deuterowanych pochodnych pokazano na rys. 15-20.

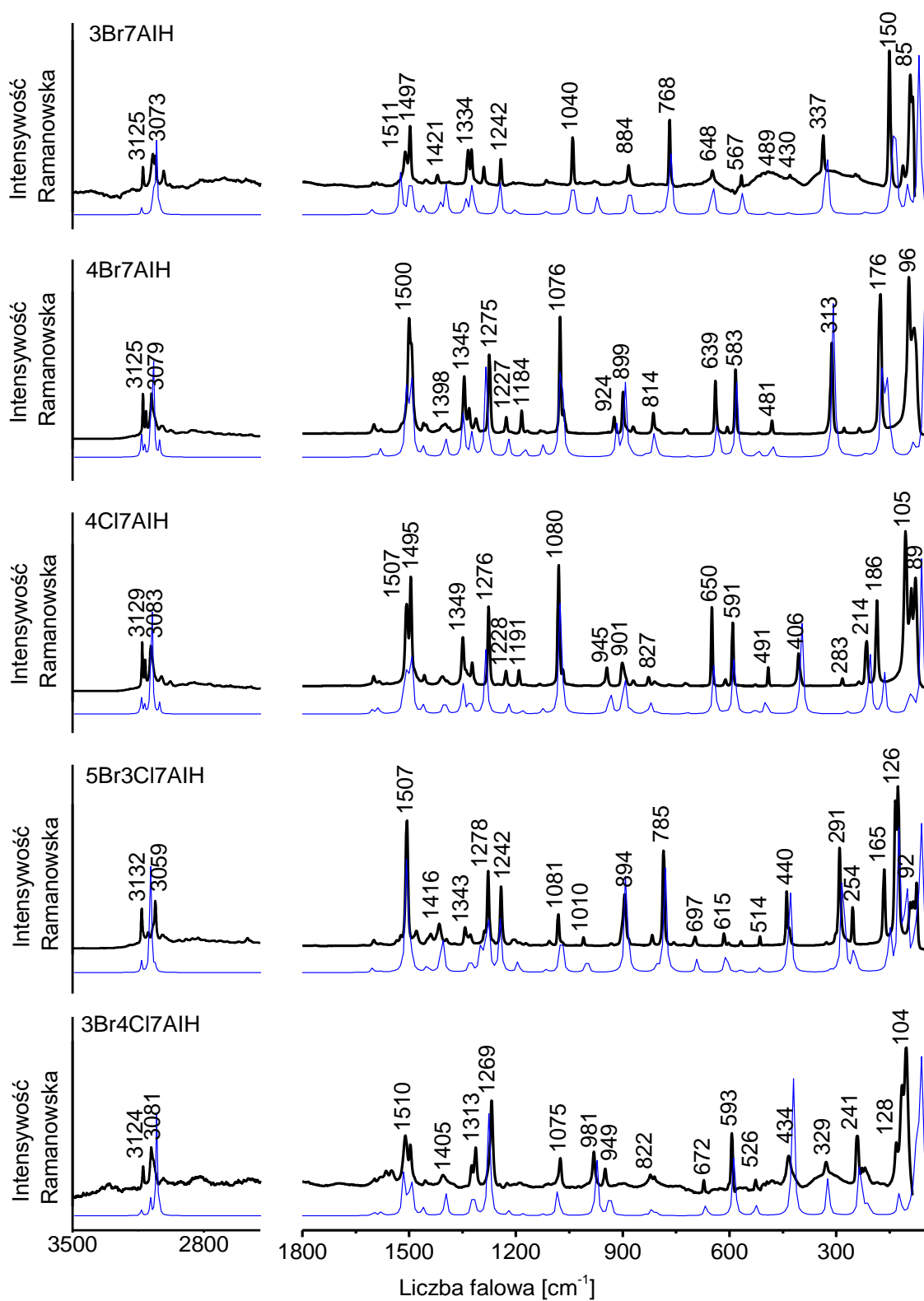
Liczby falowe pasm obserwowanych w widma IR i Ramana 3Br7AIH i 3Cl7AIH oraz odpowiadające im obliczone liczby falowe porównano w tabeli 7. Przypisania pasm w widmach oscylacyjnych dokonano na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej (PED). Analogiczne porównania dla 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH przedstawiono w tabelach 8-10.

Przeprowadzone obliczenia pokazują, że większość odpowiednich drgań antysymetryczne (A_u) i symetryczne (A_g) dla dimerów ma bardzo podobne lub identyczne liczby falowe. Dlatego, aby zmniejszyć wielkości tabel odpowiednie drgania normalne zostały umieszczone w jednym rzędzie. Jeśli jednak obliczone liczby falowe dla drgań normalnych A_u i A_g ujawniły wyraźne różnice, zostały wymienione w osobnych wierszach.

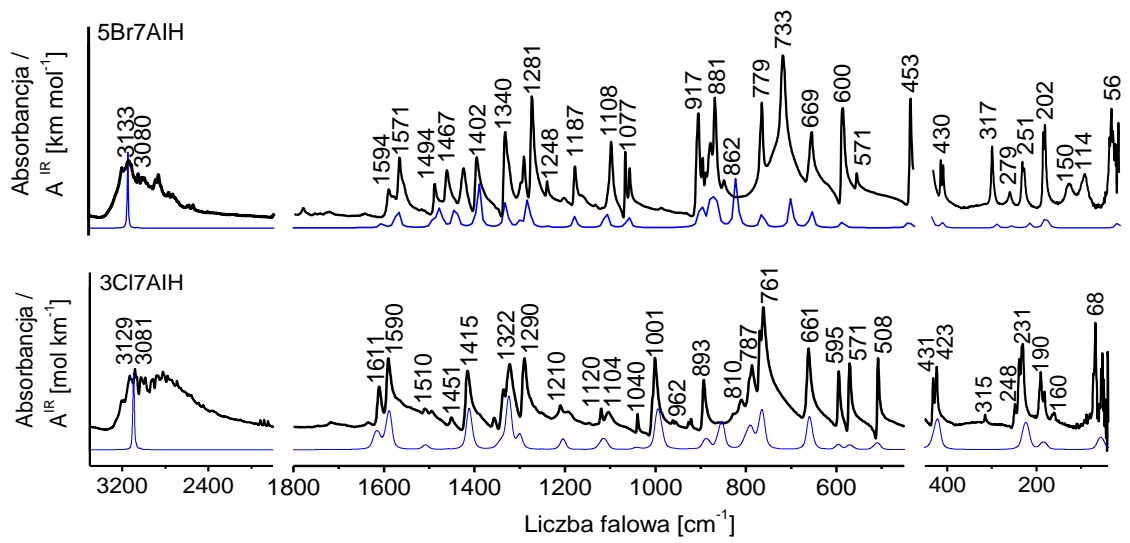
Jak widać na rys. 15-16 obliczone dla dimeru widma Ramana bardzo dobrze odtwarzają widma eksperymentalne, zarówno, jeśli chodzi o położenia pasm jak i ich intensywności. W przypadku widm w podczerwieni (rys. 17-20), istnieje również bardzo dobra zgodność między odpowiednimi eksperymentalnymi i obliczonymi liczbami falowymi oraz intensywnościami pasm w zakresie poniżej 1700 cm^{-1} . Niestety, intensywności pasm w podczerwieni przewidywane dla drgań rozciągających N-H i N-D w dimerach związanych wiązaniami wodorowymi są silnie przeszacowane.



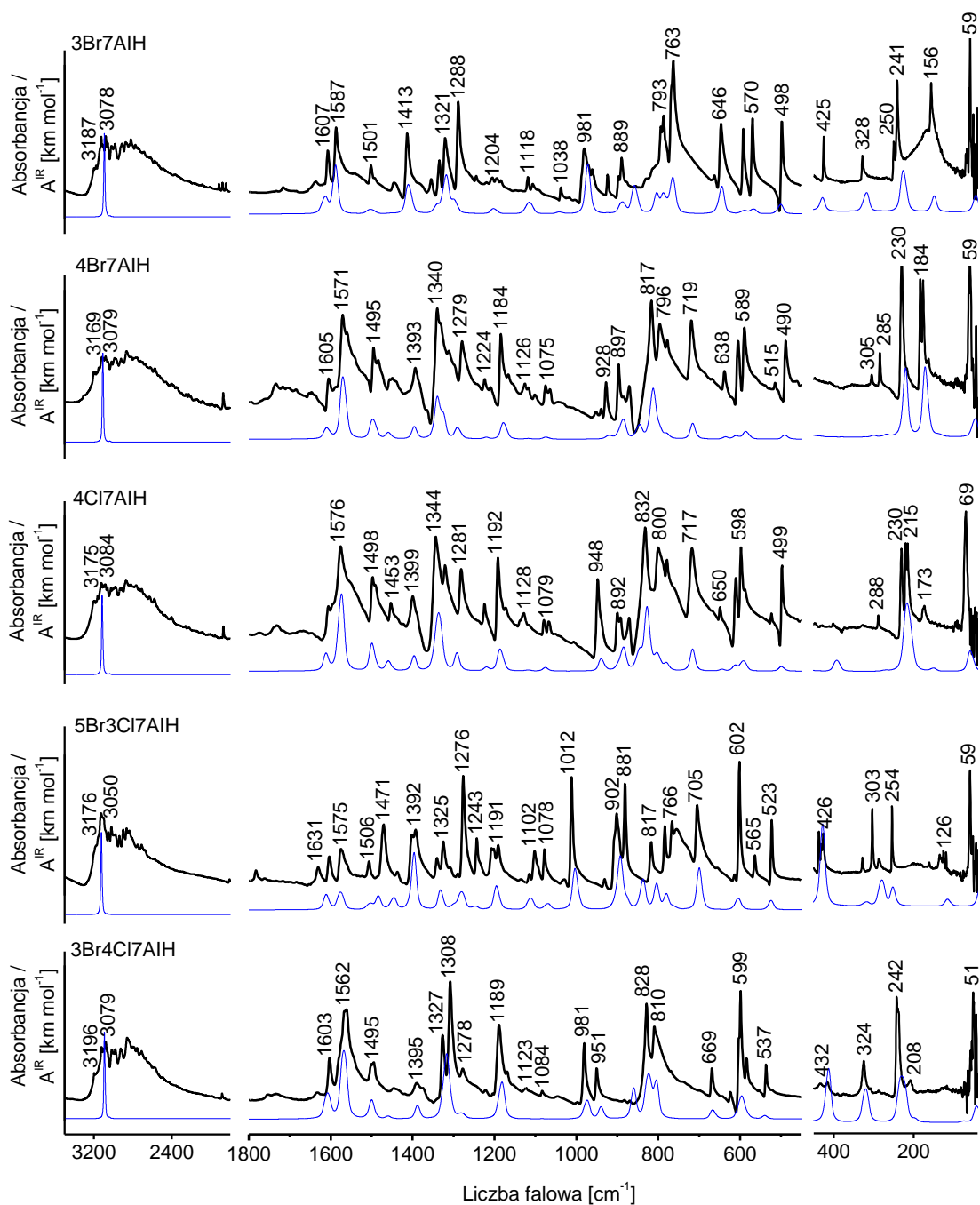
Rys. 15. Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 3CI7AIH i 5Br7AIH w zakresie 3500-40 cm^{-1} .



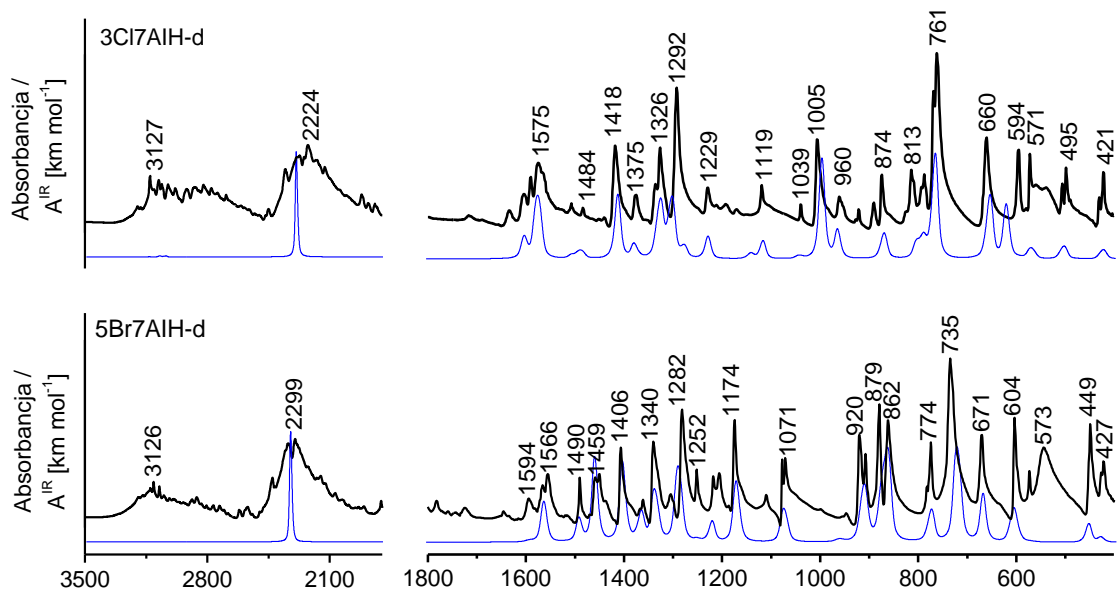
Rys. 16. Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 3Br7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH w zakresie 3500-40 cm^{-1} .



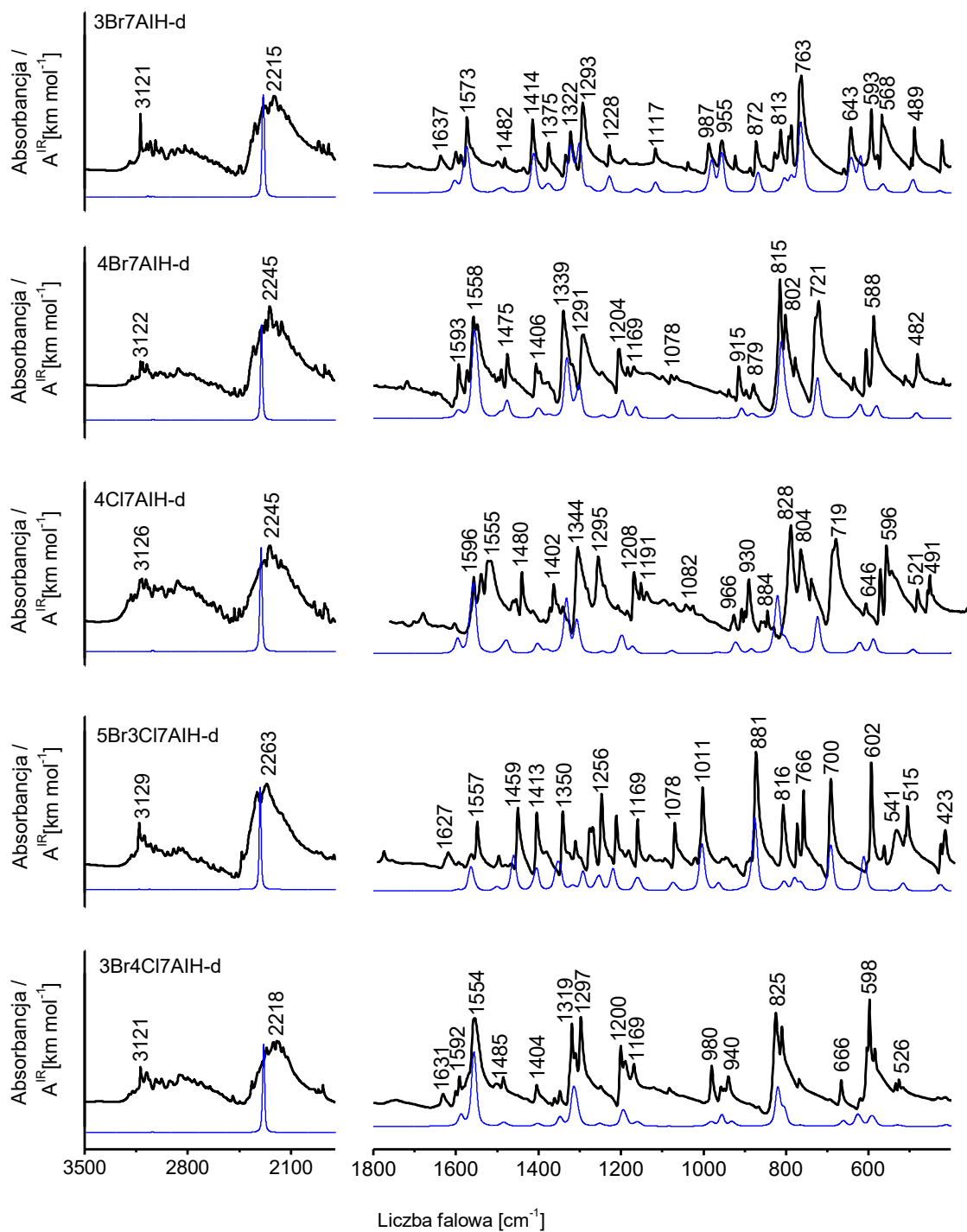
Rys. 17. Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 5Br7AIH, 3Cl7AIH w zakresie 3500-40 cm^{-1} .



Rys. 18. Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 3Br7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH w zakresie 3500-40 cm⁻¹.



Rys. 19. Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla deuterowanych pochodnych 3Cl7AIH-d i 5Br7AIH-d w zakresie 3500-400 cm^{-1} .



Rys. 20. Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla deuterowanych pochodnych 3Br7AIH-d, 4Br7AIH-d, 4Cl7AIH-d, 5Br3Cl7AIH-d i 3Br4Cl7AIH-d w zakresie $3500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 7. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla 3Br7AIH i 3Cl7AIH wraz z ich przypisaniami.

3Br7AIH				3Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
		3093 (A_u)	$\nu_{as}(\text{HN}_B)$			3095 (A_u)	$\nu_{as}(\text{NH}_B)$
		3056 (A_g)	$\nu_s(\text{HN}_B)$			3058 (A_g)	$\nu_s(\text{NH}_B)$
3123 m	3125 w	3132, 3132	$\nu(\text{C2H})$	3129 s	3131 m	3134, 3134	$\nu(\text{C2H})$
3078 m	3073 w	3071, 3071	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$	3081 s	3075 m	3072, 3071	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$
3058 m	3059 w	3054, 3052	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$	3065 s	3064 m	3055, 3054	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
3020 m	3015 w	3034, 3034	$\nu(\text{C6H})$	3026 s	3024 w	3035, 3034	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$
1607 m		1615, 1606	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1611 m	1604 w	1616, 1608	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$
1587 s		1589, 1595	$\nu(\text{R6})$	1590 s	1593 w	1597, 1590	$\nu(\text{R6})$
1501 w	1511 m	1508, 1524	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1510 w	1513 s	1524, 1510	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$
	1497 s	1497, 1496	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1495 w	1504 s	1504, 1504	$\nu(\text{R5})$
1445 w	1453 w	1455, 1459	$\delta(\text{NH}_B), \delta(\text{CH})$	1451 w	1456 m	1462, 1459	$\delta(\text{NH}_B), \delta(\text{CH})$
1413 s	1421 w	1409, 1414	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1415 s	1423 m	1417, 1411	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1335 m^c	1334 m	1342, 1341	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1336 m	1336 s	1343, 1342	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$
1321 s	1325 m	1319, 1322	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1322 s	1328 s	1329, 1324	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1288 vs	1290 w	1297, 1296	$\nu(\text{R6})$	1290 s	1293 m	1300, 1299	$\nu(\text{R6})$
1245 w	1242 m	1249, 1245	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$		1245 s	1250, 1246	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1204 w^c		1201, 1201	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1210 m^c	1215 w	1205, 1205	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{C3Cl})$
1118 w	1114 w	1119, 1120	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1120 m		1119, 1118	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1107 w		1111, 1113	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1104 m		1113, 1111	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$

3Br7AIH				3Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
1038 w	1040 s	1041, 1040	v(R6)	1040 m	1041 s	1041, 1039	v(R5)
981 s	979 w	972, 970	δ (R5), v(C3Br)	1001 s	990 m	993, 991	v(R5), v(C3Cl), v(R5)
961m		958, 958	γ (CH)	962 w		959, 959	γ (CH)
924 m	925 w	922, 922	γ (CH)	921 w		822, 822	γ (CH)
896 w	884 m	888, 880	δ (R6)		886 s	888, 880	δ (R6), δ (R5)
889 m		857 (A _u)	γ_{as} (NH _B)	893 s		855 (A _u)	γ_{as} (NH _B)
		831 (A _g)	γ_s (NH _B)			830 (A _g)	γ_s (NH _B)
793 s		804, 805	γ (CH)	810 s		800, 799	τ (R6), τ (R5), γ (CH)
787 s		786, 784	γ (CH)	787 m		787, 784	γ (CH)
	768 s	768, 766	v(R5), v(R6)	769 s	768 vs	769, 768	δ (R5), δ (R6)
763 vs		763, 762	τ (R5), τ (R6), γ (CH)	761 vs		764, 763	γ (CH), τ (R5/R6)
646 s	648 w	646, 647	δ (R5), δ (R6), v(C3Br)	661 s	665 m	661, 659	v(C3Cl), δ (R6)
592 s		591, 587	τ (R6), τ (R5)	595 s		596, 592	τ (R6), γ (C3Cl), τ (R6)
570 s		572, 573	τ (R5), τ (R6), δ (R6), γ (CH)	571 s		574, 573	τ (R5), τ (R6)
	567 w	567, 563	τ (R5), τ (R6), δ (R6), γ (CH)		568 m	569, 564	δ (R6)
498 s	489 w	502, 489	δ (R5), δ (R6)	508 s	498 w	511, 499	δ (R6), δ (R5)
425 s	430 w	429, 433	τ (R6), γ (CH)	431 m	434 m	434, 430	τ (R5), τ (R6), γ (CH)
328 m	337 s	319, 327	v(C3Br)	423 m		425, 422	v(C3Cl), τ (R5), τ (R6), γ (CH)
250 m	246 w	286, 285	γ (C3Br), τ (R5), τ (R6)	315 w		300, 300	γ (C3Cl), τ (R5/R6)
241 vs		224, 217	τ (R5), τ (R6)	239/231 m ^c		224, 217	τ (R5/R6)
156 vs	150 vs	149, 142	δ (C3Br)	190/182 m ^c	184 s	184, 180	δ (C3Cl)

3Br7AIH				3Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
	112 w	125, 133	γ (C3Br), τ (R5), τ (R6)	160 w ^c	166 vw	145, 141	γ (C3Cl)
	85 vs	98 (A_g)	dimer stretch, ip bend	101 vw	101 vs	100 (A_g)	dimer stretch
		67 (A_g)	dimer oop wag		92 vs	79 (A_g)	dimer ip bend
		66 (A_g)	dimer ip bend	88 vw	83 vs	72 (A_g)	dimer wag
59 vs		45 (A_u)	dimer stretch, ip bend	68 m	68 s	56 (A_u)	dimer ip bend
41 m		33 (A_u)	dimer oop wag			34 (A_u)	dimer oop wag
		11 (A_u)	dimer opp twist			15 (A_u)	dimer opp twist

Objaśnienia stosowanych skrótów: s – silne, vs – bardzo silne, m – średnie, w – słabe, vw – bardzo słabe, v – drganie rozciągające, δ – drganie zginające w płaszczyźnie, γ – drganie zginające poza płaszczyznę, τ – drganie torsyjne, R5 – pierścień pięciocłonowy, R6 – pierścień sześciocłonowy, _{as} – antysymetryczne, _s – symetryczny, _B – atom wodoru zaangażowany w wiązanie wodorowe, _{ov} – nałożenie, ^c – efekt rozszczepienia pola krystalicznego, ^d – zmieniana kolejność obliczonych liczb falowych, _{stretch} – drganie rozciągające, _{ip bend} – drganie zginające w płaszczyźnie, _{oop} – drganie poza płaszczyznę, _{wag} – drganie wachlarzowe, _{twist} – drganie skręcające.

Tabela 8. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla 4Br7AIH i 4Cl7AIH wraz z ich przypisaniami.

4Br7AIH				4Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
		3108 (A_u)	$\nu_{as}(\text{NH}_B)$			3114 (A_u)	$\nu(\text{NH}_B)$
		3071 (A_g)	$\nu_s(\text{NH}_B)$			3076 (A_g)	$\nu(\text{NH}_B)$
3122 m	3125 w	3133, 3133	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$	3122 m	3129 w	3134, 3134	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$
3116 m	3109 w	3116, 3116	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$	3103 m	3113 w	3116, 3116	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$
3079 m	3079 w	3084, 3084	$\nu(\text{C5H})$	3084 m	3083 w	3084, 3084	$\nu(\text{C5H})$
3017 m	3025 w	3036, 3036	$\nu(\text{C6H})$	3024 m	3026 w	3037, 3037	$\nu(\text{C6H})$
1605 w	1599 w	1609, 1600	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1606 w	1600 w	1611, 1602	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$
1571 vs	1579 w	1569, 1581	$\nu(\text{R6})$	1576 vs	1584 w	1575, 1586	$\nu(\text{R6})$
1495 m	1500 vs	1497, 1506	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1498 s	1507 s	1498, 1511	$\delta(\text{NH}_B), \nu(\text{R6})$
1484 m	1460 w	1490, 1494	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1491 s	1495 vs	1495, 1495	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1456 w ^c	1452 w	1458, 1460	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH}), \delta(\text{NH}_B)$	1453 w	1457 w	1458, 1461	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH}), \delta(\text{NH}_B)$
1393 m	1398 w	1395, 1398	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1399 s	1406 w	1397, 1400	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1340 vs	1345 s ^c	1341, 1348	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1344 vs	1349 m	1342, 1349	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1311w	1313 w	1327, 1323	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1321 s	1323 w	1331, 1328	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1279 s	1275 s	1289, 1283	$\nu(\text{R6})$	1281 s	1276 s	1291, 1284	$\nu(\text{R6})$
1224 w	1227 w	1220, 1221	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1224 w	1228 w	1219, 1220	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1184 s ^c	1184 w	1177, 1175	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	1192 vs	1191 w	1185, 1182	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH}), \nu(\text{C4Cl})$
1126 w ^c	1131 w	1118, 1123	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1128 w	1133 w	1119, 1124	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1075 w	1076 vs	1076, 1074	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1079 w	1080 vs	1078, 1075	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$

4Br7AIH				4Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
1064 w	1066 w	1073, 1072	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1067 w	1068 w	1074, 1072	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
940 w		926, 925	$\gamma(\text{CH})$	948 s	945 w	938, 935	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{C4Cl})$
928 m	924 w	920, 916	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{C4Br})$	900 m	901 w	927, 926	$\gamma(\text{CH})$
897 m	899 m	894, 893	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{R5})$	892 m		895, 895	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
884 w	872 w	884, 874	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{R5})$	888 sh	870 vw	884, 874	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
871 m		847 (A _u)	$\gamma_{\text{as}}(\text{NH}_{\text{B}})$	871 m		847 (A _u)	$\gamma_{\text{as}}(\text{NH}_{\text{B}})$
		832 (A _g)	$\gamma_{\text{s}}(\text{NH}_{\text{B}})$			832 (A _g)	$\gamma_{\text{s}}(\text{NH}_{\text{B}})$
817 vs	814 w	814, 810	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	832 vs	827 w	826, 821	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$
796 vs		800, 799	$\gamma(\text{CH})$	800 s	810 w	801, 801	$\gamma(\text{CH})$
778 s		779, 774	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$	779 s	770 w	779, 774	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
719 s	725 w	715, 718	$\gamma(\text{CH})$	717 s	724 w	718, 716	$\gamma(\text{CH})$
638 w	639 s	635, 633	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C4Br})$	650 w	650 s	645, 643	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$
605 s	606 w	609, 605	$\tau(\text{R5})$	610 m	611w	613, 610	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$
589 s		585, 581	$\delta(\text{R6}), \tau(\text{R6}), \nu(\text{C4Br})$	598 s	591 s	592, 586	$\tau(\text{R6})$
	583 s	583, 579	$\tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Br})$	589 w		589, 586	$\tau(\text{R6})$
515 w	518 w	515, 519	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Br})$	524 w	527 w	525, 528	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$
490 s	481 w	490, 479	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	499 s	491 w	498, 487	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
305 w	313 vs	299, 307	$\nu(\text{C4Br})$	401 w	406 m	392, 397	$\nu(\text{C4Cl}), \delta(\text{R6})$
285 m	278 w	269, 264	$\gamma(\text{C4Br}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$	288 w	283 w	272, 269	$\gamma(\text{C4Cl}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$
230 vs	235 w	221, 217	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$	230 s	236 w	221, 217	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
184 vs	176 vs	170, 169	$\delta(\text{C4Br})$	215 s ^c	214 m	209, 206	$\delta(\text{C4Cl})$

4Br7AIH				4Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
176 vs		136, 154	$\gamma(C4Br)$, $\tau(R5)$, $\tau(R6)$	173 w	186 s	151, 165	$\tau(R5)$, $\tau(R6)$
	96 vs	86 (A_g)	dimer ip bend, stretch		105 vs	95 (A_g)	dimer stretch, ip bend
	80 vs	76 (A_g)	dimer stretch, ip bend		89 s	85 (A_g)	dimer ip bend
		52 (A_g)	dimer oop wag			59 (A_g)	dimer oop wag
59 vs		47 (A_u)	dimer stretch, ip bend	69 vs		57 (A_u)	dimer stretch, ip bend
		26 (A_u)	dimer oop wag	56 w		27 (A_u)	dimer oop wag
		15 (A_u)	dimer oop twist			18 (A_u)	dimer opp twist

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 7.

Tabela 9. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla 5Br7AIH wraz z ich przypisaniami.

5Br7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisanie pasm
		3142 (A_u)	$\nu_{as}(\text{NH}_B)$
		3108 (A_g)	$\nu_s(\text{NH}_B)$
3133 m	3128 w	3128, 3128	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$
3107 m	3109 w	3111, 3111	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$
3080 m	3075 w	3067, 3067	$\nu(\text{C4H})$
3046 m	3066 w	3056, 3056	$\nu(\text{C6H})$
1594 m	1591 w	1609, 1602	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$
1571 s	1572 w	1575, 1583	$\nu(\text{R6})$
1494 m	1494 vs	1496, 1501	$\delta(\text{NH}_B), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1467 m	1472 vw	1482, 1489	$\delta(\text{NH}_B), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1431 m	1442 w	1449, 1453	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1402 s	1407 m	1398, 1402	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1340 m	1340 m	1338, 1339	$\delta(\text{CH})$
1299 m	1298 m	1307, 1305	$\nu(\text{R6})$
1281 s	1280 m	1290, 1288	$\nu(\text{R6})$
1248 w	1247 m	1247, 1245	$\delta(\text{CH})$
1187 m	1186 w	1187, 1185	$\nu(\text{R5}) \nu(\text{R6})$
1108 m	1109 w	1119, 1122	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1077 m	1079 m	1071, 1072	$\nu(\text{R6})$
1068 m	1070 s	1070, 1069	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
917 s	919 m	912, 911	$\delta(\text{R6}), \delta(\text{R5})$
908 w		904, 904	$\gamma(\text{CH})$
	887 m	888, 883	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{R5})$
881 s		877, 878	$\gamma(\text{CH})$
862 w		873, 865	$\gamma(\text{CH})$
891 m		835 (A_u)	$\gamma_{as}(\text{NH}_B)$
		816 (A_g)	$\gamma_s(\text{NH}_B)$
779 s	781 s	777, 777	$\delta(\text{R6}), \delta(\text{R5})$
		775, 768	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
732 vs	739 w	714, 716	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R6})$
669 s	666 m	670, 662	$\delta(\text{R6}), \delta(\text{R5}), \nu(\text{C5Br})$
		603, 598	$\tau(\text{R5}), \nu(\text{C5Br})$
600 s	600 m	598, 595	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{C5Br})$

5Br7AlH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
571 w	571 w	571, 572	$\gamma(C5Br)$, $\tau(R6)$, $\tau(R5)$
453 s	447 w	456, 448	$\delta(R6)$
430 w ^c	433 w	429, 431	$\gamma(C5Br)$, $\tau(R6)$
317 m	320 w	307, 303	$\tau(R5)$, $\tau(R6)$, $\gamma(C5Br)$
279 w	286 s	274, 280	$\nu(C5Br)$, $\delta(R6)$
251 w	258 w	236, 234	$\tau(R6)$, $\tau(R5)$
202 m ^c	203 m	200, 198	$\delta(C5Br)$
150 w	134 s	113, 115	$\tau(R6)$, $\tau(R5)$
114 w ^c		102(A_g)	dimer stretch
		73 (A_g)	dimer ip bend
		56 (A_g)	dimer wag
56 m ^c		42 (A_u)	dimer oop bend
		28 (A_u)	dimer wag
		15 (A_u)	dimer twist

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 7.

Tabela 10. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH wraz z ich przypisaniami.

5Br3Cl7AIH				3Br4Cl7AIH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
		3122 (A_u)	$\nu_{as}(\text{NH}_B)$			3091 (A_u)	$\nu_{as}(\text{NH}_B)$
		3086 (A_g)	$\nu_s(\text{NH}_B)$			3053 (A_g)	$\nu_s(\text{NH}_B)$
3126 m	3132 w	3133, 3133	$\nu(\text{C2H})$	3122 m	3124 w	3134, 3134	$\nu(\text{C2H})$
3102 m	3097 w	3075, 3075	$\nu(\text{C4H})$	3079 m	3081 w	3085, 3085	$\nu(\text{C5H})$
3050 m	3059 w	3058, 3058	$\nu(\text{C6H})$	3015 m		3040, 3039	$\nu(\text{C6H})$
1604 m	1599 w	1610, 1603	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1603 m	1597 w	1608, 1599	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$
1575 m	1582 w	1576, 1583	$\nu(\text{R6})$	1562 s	1565 w ^c	1568, 1578	$\nu(\text{R6})$
1506 w	1507 vs	1504, 1506	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1501 m	1510 s	1501, 1514	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$
1471 s	1480 w	1483, 1494	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{NH}_B)$	1495 m	1497 s	1495, 1495	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1437 w	1440 w	1447, 1449	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1447 w	1455 w	1459, 1461	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{NH}_B)$
1392 s ^c	1416 w ^c	1397, 1407	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1395 w	1405 w	1388, 1397	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1325 w ^c	1343 w	1331, 1328	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1327 s	1324 w	1324, 1323	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1290 w	1288 w	1297, 1297	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1308 vs	1313 s	1314, 1315	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1276 vs	1278 s	1280, 1279	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1278 w	1269 vs	1280, 1275	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1243 m	1242 s	1247, 1244	$\delta(\text{CH})$	1222 w		1217, 1219	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1191 m ^c	1190 w ^c	1194, 1194	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{C3Cl})$	1189 s		1183, 1180	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$
1102 m	1106 w	1112, 1114	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1123 w		1121, 1125	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1078 m	1081 m	1071, 1072	$\nu(\text{R6})$	1084 w	1075 m	1085, 1082	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1012 vs	1010 w	1002, 1000	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{C3Cl})$	981 s	981 m	975, 973	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{C3Br})$
902 s		908, 908	$\gamma(\text{CH})$	951 m	949 w	939, 936	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$

5Br3Cl7AlH				3Br4Cl7AlH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
	894 s	894, 890	δ (R6), ν (C5Br)			930, 930	γ (CH)
881 vs		879, 879	γ (CH)			860 (A _u)	γ_{as} (NH _B)
817 s	817 w	804, 804	γ (CH), τ (R5), τ (R6)			835 (A _g)	γ_s (NH _B)
ov		838 (A _u)	γ_{as} (NH _B)	828 vs	822 w	824, 818	δ (R6), ν (C4Cl)
		812 (A _g)	γ_s (NH _B)	810 s	810 w	807, 807	γ (CH), τ (R5), τ (R6)
784 s	785 vs	780, 781	ν (R5), ν (R6)			805, 803	γ (CH), τ (R5), τ (R6)
766 s ^c	756 w	762, 758	τ (R5), τ (R6)	769 sh		763, 760	τ (R5), τ (R6), γ (CH)
705 s	697 w	699, 691	τ (R5), τ (R6), ν (C5Br), ν (C3Cl)	669 m	672 w	666, 666	δ (R5), δ (R6), ν (C3Br), ν (C4Cl)
614 w	615 w	610, 609	δ (R6), ν (C5Br)	604 w		604, 603	τ (R5), τ (R6), γ (C4Cl)
602 vs	603 w	603, 601	τ (R5), τ (R6), ν (C5Br)	599 vs	593 s	594, 587	δ (R6), ν (C4Cl)
565 w	568 w	567, 568	τ (R5), τ (R6), ν (C5Br)	584 m		584, 580	τ (R6), γ (C3Br)
523 s	514 w	525, 514	δ (R5), δ (R6)	537 m	526 w	539, 526	δ (R5), δ (R6)
437 s	440 s	429, 432,	τ (R5), τ (R6), δ (R5)	523 w	482 w	522, 526	τ (R5), τ (R6), γ (C4Cl)
426 s	432 w	427, 430	ν (C3Cl), τ (R5), τ (R6), γ (C5Br)	432 w	434 m	414, 421	ν (C4Cl), ν (C3Br)
328 w	327 w	319, 317	γ (C5Br), γ (C3Cl)	324 m	329 m	320, 323	ν (C3Br), δ (C3Br)
303 s		277, 280 ^d	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)	308 w		296, 294	γ (C3Br), τ (R5), τ (R6)
287 w	291 vs	283, 281	ν (C5Br), δ (R6)	242 s ^c	241 s	235, 233	δ (C4Cl), ν (C3Br)
254 s	254 m	251, 249	δ (C5Br)	237 s	228 w	224, 218	τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)
	165 s	143, 150	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)	208 w	219 w	198, 209	γ (C4Cl), τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)
135 w	134 vs	116, 123	δ (C3Cl)		128 s	122, 122	δ (C3Br)
126 w	126 vs	111, 103	τ (R5), τ (R6)		115 vs	74, 72	τ (R5), τ (R6)

5Br3Cl7AlH				3Br4Cl7AlH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A_u/A_g)	Przypisania pasm
	92 m	79 (A_g)	dimer stretch, ip bend		104 vs	84 (A_g)	dimer oop wag, stretch
	80 m	63 (A_g)	dimer oop wag			65 (A_g)	dimer stretch, ip bend
		56 (A_g)	dimer ip bend			58 (A_g)	dimer oop wag
59 vs		35 (A_u)	dimer stretch, ip bend	51 vs		41 (A_u)	dimer stretch, ip bend
44 m		20 (A_u)	dimer oop wag			23 (A_u)	dimer oop wag
		12 (A_u)	dimer oop twist			11 (A_u)	dimer opp twist

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 7.

Drgania grupy N–H i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...N

W widmie FT-IR zmierzonym w matrycach niskotemperaturowych Ar/N₂, pasmo dla drgań rozciągających wolnej grupy N–H było obserwowane przy 3500 cm⁻¹ w 7AIH [87]. Przeprowadzone obliczenia dla monomerów badanych halogenopochodnych 7AIH przewidziały pasma dla tych drgań przy bardzo podobnych liczbach falowych w zakresie od 3511 cm⁻¹ dla 3Br4Cl7AIH do 3516 cm⁻¹ dla 5Br7AIH. Obliczenia dla dimerów przewidują pasma dla antysymetrycznych drgań rozciągających $\nu(\text{N–H})$ (A_u) w zakresie od 3091 cm⁻¹ dla 3Br4Cl7AIH do 3142 cm⁻¹ dla 5Br7AIH. Zatem przewidywane przesunięcia pasm w zakresie od 420 cm⁻¹ dla 3Br4Cl7AIH do 374 cm⁻¹ dla 5Br7AIH wskazują na tworzenie się dość silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w dimerach.

W widmach FT-IR halogenopochodnych 7AIH są obserwowane silne i szerokie pasma o skomplikowanych strukturach w zakresie od 3300 – 2500 cm⁻¹, jak pokazano na rys. 17-18. *Dreyer* [88] podał, że efekt ten jest spowodowany licznymi rezonansami Fermiego obejmującymi antysymetryczne drganie rozciągające $\nu_{\text{as}}(\text{N–H})$ (A_u) w dimerze 7AIH. Podobne efekty występują w widmach badanych halogenopochodnych 7AIH, na przykład pasma obserwowane przy 3205, 3185, 2986, 2913, 2880, 2822, 2780 i 2692 cm⁻¹ w widmie FT-IR 3Cl7AIH mogą powstać w wyniku różnych przejść kombinacyjnych z dużym udziałem drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(\text{N–H})$ (np. 1611 + 1604 = 3215 cm⁻¹, $A_u \times A_g = A_u$). Nienaturalny wzrost intensywności pasm w podczerwieni dla tych przejść kombinacyjnych wynika z wielu rezonansów Fermiego z drganiami rozciągającymi N–H o symetrii A_u . Możliwych jest wiele przejść kombinacyjnych o symetrii A_u , na przykład w dimerze 3Cl7AIH (1510 + 1513, 1451 + 1456, 1510 + 1456, 1451 + 1513 itd.). W widmach w podczerwieni N-deuterowanych halogenopochodnych 7AIH obserwowane są podobne skomplikowane struktury pasm absorpcji w zakresie od 2360 do 2100 cm⁻¹ (rys. 19-20). Te skomplikowane struktury można również wytłumaczyć rezonansami Fermiego między przejściami podstawowymi dla drgań rozciągających $\nu(\text{N–D})$, a kilkoma przejściami kombinacyjnymi obejmującymi drgania zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{N–D})$. Wydaje się zatem, że skomplikowane struktury pasm absorpcji, dla drgań rozciągających $\nu(\text{N–H})/\nu(\text{N–D})$, są charakterystyczne dla dimerów powiązanych przez podwójne prawie liniowe wiązania wodorowe N–H...N w halogenopochodnych 7AIH, ale również w innych pochodnych 7AIH [65] w stanie stałym. Niestety, widma N-deuterowanych halogenopochodnych 7AIH nie pomogły w przypisaniu pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{N–H})$, gdyż pomimo trzykrotnej deuteracji, pasma dla tych drgań nie zniknęły całkowicie z tych widm. Jednak szerokie pasma z maksimami przy 2215 cm⁻¹ dla 3Br7AIH-d,

2245 cm^{-1} dla 4Br7AIH-d, 2299 cm^{-1} dla 5Br7AIH-d, 2224 cm^{-1} dla 3Cl7AIH-d, 2245 cm^{-1} dla 4Cl7AIH-d, 2218 cm^{-1} dla 3Br4Cl7AIH-d i 2263 cm^{-1} dla 5Br3Cl7AIH-d można przypisać do drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{D})$. Obliczone (skalowane) liczby falowe pasm dla drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{D})$ są zbliżone do tych eksperymentalnych, rys. 19-20.

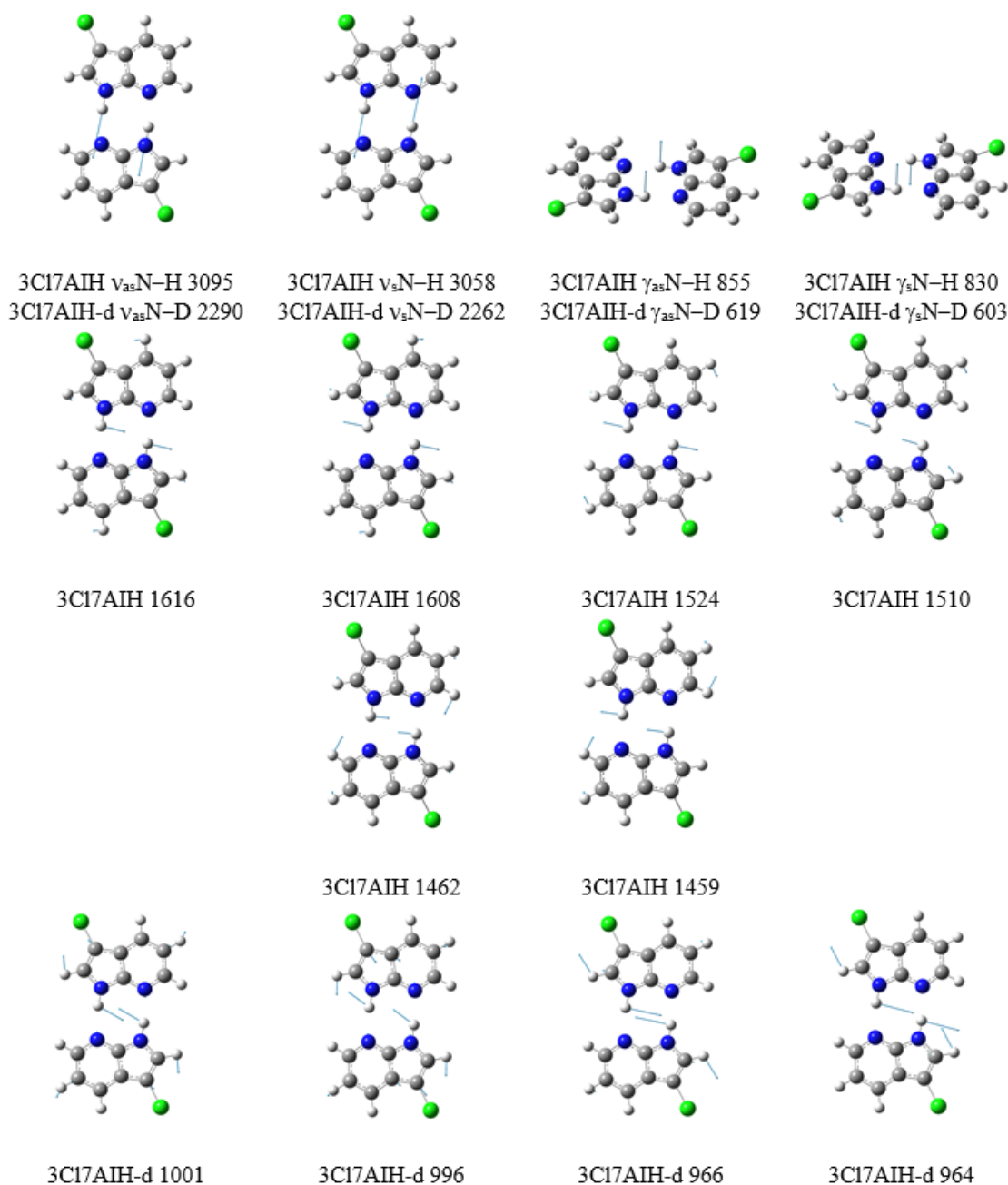
Przeprowadzone obliczenia oraz obserwowane przesunięcia niektórych pasm w widmach N-deuterowanych pochodnych wskazują, że pasma dla drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(\text{N}-\text{H})$ w badanych związkach mają głównie udziały przy trzech liczbach falowych w widmach w podczerwieni: 1607, 1501, 1445 cm^{-1} dla 3Br7AIH, 1605, 1495, 1456 cm^{-1} dla 4Br7AIH, 1594, 1494, 1467 cm^{-1} dla 5Br7AIH, 1611, 1510, 1451 cm^{-1} dla 3Cl7AIH, 1606, 1498, 1453 cm^{-1} dla 4Cl7AIH, 1603, 1501 i 1447 cm^{-1} dla 3Br4Cl7AIH oraz 1604, 1506 i 1471 cm^{-1} dla 5Br3Cl7AIH.

Położenia pasm, dla drgań zginających poza płaszczyznę $\gamma(\text{N}-\text{H})$, są bardzo wrażliwe na siłę międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Obliczenia dla dimeru 3Cl7AIH przewidują pasma dla drgań zginających poza płaszczyznę, $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$ i $\gamma_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$, przy 855 cm^{-1} (A_u) i 830 cm^{-1} (A_g). W widmie w podczerwieni 3Cl7AIH drganiu $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$ zostało przypisane silne pasmo przy 893 cm^{-1} , rys. 17 (pasmo to zniknęło po deuteracji, rys.19). Obserwowane w widmie w podczerwieni 3Br7AIH pasmo przy 889 cm^{-1} o średniej intensywności nie występuje w widmie w podczerwieni N-deuterowanej pochodnej 3Br7AIH-d (rys. 18 i 20), dlatego zostało przypisane do drgania $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$. Przewidywana dla dimeru liczba falowa dla tego drgania normalnego, 857 cm^{-1} , jest bardzo podobna do obliczonej dla dimeru 3Cl7AIH. Należy zauważyć, że w kryształach 3Cl7AIH odległość $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ (2,901(2) Å) jest prawie równa odpowiedniej odległości w kryształach 3Br7AIH (2,905(3) Å). W widmach w podczerwieni 4Br7AIH i 4Cl7AIH pasma dla drgań $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$ obserwuje się przy 871 cm^{-1} . Obliczone liczby falowe dla tego drgania wynoszą 847 cm^{-1} dla obu związków (tabela 8). W eksperymentalnym widmie w podczerwieni 5Br7AIH silne pasmo przy 891 cm^{-1} (obliczone przy 835 cm^{-1}) znika po deuteracji, co potwierdza jego przypisanie do drgań $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$. Niestety dla 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH pasm dla drgań $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$ nie można było przypisać, ze względu na nakładanie się kilku pasm, w tym zakresie. Symetryczne drgania poza płaszczyznę $\gamma_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$ nie zostały zaobserwowane w widmach Ramana wszystkich badanych związków.

W widmach w podczerwieni N-deuterowanych pochodnych pojawia się kilka nowych pasm (lub przegięć) przy około 540 cm^{-1} , które zostały przypisane do drgań poza płaszczyznę $\gamma_{\text{as}}(\text{N}-\text{D})$: 545 cm^{-1} (przegięcie) dla 3Br7AIH-d, 4Br7AIH-d i 4Cl7AIH-d, pasmo przy 545 cm^{-1} dla 5Br7AIH-d, pasmo przy 541 cm^{-1} dla 5Br3Cl7AIH-d oraz

przebiegu przy 540 cm^{-1} dla $3\text{Br}4\text{Cl}7\text{AIH-d}$. W widmie podczerwieni $3\text{Cl}7\text{AIH-d}$ pojawiają się dwa nowe szerokie pasma przy 560 i 540 cm^{-1} , które można przypisać do drgań $\gamma_{\text{as}}(\text{N-D})$. Obecność tych dwóch pasm w widmie IR może wskazywać, że deuterowana pochodna nie ma symetrii C_i . Na rys. 21 zostały przedstawione wizualizacje drgań normalnych, które obejmują duże przemieszczenie atomów wodoru/deuteru zaangażowanych w wiązania wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{N}/\text{N-D}\cdots\text{N}$, na przykładzie dimerów $3\text{Cl}7\text{AIH}$ i $3\text{Cl}7\text{AIH-d}$.

W widmach dimerów pojawia się sześć nowych pasm w zakresie niskich liczb falowych. Są one spowodowane drganiami rozciągającymi i zginającymi mostków wodorowych $\text{N-H}\cdots\text{N}$, między dwiema cząsteczkami w badanych halogenopochodnych 7AIH . Trzy z tych drgań są aktywne w widmach Ramana, a drugie trzy są aktywne w widmach w podczerwieni. Opis tych drgań jest analogiczna do zastosowanego przez *Dreyera* dla 7AIH [88]. Według przeprowadzonych obliczeń bardzo silne pasma ramanowskie w zakresie od 105 do 85 cm^{-1} wiążą się z dużym udziałem drgań rozciągających $\text{N-H}\cdots\text{N}$ w badanych związkach w stanie stałym. Przypisania pasm dla pozostałych drgań dla międzycząsteczkowych mostków $\text{N-H}\cdots\text{N}$ w zakresie poniżej 100 cm^{-1} podano w tabelach 7-10. Wyniki te są zgodne z przypisaniami występującymi w innych pochodnych 7AIH [65].



Rys. 21. Wizualizacje obliczonych drgań normalnych obejmujące duże przemieszczenia atomów wodoru/deuteru zaangażowanych w wiązania wodorowe $N-H\cdots N/N-D\cdots N$ w dimerach 3Cl7AIH i 3Cl7AIH-d wraz z obliczonymi liczbami falowymi pasm w [cm^{-1}].

Drgania C–Cl, C–Br i drgania pierścieni 7-azaindolu

Jak wykazały przeprowadzone obliczenia dla dimerów 3Cl7AIH, 4Cl7AIH, 3Br4Cl7AIH i 5Br3Cl7AIH, drgania rozciągające $\nu(C-Cl)$ są silnie mieszane z drganiami rozciągającymi i zginającymi pierścieni 7AIH. W widmach w podczerwieni tych cząsteczek drgania $\nu(C-Cl)$ mają udziały przy kilku pasmach w zakresie od 1200 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .

Jednak główne udziały dla drgań rozciągających $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ występują przy pasmach o średniej i silnej intensywności w widmach Ramana przy 406 cm^{-1} dla $4\text{Cl}7\text{AIH}$ i 434 cm^{-1} dla $3\text{Br}4\text{Cl}7\text{AIH}$ oraz w widmach w podczerwieni przy 423 cm^{-1} dla $3\text{Cl}7\text{AIH}$ i 426 cm^{-1} dla $5\text{Br}3\text{Cl}7\text{AIH}$. Zgodnie z obliczeniami dla dimerów $3\text{Br}7\text{AIH}$, $4\text{Br}7\text{AIH}$, $5\text{Br}7\text{AIH}$, $5\text{Br}3\text{Cl}7\text{AIH}$ i $3\text{Br}4\text{Cl}7\text{AIH}$, drgania rozciągające $\nu(\text{C}-\text{Br})$ mieszają się również z innymi drganiami pierścieni 7AIH i mają udziały w pasmach poniżej 650 cm^{-1} . Jednak w widmach Ramana tych związków silne pasma przy 337 cm^{-1} dla $3\text{Br}7\text{AIH}$, 313 cm^{-1} dla $4\text{Br}7\text{AIH}$, 286 cm^{-1} dla $5\text{Br}7\text{AIH}$, 291 cm^{-1} dla $5\text{Br}3\text{Cl}7\text{AIH}$ i 329 cm^{-1} dla $3\text{Br}4\text{Cl}7\text{AIH}$ mają główne udziały związane z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{C}-\text{Br})$. W przypadku dwóch związków $3\text{Br}7\text{AIH}$ i $4\text{Br}7\text{AIH}$ pasma te są spowodowane prawie „czystymi” drganiami $\nu(\text{C}-\text{Br})$. Jak pokazano w tabelach 7 i 8, odpowiednie obliczone liczby falowe pasm dla tych drgań o symetrii A_g (odpowiednio: przy 327 , 307 , 280 , 281 i 323 cm^{-1}) są bardzo podobne do obserwowanych w eksperymentalnych widmach ramanowskich.

Szczegółowe przypisania pasm dla drgań zginających w płaszczyźnie i poza płaszczyznę $\text{C}-\text{Cl}$ i $\text{C}-\text{Br}$ przedstawiono w tabelach 7-10. Na położenia tych pasm duży wpływ ma pozycja podstawników fluorowca w pierścieniu 7AIH , na przykład silne pasma przy 215 cm^{-1} w widmie w podczerwieni i przy 214 cm^{-1} w widmie Ramana $4\text{Cl}7\text{AIH}$ są przypisane drganiom zginającym w płaszczyźnie $\delta(\text{C}4-\text{Cl})$, podczas gdy odpowiednie drganie $\delta(\text{C}3-\text{Cl})$ w $3\text{Cl}7\text{AIH}$ jest przypisane do pasma w widmie Ramana przy 184 cm^{-1} .

Najbardziej charakterystyczne pasma „markerowe” w chloro- i bromo-podstawionych pochodnych 7AIH pokazano na rys. 15-18, a ich przypisania zebrano w tabelach 7-10. Przewidywane liczby falowe tych silnych pasm są w doskonałej zgodności z widmami eksperymentalnymi.

5.2. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂]

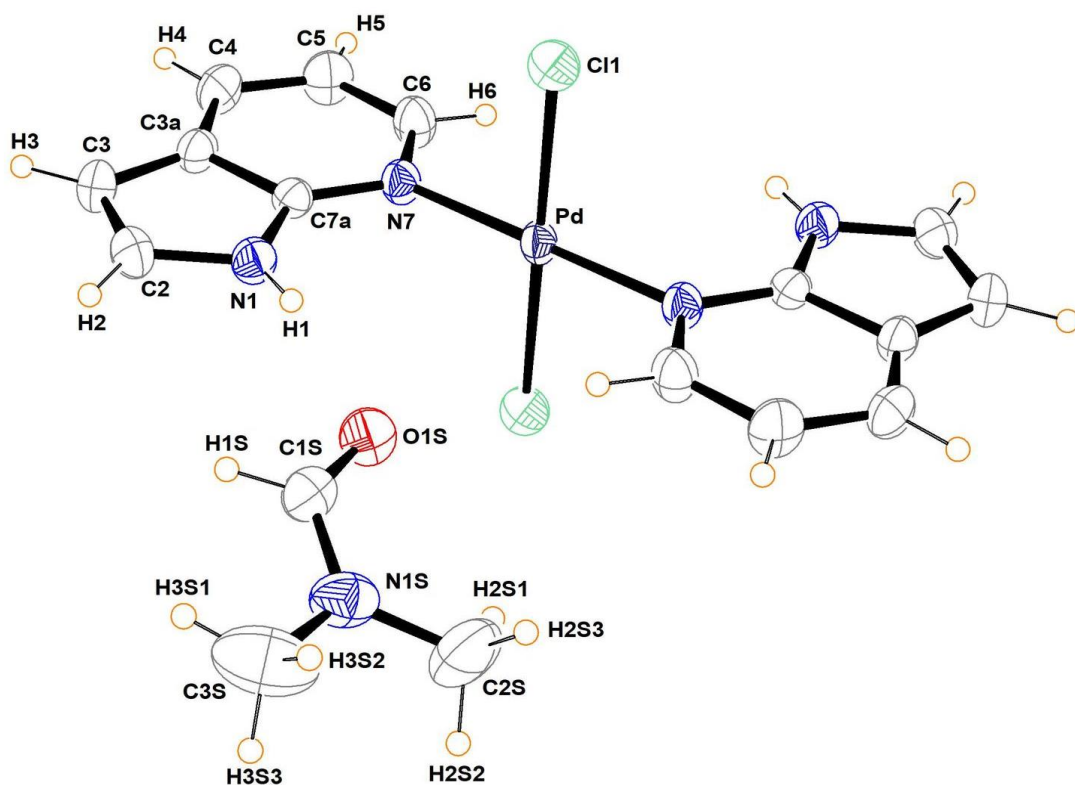
5.2.1. Struktura krystaliczna i molekularna izomeru *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF i struktury molekularne izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂]

Analiza krystalograficzna wskazała, że związek kompleksowy *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej P2₁/n. W komórce elementarnej znajdują się dwie niezależne cząsteczki. Szczegółowe parametry pomiarów krystalograficznych podano w tabeli 11.

Tabela 11. Dane krystalograficzne i strukturalne dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF.

Wzór sumaryczny	PdCl ₂ C ₂₀ H ₂₆ N ₆ O ₂
Masa cząsteczkowa	559,77
Temperatura (K)	299 (2)
Układ krystalograficzny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /n
a (Å)	7,65743(13)
b (Å)	11,9426(2)
c (Å)	13,3870(2)
β (°)	91,2583(16)
Objętość komórki (Å ³)	1223,94(3)
Liczba cząsteczek w komórce	2
Gęstość obliczona (Mg m ⁻³)	1,519
Rozmiar kryształu (mm)	0,12 x 0,16 x 0,20
R(int)	0,0215
Maksymalna i minimalna gęstość elektronowa (eÅ ⁻³)	0,233, -0,183
F(000)	568
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0233, 0,0526

Na rys. 22 przedstawiono asymetryczną jednostkę *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF wraz z numeracją atomów. Jon palladu(II) jest czterokoordynacyjny, związany z dwoma atomami azotu pirydyn (N7) dwóch ligandów 7AIH i dwoma ligandami Cl⁻, w otoczeniu kwadratowym. Ligandy znajdują się w układzie *trans* względem siebie.



Rys. 22. Asymetryczna jednostka $trans$ -[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 35% prawdopodobieństwa.

Wyznaczone doświadczalnie parametry geometryczne zebrano w tabeli 12. Wartości kątów N7–Pd–N7' i Cl–Pd–Cl' są równe 180,0°, co wskazuje, że jon Pd(II) znajduje się w środku symetrii. Jest to dość wyjątkowa struktura, ponieważ w wielu izomerach $trans$ -[PdCl₂L₂] z ligandami pirydyny i jej pochodnymi występują niewielkie odchylenia od liniowości (kąty Cl–Pd–Cl' są w zakresie od 176,17(4)° do 178,81(7)°) [143-146].

W kryształce $trans$ -[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF każdy ligand 7AIH jest płaski. Kąt dwuścienny między pierścieniem pirydyny (C3a–C4–C5–C6–N7–C7a), a pierścieniem pirolu (C3a–C7a–N1–C2–C3) jest równy 1,20(15)°. Dwa ligandy 7AIH skoordynowane do jonu Pd(II) są prawie współpłaszczyznowe. Wiązania Pd–Cl są lekko nachylone w stosunku do pierścieni 7AIH, kąty dwuścienne C6–N7–Pd–Cl i C6–N7–Pd–Cl' są równe odpowiednio 86,92(16)° i 93,07(16)°.

Długość wiązania Pd–Cl (2,3022(6) Å) w $trans$ -[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF jest bardzo podobna do odpowiednich długości wiązań w izomerach $trans$ -[PdCl₂(L)₂], gdzie: L = pirydyna lub jej pochodne, (w zakresie od 2,297(1) Å do 2,301(2) Å) [143, 147, 148]. Długość wiązania Pd–N7 w $trans$ -[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF (2,0128(16) Å) jest nieco krótsza od długości wiązania Pd–N obserwowanej w $trans$ -[PdCl₂(py)₂] 2,024(6) Å [143] oraz w innych

związkach kompleksowych jonów Pd(II) z pochodnymi pirydyny (w zakresie od 2,034(3) do 2,017(2) Å) [149].

Na rys. 23 przedstawiono upakowanie cząsteczek *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF w komórce elementarnej. Odległość Pd...Pd jest równa 7,6574(1) Å. Cząsteczka rozpuszczalnika (DMF) odgrywa kluczową rolę w strukturze krystalicznej łącząc poszczególne izomery *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂], poprzez umiarkowanie silne wiązanie wodorowe N1-H1...O1S, z odległością N1...O1S równą 2,846(3) Å i kątem N1-H1...O1S 169(2)°. W tabeli 13 przedstawiono parametry geometryczne międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, które stabilizują strukturę krystaliczną *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF. Jak pokazano na rys. 23, wiązania N-H...O i C-H...O tworzą warstwy, które następnie są połączone przez wiązania C-H...Cl tworząc strukturę trójwymiarową. Na rys. 24 przedstawiono powierzchnię Hirszfelda zmapowaną za pomocą d_{norm} dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF. Czerwone plamki na powierzchni Hirszfelda potwierdzają te międzycząsteczkowe oddziaływania.

Do pełnej optymalizacji geometrii ośmiu izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] wykorzystano parametry strukturalne otrzymane dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF, natomiast pełną optymalizację odpowiednich izomerów *cis* przeprowadzono przy użyciu parametrów strukturalnych opublikowanych dla *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂]-DMF [37]. Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami wszystkie izomery *trans* są bardziej stabilne niż *cis* o około 11 kcal/mol, jak pokazano w tabeli 14. Kolejne obliczenia częstości drgań ujawniły, że izomery *trans* były stabilne w fazie gazowej (wszystkie obliczone częstości miały wartości rzeczywiste). W przypadku izomerów *cis* jedynie dwa izomery *cis*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂] i *cis*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] były stabilne w fazie gazowej, natomiast dla każdego z pozostałych izomerów *cis*-[PdCl₂(L)₂] otrzymano jedną urojoną częstość.

Wszystkie parametry geometryczne obliczone dla izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] są wymienione w tabeli 12 wraz z parametrami eksperymentalnymi otrzymanymi dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF. Zoptymalizowane struktury molekularne wraz z numeracją atomów izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] pokazano na rys. 25. Obliczone parametry strukturalne dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] są w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi otrzymanymi dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]-DMF. Średnie odchylenia procentowe (D) dla długości wiązań i kątów (z pominięciem wiązań C-H i N-H i kątów dla tych wiązań) wynoszą odpowiednio 1,82% i 0,59%. Dlatego można oczekiwać, że metoda B3LYP może wiarygodnie przewidywać struktury molekularne wszystkich badanych izomerów *trans*.

Struktury molekularne obliczone dla wszystkie izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] są zbliżone do struktury molekularnej *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂].DMF. Dwa atomy azotu N7 i dwa ligandy Cl⁻ tworzą płasko-kwadratowe otoczenie wokół jonu Pd(II) z liniowymi wiązaniami N7–Pd–N7' i Cl–Pd–Cl'. Obliczone wartości dla tych kątów (180,0°) są w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi występującymi w kryształach *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂].DMF. Dwa wiązania Pd–Cl umieszczone są w układzie *trans*, powyżej i poniżej płaszczyzny L–Pd–L i są pochylone, jak pokazano na rys. 25. Kąty dwuścienne C6–N7–Pd–Cl dla izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] są w zakresie od 46,8° do 47,9°. Jest to spowodowane tworzeniem się dwóch wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N1–H...Cl. Odległości donor-akceptor N1...Cl wahają się od 3,168 Å do 3,192 Å, tabela 12. Należy jednak wspomnieć, że w kryształach *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂].DMF międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N1–H...O powstają pomiędzy grupami N1–H, a cząsteczkami DMF z odległością N1...O wynoszącą 2,846(3) Å.

Przewidywane długości wiązań Pd–Cl mieszczą się w zakresie od 2,429 Å do 2,437 Å, podczas gdy długości wiązań Pd–N7 wynoszą od 2,077 Å do 2,079 Å. Te wartości teoretyczne są nieco zawyżone w stosunku do odpowiednich danych eksperymentalnych wyznaczonych dla kryształu *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂].DMF (2,3022(6) Å (Pd–Cl) i 2,0128(16) Å (Pd–N7)). Obliczone wartości długości wiązań i kątów dla izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] halogenopochodnych 7AIH są zgodne z tymi występującymi w *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]. W izomerach *trans*-[PdCl₂(L)₂] i w *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] wiązania C2–C3 są najkrótsze spośród wszystkich wiązań C–C. W przypadku izomerów *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(3Br7AIH)₂], obliczone długości wiązań C2–C3 i C3–C3a są skrócone w porównaniu do odpowiednich długości wiązań izomeru *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]. Analogicznie w izomerach *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂] wiązania C3a–C4 i C4–C5 są krótsze w porównaniu z izomerem *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]. Zgodnie z oczekiwaniami w izomerze *trans*-[PdCl₂(5Br7AIH)₂] wiązania C4–C5 i C5–C6 są skrócone odpowiednio o około 0,005 Å i 0,002 Å w stosunku do izomeru macierzystego. Pozostałe wartości długości wiązań w izomerach *trans* nie wykazywały wyraźnych różnic po podstawieniu atomu fluorowca. Jednak podstawienie dwóch atomów fluorowca w 7AIH w izomerach *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] prowadzi do zmiany prawie wszystkich wartości długości wiązań i kątów, na przykład w izomerze *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] wzrasta długość wiązania C3a–C7a o 0,007 Å, podczas gdy w izomerze *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]

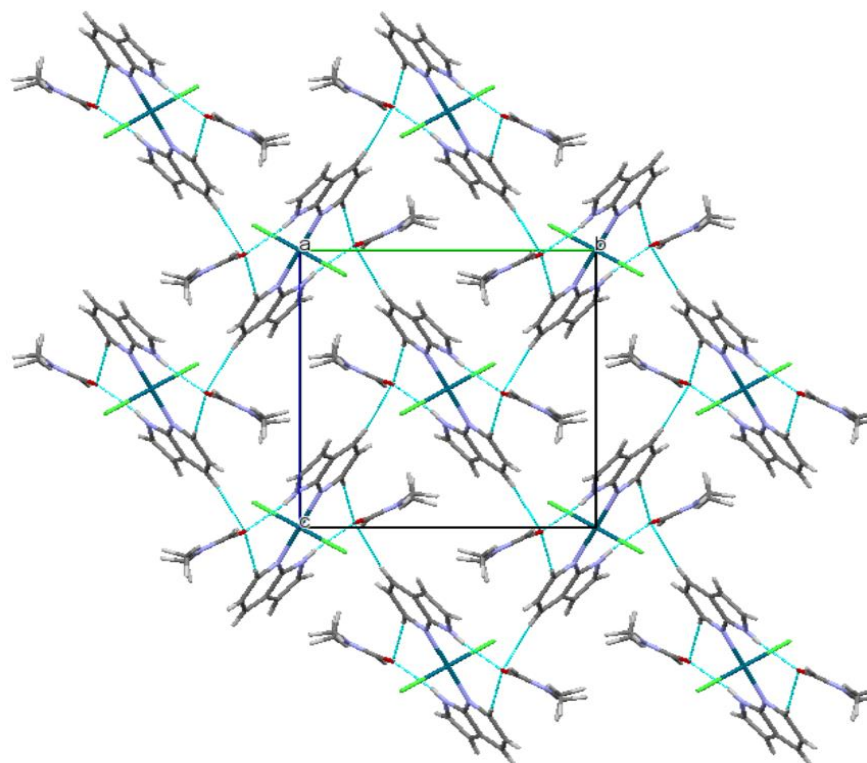
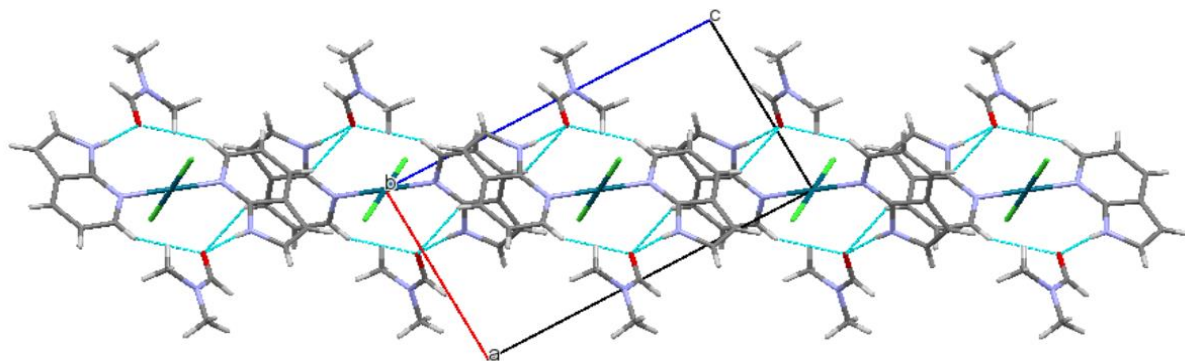
występuje spadek długości tego wiązania o 0,002 Å, w porównaniu z odpowiednią długością wiązania przewidywaną dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂].

Tabela 12. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]:DMF z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla *trans*-[PtCl₂(L)₂].

	Eksp.	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂]							
	L =	7AIH	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH
Pd–Cl	2,3022 (6)	2,437	2,434	2,433	2,433	2,433	2,431	2,432	2,429
Pd–N7	2,0128 (16)	2,079	2,077	2,078	2,077	2,077	2,077	2,079	2,079
N1–C2	1,378 (3)	1,394	1,394	1,394	1,394	1,394	1,394	1,389	1,394
C2–C3	1,341 (3)	1,371	1,368	1,367	1,371	1,371	1,372	1,369	1,367
C3–C3a	1,427 (3)	1,439	1,434	1,431	1,435	1,435	1,438	1,438	1,431
C3a–C4	1,378 (3)	1,397	1,395	1,395	1,393	1,391	1,396	1,395	1,395
C4–C5	1,379 (3)	1,395	1,394	1,394	1,390	1,388	1,390	1,389	1,389
C5–C6	1,378 (3)	1,398	1,398	1,399	1,397	1,397	1,396	1,395	1,397
C6–N7	1,343 (3)	1,358	1,357	1,357	1,356	1,356	1,357	1,354	1,356
N7–C7a	1,335 (2)	1,353	1,353	1,353	1,353	1,353	1,352	1,353	1,352
C7a–N1	1,351 (3)	1,369	1,369	1,370	1,368	1,368	1,368	1,366	1,369
C3a–C7a	1,420 (3)	1,430	1,428	1,429	1,433	1,433	1,430	1,437	1,428
N1–H	0,77 (2)	1,010	1,010	1,011	1,010	1,010	1,010	1,011	1,011
C2–H	0,92 (2)	1,075	1,074	1,073	1,075	1,075	1,075	1,073	1,073
C3–X3	0,94 (2)	1,075	1,917	1,795	1,074	1,074	1,075	1,916	1,793
C4–X4	0,87 (2)	1,081	1,081	1,081	1,937	1,812	1,080	1,808	1,079
C5–X5	0,91 (2)	1,079	1,080	1,079	1,078	1,078	1,944	1,078	1,941
C6–H	0,91(2)	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,074	1,075	1,074

	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂]									
	Eksp.	L =	7AIH	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH
N7-Pd-N7'	180,00(9)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N7-Pd-Cl'	90,54 (5)	91,4	91,4	91,4	91,5	91,5	91,4	91,6	91,4	91,4
N7-Pd-Cl	89,46 (5)	88,6	88,6	88,6	88,5	88,5	88,6	88,4	88,6	88,6
Cl-Pd-Cl'	180,00 (3)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
Pd-N7-C7a	122,32 (13)	123,2	123,1	123,1	123,3	123,3	123,2	123,3	123,1	123,1
Pd-N7-C6	121,38 (15)	119,8	119,9	119,8	119,8	119,7	119,4	119,6	119,5	119,5
C2-N1-C7a	107,83(19)	108,7	108,9	109,0	108,9	108,9	108,7	116,9	108,9	108,9
N1-C2-C3	110,6(2)	109,8	108,9	108,5	109,8	109,9	109,8	109,4	108,6	108,6
C2-C3-C3a	107,4(2)	107,0	108,2	108,8	107,0	106,8	106,9	107,9	108,7	108,7
C3-C3a-C7a	105,40(19)	106,4	105,7	105,3	106,7	106,8	106,5	105,5	105,4	105,4
C4-C3a-C3	137,1(2)	135,7	136,0	136,2	136,4	136,7	135,4	138,6	135,7	135,7
C4-C3a-C7a	117,5(2)	117,9	118,4	118,5	117,0	116,5	118,2	116,0	118,9	118,9
C3a-C4-C5	118,3(2)	118,0	117,8	117,6	119,2	120,1	117,4	119,9	117,0	117,0
C4-C5-C6	120,4(2)	120,7	120,7	120,7	120,0	119,5	121,7	120,1	121,6	121,6
C5-C6-N7	123,2(2)	122,6	122,6	122,7	122,8	122,8	121,8	122,5	122,0	122,0
C6-N7-C7a	111,27(18)	116,8	116,9	116,9	116,7	116,9	117,2	116,9	117,2	117,2
C3a-C7a-N7	124,26(19)	124,0	123,6	123,5	124,3	124,3	123,7	124,7	123,3	123,3
N1-C7a-C3a	108,78(18)	108,1	108,3	108,4	107,7	107,6	108,1	108,3	108,4	108,4
N7-C7a-N1	126,96(18)	128,0	128,0	128,1	128,0	128,1	128,2	127,1	128,3	128,3
H-N1-C2	125,0(17)	126,7	126,3	126,2	126,6	126,6	126,5	126,4	126,2	126,2
H-N1-C7a	126,9(17)	122,8	123,2	123,1	123,0	123,0	123,3	122,9	123,2	123,2

	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂]								
	Eksp.	L =	7AIH	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH
H-C2-N1	117,8(15)	120,2	121,3	121,5	120,3	120,3	120,2	121,4	121,5
H-C2-C3	131,5(15)	130,0	129,8	130,0	129,9	129,9	129,9	129,2	130,0
X3-C3-C2	129,9(15)	126,3	126,1	125,9	126,7	126,8	126,3	123,6	126,0
X3-C3-C3a	122,8(14)	126,7	125,7	125,3	126,3	126,4	126,7	128,6	125,4
X4-C4-C3a	119,3(16)	121,2	120,9	121,0	120,6	120,1	121,7	122,0	121,4
X4-C4-C5	122,3(16)	120,8	121,3	121,4	120,2	119,8	121,0	118,1	121,6
X5-C5-C4	123,3(15)	120,8	120,8	120,8	120,9	121,0	120,0	120,5	120,1
X5-C5-C6	116,4(15)	118,5	118,5	118,5	119,1	119,5	118,3	119,4	118,3
H-C6-C5	120,8(14)	121,4	121,3	121,3	120,8	120,8	121,4	121,0	121,3
H-C6-N7	116,0(14)	116,0	116,0	116,0	116,4	116,4	116,8	116,5	116,7
Cl-Pd-N7-C6	93,07(16)	47,9	47,2	47,1	47,1	47,0	47,7	47,0	46,8
Cl-Pd-N7'-C6'	86,92(16)	132,1	132,8	132,9	132,9	133,0	132,3	133,0	133,2
Cl'-Pd-N7'-C7a'	89,22(15)	127,0	127,5	127,7	127,7	127,7	127,4	127,4	128,1
Cl'-Pd-N7-C7a	90,78(15)	53,0	52,5	52,3	52,3	52,3	52,6	52,6	51,9
Pd-N7-C7a-N1	3,58(18)	6,4	6,7	6,7	6,6	6,7	6,2	7,2	6,4
Pd-N7'-C7a'-C3a'	175,19(16)	172,8	172,6	172,6	172,7	172,6	172,9	172,2	172,7
Pd-N7-C6-C5	177,05(18)	174,2	173,9	173,9	174,0	173,9	174,5	173,5	174,2
N1...Cl		3,192	3,178	3,175	3,183	3,181	3,190	3,168	3,173
N1-H...Cl		129,5	130,3	130,5	130,2	130,2	129,3	131,8	130,2

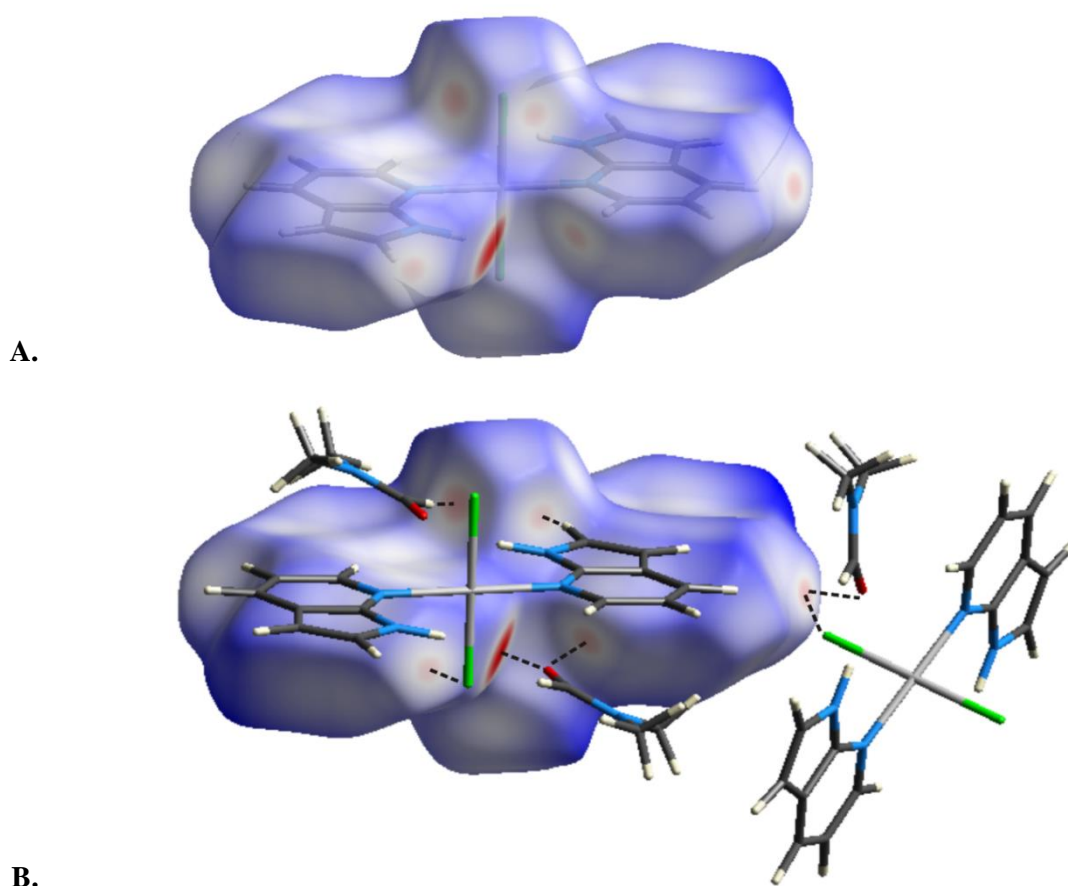


Rys. 23. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···O, C–H···O, C–H···Cl w strukturze krystalicznej *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]*·*DMF.

Tabela 13. Parametry geometryczne oddziaływań międzycząsteczkowych (Å, °) występujących w strukturze krystalicznej *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF.

D–H \cdots A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H \cdots A)	<i>d</i> (D \cdots A)	D–H \cdots A
N1–H1 \cdots O1S	0,77(2)	2,09(2)	2,846(3)	169(2)
C2–H2 \cdots Cl1 ^a	0,92(2)	2,89(2)	3,805(3)	170,0(19)
C4–H4 \cdots Cl1 ^b	0,87(2)	3,09(2)	3,774(3)	136,8(19)
C4–H4 \cdots O1S ^c	0,87(2)	2,61(2)	3,328(3)	140(2)
C6–H6 \cdots O1S ^d	0,91(2)	2,59(2)	3,427(3)	152,8(18)
C1S–H1S \cdots Cl1 ^a	0,95(2)	2,76(2)	3,701(3)	171(2)
C2S–H2S1 \cdots O1S	0,9600	2,4100	2,772(4)	102,00

Kody symetrii: (a) $-x+2, -y+1, -z+1$; (b) $x+0,5, -y+1,5, z+0,5$; (c) $-x+1,5, y+0,5, -z+1,5$;
(d) $-x+1, -y+1, -z+1$.

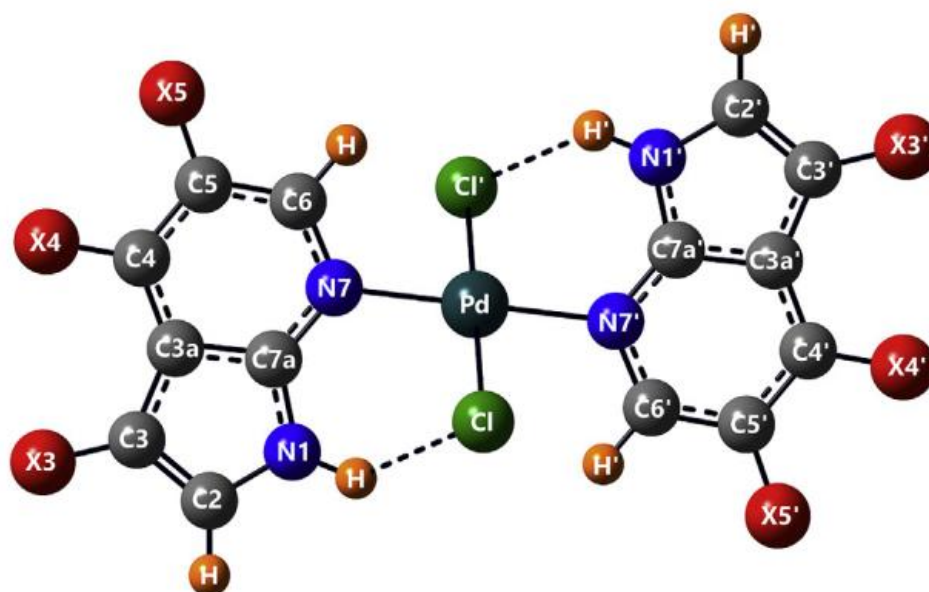


Rys. 24. Powierzchnie Hirszfelda obliczone jako d_{norm} dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] (A) i z sąsiednimi cząsteczkami tworzącymi wiązania wodorowe (B).

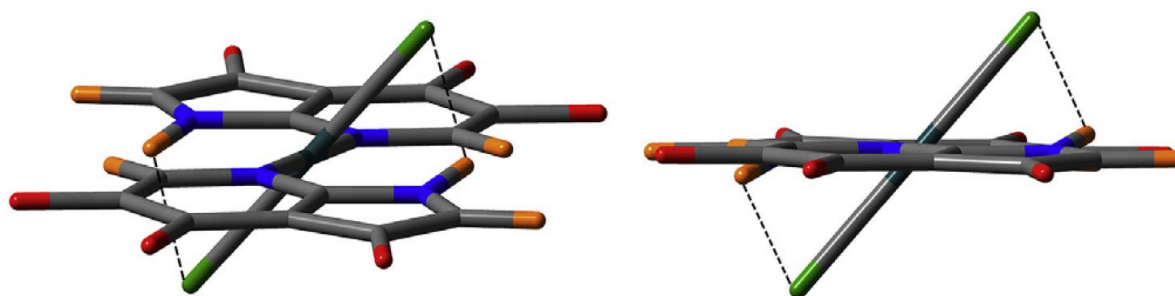
Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9.

Tabela 14. Względne różnice energii pomiędzy izomerami *trans*- i *cis*-[PdCl₂(L)₂].

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L) ₂]							
L=	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH
E [kcal/mol]	-4363693,99	-1710722,84	-4363697,96	-1710728,32	-4363692,68	-4940497,13	-4940496,41
<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L) ₂]							
L=	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH
E [kcal/mol]	-4363683,29	-1710712,05	-4363687,25	-1710717,44	-4363682,40	-4940486,07	-4940485,76
ΔE [kcal/mol]	10,70	10,79	10,71	10,88	10,28	11,06	10,65



A.



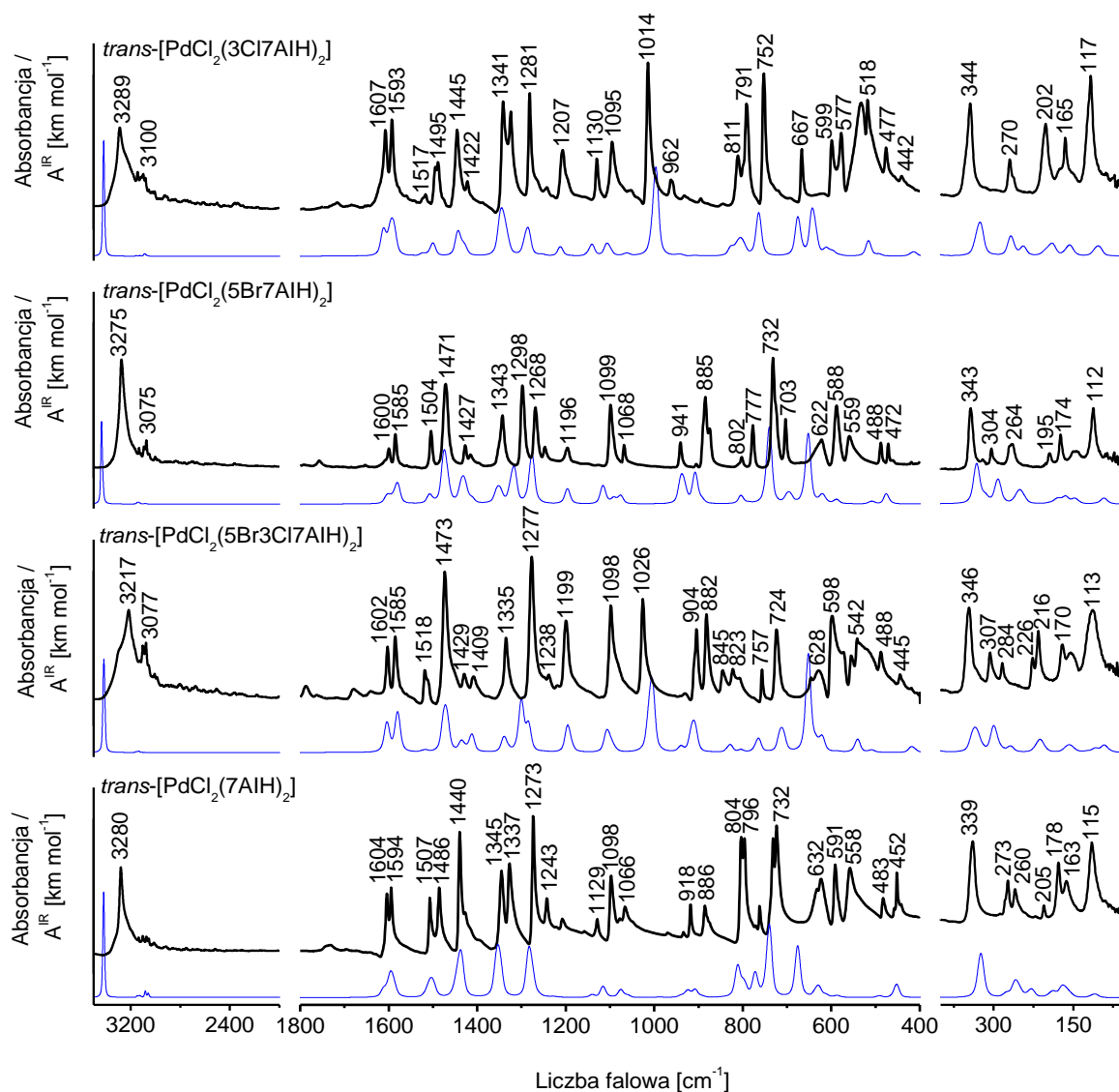
B.

Rys. 25. Zoptymalizowana struktura molekularna dla izomerów-*trans*-[PdCl₂(L)₂] wraz z numeracją atomów (A) i zaznaczonymi wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N1–H···Cl (przerywana linia) (B). Objasnienie jak na tabeli 5.

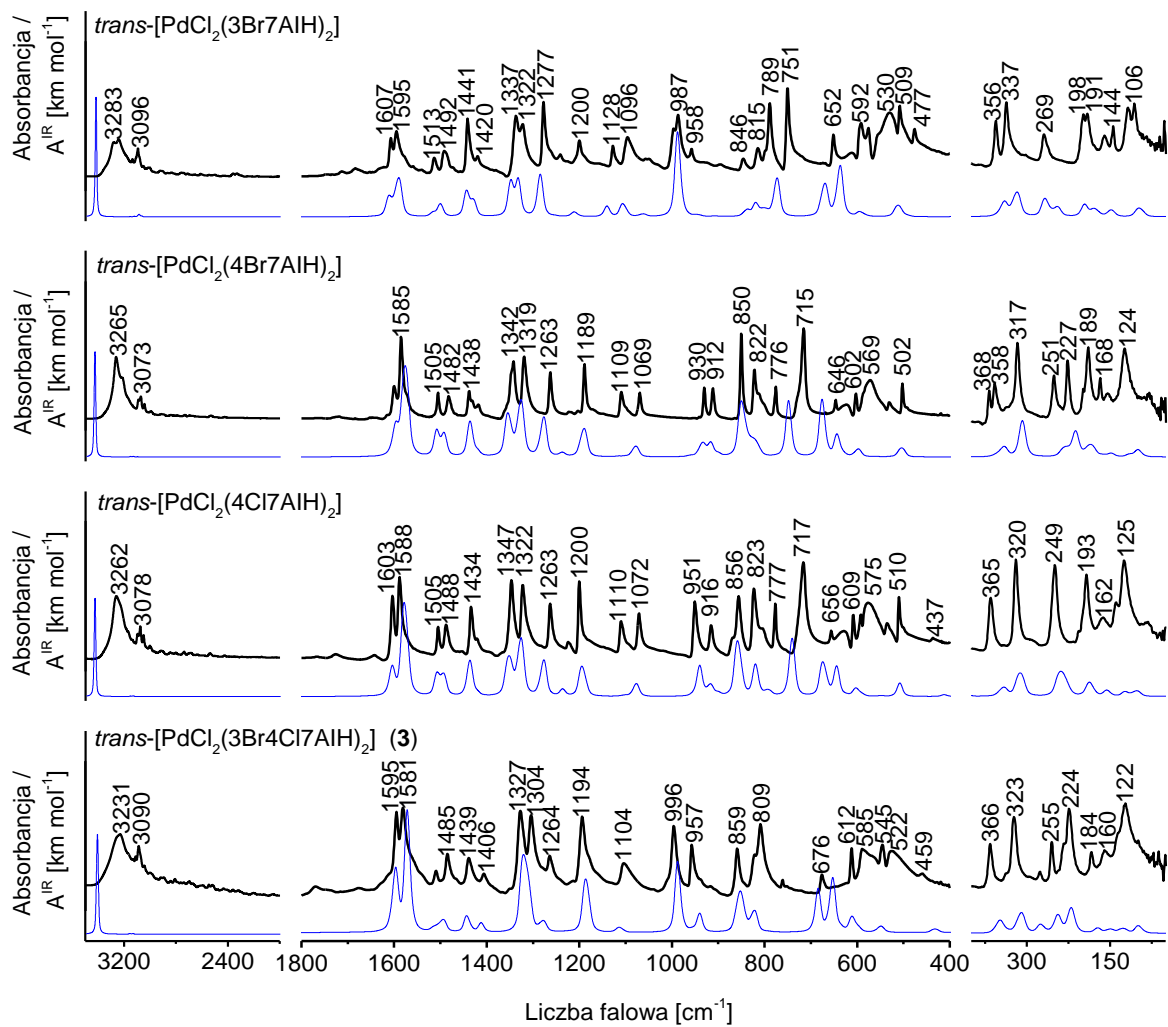
5.2.2. Widma oscylacyjne izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂]

Badania teoretyczne widm oscylacyjnych przeprowadzono dla zoptymalizowanych struktur molekularnych izomerów *trans*-[PdCl₂(L)₂] omówionych w sekcji 5.2.1. Eksperymentalne i obliczone widma IR i Ramana tych izomerów są porównane na rys. 26-29. Dla izomeru *trans*-[PdCl₂(3Br7AIH)₂] nie zdołano zmierzyć widma Ramana. Wszystkie obliczone liczby falowe i odpowiadające im wartości eksperymentalne są zebrane w tabelach 15-18. W każdym izomerze *trans* jon Pd(II) znajduje się w środku symetrii (symetria C_i), dlatego dla wszystkich tych izomerów obowiązuje reguła wzajemnego

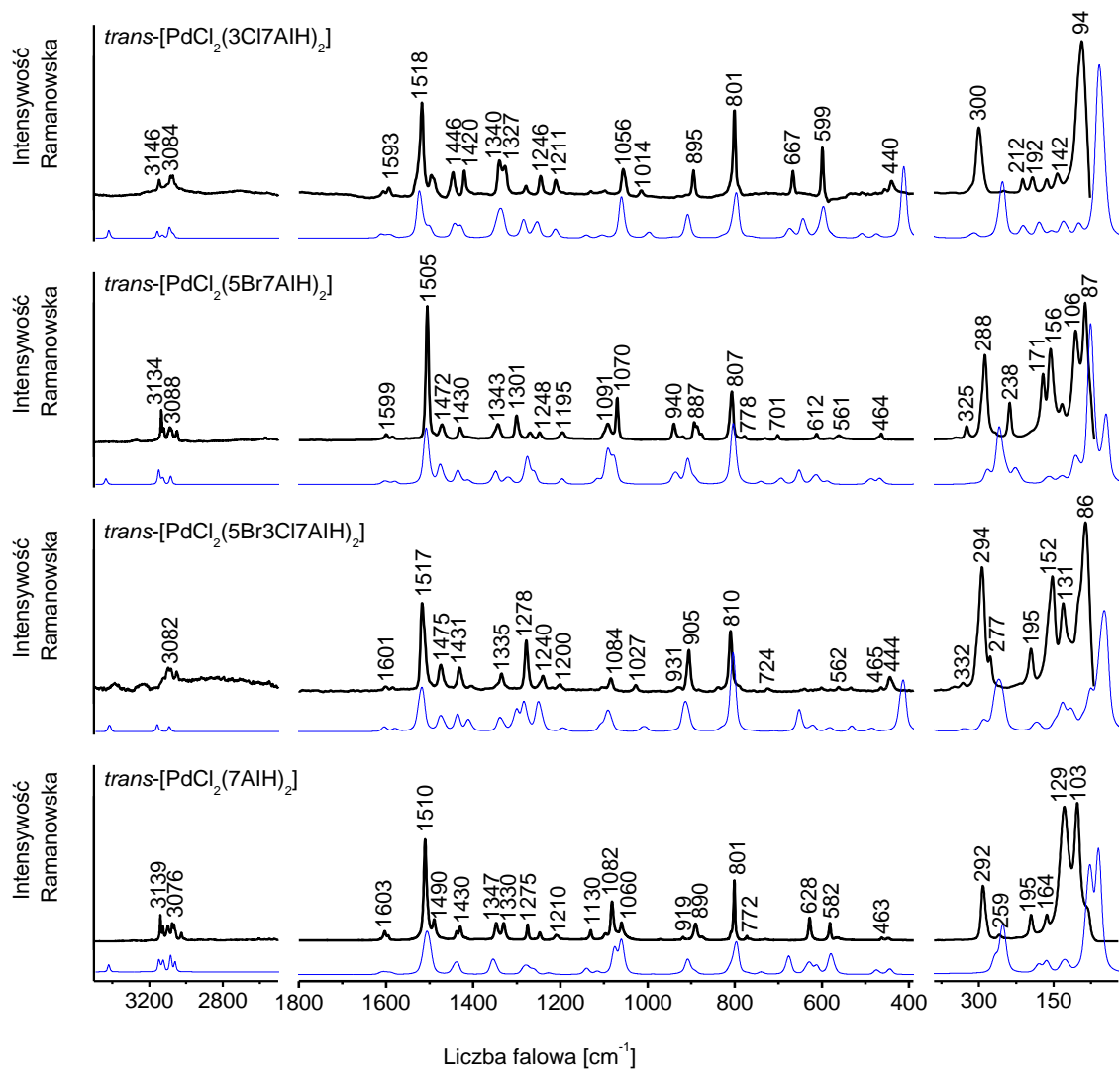
wykluczenia. Zgodnie z tą regułą drgania o symetrii A_g (symetryczne względem środka symetrii) są aktywne w widmie Ramana i są nieaktywne w widmie w podczerwieni, podczas gdy drgania A_u są aktywne w widmie w podczerwieni i są nieaktywne w widmie Ramana. Aby zmniejszyć rozmiary tabel 15-18, odpowiednie drgania A_u i A_g wymieniono w jednym rzędzie, jeśli obliczone liczby falowe były bardzo podobne. Jeśli jednak liczby falowe dla drgań normalnych A_u i A_g ujawniały wyraźne różnice, zostały umieszczone w osobnych wierszach. W tabelach 15-18 liczby falowe zostały podane wraz z ich przypisaniami, które przeprowadzono na podstawie obliczonych rozkładów energii potencjalnej (PED).



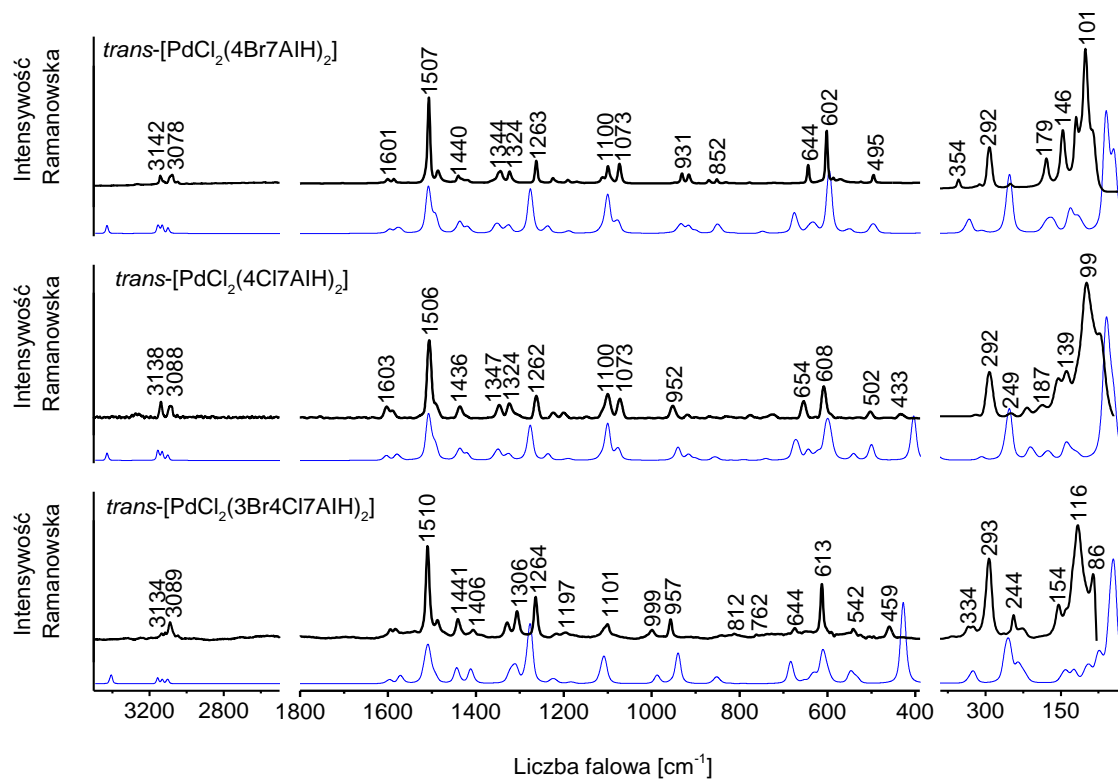
Rys. 26. Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla $\text{trans-[PdCl}_2(3\text{Cl}7\text{AIH})_2]$, $\text{trans-[PdCl}_2(5\text{Br}7\text{AIH})_2]$, $\text{trans-[PdCl}_2(5\text{Br}3\text{Cl}7\text{AIH})_2]$ i $\text{trans-[PdCl}_2(7\text{AIH})_2]$ w zakresie $3500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 27. Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla $\text{trans-[PdCl}_2(\text{3Br7AIH})_2]$, $\text{trans-[PdCl}_2(\text{4Br7AIH})_2]$, $\text{trans-[PdCl}_2(\text{4Cl7AIH})_2]$ i $\text{trans-[PdCl}_2(\text{3Br4Cl7AIH})_2]$ w zakresie $3500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 28. Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AlH)₂], *trans*-[PdCl₂(5Br7AlH)₂], *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AlH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AlH)₂] w zakresie 3500-50 cm⁻¹.



Rys. 29. Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla $\text{trans-[PdCl}_2(4\text{Br}7\text{AIH})_2]$, $\text{trans-[PdCl}_2(4\text{Cl}7\text{AIH})_2]$ i $\text{trans-[PdCl}_2(3\text{Br}4\text{Cl}7\text{AIH})_2]$ w zakresie $3500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 15. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(5Br7AIH)₂] wraz z ich przypisaniem.

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
3280 s		3419, 3419	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$	3275 vs		3434, 3434	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
3137 w	3139 m	3146, 3146	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$			3149, 3149	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$
3121 w	3125 w	3128, 3128	$\nu(\text{C6H})$	3133 w	3134 m	3136, 3136	$\nu(\text{C6H})$
3104 w	3098 w	3123, 3123	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$	3120 w	3121 w	3127, 3127	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$
3074 w	3076 w	3084, 3084	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$	3090 w	3088 w	3083, 3083	$\nu(\text{C4H})$
3055 w	3066 w	3060, 3060	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$				
1604 s	1603 w	1609, 1609	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1600 w	1599 w	1601, 1601	$\nu(\text{R6})$
1594 s	1595 w	1593, 1593	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1585 m	1585 w	1582, 1581	$\nu(\text{R6})$
1507 s	1510 vs	1510, 1510	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{R5})$	1504 m	1505 vs	1507, 1507	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1486 s	1490 m	1500, 1500	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1471 s	1472 m	1473, 1474	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1440 vs	1438 w	1446, 1446	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1427 w	1430 m	1432, 1434	$\delta(\text{N1H})$
1427 m	1430 m	1438, 1438	$\delta(\text{N1H}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1415 w		1414, 1411	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1345 s	1347 m	1355, 1355	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1343 s	1343 m	1352, 1350	$\delta(\text{CH})$
1327 s	1330 m	1351, 1351	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH}), \delta(\text{N1H})$	1298 s	1301 m	1319, 1320	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1273 vs	1275 m	1281, 1281	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1268 s	1270 w	1277, 1276	$\delta(\text{CH})$
1243 m	1247 w	1264, 1264	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1247 w	1248 w	1262, 1261	$\nu(\text{R6})$
1208 m	1210 w	1226, 1226	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$	1196 w	1195 w	1196, 1196	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{R6})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
1129 m	1130 m	1141, 1141	δ (CH), ν (R6)	1127 vw		1115, 1115	δ (CH), ν (R5)
1098 s	1097 w	1115, 1115	δ (CH), ν (R5)	1099 s	1091 m	1092, 1090	ν (R6)
1078 w	1082 s	1076, 1076	ν (R5), δ (CH)	1068 w	1070 s	1077, 1077	ν (R5), δ (CH)
1066 m	1060 m	1062, 1062	ν (R6), δ (CH)	941 m	940 m	939, 938	δ (R6), ν (R5)
970 w	972 vw	990, 990	γ (CH)		919 w	934, 934	γ (CH)
934 w		937, 937	γ (CH)	905 w	893 m	908, 908	γ (CH), τ (R5), τ (R6), δ (R5)
918 m	919	924, 924	δ (R6), δ (R5)	885 s	887 m	907, 907	γ (CH), δ (R5)
886 m	890 m	908, 908	δ (R5), δ (R6)	875 m		894, 894	τ (R5), τ (R6), γ (CH)
	875 w	894, 894	γ (CH)	802 w	807 s	804, 803	ν (R5), ν (R6)
804 vs		812, 812	τ (R6), τ (R5), γ (CH)	777 m	778 w	786, 785	γ (CH), τ (R5), τ (R6)
796 vs	801 s	799, 799	δ (R6), δ (R5)	732 vs		741, 740	γ (CH), τ (R5), τ (R6)
762 m	772 w	772, 772	γ (CH), τ (R6)	703 s	701 w	696, 695	ν (C5Br), ν (R6)
732 vs	731 vw	741, 741	γ (CH)	ov		653, 653	γ (N1H)
724 vs		677, 677	γ (N1H)	622 m		623 (A _u)	ν (R6), δ (R6)
632 m	628 m	631, 631	δ (R5), δ (R6)			621 (A _g)	τ (R5)
624 m		614, 614	τ (R6), τ (R5)	588 s		618 (A _u)	τ (R5)
591 m		588 (A _u)	τ (PdN ₂ Cl ₂), τ (R6), τ (R5)		612 w	610 (A _g)	τ (R5)
	582 m	584 (A _g)	τ (PdN ₂ Cl ₂)	559 m		589 (A _u)	τ (R6), τ (R5)
	566 w	578 ^d (A _g)	τ (PdN ₂ Cl ₂)		561 w	587 (A _g)	τ (R6), τ (R5)
557 s		582 (A _u)	τ (PdN ₂ Cl ₂)	488 m		510 (A _u)	τ (PdN ₂ Cl ₂), τ (R5), τ (R6)

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
483 w		492 (A _u)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$			488 (A _g)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
	463 w	474 (A _g)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$	472 m		475 (A _u)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
452 m		453 (A _u)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$		464 w	466 (A _g)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
	450 w	445 (A _g)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	343 s		332 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdCl}), \gamma(\text{C5Br})$
339 s		324 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdCl})$	321 w		316 (A _u)	$\gamma(\text{C5Br}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
273 m		276 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdN7}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$		325 m	316 (A _g)	$\gamma(\text{C5Br}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
	292	251 ^d (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdCl}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$	304 w		292 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdN7}), \nu(\text{C5Br})$
260 m		257 ^d (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdN7}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$			282 (A _g)	$\nu(\text{C5Br}), \delta(\text{C5Br})$
	259 w	266 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdCl}), \tau(\text{R6})$		288 vs	258 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdCl}), \nu(\text{C5Br})$
221 w		230 (A _u)	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$	264 m		255 (A _u)	$\nu(\text{C5Br}), \nu_{\text{as}}(\text{PdN7})$
		225 (A _g)	$\tau(\text{R6})$			248 (A _u)	$\gamma(\text{C5Br}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
205 w		190 (A _u)	$\delta(\text{PdN7C}), \gamma(\text{CH}), \delta(\text{N7PdN7}')$			247 (A _g)	$\gamma(\text{C5Br}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
	195 m	181 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdN7}), \delta(\text{PdN7C})$		238 s	225 (A _g)	$\delta(\text{C5Br}), \nu(\text{C5Br})$
178 s		171 (A _u)	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$	195 w		192 (A _u)	$\delta(\text{PdN7C7a}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R5}), \delta(\text{C5Br})$
	164 m	164 (A _g)	$\delta(\text{N7PdCl})$	174 m		180 (A _u)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \gamma(\text{CH})$
163 m		161 (A _u)	$\delta(\text{ClPdCl}'), \delta(\text{N7PdCl}), \delta(\text{N7PdN7}')$	149 w		166 (A _u)	$\delta(\text{ClPdCl}'), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{ClPdN7})$
					171s	160 (A _g)	$\delta(\text{ClPdN7})$
	129 vs	128 (A _g)	$\delta(\text{PdN7C})$	144 w ^d		146 (A _u)	$\delta(\text{N7PdN7}'), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{ClPdN7})$
					156 vs	135 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdN7}), \delta(\text{Pd-N7})$
				112 s	106 vs	105, 103	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \gamma(\text{C5Br})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]			<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br7AIH) ₂]						
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm		Eksperyment	Obliczenia	Przypisania pasm		
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)			FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		
115	s	111 (A _u)	δ (N7PdN7'), τ (R5/R6), δ (ClPdCl')		101	w	91 (A _u)	δ (N7PdN7'), δ (ClPdCl'), δ (C5Br)	
	103 vs	79 (A _g)	τ (R5), τ (R6)			87 vs	76 (A _g)	δ (PdN7C6), ν_s (PdN7)	
		59 (A _g)	τ (R5), τ (R6)				74 (A _g)	τ (R5), τ (R6)	
		47 (A _u)	τ (R5), τ (R6), δ (N7PdN7')				46 (A _g)	τ (R5), τ (R6), τ (PdN ₂ Cl ₂)	
		28 (A _u)	τ (R5), τ (R6), δ (N7PdN7')				35 (A _u)	τ (R5), τ (R6)	
		20 (A _u)	τ (R5), τ (R6), δ (N7PdN7'), δ (ClPdCl')				21 (A _u)	τ (R5), τ (R6), δ (PdN7C7a), δ (PdN7C6)	
							11 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (CH), τ (PdN ₂ Cl ₂)	

Objaśnienia stosowanych skrótów: s – silne, vs – bardzo silne, m – średnie, vw – bardzo słabe, w – słabe, v – drganie rozciągające δ – drganie zginające w płaszczyźnie, γ – drganie zginające poza płaszczyznę, τ – drganie torsyjne, ov – nakładające się, R5 – pierścień pięciocząłowy, R6 – pierścień sześciocząłowy, as – antysymetryczne, s – symetryczne, ° – efekt rozszczepienia pola krystalicznego, ^d – zmieniona kolejność liczb falowych, sh – przegięcie, τ (PdN₂Cl₂) – drgania torsyjne związane ze sferą koordynacyjną PdN₂Cl₂.

Tabela 16. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów *trans*-[PdCl₂(3Cl7AlH)₂] i *trans*-[PdCl₂(3Br7AlH)₂] wraz z ich przypisaniem.

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl7AlH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br7AlH) ₂]		
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
3289 s		3419, 3418	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$	3283 s	3420, 3420	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
3145 w	3146 m	3156, 3156	$\nu(\text{C2H})$	3139 w	3155, 3155	$\nu(\text{C2H})$
3118 w		3127, 3128	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$		3127, 3127	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$
3100 w		3089, 3089	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$	3096 m	3088, 3088	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C4H})$
3082 w	3084 m	3071, 3071	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$	3053 w	3069, 3069	$\nu(\text{C4H}), \nu(\text{C5H})$
1607 s	1606 w	1611, 1610	$\nu(\text{R6})$	1607 s	1610, 1610	$\nu(\text{R6})$
1593 s	1593 w	1592, 1592	$\nu(\text{R6})$	1595 s	1591, 1590	$\nu(\text{R6})$
1517 w	1518 s	1522, 1522	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1513 m	1516, 1515	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1495 m ^c	1496 m	1501, 1502	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1492 m	1500, 1501	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1445 s	1446 m	1443, 1443	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1441 s	1443, 1442	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1422 w	1420 m	1431, 1430	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$	1420 w	1429, 1429	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$
1341 s	1340 m	1348, 1348	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1337 s	1348, 1348	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1324 s	1327 m	1337, 1336	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1322 s	1332, 1331	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1281 s	1279 w	1287, 1285	$\nu(\text{R6})$	1277 vs	1285, 1284	$\nu(\text{R6})$
1242 w	1246 w	1255, 1255	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1241 w	1255, 1254	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1207 m	1211 w	1212, 1211	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$	1200 m	1210, 1210	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1130 m	1130 w	1142, 1141	$\delta(\text{CH})$	1128 m	1141, 1140	$\delta(\text{CH})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br7AIH) ₂]		
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
1095 m	1097 w	1105, 1104	v(R5), δ(CH)	1096 m	1105, 1105	v(R5), δ(CH)
1052 w	1056 m	1063, 1059	v(R6)	1057 w ^d	1063, 1060	v(R6)
1014 vs	1014 w	998, 998	δ(R5), v(C3Cl)	996 s	997, 997	γ(CH), τ(R5), τ(R6)
962 w		997, 997	γ(CH), τ(R5), τ(R6)	987 s	987, 987	δ(R5), v(R5), v(R6)
932 w		943, 943	γ(CH), v(C3Cl)	958 w	944, 944	γ(CH), v(C3Br)
895 w	895 m	908, 908	δ(R5), δ(R6)	895 w	909, 909	δ(R5), δ(R6)
845 w		825, 825	τ(R5), τ(R6), v(C3Cl)	846 w	839, 839	τ(R5), τ(R6), v(C3Br)
811 m		808, 807	τ(R5), τ(R6), γ(CH), v(C3Cl)	815 m	818, 817	τ(R5), τ(R6), γ(CH), v(C3Br)
791 s	801 s	799, 798	v(R6)	789 vs	800, 798	v(R6)
752 vs		764, 762	τ(R5), τ(R6), γ(CH), v(C3Cl)	751 vs	774, 773	τ(R5), τ(R6), γ(C2H)
667 m	667 m	675, 673	γ(N1H)	652 m	671, 669	γ(N1H)
ov		642, 641	δ(R5), γ(N1H)	ov	638, 639	δ(R5), γ(N1H)
618 vw		610, 607	τ(PdN ₂ Cl ₂), γ(CH)	612 w	631, 629	τ(PdN ₂ Cl ₂), γ(CH), τ(R5)
599 m	599 s	598, 596	τ(R6), δ(R6)	592 s	596, 593	v(R6), δ(R6)
577 m		583, 581	τ(PdN ₂ Cl ₂), τ(R5)	576 s	586, 583	τ(PdN ₂ Cl ₂), τ(R5)
533 s				530 s		
518 s		516 (A _u)	δ(R5), δ(R6)	509 s	512 (A _u)	δ(R5), δ(R6)
	509 w	509 (A _g)	δ(R5), δ(R6)		504 (A _g)	δ(R5), δ(R6)
477 m		493 (A _u)	τ(PdN ₂ Cl ₂), τ(R5), τ(R6), γ(C3Cl)	477 w	496 (A _u)	τ(PdN ₂ Cl ₂), τ(R5), τ(R6), γ(C3Br)
	456 w	474 (A _g)	τ(PdN ₂ Cl ₂)		477 (A _g)	τ(PdN ₂ Cl ₂)

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br7AIH) ₂]		
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
442 w		415 (A _u)	v(C3Cl), δ(C3Cl)	356 s	342 (A _u)	v(C3Br), v _{as} (PdCl)
	440 w	412 (A _g)	v(C3Cl), δ(C3Cl)		328 (A _g)	v(C3Br), δ(C3Br)
344 s		327 (A _u)	v _{as} (PdCl), δ(PdN7C6)	337 s	319 (A _u)	v _{as} (PdCl), v(C3Br)
		311, 311	γ(C3Cl), γ(CH), τ(PdN ₂ Cl ₂)		312, 312	γ(C3Br), τ(PdN ₂ Cl ₂), γ(CH)
	300 s	254 ^d (A _g)	v _s (PdCl)		254 ^d (A _g)	v _s (PdCl)
270 m		267 (A _u)	v _{as} (PdN7), δ(PdN7C6)	269 m	266 (A _u)	v _{as} (PdN7), δ(PdN7C6)
264 sh		244 (A _u)	τ(R6), γ(C3Cl), τ(R5)		246 (A _u)	τ(R6), γ(C3Br), τ(R5)
	250 w	231 (A _g)	τ(R6)		234 (A _g)	τ(R6)
	212 m	210 (A _g)	v _s (PdN7), δ(PdN7C6)		202 (A _g)	v _s (PdN7), δ(PdN7C6)
202 s		200 (A _u)	τ(R5), τ(R6), δ(C3Cl), δ(PdN7C7a)	198 s	196 (A _u)	τ(R6), γ(C3Br), γ(C4H)
176 w		190 (A _u)	τ(R6), γ(C3Cl), γ(CH)	191 s	177 (A _u)	τ(R5), τ(R6), δ(N7PdN7'), δ(ClPdN7)
	192 m	178 (A _g)	τ(R6), δ(ClPdN7)		176 (A _g)	τ(R6), δ(ClPdN7)
165 m		162 (A _u)	τ(R5), τ(R6), δ(C3Cl), δ(N7PdN7')	160 w	149 (A _u)	δ(ClPdCl'), τ(R5), τ(R6), δ(ClPdN7)
		155 (A _u)	δ(ClPdCl'), δ(ClPdN7)	144 m	142 (A _u)	δ(N7PdN7'), δ(C3Br)
	164 m	153 (A _g)	v _s (PdN7), δ(C3Cl)		134 (A _g)	v _s (PdN7), δ(ClPdN7)
	142 m	129 (A _g)	τ(R6), δ(ClPdN7)		115 (A _g)	δ(C3Br)
117 s		108 (A _u)	τ(R6), γ(C3Cl)	118 s	99 (A _u)	δ(N7PdN7'), τ(R6), γ(C3Br)
95 w		102 (A _u)	δ(N7PdN7'), δ(ClPdCl'), τ(R5), τ(R6), δ(PdN7C7a)	106 s	96 (A _u)	δ(N7PdN7'), τ(R6), δ(ClPdCl')
	94 vs	99 (A _g)	δ(PdN7C7a), δ(PdN7C6), τ(R5), τ(R6)		87 (A _g)	δ(PdN7C7a), τ(R5), τ(R6)

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl17AIH) ₂]			<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
		61 (A _g)	τ (R5), τ (R6)			τ (R6), τ (R5)
		50 (A _g)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)			τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)
		35 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)			τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)
		23 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)			τ (R5), τ (R6), δ (N7PdN7')
		15 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)			τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 15.

Tabela 17. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂] wraz z ich przypisaniem.

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
3262 s		3427, 3427	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$	3265 s		3428, 3428	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
3173 w		3154, 3154	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$		3142 m	3153, 3153	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$
3141 w	3138 m	3134, 3134	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$	3123 w		3133, 3133	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$
3121 w		3131, 3131	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$	3092 w		3129, 3129	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$
3078 w	3088 m	3102, 3102	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$	3073 w	3078 m	3099, 3099	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$
1603 s	1603 m	1605, 1604	$\nu(\text{R6})$	1600 m	1601 w	1598, 1597	$\nu(\text{R6})$
1588 s		1577, 1578	$\nu(\text{R6})$	1585 s	1587 w	1576, 1576	$\nu(\text{R6})$
1505 m	1506 vs	1507, 1507	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1505 m	1507 vs	1508, 1508	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1488 m		1494, 1494	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1482 m	1486 m	1492, 1492	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1434 s	1436 m	1437, 1438	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$	1438 m	1440 m	1436, 1438	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$
1421 w		1422, 1421	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{N1H})$	1418 w	1418 w	1419, 1418	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{N1H})$
1347 s	1347 m	1352, 1351	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1342 s	1344 m	1353, 1352	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1322 s	1324 m	1327, 1327	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1319 s	1324 m	1327, 1327	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1263 s	1262 m	1278, 1277	$\nu(\text{R6})$	1263 s	1263 m	1278, 1276	$\nu(\text{R6})$
1224 w	1224 w	1236, 1236	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1223 w	1225 w	1238, 1238	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1200 s	1200 w	1193, 1191	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$	1203 w	1191 w	1191, 1190	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{R6})$
	1148 w	1118, 1117	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$	1189 s	1112 w	1117, 1117	$\delta(\text{CH})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
1110 m	1100 m	1103, 1101	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1109 m	1100 m	1103, 1101	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1072 m	1073 m	1078, 1078	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1069 m	1073 m	1079, 1079	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
951 s	952 m	952, 952	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$			960, 960	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$
ov		940, 940	$\delta(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	930 m	931 w	935, 935	$\delta(\text{R6})$
916 m	919 w	918, 917	$\delta(\text{R5}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$	912 m	916 w	917, 917	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
868 w		902, 902	$\nu(\text{C4Cl}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$		870 w	901, 901	$\nu(\text{C4Br}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
856 s		857, 856	$\delta(\text{R5}), \nu(\text{C4Cl})$	850 s	852 w	849, 849	$\nu(\text{C4Br}), \nu(\text{R5})$
823 s		819, 818	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$	822 s		832, 832	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$
777 s	776 w	792, 791	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$	776 m	777 w	817, 816	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
717 s	725 w	741, 740	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$	715 s		748, 747	$\nu(\text{C4Br}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
ov		673, 672	$\gamma(\text{N1H})$	ov		675, 674	$\gamma(\text{N1H})$
656 w	654 m	645, 643	$\delta(\text{R5}), \gamma(\text{N1H})$	646 w	644 m	643, 640	$\delta(\text{R5})$
629 w		625, 623	$\tau(\text{R5})$	623 w		632, 631	$\tau(\text{R5})$
609 m	608 s	602, 600	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	602 w	602 s	599, 596	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
592 m		592, 589	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$	569 m	570 w	598, 596	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
575 s		550 (A _u)	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$	531 w		560 (A _u)	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5})$
536 w							
		541 (A _g)	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$		524w	551 (A _g)	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
510 s		508 (A _u)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	502 m		504 (A _u)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
	502 w	500 (A _g)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$		495 w	496 (A _g)	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisanie pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
437 w		412 (A _u)	$\nu(\text{C4Cl}), \nu_{\text{as}}(\text{PdN7})$	368 m		352 (A _u)	$\nu(\text{C4Br}), \nu_{\text{as}}(\text{PdN7})$
	433 w	404 (A _g)	$\nu(\text{C4Cl}), \nu_{\text{s}}(\text{PdN7})$	358 m		342 (A _u)	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \nu_{\text{as}}(\text{PdCl})$
365 s		343 (A _u)	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \nu_{\text{as}}(\text{PdCl})$		354 m	334 (A _g)	$\nu(\text{C4Br}), \nu_{\text{s}}(\text{PdN7})$
320 s		312 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdCl}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$	317 s		308 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdCl}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
		308 (A _g)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$		312 w	306 (A _g)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
	292 s	254 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdCl})$		292 s	253 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdCl})$
249 s		240 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdN7}), \delta(\text{ClPdCl}'), \nu(\text{C4Cl})$	251 m		232 (A _u)	$\tau(\text{R6}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$
207 w		227 (A _u)	$\tau(\text{R6}), \tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2)$		251 w	227 (A _g)	$\tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Br})$
	249 w	223 (A _g)	$\tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$	227 s		213 (A _u)	$\nu_{\text{as}}(\text{PdN7}), \delta(\text{ClPdCl}'), \nu(\text{C4Br})$
	217 w	209 (A _g)	$\delta(\text{C4Cl})$	198 w		191 (A _u)	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{PdN7C7a}), \delta(\text{PdN7C6})$
193 s		198 (A _u)	$\delta(\text{C4Cl})$	189 s		183 (A _u)	$\gamma(\text{C4Br}), \gamma(\text{CH})$
ov		187 (A _u)	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{PdN7C7a}), \delta(\text{PdN7C6})$		179 m	182 (A _g)	$\delta(\text{C4Br}), \delta(\text{ClPdN7})$
	187 w	176 ^d (A _g)	$\gamma(\text{C4Cl}), \delta(\text{ClPdN7})$		ov	168 (A _g)	$\delta(\text{C4Br}), \gamma(\text{C4Br})$
162 w		185 (A _u)	$\gamma(\text{C4Cl}), \gamma(\text{CH})$	168 w		164 (A _u)	$\delta(\text{C4Br})$
	155 m	138 ^a (A _g)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \delta(\text{ClPdN7})$	154 w		149 (A _u)	$\delta(\text{ClPdCl}'), \delta(\text{N7PdN7}'), \delta(\text{ClPdN7})$
140 w		155 (A _u)	$\delta(\text{ClPdCl}'), \delta(\text{N7PdN7}'), \delta(\text{ClPdN7})$		146 s	130 (A _g)	$\delta(\text{ClPdN7})$
	139 m	137 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdN7}), \delta(\text{ClPdN7})$		120 s	116 (A _g)	$\nu_{\text{s}}(\text{PdN7}), \delta(\text{PdN7C7a})$
125 s		123 (A _u)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \gamma(\text{CH}), \tau(\text{R6})$	124 s		114 (A _u)	$\tau(\text{PdN}_2\text{Cl}_2), \gamma(\text{CH}), \tau(\text{R6})$
	99 vs	120 (A _g)	$\delta(\text{PdN7C7a}), \delta(\text{PdN7C6})$		101 vs	111 (A _g)	$\delta(\text{PdN7C6}), \delta(\text{PdN7C7a})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]			<i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂]		
Eksperyment		Obliczenia	Eksperyment		Obliczenia
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)
		Przypisanie pasm			Przypisanie pasm
		103 (A _u)	99 w		99 (A _u)
		δ (N7PdN7'), δ (ClPdCl'), τ (R5), τ (R6), δ (PdN7C6)			δ (N7PdN7'), δ (ClPdCl'), δ (PdN7C6), τ (R5), τ (R6)
		61 (A _g)			59 (A _g)
		τ (R5), τ (R6)			τ (R5), τ (R6), τ (R5), γ (C4Br)
		48 (A _g)			43 (A _g)
		τ (R5), τ (R6)			τ (R5), τ (R6)
		31(A _u)			25 (A _u)
		τ (R5), τ (R6), δ (N7PdN7')			τ (R5), τ (R6), δ (PdN7C6), δ (PdN7C7a)
		21(A _u)			19 (A _u)
		τ (R5), τ (R6)			τ (R5), τ (R6), γ (C4Br)
		16 (A _u)			13 (A _u)
		τ (R5), τ (R6), γ (CH)			τ (R5), τ (R6)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 15.

Tabela 18. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów *trans*-[PdCl₂(3Cl4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] wraz z ich przypisaniem.

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
3231 s		3407, 3407	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$	3217 s		3417, 3416	$\nu_{\text{as}}(\text{N1H}) / \nu_{\text{s}}(\text{N1H})$
3134 w	3134 w	3156, 3156	$\nu(\text{C2H})$	3133 w		3157, 3157	$\nu(\text{C2H})$
3115 w	3116 w	3132, 3132	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$	3104 m	3096 w	3136, 3137	$\nu(\text{C6H})$
3090 m	3089 w	3103, 3103	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$	3077 m	3082 w	3090, 3090	$\nu(\text{C4H})$
1595 s	1595 w	1598, 1598	$\nu(\text{R6})$	1602 s	1601 w	1604, 1604	$\nu(\text{R6})$
1581 s	1583 w	1571, 1571	$\nu(\text{R6})$	1585 s	1585 w	1580, 1579	$\nu(\text{R6})$
1509 w	1510 vs	1512, 1511	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1518 m	1517 vs	1519, 1519	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1485 m	1487 m	1495, 1496	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1473 vs	1475 m	1472, 1473	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1439 m	1441 m	1442, 1443	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$	1429 w	1431 m	1434, 1436	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$
1406 w	1406 w	1412, 1411	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{N1H})$	1409 w	1403 w	1413, 1410	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{N1H})$
1327 s	1329 m	1322, 1321	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1335 s	1335 m	1338, 1337	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1304 s	1306 m	1312, 1311	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1301, 1302	$\delta(\text{CH})$
1264 m	1264 s	1279, 1278	$\nu(\text{R6})$	1277 vs	1278 s	1284, 1282	$\nu(\text{R6})$
1213 w	1217 w	1224, 1224	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$	1238 w	1240 m	1249, 1249	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1194 s	1197 w	1185, 1184	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	1199 s	1200 w	1194, 1193	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1104 m	1101 m	1116, 1116	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1105, 1105	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1110, 1107	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1098 s	1084 m	1091, 1089	$\nu(\text{R6})$

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
996 s	999 w	987, 987	v(R5), v(R6), δ(R5)	1026 s	1027 w	1007, 1008	v(C3Cl), v(R5), v(R6)
957 s	957 m	956, 956	τ(R5), τ(R6), γ(CH), γ(C3Br)	931 w	931 w	939, 939	γ(CH), v(C3Cl)
917 w		940, 940	δ(R6), v(R5)	904 s	905 s	914, 913	δ(R5)
859 s	840 w	855, 854	δ(R5), v(C4Cl)	882 s	883 w	908, 907	γ(CH), v(C3Cl)
821 w		844, 844	v(C4Cl), v(C3Br)	845 w	837 w	830, 830	τ(R5), τ(R6), v(C3Cl)
809 s	812 w	823, 822	τ(R5), τ(R6), v(C3Br), γ(CH)	823 w	810 s	804, 804	v(R6), δ(R6)
761 w	762 w	792, 791	γ(CH), τ(R5), τ(R6)	757 m		766, 764	γ(CH), τ(R5), τ(R6), v(C5Br)
676 w		685, 683	γ(N1H)	724 s	724 w	712, 711	δ(R5), v(C5Br)
	644 w	654, 654	δ(R5), γ(N1H)	647 w	640 w	652, 652	γ(N1H)
612 s	613 s	634, 632	τ(R5), v(C4Cl)	628 m	625 w	635, 629	δ(R6), v(R6)
585 s	592 w	610, 609	v(R6), δ(R6)	598 s	601 w	622, 620	τ(R5), τ(R6), γ(CH)
ov		598, 596	τ(PdN ₂ Cl ₂), τ(R5), v(C3Br)	556 w	562 w	584, 583	τ(R5), τ(R6)
545 s	542 w	555, 548	γ(CH), τ(PdN ₂ Cl ₂)	542 s	534 w	541, 532	δ(R5), δ(R6)
522 s	525 w	547, 536	γ(CH), δ(R5/R6)	488 m	465 w	510, 487	τ(PdN ₂ Cl ₂)
459 w	459 w	432, 427	v(C4Cl), v(PdN7)	445 w	444 m	417, 415	v(C3Cl), δ(C3Cl)
		350 (A _u)	v _{as} (PdCl), τ(R5)	346 s		336 (A _u)	v _{as} (PdCl), δ(PdN7C6)
366 s		337 (A _u)	v(C3Br), δ(C3Br)		332 w	329 (A _g)	γ(CH), τ(PdN ₂ Cl ₂)
	334 w	328 (A _g)	τ(PdN ₂ Cl ₂), γ(C4Cl)			327 (A _u)	γ(CH), τ(PdN ₂ Cl ₂)
	325 w	325 (A _g)	v(C3Br), δ(C3Br)	307 m		299 (A _u)	v _{as} (PdN7), v _{as} (PdCl)
323 s		311 (A _u)	v _{as} (PdCl), v(C3Br)			291 (A _g)	δ(C5Br), v(C5Br)

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]			
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
	293 s	256 ^d (A _g)	ν_s (PdCl), γ (C3Br)	284 w		289 (A _u)	τ (PdN ₂ Cl ₂)
276 w		274(A _u)	γ (C3Br), τ (PdN ₂ Cl ₂)		294 vs	256 ^d (A _g)	ν_s (PdCl)
	263 w	255 (A _g)	ν_s (PdCl), τ (PdN ₂ Cl ₂)			285 (A _g)	τ (PdN ₂ Cl ₂), γ (C5Br)
255 s		245 (A _u)	ν_{as} (PdN7), δ (C4Cl)			269 (A _u)	ν (C5Br), δ (C5Br)
	244 m	233 (A _g)	δ (C4Cl), ν (C3Br)		277 m	266 (A _g)	δ (C5Br), ν (C5Br)
		222 (A _u)	γ (CH)	226 w		215 (A _u)	ν_{as} (PdN7), δ (ClPdCl'), δ (C3Cl)
	227 w	221 (A _g)	γ (CH)	216 s		208 (A _u)	τ (PdN ₂ Cl ₂), γ (C3Cl), τ (R5)
224 s		218 (A _u)	ν_{as} (PdN7), δ (C4Cl)		195 m	184 (A _g)	δ (ClPdN7)
184 m		173 (A _u)	τ (R5), τ (R6), δ (N7PdN7'), δ (ClPdN7)	170 m		161 (A _u)	τ (R5), τ (R6), δ (ClPdCl'), δ (ClPdN7)
160 m		151 (A _u)	δ (ClPdCl'), δ (ClPdN7), ν_{as} (PdN7)	155 m		153 (A _u)	δ (N7PdN7'), δ (ClPdN7), τ (R5), τ (R6)
	154 m	144 (A _g)	δ (ClPdN7)		152 vs	144 (A _g)	ν_s (PdN7), δ (C3Cl)
		138 (A _g)	ν_s (PdN7), δ (PdN7C6)		131 s	130 (A _g)	δ (ClPdN7)
122 s		129 (A _u)	τ (PdN ₂ Cl ₂), γ (C3Br), τ (R6)	113 s		123 (A _u)	γ (C5Br), γ (C3Cl), τ (PdN ₂ Cl ₂)
103 w		123 (A _u)	δ (C3Br), γ (C3Br), τ (PdN ₂ Cl ₂)			113 (A _g)	τ (PdN ₂ Cl ₂), γ (C5Br)
	116 vs	123 (A _g)	δ (C3Br)			109 (A _u)	δ (C3Cl), δ (N7PdN7')
99 w		98 (A _u)	δ (N7PdN7'), δ (ClPdCl'), τ (R5), τ (R6), δ (PdN7C7a)			92 (A _u)	δ (N7PdN7'), δ (ClPdCl'), δ (C3Br)
	86 s	96 (A _g)	τ (R5), τ (R6), δ (PdN7C7a)			89 (A _u)	γ (C5Br), τ (PdN ₂ Cl ₂)
		73 (A _g)	γ (C4Cl), δ (PdN7C7a)		86 vs	88 (A _g)	δ (PdN7C7a), τ (PdN ₂ Cl ₂), ν_s (PdN7)
		68 (A _u)	γ (C4Cl), τ (R6)			74 (A _g)	δ (PdN7C6), δ (C5Br)

<i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]			<i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]				
Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm	Eksperyment		Obliczenia	Przypisania pasm
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)		FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$ (A _u /A _g)	
		48 (A _g)	τ (R5), τ (R6)			55 (A _g)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)
		42 (A _g)	τ (R5), τ (R6), γ (C4Cl), γ (C3Br)			44 (A _g)	τ (R5), τ (R6), τ (PdN ₂ Cl ₂)
		25 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)			26 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl), τ (R5)
		16 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Br)			17 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)
		11 (A _u)	τ (R5), τ (R6), γ (C4Cl), γ (C3Br)			10 (A _u)	τ (R5), τ (R6), τ (PdN ₂ Cl ₂)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 15.

Drgania pierścieni 7AIH i C-fluorowiec

Porównanie widm eksperymentalnych i teoretycznych wyraźnie wskazuje, że we wszystkich izomerach *trans*-[PdCl₂(L)₂] grupa N1–H pierścienia pirolu halogenopochodnych 7AIH pozostaje nienaruszona i nie jest skoordynowana z jonami Pd(II). W widmach w podczerwieni tych izomerów pasma w zakresie od 3217 do 3289 cm⁻¹ wynikają z antysymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{as}(N1-H)$ w pierścieniu pirolu. W widmach IR strukturalnie podobnych izomerów *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH)₂] (gdzie: 7AI3CAH = 7-azaindolo-3-karboaldehyd) i *trans*-[PdCl₂(7AI3CAH₂)₂] (gdzie: 7AI3CAH₂ = kwas 7-azaindolo-3-karboksylowy) pasma dla drgania $\nu(N-H)$ przypisano przy podobnych liczbach falowych odpowiednio: przy 3272 i 3193 cm⁻¹ [39, 32].

Według obliczonych PED, antysymetryczne i symetryczne drgania zginające w płaszczyźnie $\delta(N1-H)$ w *trans*-[PdCl₂(L)₂] mają główne udziały w pasmach w zakresie od 1420 do 1439 cm⁻¹ (A_u, IR) i od 1420 do 1441 cm⁻¹ (A_g, Raman). Obliczenia przewidują pasma dla drgań zginających poza płaszczyznę $\gamma(N1-H)$ w zakresie od 653 cm⁻¹ do 685 cm⁻¹. Zgodnie z obliczeniami drganiom tym przypisano pasma eksperymentalne przy podobnych liczbach falowych (w zakresie od 647 cm⁻¹ do 724 cm⁻¹). Jednak w widmach izomerów *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(5Br7AIH)₂], odpowiednie pasma w widmach w podczerwieni nakładają się na inne silne pasma generowane głównie przez drgania torsyjne pierścieni 7AIH.

W widmach w podczerwieni izomerów *trans*-[PdCl₂L₂] (rys. 26 i 27) silne pasma w zakresie od 1607 cm⁻¹ do 1581 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym pierścieni pirydyny. Według obliczonych PED bardzo silne pasma w widmach Ramana w zakresie od 1518 cm⁻¹ do 1505 cm⁻¹ (rys. 28 i 29) powstają głównie w wyniku drgań rozciągających pierścieni pirydyny i pirolu.

Jak wykazały obliczone PED drgania rozciągające $\nu(C-Cl)$ silnie mieszają się z drganiami torsyjnymi pierścieni oraz z drganiami zginającymi poza płaszczyznę C–H. W widmach w podczerwieni *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] drgania $\nu(C-Cl)$ mają udział przy kilku pasmach w zakresie od 1014 cm⁻¹ do 612 cm⁻¹. Jednak główny udział dla drgań $\nu(C-Cl)$ został przewidziane w widmach IR i Ramana przy 442 cm⁻¹ (A_u) i 440 cm⁻¹ (A_g) dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂], przy 437 cm⁻¹ (A_u) i 433 cm⁻¹ (A_g) dla *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂], przy 459 cm⁻¹ (A_u) i 459 cm⁻¹ (A_g) dla *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] oraz przy 445 cm⁻¹ (A_u) i 444 cm⁻¹ (A_g) dla *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]. Udziały dla drgań rozciągających $\nu(C-Br)$ są obserwowane

w widmach oscylacyjnych badanych związków poniżej 960 cm^{-1} . Jednakże drgania te również mieszają się z innymi drganiami, przeważnie z drganiami pierścieni 7AIH. Główne udziały dla tych drgań występują przy 356 cm^{-1} (IR) dla *trans*-[PdCl₂(3Br7AIH)₂], przy 368 cm^{-1} (IR) i 354 cm^{-1} (Raman) dla *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂] oraz przy 325 cm^{-1} (Raman) dla *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂]. Wyniki te są zgodne z przypisaniami pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ i $\nu(\text{C}-\text{Br})$ w widmach oscylacyjnych ligandów opisanych w sekcji 5.1.2.

Drgania Pd-N, Pd-Cl w izomerach trans-[PdCl₂(L)₂]

Pasma dla drgań pallad-ligand występują poniżej 600 cm^{-1} . Pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ i $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ są szczególnie interesujące, ponieważ dostarczają bezpośrednich informacji o sile wiązań pallad-ligand. W widmach *trans*-[PdCl₂(L)₂] obowiązuje zasada wzajemnego wykluczania dla dwóch drgań rozciągających $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ i dwóch $\nu(\text{Pd}-\text{N}7)$, co potwierdza, że jon palladu(II) znajduje się w środku symetrii.

Zgodnie z obliczeniami antysymetryczne drganie rozciągające $\nu_{\text{as}}(\text{Pd}-\text{Cl})$ w badanych izomerach przyporządkowano w widmach IR do silnych pasm przy następujących liczbach falowych: 339 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂], 344 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂], 337 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(3Br7AIH)₂], 320 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂], 317 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂], 343 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(5Br7AIH)₂], 323 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i 346 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]. Ich symetryczne odpowiedniki $\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{Cl})$ są obserwowane w widmach Ramana jako silne pasma w zakresie od 288 cm^{-1} do 300 cm^{-1} . Odpowiednie pasma dla drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{Pd}-\text{Cl})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{Cl})$ w izomerach *trans*-[PdCl₂(7AIHCAH)₂] (gdzie: 7AI3CAH = 7-azaindolo-3-karboaldehyd) [32] i *trans*-[PdCl₂(7AIHCAH)₂] (gdzie: 7AI3CAH2 = kwas 7-azaindolo-3-karboksylowy) [30] odnotowano przy bardzo podobnych liczbach falowych, odpowiednio, przy 344 i 340 cm^{-1} (IR) oraz 300 i 297 cm^{-1} (Raman). Potwierdza to wniosek, że wszystkie te kompleksy istnieją, jako izomery *trans* w stanie stałym.

Obliczone PED pokazują, że pasma w widmach podczerwieni przy 273 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂], przy 270 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂] i przy 269 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(3Br7AIH)₂] pochodzą głównie od antysymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{\text{as}}(\text{Pd}-\text{N}7)$. W widmach Ramana pasm przy 195 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] i przy 212 cm^{-1} dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂] przypisano do drgań rozciągających symetrycznych $\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{N}7)$. Przypisania tych pasm są zgodne z przypisaniami pasm w widmach

oscylacyjnych $trans$ -[PdCl₂(7AI3CAH)₂], gdzie odpowiednie pasma zaobserwowano przy 271(IR)/207(Raman) cm⁻¹ [32]. Jednak dla pozostałych izomerów $trans$ -[PdCl₂(L)₂] zawierających ligandy 4C17AIH, 4Br7AIH, 5Br7AIH, 3Br4C17AIH i 5Br3C17AIH drgania rozciągające $\nu_{as}(\text{Pd-N7})$ i $\nu_s(\text{Pd-N7})$ są silnie sprzężone z innymi drganiami i mają udziały w pasmach przy niższych liczbach falowych (tabele 15, 17, 18). To wskazuje na mniejszą siłę wiązań Pd-N7 w tych izomerach w porównaniu z wiązaniami Pd-N7 w $trans$ -[PdCl₂(3C17AIH)₂] i $trans$ -[PdCl₂(7AIH)₂]. Może to być związane z miejscem podstawienia atomem fluorowca w sprzężonych pierścieniach 7AIH. Szczegółowe przypisania pozostałych pasm w izomerach $trans$ -[PdCl₂(L)₂] przedstawiono w tabelach 15-18.

5.3. Struktury krystaliczne i molekularne oraz widma oscylacyjne izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂]

5.3.1. Struktura krystaliczna i molekularna izomeru *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF i struktury molekularne izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂]

Badania krystalograficzne wskazały, że izomer *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF, krystalizuje w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej *P*4₃. Szczegółowe parametry pomiarów krystalograficznych podano w tabeli 19.

Tabela 19. Dane krystalograficzne i strukturalne dla *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF.

Wzór sumaryczny	PtCl ₂ C ₁₇ H ₁₇ Br ₂ N ₅ O
Masa cząsteczkowa	733,16
Temperatura (K)	180
Układ krystalograficzny	Tetragonalny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 4 ₃
a (Å)	14,775(2)
c (Å)	41,640(8)
Objętość komórki (Å ³)	9090(3)
Liczba cząsteczek w komórce	16
Gęstość obliczona (Mg m ⁻³)	2,143
Rozmiar kryształu (mm)	0,01 x 0,03 x 0,1
R(int)	0,0560
Maksymalna i minimalna gęstość elektronowa (eÅ ⁻³)	1,029, -1,164
F(000)	5504
R ₁ , wR ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0512, wR ₂ = 0,1350

W komórce elementarnej znajduje się szesnaście cząsteczek *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF. Istnieją cztery niezależne cząsteczki w jednostce asymetrycznej, rys. 30. Jedną z tych cząsteczek pokazano na rys. 31. Jon platyny(II) jest czterokoordynacyjny, związany z dwoma atomami azotu N7 pirydyny dwóch ligandów 4Br7AIH i dwoma ligandami Cl⁻ w otoczeniu kwadratowym. Ligandy znajdują się w układzie *cis* względem siebie. Znany w literaturze izomer *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *P*2₁2₁2₁ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej [37], natomiast izomer *cis*-[PtCl₂(3CI7AIH)₂] \cdot DMF krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *C*2/*c* z ośmioma cząsteczkami w komórce elementarnej [22]. Szesnaście cząsteczek izomeru *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF w komórce

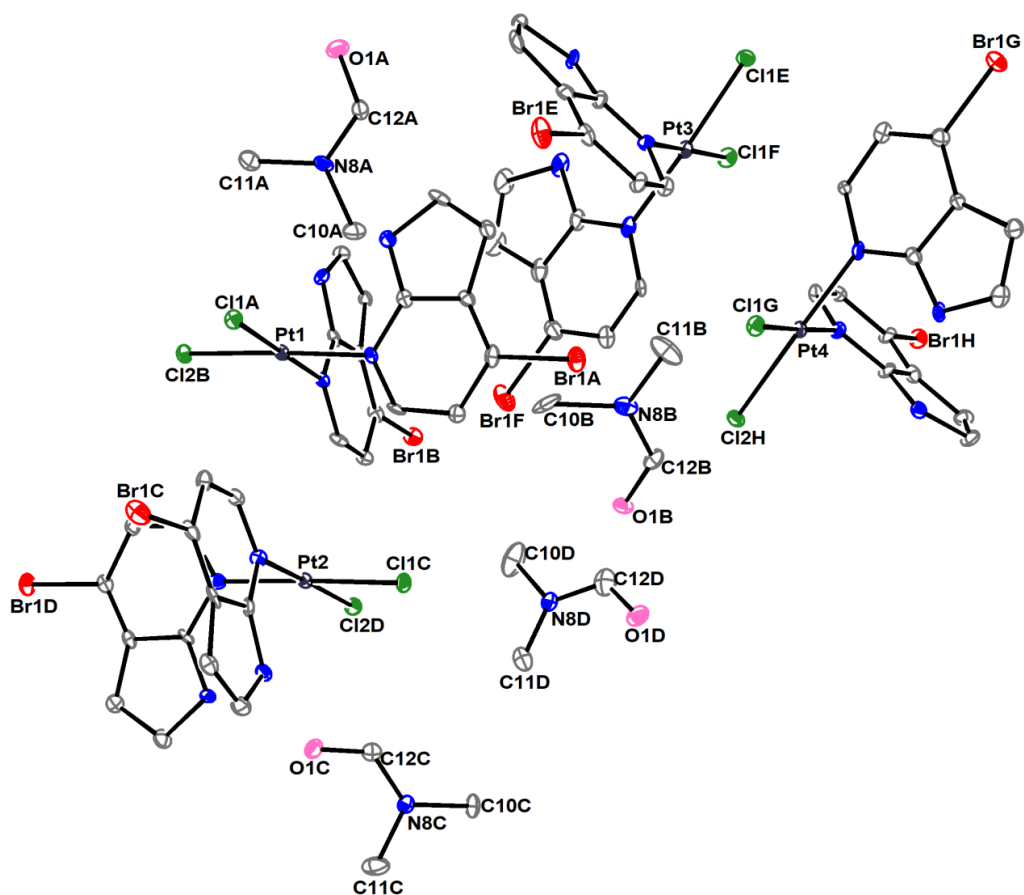
elementarnej jest dość niezwykle. W bazie CCDC zdeponowano około 200 kompleksów platyny, które również mają szesnaście cząsteczek w komórce elementarnej, ale żaden z tych kompleksów nie należy do grupy przestrzennej $P4_3$. Spośród tych kompleksów odnotowano jedynie cztery izomery *cis* [150-153] i jeden izomer *trans* [154] z ligandami N i Cl⁻.

Wszystkie doświadczalne parametry geometryczne otrzymane dla czterech niezależnych cząsteczek *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF (oznaczone jako 1, 2, 3 i 4) zebrano w tabeli 20. Każda niezależna cząsteczka ma dwa zestawy odpowiednich parametrów geometrycznych (oznaczone, jako: A i B dla 1; C i D dla 2; E i F dla 3; G i H dla 4).

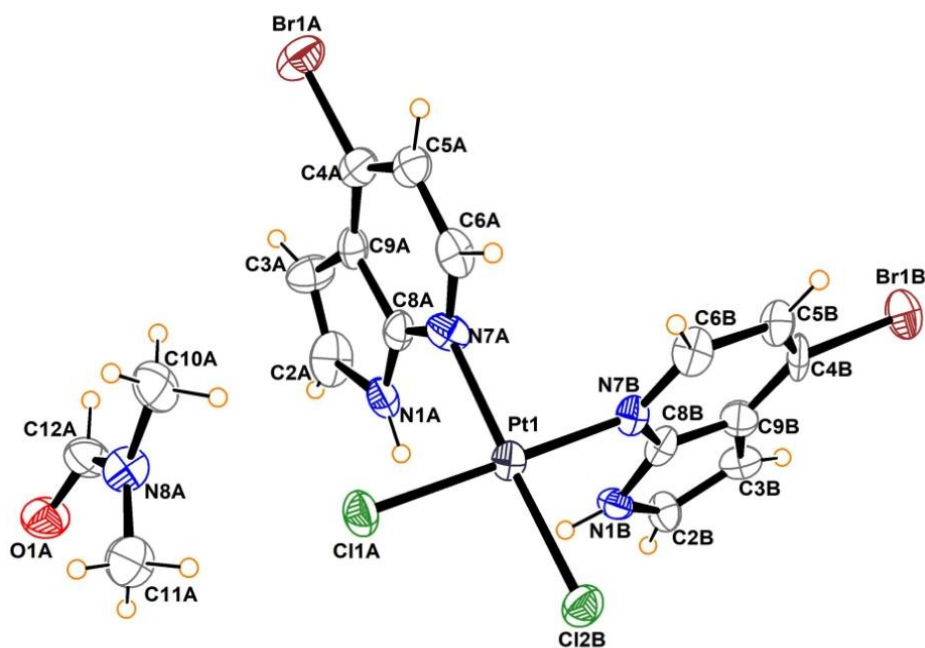
Długości wiązań Pt–N7 dla czterech niezależnych cząsteczek izomeru *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF (w zakresie od 1,999(17) do 2,055(19) Å) są zgodne z wartościami wyznaczonymi dla *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF (2,023(2) i 2,009(2) Å) [37] i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF (2,012(3) i 2,020(3) Å) [22]. Długości wiązań Pt–Cl (w zakresie od 2,289(5) do 2,298(5) Å) są również podobne do tych znalezionych dla *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF (2,2913(7) i 2,2966(7) Å) [37] i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF (2,2946(10) i 2,2982(10) Å) [22]. Kąty pseudo *trans* N7–Pt–Cl wykazują niewielkie odchylenie od liniowości, jak wskazano w tabeli 20.

Rys. 32 ilustruje powierzchnie Hirshfelda zmapowaną za pomocą d_{norm} [139] dla czterech niezależnych cząsteczek w jednostce asymetrycznej *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF. Obrazują one oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w kryształach. Struktura krystaliczna *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF jest stabilizowana przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H \cdots O i C–H \cdots Cl. W tabeli 21 przedstawiono ich parametry geometryczne. Na rys. 33 przedstawiono fragment struktury krystalicznej z wiązaniami wodorowymi N–H \cdots O (I-VIII) i oddziaływaniami C–H \cdots Cl (IX-XII).

Odległości międzyatomowe N \cdots O w *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF są podobne do tych w *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF (2,803(2) i 2,868(3) Å) [37] oraz w *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF (2,778(4) i 2,979(6) Å) [22]. Jednak oddziaływania międzycząsteczkowe C–H \cdots Cl w *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF są silniejsze niż w *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF (gdzie odległość C \cdots Cl wahają się od 3,522(3) do 3,814(3) Å) [37] oraz w *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF (od 3,373(6) do 3,868(9) Å) [22].



Rys. 30. Asymetryczna jednostka cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF ze schematem numeracji atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 10% prawdopodobieństwa. Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru oraz oznaczenia atomów węgla i azotu w pierścieniach 7AIH.



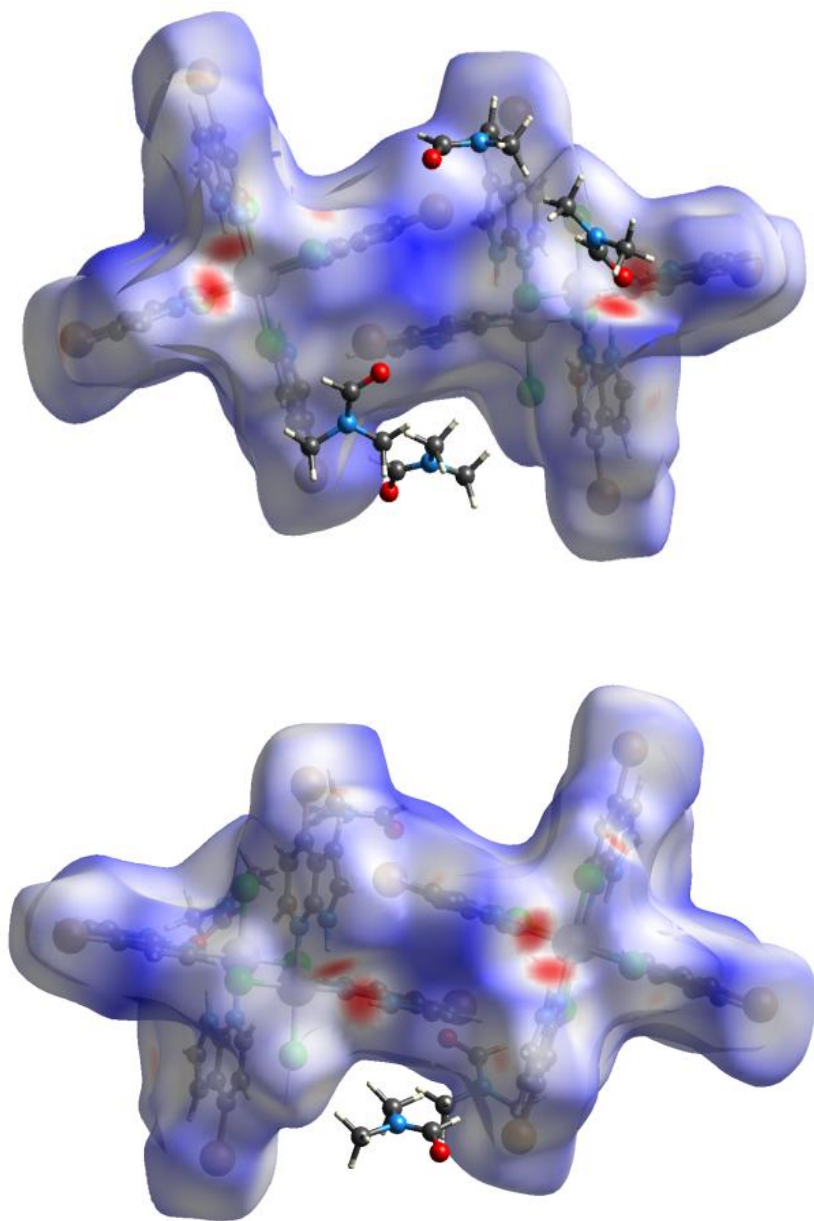
Rys. 31. Diagram molekularny jednej niezależnej cząsteczki cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 35% prawdopodobieństwa.

Tabela 20. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla czterech niezależnych cząsteczek (1-4) w asymetrycznej jednostce *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂].

	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂] \cdot DMF								<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]	
	1		2		3		4			
	A	B	C	D	E	F	G	H		
Pt–Cl	2,289(5)	2,297(5)	2,298(5)	2,280(5)	2,289(6)	2,297(6)	2,298(6)	2,293(6)	2,408	2,414
Pt–N7	1,999(17)	2,055(19)	2,05(2)	2,046(18)	2,033(19)	2,03(2)	2,02(2)	2,03(2)	2,071	2,083
N1–C2	1,37(3)	1,42(3)	1,39(3)	1,39(3)	1,45(3)	1,46(3)	1,38(3)	1,42(3)	1,386	1,386
C2–C3	1,39(3)	1,32(4)	1,38(4)	1,31(4)	1,34(4)	1,34(6)	1,33(4)	1,33(3)	1,377	1,377
C3–C9	1,43(3)	1,46(3)	1,39(3)	1,44(4)	1,41(4)	1,39(4)	1,43(3)	1,41(3)	1,437	1,436
C9–C4	1,38(3)	1,35(3)	1,34(3)	1,38(4)	1,37(4)	1,38(4)	1,42(3)	1,40(3)	1,400	1,400
C4–C5	1,39(3)	1,38(4)	1,39(3)	1,39(4)	1,41(4)	1,36(4)	1,34(4)	1,41(3)	1,397	1,397
C5–C6	1,38(3)	1,39(3)	1,35(3)	1,33(3)	1,36(3)	1,33(4)	1,37(3)	1,31(3)	1,402	1,402
C6–N7	1,36(3)	1,27(3)	1,36(3)	1,33(3)	1,38(3)	1,34(3)	1,37(3)	1,37(2)	1,349	1,349
N7–C8	1,38(2)	1,36(3)	1,36(3)	1,33(3)	1,32(3)	1,37(3)	1,31(3)	1,36(3)	1,348	1,351
C8–N1	1,34(3)	1,32(3)	1,36(3)	1,34(3)	1,34(3)	1,33(4)	1,32(3)	1,31(3)	1,365	1,366
C8–C9	1,36(3)	1,43(3)	1,36(3)	1,42(3)	1,42(3)	1,40(4)	1,42(3)	1,39(3)	1,431	1,432
C4–Br	1,90(2)	1,88(2)	1,92(2)	1,89(3)	1,88(3)	1,88(3)	1,87(3)	1,89(2)	1,933	1,934
N7–Pt–Cl ^b	89,1(5)	89,5(6)	89,5(5)	89,3(5)	88,3(5)	89,3(6)	88,8(6)	89,8(6)	87,2	88,8
N7–Pt–Cl ^c	179,5(6)	177,6(5)	177,9(5)	178,7(5)	179,3(5)	177,4(6)	178,8(5)	178,4(6)	177,4	176,0
Pt–N7–C8	122,0(14)	119,5(14)	122,7(14)	118,3(15)	122,3(15)	120,1(18)	122,0(15)	121,0(15)	120,1	120,5
Pt–N7–C6	123,6(14)	121,9(15)	121,4(16)	124,0(15)	121,1(15)	124,2(14)	122,5(13)	124,4(15)	123,8	123,5

	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]·DMF								<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]	
	1		2		3		4		108,5	108,6
	A	B	C	D	E	F	G	H		
C2–N1–C8	106,6(17)	106(2)	105,6(19)	106(2)	107(2)	103(3)	109(2)	108,7(19)	108,5	108,6
N1–C2–C3	111,5(18)	113(2)	108(2)	112(2)	108(2)	110(3)	111(2)	107(2)	110,3	110,4
C2–C3–C9	103(2)	105(2)	108(2)	107(2)	110(2)	109(3)	105(2)	108(2)	106,4	106,4
C3–C9–C8	108(2)	105(2)	106(2)	105(2)	106(2)	105(3)	107(2)	106(2)	106,5	106,6
C4–C9–C3	133(2)	135(2)	137(2)	137(3)	138(3)	138(3)	136(2)	135(3)	136,9	136,7
C4–C9–C8	119(2)	119(2)	117(2)	118(2)	116(2)	117(3)	117(2)	118(2)	116,6	116,7
C9–C4–C5	118(2)	118(2)	121(2)	118(2)	119(3)	118(3)	119(2)	117(2)	118,9	118,9
C4–C5–C6	120(2)	119,0(19)	118(2)	120(2)	121(2)	122(3)	121(2)	120(2)	119,6	119,6
C5–C6–N7	123,8(17)	124,3(19)	122(2)	124(2)	121(2)	124(2)	123,7(19)	125(2)	123,5	123,8
C6–N7–C8	114,3(18)	118,5(19)	116(2)	118(2)	117(2)	115(2)	115,5(19)	115(2)	116,1	115,9
C9–C8–N7	125(2)	120(2)	125(2)	122(2)	126(2)	123(3)	125(2)	124(2)	125,2	125,1
N1–C8–C9	110,5(18)	111(2)	112,1(18)	110(2)	109,8(19)	113(2)	108(2)	109,1(18)	108,2	108,1
N7–C8–N1	124,7(19)	129(2)	122,9(19)	128(2)	124(2)	124(2)	128(2)	126(2)	126,6	126,8
Br–C4–C9	122,1(18)	121(2)	119,2(17)	120(2)	120(2)	118(2)	119,2(19)	121,0(16)	120,6	120,6
Br–C4–C5	119,5(18)	120,8(18)	119,4(18)	122(2)	121(2)	123(3)	122(2)	122,0(19)	120,5	120,5

Objaśnienia stosowanych skrótów: ^b - presudo *cis*, ^c - presudo *trans*.



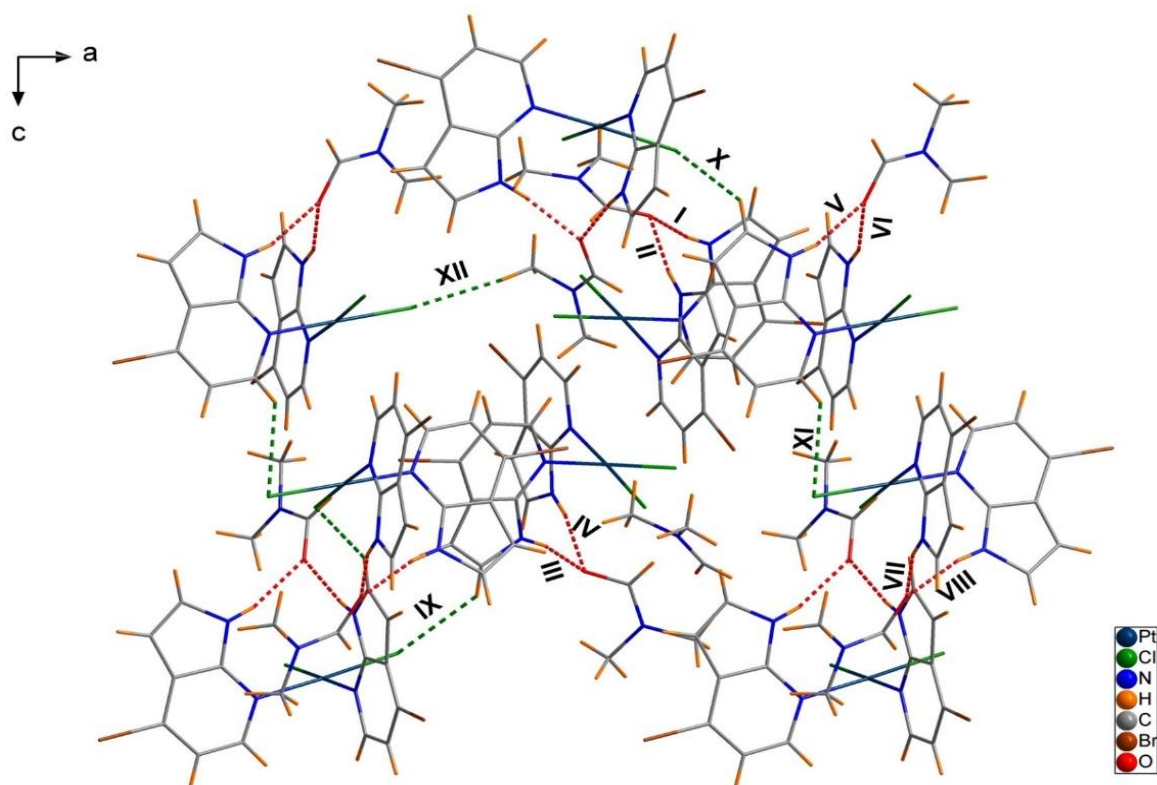
Rys. 32. Powierzchnie Hirshfelda obliczone dla d_{norm} widok przód i tył czterech niezależnych cząsteczek w jednostce asymetrycznej $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(4\text{Br7AlH})_2]\cdot\text{DMF}$.

Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9.

Tabela 21. Eksperymentalne parametry geometrycznych oddziaływań międzycząsteczkowych (\AA , $^\circ$) występujących w *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF.

Oznaczenie	D–H \cdots A	d (D–H)	d (H \cdots A)	d (D \cdots A)	D–H \cdots A
I	N1 _A -H1 _A \cdots O1 _B ^a	0,86	1,91	2,76(3)	171
II	N1 _B -H1 _B \cdots O1 _B ^a	0,86	1,99	2,83(3)	164
III	N1 _C -H1 _C \cdots O1 _C	0,86	1,93	2,77(3)	166
IV	N1 _D -H1 _D \cdots O1 _C	0,86	1,97	2,81(3)	166
V	N1 _E -H1 _E \cdots O1 _D ^a	0,86	2,04	2,88(3)	164
VI	N1 _F -H1 _F \cdots O1 _D ^a	0,86	1,95	2,77(3)	159
VII	N1 _G -H1 _G \cdots O1 _A ^b	0,86	1,94	2,78(3)	166
VIII	N1 _H -H1 _H \cdots O1 _A ^b	0,86	1,92	2,77(3)	169
IX	C2 _C -H2 _C \cdots Cl1 _E ^c	0,93	2,80	3,54(3)	137
X	C2 _E -H2 _E \cdots Cl2 _H ^a	0,93	2,65	3,38(3)	135
XI	C6 _E -H6 _E \cdots Cl1 _G	0,93	2,76	3,48(2)	135
XII	C11 _A -H11 _A \cdots Cl1 _F ^d	0,95	2,61	3,52(3)	159

Kody symetrii: (a) $x, 1 - y, -1/4 + z$; (b) $1 - x, y, 1/4 + z$; (c) $1 - x, -1 + y, 1/4 + z$, (d) $-1 + x, y, z$.



Rys. 33. Fragment struktury krystalicznej *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF wzdłuż [010] obrazujący wiązania wodorowe N–H \cdots O (I-VIII, przerywane linie czerwone) i wiązania wodorowe C–H \cdots Cl (IX-XII, przerywane linie zielone). Kody symetrii podano w tabeli 21.

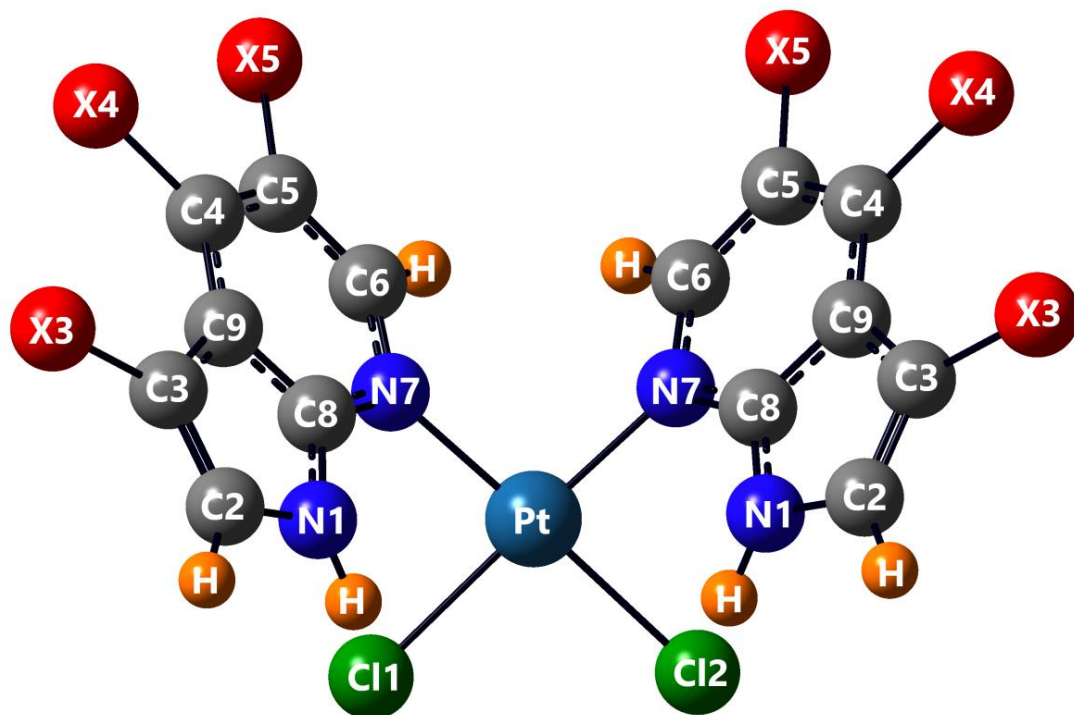
Do pełnej optymalizacji geometrii ośmiu izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] wykorzystano parametry strukturalne otrzymane dla cis -[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [37], cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF [22] i cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂] \cdot DMF (otrzymanego w tej pracy). Pełną optymalizację odpowiednich izomerów $trans$ -[PtCl₂(L)₂] przeprowadzono przy użyciu parametrów strukturalnych otrzymanych dla izomeru $trans$ -[PdCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF opisanego w sekcji 5.2.1.

Zgodnie z obliczeniami DFT wszystkie izomery $trans$ -[PtCl₂(L)₂] są bardziej stabilne niż izomery cis -[PtCl₂(L)₂], gdzie obliczone różnice energii między izomerami cis i $trans$, $\Delta(E_{cis} - E_{trans})$ są w zakresie od 11,38 do 12,31 kcal/mol, jak pokazano w tabeli 22. Prawdopodobnie wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe występujące w teoretycznych modelach izomerów $trans$, jak pokazano na rys. 25 w sekcji 5.2.1., mogą być przyczyną ich niższej energii w porównaniu do izomerów cis . Potwierdzają to doniesienia literaturowe [155, 156], w których różnice energii rzędu 8 kcal/mol pomiędzy dwoma izomerami/tautomerami były wyjaśnione wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. W zoptymalizowanych strukturach izomerów cis nie występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Zoptymalizowane struktury molekularne izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] pokazano na rys. 34.

Obliczone parametry geometryczne dla cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂] są wymienione w tabeli 20. Średnie odchylenie (D) pomiędzy eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań dla cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂] (pomijając wiązania N–H i C–H) wynosi 2,44%, natomiast dla kątów (pomijając kąty związane z atomami H) wynosi 1,29%. Teoretyczne wartości długości wiązań i kątów obliczone dla izomerów cis -[PtCl₂(7AIH)₂] i cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] są porównane z odpowiednimi parametrami eksperymentalnymi dla cis -[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [37] i cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF [22] w tabeli 23. Średnie odchylenia D pomiędzy eksperymentalnymi i teoretycznymi długościami wiązań dla cis -[PtCl₂(7AIH)₂] i cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] (pomijając wiązania N–H i C–H) wynoszą odpowiednio 1,42% i 1,55%. Dla kątów (pomijając kąty związane z atomami H) obliczone wartości D wynoszą odpowiednio 0,70% i 0,66%. Można zatem stwierdzić, że zastosowane modele teoretyczne izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] są w stanie odtworzyć geometrię badanych kompleksów. Obliczone parametry geometryczne dla izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] pozostałych ligandów zestawiono w tabeli 24.

Tabela 22. Względne różnice energii pomiędzy izomerami *trans*- i *cis*-[PtCl₂(L)₂].

<i>trans</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]								
L=	7AIH	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH
E [kcal/mol]	-570427,10	-586182,25	-588418,84	-586186,22	-588424,90	-586181,39	-604173,07	-604171,99
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]								
L=	7AIH	3Br7AIH	3Cl7AIH	4Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH
E [kcal/mol]	-570415,72	-586170,40	-588406,91	-586174,24	-588412,79	-586169,69	-604160,76	-604159,98
ΔE [kcal/mol]	11,38	11,84	11,93	11,98	12,11	11,70	12,31	12,01



Rys. 34. Model teoretyczny dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] wraz z numeracją atomów.

Objaśnienie jak na rys. 9 w sekcji 5.1.1.

Tabela 23. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla kryształów *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] \cdot DMF [37] i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] \cdot DMF [22] z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂].

	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂] \cdot DMF		[PtCl ₂ (7AIH) ₂]		<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂] \cdot DMF		[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]	
Pt–Cl	2,2913(7)	2,2966(7)	2,405	2,420	2,2946(10)	2,2982(10)	2,413	2,413
Pt–N7	2,023(2)	2,009(2)	2,061	2,088	2,012(3)	2,020(3)	2,076	2,076
N1–C2	1,382(4)	1,374(4)	1,387	1,386	1,390(5)	1,378(5)	1,389	1,389
C2–C3	1,354(5)	1,360(4)	1,378	1,378	1,354(6)	1,352(6)	1,374	1,374
C3–C9	1,427(4)	1,422(4)	1,440	1,439	1,410(7)	1,425(6)	1,434	1,434
C9–C4	1,399(5)	1,397(4)	1,402	1,401	1,390(6)	1,389(6)	1,400	1,400
C4–C5	1,380(5)	1,372(4)	1,400	1,399	1,363(7)	1,378(7)	1,398	1,398
C5–C6	1,382(4)	1,391(4)	1,403	1,402	1,394(6)	1,394(6)	1,404	1,404
C6–N7	1,350(4)	1,340(4)	1,350	1,351	1,351(5)	1,353(5)	1,350	1,350
N7–C8	1,342(4)	1,349(4)	1,347	1,351	1,337(6)	1,344(5)	1,350	1,350
C8–N1	1,355(4)	1,357(4)	1,365	1,367	1,353(5)	1,349(5)	1,367	1,367
C9–C8	1,416(4)	1,409(4)	1,429	1,431	1,417(6)	1,417(5)	1,428	1,428
N1–H	0,88	0,88	1,015	1,023	0,88	0,88	1,021	1,021
C2–H	0,95	0,95	1,082	1,082	0,95	0,95	1,081	1,081
C3–X3	0,95	0,95	1,082	1,082	1,725(4)	1,719(4)	1,767	1,767
C4–X4	0,95	0,95	1,088	1,088	0,95	0,95	1,087	1,087

	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]·DMF		[PtCl ₂ (7AIH) ₂]		<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3CI7AIH) ₂]·DMF		[PtCl ₂ (3CI7AIH) ₂]	
C5–X5	0,95	0,95	1,086	1,086	0,95	0,95	1,086	1,086
C6–H	0,95	0,95	1,085	1,085	0,95	0,95	1,084	1,084
N7–Pt–Cl ^b	89,16(7)	87,18(7)	86,4	90,1	87,76(9)	88,91(9)	87,94	87,9
N7–Pt–Cl ^c	177,02(7)	177,77(7)	177,5	176,6	177,50(10)	176,29(10)	176,67	176,7
Pt–N7–C8	123,60(19)	120,36(19)	120,1	121,6	123,5(3)	119,3(2)	119,93	119,9
Pt–N7–C6	120,4(2)	122,9(2)	123,5	122,3	120,0(3)	124,3(3)	123,89	123,9
C2–N1–C8	108,3(3)	107,7(2)	108,5	108,4	108,6(3)	108,4(3)	108,59	108,6
N1–C2–C3	110,3(3)	110,4(3)	110,1	110,4	108,4(4)	109,1(4)	109,0	109,0
C2–C3–C9	106,8(3)	106,9(2)	106,7	106,5	108,9(4)	108,6(3)	108,2	108,2
C3–C9–C8	106,3(3)	106,0(3)	106,2	106,3	105,4(4)	104,5(3)	105,2	105,2
C4–C9–C3	136,1(3)	136,4(3)	136,3	135,9	136,4(4)	137,1(4)	136,4	136,4
C4–C9–C8	117,5(3)	117,6(3)	117,4	117,8	118,1(4)	118,3(4)	118,4	118,4
C9–C4–C5	117,8(3)	118,2(3)	117,7	117,5	117,9(4)	117,3(4)	117,2	117,2
C4–C5–C6	120,8(3)	120,6(3)	120,5	120,4	121,0(4)	121,4(4)	120,5	120,5
C5–C6–N7	123,4(3)	122,8(3)	122,9	123,5	122,4(5)	122,2(4)	123,4	123,4
C6–N7–C8	115,8(2)	116,7(2)	116,4	115,9	116,5(4)	116,4(3)	116,1	116,1
C9–C8–N7	124,8(3)	124,1(3)	124,9	124,7	123,9(4)	124,2(4)	124,3	124,3
N1–C8–C9	108,3(2)	109,0(3)	108,5	108,4	108,6(4)	109,4(3)	109,0	109,0

	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]·DMF		[PtCl ₂ (7AIH) ₂]		<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3CI7AIH) ₂]·DMF		[PtCl ₂ (3CI7AIH) ₂]	
N7–C8–N1	126,9(3)	126,9(3)	126,5	126,9	127,4(4)	126,4(3)	126,8	126,8
H–N1–C2	125,9	126,1	127,3	126,5	125,7	125,8	125,8	125,8
H–N1–C8	125,9	126,1	122,6	121,1	125,7	125,8	121,1	121,1
H–C2–N1	124,9	124,8	120,3	120,1	125,8	125,4	121,3	121,3
H–C2–C3	124,9	124,8	129,7	129,6	125,8	125,4	129,7	129,7
X3–C3–C2	126,6	126,6	126,0	126,2	127,0(4)	125,8(3)	126,3	126,3
X3–C3–C9	126,6	126,6	127,3	127,3	124,1(3)	125,6(3)	125,5	125,5
X4–C4–C9	121,1	120,9	121,4	121,4	121,0	121,3	121,3	121,3
X4–C4–C5	121,1	120,9	120,9	121,0	121,0	121,3	121,6	121,6
X5–C5–C4	119,6	119,7	121,1	121,2	119,5	119,3	121,2	121,2
X5–C5–C6	119,6	119,7	118,4	118,3	119,5	119,3	118,4	118,4
H–C6–C5	118,3	118,6	121,1	120,4	118,8	118,9	120,5	120,5
H–C6–N7	118,3	118,6	116,0	116,2	118,8	118,9	116,1	116,1

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 20.

Tabela 24. Wybrane obliczone wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂].

L =	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]									
	3Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH					
Pt–Cl	2,413	2,413	2,407	2,415	2,407	2,414	2,404	2,414	2,409	2,409
Pt–N7	2,076	2,076	2,071	2,085	2,072	2,085	2,070	2,088	2,080	2,080
N1–C2	1,388	1,388	1,387	1,386	1,387	1,386	1,384	1,383	1,388	1,388
C2–C3	1,375	1,375	1,378	1,378	1,378	1,378	1,376	1,376	1,375	1,375
C3–C9	1,436	1,436	1,437	1,436	1,439	1,438	1,441	1,441	1,434	1,434
C9–C4	1,400	1,400	1,398	1,398	1,402	1,402	1,403	1,403	1,400	1,400
C4–C5	1,398	1,398	1,396	1,395	1,396	1,395	1,397	1,396	1,395	1,395
C5–C6	1,40.3	1,403	1,402	1,402	1,404	1,403	1,400	1,400	1,405	1,405
C6–N7	1,350	1,350	1,349	1,349	1,350	1,350	1,347	1,347	1,349	1,349
N7–C8	1,350	1,350	1,349	1,351	1,347	1,350	1,349	1,352	1,349	1,349
C8–N1	1,367	1,367	1,365	1,366	1,366	1,367	1,363	1,363	1,367	1,367
C9–C8	1,428	1,428	1,430	1,431	1,429	1,430	1,434	1,436	1,428	1,428
N1–H	1,021	1,021	1,018	1,022	1,017	1,021	1,018	1,024	1,021	1,021
C2–H	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,081	1,081
C3–X3	1,919	1,919	1,081	1,081	1,082	1,082	1,917	1,918	1,765	1,765
C4–X4	1,087	1,087	1,777	1,777	1,087	1,087	1,772	1,773	1,086	1,086
C5–X5	1,086	1,086	1,085	1,085	1,941	1,942	1,085	1,085	1,939	1,939
C6–H	1,084	1,084	1,084	1,083	1,084	1,082	1,084	1,083	1,083	1,083

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]										
L =	3Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH					
N7–Pt–Cl ^b	87,9	87,9	87,1	89,0	87,0	89,0	86,8	89,3	87,9	87,9
N7–Pt–Cl ^c	176,7	176,7	176,0	177,4	177,3	175,9	177,5	176,1	176,5	176,5
Pt–N7–C8	120,0	120,0	120,1	120,6	120,1	120,7	120,1	120,9	120,0	120,0
Pt–N7–C6	123,8	123,8	123,8	123,4	123,3	122,8	123,7	123,0	123,4	123,4
C2–N1–C8	108,5	108,5	108,6	108,6	108,3	108,3	108,7	108,7	108,5	108,5
N1–C2–C3	109,4	109,4	110,3	110,4	110,3	110,4	109,7	109,8	109,1	109,1
C2–C3–C9	107,7	107,7	106,3	106,3	106,5	106,4	107,4	107,4	108,0	108,0
C3–C9–C8	105,4	105,4	106,7	106,7	106,3	106,4	105,3	105,3	105,3	105,3
C4–C9–C3	136,3	136,3	137,0	136,8	135,7	135,5	138,8	138,6	135,9	135,9
C4–C9–C8	118,3	118,3	116,3	116,5	118,0	118,2	115,9	116,1	118,8	118,8
C9–C4–C5	117,3	117,3	119,4	119,3	116,9	116,8	119,1	119,0	116,5	116,5
C4–C5–C6	120,5	120,5	119,4	119,3	121,5	121,5	119,9	119,9	121,4	121,4
C5–C6–N7	123,4	123,4	123,5	119,3	122,3	122,6	123,1	123,5	122,6	122,6
C6–N7–C8	116,1	116,1	116,1	115,9	116,7	116,4	116,3	116,0	116,5	116,5
C9–C8–N7	124,4	124,4	125,2	125,1	124,6	124,5	125,5	125,4	124,0	124,0
N1–C8–C9	108,9	108,9	108,1	108,0	108,6	108,4	108,8	108,8	107,0	107,0
N7–C8–N1	126,7	126,7	126,6	126,8	126,8	127,0	125,7	125,8	127,0	127,0
H–N1–C2	125,9	125,9	126,7	126,6	126,7	126,5	126,5	126,2	125,8	125,8
H–N1–C8	121,2	121,2	121,7	121,1	121,9	121,3	121,7	120,8	121,1	121,1
H–C2–N1	121,0	121,0	120,2	120,1	120,2	120,1	121,2	121,1	121,2	121,2

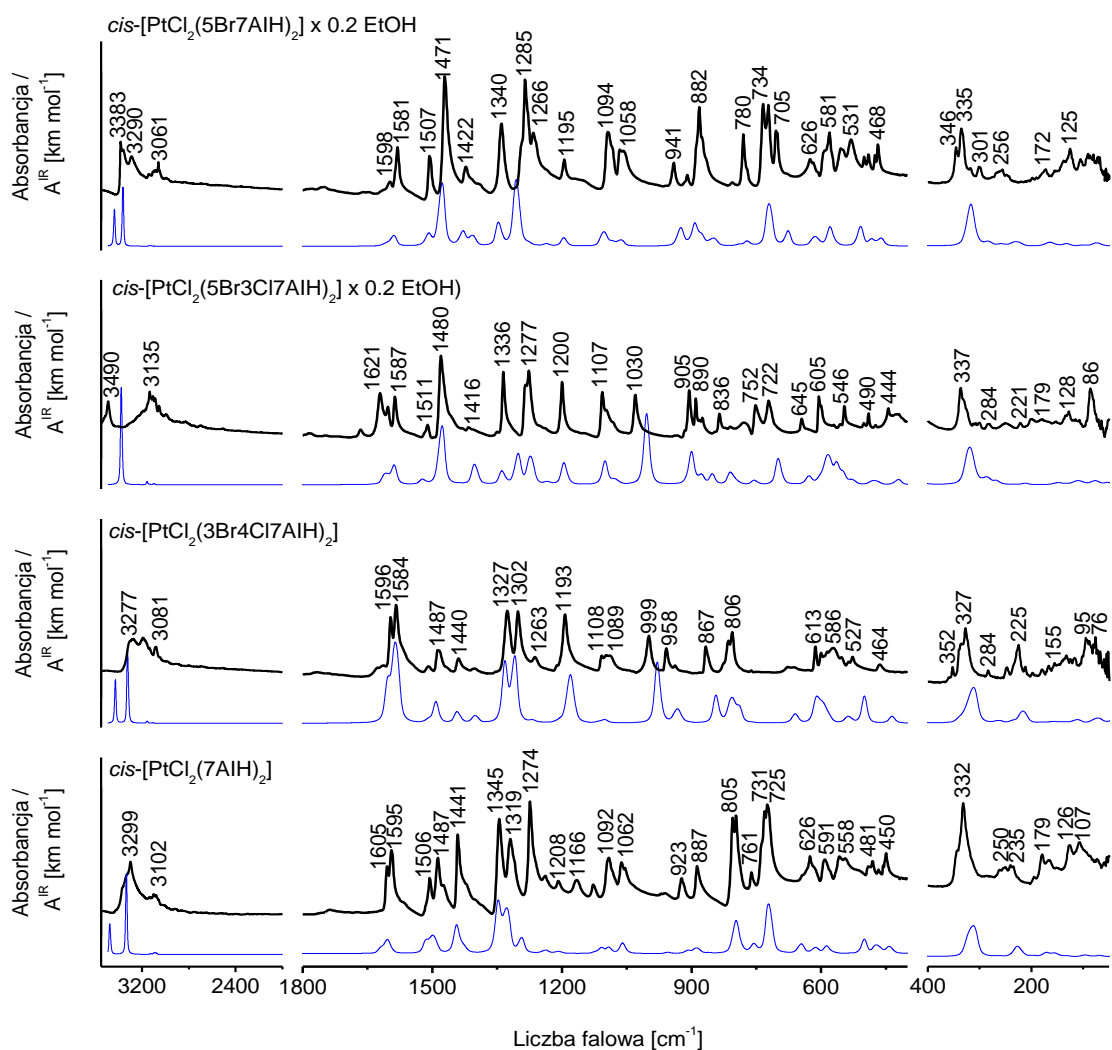
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂]										
L =	3Br7AIH	4Cl7AIH	5Br7AIH	3Br4Cl7AIH	5Br3Cl7AIH					
H-C2-C3	129,7	129,7	129,5	129,5	129,5	129,5	129,2	129,2	129,6	129,6
X3-C3-C2	126,4	126,4	126,7	126,7	126,2	126,3	123,8	123,9	126,4	126,4
X3-C3-C9	125,8	125,8	127,0	127,0	127,3	127,3	128,7	128,8	125,6	125,6
X4-C4-C9	121,2	121,2	120,4	120,4	121,8	121,8	122,1	122,2	121,6	121,6
X4-C4-C5	121,5	121,5	120,3	120,3	121,3	121,4	118,7	118,7	121,9	121,9
X5-C5-C4	121,2	121,2	121,3	121,3	120,4	120,5	120,8	120,8	120,5	120,5
X5-C5-C6	118,3	118,3	119,4	119,4	118,1	118,0	119,3	119,3	118,1	118,1
H-C6-C5	120,5	120,5	120,1	119,9	120,9	120,5	120,4	119,9	120,5	120,5
H-C6-N7	116,1	116,1	116,4	116,4	116,9	116,9	116,5	116,6	116,8	116,8

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 20.

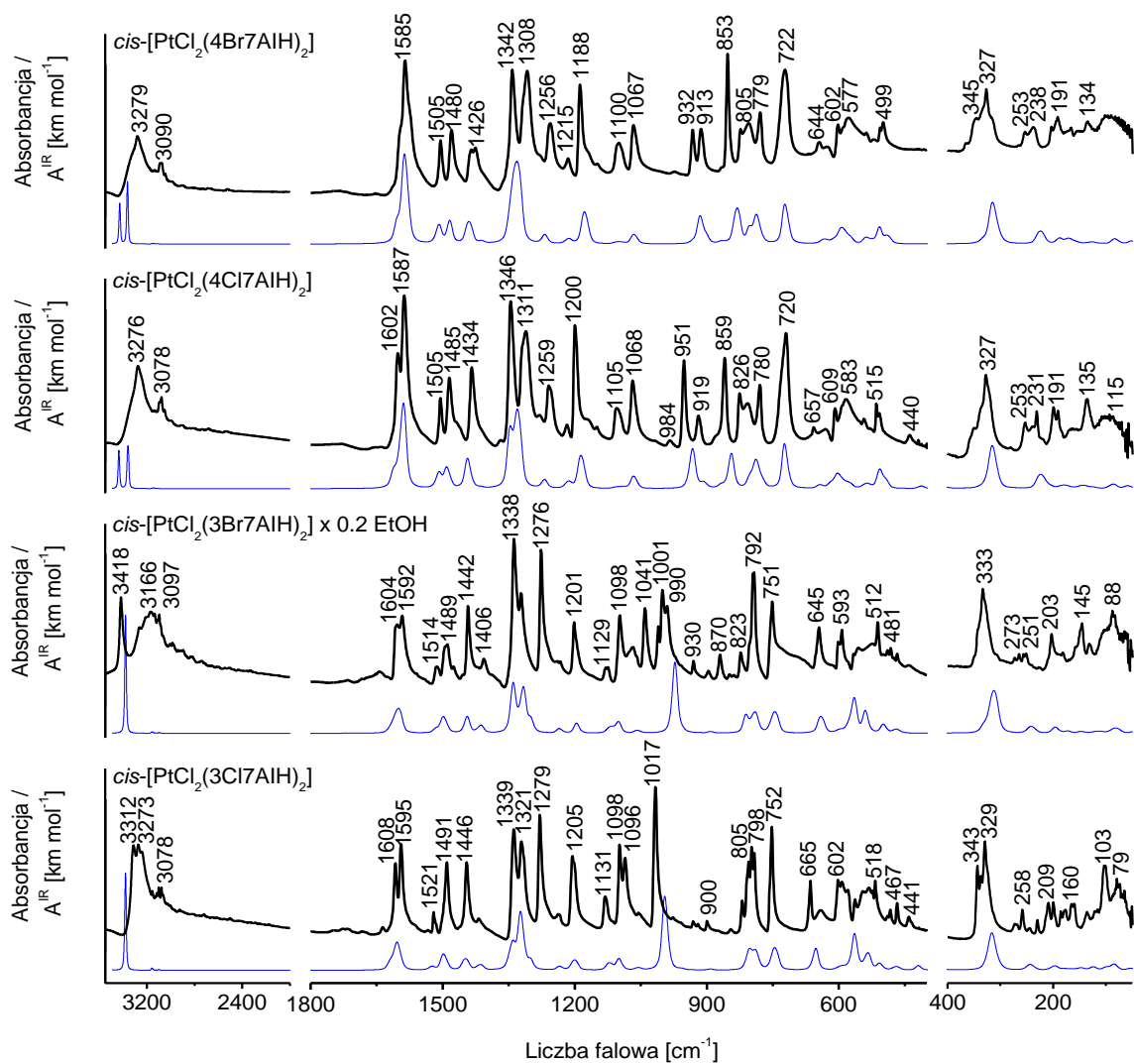
5.3.2. Widma oscylacyjne izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂]

Na rys. 35 zamieszczono eksperymentalne widma w podczerwieni kompleksów *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂]·0,2EtOH, *cis*-[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]·0,2EtOH, *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂] oraz odpowiadające im widma obliczone dla zoptymalizowanych struktur molekularnych izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] (rys. 34 w sekcji 5.3.1.). Rys. 36 ilustruje widma IR eksperymentalne i teoretyczne izomerów *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂], *cis*-[PtCl₂(4Cl7AIH)₂], *cis*-[PtCl₂(3Br7AIH)₂]·0,2EtOH i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂]. Na rys. 37 i 38 przedstawiono eksperymentalne i teoretyczne widma Ramana tych izomerów. W widmach teoretycznych cząsteczka etanolu została pominięta. Obecność rozpuszczalnika (0,2 C₂H₅OH) w otrzymanych izomerach oznaczono przy użyciu analizy elementarnej i potwierdzono badaniami ich widm w podczerwieni.

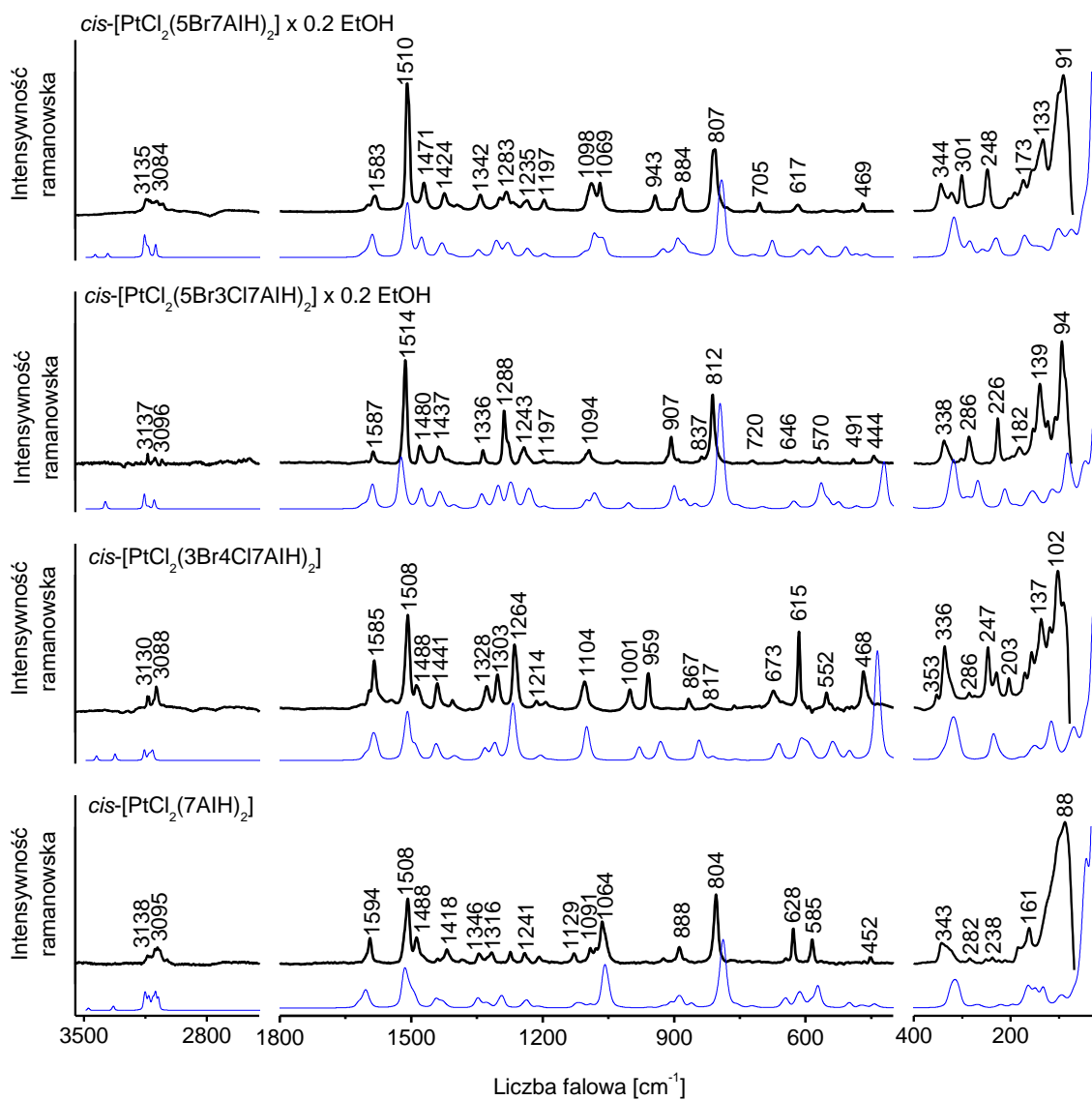
Pomimo, że wszystkie wyniki teoretyczne odnoszą się do izolowanych izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] w fazie gazowej, obliczone widma teoretyczne wykazują bardzo dobrą zgodność z widmami doświadczalnymi, co potwierdza struktury molekularne otrzymanych kompleksów. Niektóre różnice między liczbami falowymi pasm eksperymentalnych z ich odpowiednikami teoretycznymi mogą wynikać z międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w stanie stałym. Wszystkie obserwowane pasma IR i Ramana oraz obliczone liczby falowe wraz z ich przypisaniami dla badanych izomerów zebrano w tabelach 25-28.



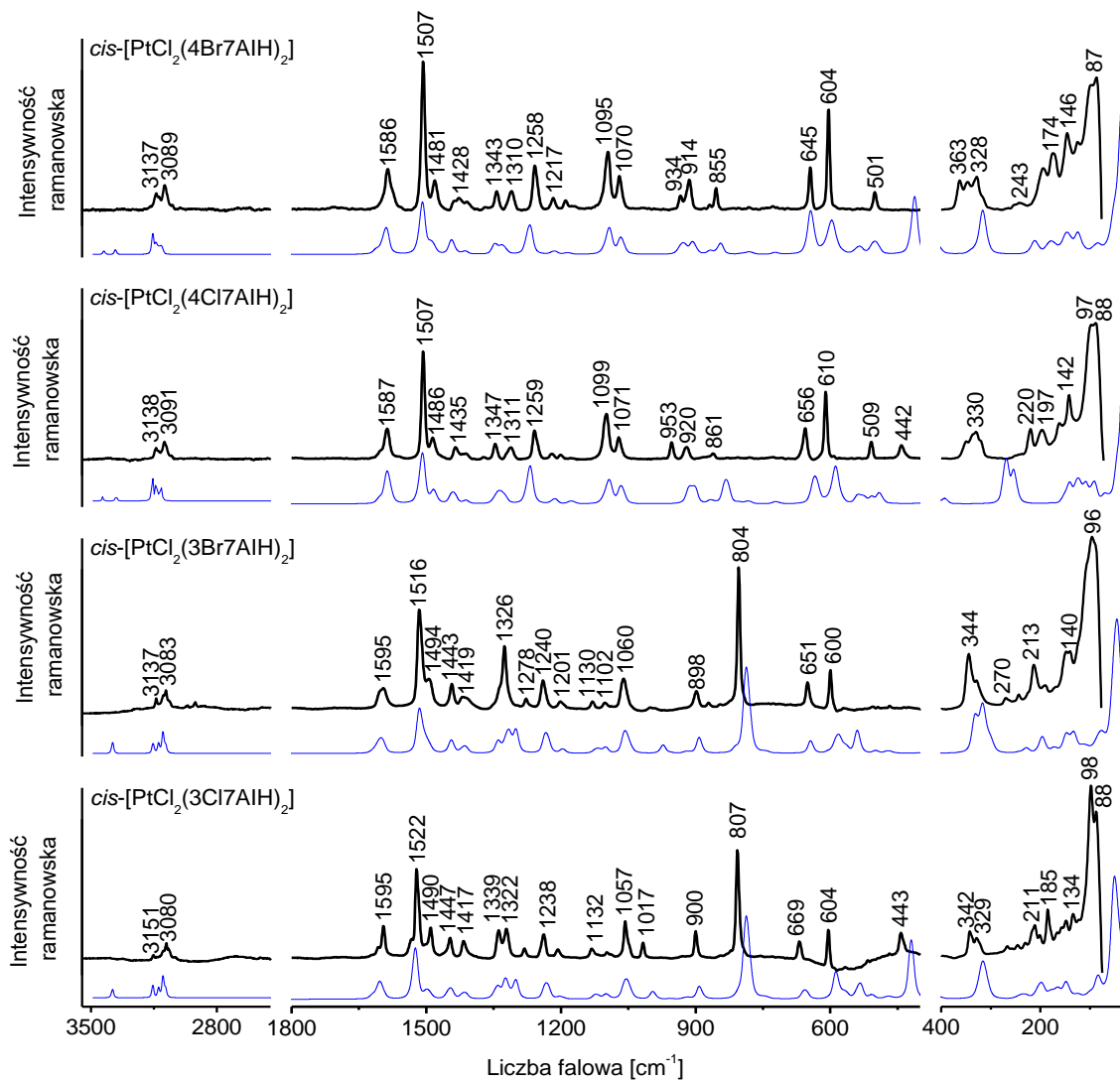
Rys. 35. Widma eksperymentalne FT-IR dla $\text{cis-[PtCl}_2(\text{5Br7AIH})_2] \cdot 0,2\text{EtOH}$, $\text{cis-[PtCl}_2(\text{5Br3Cl7AIH})_2] \cdot 0,2\text{EtOH}$, $\text{cis-[PtCl}_2(\text{3Br4Cl7AIH})_2]$ i $\text{cis-[PtCl}_2(\text{7AIH})_2]$ (oznaczone linią czarną) oraz obliczone dla izomerów $\text{cis-[PtCl}_2(\text{L})_2]$ (oznaczone linią niebieską) w zakresie $3550\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$.



Rys. 36. Widma eksperymentalne FT-IR dla cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂],
 cis -[PtCl₂(4Cl7AIH)₂], cis -[PtCl₂(3Br7AIH)₂]·0,2EtOH
i cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] (oznaczone linią czarną) oraz obliczone dla
izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] (oznaczone linią niebieską) w zakresie 3550-50 cm⁻¹.



Rys. 37. Widma eksperymentalne FT-Ramana dla $cis-[PtCl_2(5Br7AIH)_2] \cdot 0,2 EtOH$, $cis-[PtCl_2(5Br3Cl7AIH)_2] \cdot 0,2 EtOH$, $cis-[PtCl_2(3Br4Cl7AIH)_2]$ i $cis-[PtCl_2(7AIH)_2]$ (oznaczone linią czarną) oraz obliczone dla izomerów $cis-[PtCl_2(L)_2]$ (oznaczone linią niebieską) w zakresie $3550-50 cm^{-1}$.



Rys. 38. Widma eksperymentalne FT-Ramana dla cis -[PtCl₂(4Br7AIH)₂], cis -[PtCl₂(4Cl7AIH)₂], cis -[PtCl₂(3Br7AIH)₂]·0,2EtOH i cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] (oznaczone linią czarną) oraz obliczone dla izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] (oznaczone linią niebieską) w zakresie 3550-50 cm⁻¹.

Tabela 25. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH wraz z ich przypisaniem.

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂] \cdot 0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
				3383 s			v(OH) (C ₂ H ₅ OH)
		3474	v(N1H)			3437	v(N1H)
3299 br		3334	v(N1H)	3290 br		3365	v(N1H)
		3153	v(C2H), v(C3H)	3141 w	3147 w	3154	v(C2H), v(C3H)
		3151	v(C2H), v(C3H)			3153	v(C2H), v(C3H)
3135 w	3138 w	3134	v(C3H), v(C2H)		3135 w	3138	v(C6H)
		3132	v(C3H), v(C2H)	3122 w	3123 w	3135	v(C3H), v(C2H)
3102 w		3123	v(C6H), v(C5H)			3135	v(C3H), v(C2H)
		3108	v(C6H), v(C5H), v(C4H)	3078 w	3084 w	3121	v(C6H)
	3095 m	3095	v(C5H), v(C4H), v(C6H)				
		3093	v(C5H), v(C6H), v(C4H)				
3080 w	3081 w	3077	v(C4H), v(C5H), v(C6H)	3061 m	3063 w	3092	v(C4H)
		3076	v(C4H), v(C5H)			3092	v(C4H)
1605 s		1618	v(R6), v(R5)	1598 w		1609	v(R6), v(R5)
		1616	v(R6), v(R5)			1607	v(R6), v(R5)
1595 s	1594 m	1606	v(R6), v(R5)	1581 s	1583 w	1591	v(R6), v(R5)
		1601	v(R6), v(R5)			1589	v(R6), v(R5)
1506 m	1508 s	1514	v(R5), δ (CH)	1507 m	1510 vs	1511	v(R5), δ (CH)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		1512	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1508	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1487 s	1488 m	1497	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1471 vs	1471 m	1479	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
		1495	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1476	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1441 s	1439 w	1445	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1422 m	1424 m	1433	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1442	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1428	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
	1418 m	1432	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1394 w	1395 w	1410	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
		1425	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1405	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
1345 s	1346 m	1349	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1340 s	1342 m	1346	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1348	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1343	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1319 s	1316 m	1335	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1285 vs	1283 m	1308	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1326	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1303	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1274 s	1274 m	1295	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1266 s	1268 w	1281	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1294	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1278	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1242 w	1241 m	1240	$\delta(\text{CH})$		1235 m	1237	$\delta(\text{CH})$
		1235	$\delta(\text{CH})$			1231	$\delta(\text{CH})$
1208 w	1208 w	1210	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1195 m	1197 m	1195	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1206	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1192	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1128 w	1129 m	1121	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1094 s	1098 m	1106	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
		1119	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$			1099	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1092 m	1091 w	1108	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}),$	1066 m	1069 m	1082	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		1091	δ (CH), ν (R5)			1074	δ (CH), ν (R6)
1062 m	1064 s	1062	δ (CH), ν (R5)	1058 m		1064	δ (CH), ν (R5)
		1058	δ (CH), ν (R5)			1063	δ (CH), ν (R5)
1054 m		1057	ν (R6), δ (CH)	941 m	943 m	927	δ (R6), δ (R5), δ (CH)
		1050	ν (R6), δ (CH)			922	δ (R6), δ (R5), δ (CH)
962 w	964 w	956	γ (CH)	910 w		906	γ (CH)
		954	γ (CH)			901	γ (CH)
923 w	924 w	926	γ (CH)	882 vs	884 m	891	δ (R5), δ (R6), δ (CH)
		910	δ (R6), δ (R5), δ (CH)			888	δ (R5), δ (R6), δ (CH)
		907	δ (R6), δ (R5), δ (CH)	876 w		878	γ (CH)
		906	γ (CH)			864	γ (CH)
887 m	888 m	889	δ (R5), δ (R6), δ (CH)			862	γ (CH)
		886	δ (R5), δ (R6), δ (CH)			848	γ (CH)
		862	γ (CH)	805 w	807 s	793	ν (R6), δ (R6)
		860	γ (CH)			789	ν (R6), δ (R6)
805 s		800	γ (CH), τ (R5), τ (R6)	780 s		771	γ (CH), τ (R5), τ (R6)
797 s		795	γ (CH), τ (R5), τ (R6)			769	γ (CH), τ (R5), τ (R6)
	804 s	790	ν (R6), δ (R6)	734 s		721	γ (CH)
		785	ν (R6), δ (R6)	722 s		719	γ (CH)
731 s	730 w	759	γ (CH)	705 s	705 w	678	δ (R5), δ (R6), ν (C5Br)
		754	γ (CH)			676	δ (R5), δ (R6), ν (C5Br)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
725 s	705 w	722	γ (CH)	ov		616	γ (N1H), δ (R5)
		719	γ (CH)	ov		610	γ (N1H), δ (R5)
ov		647	γ (N1H), δ (R5), δ (R6)	626 m	617 w	606	τ (R5), τ (R6)
626 m	628 m	616	δ (R5), δ (R6)			602	τ (R5), τ (R6), τ (PtN7CC)
ov		613	γ (N1H)	581 m		581	τ (R5)
591 m	585 m	604	τ (R5), τ (R6), τ (PtN7CC)			572	τ (R5)
		588	τ (R5), τ (R6)	555 m	558 w	563	τ (R6), τ (R5)
558 m		577	τ (R5), τ (R6), δ (R6), τ (PtN7CC)	531 m	530 w	510	τ (R5)
		573	τ (R6), τ (R5)	490 w	493 w	485	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)
544 m		572	τ (R6), τ (R5), δ (R6)	476 w		472	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)
		567	τ (R6), τ (R5), δ (R6)	468 m	469 w	463	δ (R5), δ (R6)
491 w		501	τ (R5), τ (R6), δ (R5)			459	δ (R5), δ (R6)
481 w		475	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)	346 m	344 m	320	ν (PtCl)
467 w	467 w	465	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)	335 m	322 w	316	ν (PtCl)
456 w	452 w	443	δ (R5), δ (R6)	318 w		308	τ (R6), τ (R5), δ (ClPtN7)
450 m		440	δ (R5), δ (R6)			305	τ (R6), τ (R5), δ (ClPtN7)
343 sh	343 br	320	ν (PtCl)	301 w	301 m	286	ν (C5Br), δ (R6), δ (R5)
332 vs		310	ν (PtCl)			280	ν (C5Br), δ (R6), δ (R5)
	284 w	271	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)	268 w		257	δ (PtN7C6), τ (R6), τ (R5)
261 w		261	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)	256 w		237	δ (PtN7C6), τ (R6), τ (R5)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
250 w	251 w	230	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)	249 w	248 s	231	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), δ (C5Br)
240 w		224	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)			224	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), δ (C5Br)
235 w	238 w	218	ν (PtN7), δ (N7PtN7')	190 w	191 w	174	δ (ClPtN7), τ (R5), τ (R6)
195 w		196	ν (PtN7), δ (N7PtN7')	172 w	173 w	173	δ (PtN7C6), δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)
179 m		173	δ (ClPtN7), τ (R5), τ (R6)	163 w		163	δ (ClPtCl')sciss, δ (ClPtN7), δ (PtN7C6), τ (PtN ₂ Cl ₂)
165 m	161 m	164	δ (ClPtCl')sciss, δ (ClPtN7), τ (R5), τ (R6)	155 w		154	τ (PtN ₂ Cl ₂), δ (PtN7C6), δ (PtN7C8)
152 w		157	δ (ClPtN7), δ (PtN7C6), τ (PtN ₂ Cl ₂)	138 w	133 s	144	δ (ClPtN7), δ (ClPtCl')sciss
		150	τ (R5), τ (R6), δ (PtN7C6), δ (PtN7C8)	125 m		131	δ (ClPtCl')wag, τ (R5), τ (R6), δ (C5Br)
126 m		133	δ (ClPtN7), δ (ClPtCl')sciss	105 w		105	τ (R5), τ (R6)
107 m		96	δ (ClPtCl')wag, δ (ClPtN7)	91 w		101	τ (R5), τ (R6)
87 m		70	δ (ClPtCl')rock, δ (ClPtN7)	87 w		89	δ (ClPtCl')twist, δ (C5Br)
		53	δ (ClPtCl')twist, δ (ClPtN7),	84 w		79	δ (ClPtCl')rock, δ (PtN7C6)
		44	τ (R5), τ (R6), δ (ClPtCl')twist	80 w		72	δ (ClPtCl')wag, δ (PtN7C6)
		28	τ (R5), τ (R6), τ (PtN ₂ Cl ₂)			48	δ (ClPtCl')twist
		14	τ (R5), τ (R6)			29	τ (R5), τ (R6)
						22	τ (R5), τ (R6), γ (C5Br), τ (PtN ₂ Cl ₂)
						5	τ (R5), τ (R6), γ (C5Br)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 15, oraz sciss – drgania nożycowe, rock – drgania kołyszące, wag – drgania wachlarzowe, twist – drgania zginające, τ (PtN₂Cl₂) – drgania torsyjne strefy koordynacyjnej, N'i Cl' – drugi atom w pozycji *trans*.

Tabela 26. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{3Cl7AIH})_2]$ i $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{3Br7AIH})_2] \cdot 0,2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wraz z ich przypisaniem.

<i>cis-}[\text{PtCl}_2(\text{3Cl7AIH})_2]</i>				<i>cis-}[\text{PtCl}_2(\text{3Br7AIH})_2] \cdot 0,2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</i>			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
				3418 s			v(OH) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
3312 s		3382	v(N1H)			3381	v(N1H)
3273 s		3380	v(N1H)	3265 br		3379	v(N1H)
3156 w	3151 w	3156	v(C2H)	3163 s		3154	v(C2H)
		3156	v(C2H)			3154	v(C2H)
3117 w		3124	v(C6H), v(C5H)	3135 w	3137 w	3124	v(C6H), v(C5H)
		3116	v(C6H), v(C5H)			3116	v(C6H), v(C5H)
3101 w	3097 w	3099	v(C5H), v(C4H)	3097 s	3098 w	3099	v(C5H), v(C4H)
		3098	v(C5H), v(C4H)			3098	v(C5H), v(C4H)
3078 w	3080 m	3084	v(C4H), v(C5H)		3083 m	3083	v(C4H), v(C5H)
		3084	v(C4H), v(C5H)			3083	v(C4H), v(C5H)
1608 s	1607 w	1616	v(R6), v(R5)	1604 s		1615	v(R6), v(R5)
		1616	v(R6), v(R5)			1614	v(R6), v(R5)
1595 s	1595 m	1602	v(R6), v(R5)	1592 s	1595 m	1601	v(R6), v(R5)
		1601	v(R6), v(R5)			1599	v(R6), v(R5)
1521 m	1522 vs	1525	v(R5), $\delta(\text{CH})$	1514 w	1516 vs	1514	v(R5), $\delta(\text{CH})$
		1525	v(R5), $\delta(\text{CH})$			1513	v(R5), $\delta(\text{CH})$
1491 s	1490 m	1498	v(R6), $\delta(\text{CH})$	1489 m	1494 m	1498	v(R6), $\delta(\text{CH})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂]-0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		1495	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1495	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1446 s	1447 m	1448	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1442 s	1443 m	1445	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1446	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1443	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1418 w	1417 m	1416	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$	1406 w	1419 w	1416	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$
		1414	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$			1413	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{CH})$
1339 vs	1339 m	1343	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1338 vs		1340	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1341	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1339	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1321 vs	1322 m	1324	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1322 s	1326 s	1320	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1321	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1317	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1279 vs	1281 w	1302	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1276 vs	1278 w	1301	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1300	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1299	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1238 w	1238 m	1234	$\delta(\text{CH})$	1240 w	1240 m	1235	$\delta(\text{CH})$
		1228	$\delta(\text{CH})$			1228	$\delta(\text{CH})$
1205 s	1207 w	1201	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$	1201 s	1201 w	1196	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
		1199	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$			1195	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1131 m	1132 w	1121	$\delta(\text{CH})$	1129 w	1130 w	1120	$\delta(\text{CH})$
		1120	$\delta(\text{CH})$			1119	$\delta(\text{CH})$
1098 s	1097 w	1099	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1098 s	1102 w	1102	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1086 s	1089 w	1097	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1101	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1055 w	1057 s	1056	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1068 m	1060 m	1057	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$
		1047	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1041 s		1048	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂]-0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
1017 vs	1017 m	996	δ (R5), ν (R5), ν (R6), ν (C3Cl)	1001 s	1001 w	974	δ (R5), ν (R5), ν (R6), ν (C3Br)
		994	δ (R5), ν (R5), ν (R6), ν (C3Cl)	990 s	990 w	972	δ (R5), ν (R5), ν (R6), ν (C3Br)
977 w		957	γ (CH)	930 w		957	γ (CH)
		956	γ (CH)			956	γ (CH)
921 w		920	γ (CH)	896 w	898 m	920	γ (CH)
		901	γ (CH)			901	γ (CH)
900 w	900 m	891	δ (R5), δ (R6)	870 m	871 w	892	δ (R5), δ (R6)
		889	δ (R5), δ (R6)			890	δ (R5), δ (R6)
805 s		806	γ (CH)	823 m		811	γ (CH)
		805	γ (CH)			810	γ (CH)
798 s		795	γ (CH), τ (R6), τ (R5)	792 vs		797	γ (CH), τ (R6), τ (R5)
792 s		787	γ (CH), τ (R6), τ (R5)			789	γ (CH), τ (R6), τ (R5)
	807 vs	786	ν (R6), δ (R6)		804 vs	786	ν (R6), δ (R6)
		784	ν (R6), δ (R6)			784	ν (R6), δ (R6)
752 vs		750	γ (CH)	751 s		751	γ (CH)
		743	γ (CH)			743	γ (CH)
665 m	669 m	657	δ (R5), δ (R6), γ (N1H)	645 m	651 m	644	δ (R5), δ (R6), γ (N1H)
		653	δ (R5), δ (R6), γ (N1H)			640	δ (R5), δ (R6), γ (N1H)
602 m	604 s	603	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)	601 w	600 s	604	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC), ν (C3Br)
		595	τ (R6), τ (R5)			597	τ (R6), τ (R5), ν (C3Br)
593 m		587	δ (R6), δ (R5), τ (PtN7CC)	593 m		584	δ (R6), δ (R5), τ (PtN7CC)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂]-0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
580 w		586	δ (R6), δ (R5), τ (PtN7CC)			583	δ (R6), δ (R5), τ (PtN7CC)
563 w	567 w	573	τ (R5), τ (R6)	567 w	563 w	575	τ (R5), τ (R6)
545 w		565	τ (R5), τ (R6)	556 w		565	τ (R5), τ (R6)
532 m		563	τ (R5)	531 w		565	τ (R5), τ (R6)
524 m		535	τ (R5)	523 w		539	δ (R5)
518 m	518 w	508	δ (R5), δ (R6)	512 m		500	δ (R5), δ (R6)
490 w		505	δ (R5), δ (R6)	490 w	495 w	497	δ (R5), δ (R6)
484 w		477	τ (R6), τ (PtN7CC)	481 w		476	τ (R6), τ (PtN7CC)
467 w	468 w	466	τ (R6), τ (PtN7CC)	474 w	468 w	466	τ (R6), τ (PtN7CC)
441 w	443 m	420	ν (C3Cl), δ (R5), δ (R6)	ov		331	ν (C3Br), δ (R5), δ (R6)
	411 w	419	ν (C3Cl), δ (R5), δ (R6)	ov		329	ν (C3Br), δ (R5), δ (R6)
343 s	342 m	319	ν (PtCl)	346 sh	344 s	317	ν (PtCl)
329 s	329 m	313	ν (PtCl)	333 s	329 w	309	ν (PtCl)
273 w		308	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)	308 w		300	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)
		301	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)	273 w	270 w	292	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)
268 w	267 w	246	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)	265 w		244	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)
258 m	257 w	240	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)	251 w		238	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)
244 w	246 w	232	ν (PtN7), δ (N7PtN7')	242 w	243 w	228	ν (PtN7), δ (N7PtN7')
209 m	211 m	206	ν (PtN7), δ (N7PtN7')	203 m	213 m	200	ν (PtN7), δ (N7PtN7')
200 m	201 w	198	τ (R5), τ (R6), δ (PtN7C6)	182 w	190 w	195	τ (R5), τ (R6), δ (PtN7C6)
185 w	185 m	180	τ (R5), τ (R6), δ (PtN7C6)	171 w		173	τ (R5), τ (R6), δ (PtN7C6)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂]-0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
165 w	166 w	167	δ (C3Cl), τ (PtN ₂ Cl ₂)	157 w		148	δ (ClPtCl')sciss, δ (ClPtN7)
		162	δ (C3Cl), τ (PtN ₂ Cl ₂)	145 m	148 m	136	τ (PtN ₂ Cl ₂), δ (C3Br)
160 m	157 w	148	δ (ClPtCl')sciss, δ (ClPtN7)		140 m	134	τ (PtN ₂ Cl ₂), δ (ClPtN7), δ (C3Br)
136 w	134 w	145	δ (ClPtN7), δ (ClPtCl')sciss, δ (C3Cl)	132 w		132	τ (PtN ₂ Cl ₂), δ (C3Br)
127 w		132	δ (ClPtCl')rock, δ (ClPtN7), γ (C3Cl)			124	δ (ClPtCl')rock, δ (ClPtN7), τ (R5), τ (R6)
121 w	122m	124	δ (ClPtCl')twist, δ (C3Cl)	104 w		112	δ (ClPtCl')twist, δ (C3Br)
103 s		98	τ (R5), τ (R6), γ (C3Cl)	88 m		87	τ (R5), τ (R6), τ (PtN ₂ Cl ₂)
	98 vs	84	δ (ClPtCl')wag, δ (C3Cl)	83 m		79	δ (ClPtCl')wag, δ (ClPtN7), δ (C3Br)
79 m		54	δ (ClPtCl')rock, γ (C3Cl), τ (R5), τ (R6)			49	δ (ClPtCl')twist, δ (ClPtN7)
		49	δ (ClPtCl')twist, γ (C3Cl)			47	τ (R5), τ (R6)
		49	τ (R5), τ (R6)			45	τ (R5), τ (R6), δ (ClPtCl')twist, γ (C3Br)
		18	τ (PtN ₂ Cl ₂), τ (R5), τ (R6)			13	τ (PtN ₂ Cl ₂), γ (C3Br), τ (R5), τ (R6)
		11	τ (R5), τ (R6)			6	τ (R5), τ (R6)

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 25.

Tabela 27. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów *cis*-[PtCl₂(4Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂] wraz z ich przypisaniem.

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		3435	$\nu(\text{N1H})$			3429	$\nu(\text{N1H})$
3276 br		3360	$\nu(\text{N1H})$	3279 br		3365	$\nu(\text{N1H})$
		3159	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$			3157	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$
		3158	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$			3157	$\nu(\text{C3H}), \nu(\text{C2H})$
3138 w	3138 w	3140	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$	3137 w	3137 w	3139	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$
		3139	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$			3138	$\nu(\text{C2H}), \nu(\text{C3H})$
3095 w	3091 w	3130	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$	3119 w	3120 w	3128	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$
		3118	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$			3117	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$
3078 m		3108	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$	3090 w	3089 m	3106	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$
		3105	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$			3102	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$
1602 s		1610	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1604 sh		1604	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{R5})$
		1608	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1601	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{R5})$
1587 vs	1587 m	1592	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1585 vs	1586 m	1587	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1589	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1584	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1505 m	1507 vs	1510	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1505 m	1507 vs	1510	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1509	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1509	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1485 s	1486 m	1490	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1480 s	1481 m	1485	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1486	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1481	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
1434 s	1435 w	1444	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1434 s	1436 m	1441	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1441	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1439	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
	1412 w	1415	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	1426 s	1428 m	1412	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
		1413	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1410	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
1346 vs	1347 m	1346	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1342 vs	1343 m	1343	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1344	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1340	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1311 s	1311 m	1332	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1308 vs	1310 m	1330	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1327	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1327	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1259 m	1259 m	1272	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1256 m	1258 s	1271	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
		1268	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$			1267	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$
1218 w	1221 w	1217	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1215 w	1217 w	1216	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1213	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$			1213	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1200 vs	1201 w	1188	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$	1188 vs	1190 w	1180	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$
		1182	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$			1174	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{R6})$
1174 w	1179 w	1108	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$			1106	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
		1101	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$			1100	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
1105 m	1099 s	1094	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$	1100 m	1095 s	1094	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
		1088	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6})$			1087	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1068 s	1071 m	1067	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$	1067 s	1070 m	1066	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
		1064	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$			1064	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5})$
951 s	953 w	935	$\delta(\text{R6}), \gamma(\text{CH}), \nu(\text{C4Cl})$	932 s	934 w	928	$\gamma(\text{CH})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		932	$\delta(\text{R6}), \gamma(\text{CH}), \nu(\text{C4Cl})$			915	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$
919 m	920 w	923	$\gamma(\text{CH})$	913 s	914 m	915	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \gamma(\text{CH})$
		907	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			907	$\gamma(\text{CH})$
		905	$\gamma(\text{CH})$		869 w	904	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
		904	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			902	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
859 s	861 w	866	$\gamma(\text{CH})$	853 vs	855 m	865	$\gamma(\text{CH})$
		866	$\gamma(\text{CH})$			865	$\gamma(\text{CH})$
826 m	829 w	846	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$	823 s		833	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Br})$
		843	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$			830	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Br})$
807 m	806 w	800	$\gamma(\text{CH})$	805 s		802	$\gamma(\text{CH})$
780 s	780 w	787	$\gamma(\text{CH})$	779 s		787	$\gamma(\text{CH})$
		777	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			779	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
		775	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			777	$\gamma(\text{CH}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
720 s	727 w	723	$\gamma(\text{CH})$	722 vs	728 w	722	$\gamma(\text{CH})$
		721	$\gamma(\text{CH})$			720	$\gamma(\text{CH})$
ov		646	$\gamma(\text{N1H})$	ov		638	$\gamma(\text{N1H})$
657 w	656 m	640	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$	648 w	645 s	630	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
ov		617	$\gamma(\text{N1H})$	ov		614	$\gamma(\text{N1H})$
609 m	610 vs	610	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \tau(\text{PtN7CC})$	602 m	604 vs	608	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \tau(\text{PtN7CC}), \nu(\text{C4Br})$
		605	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			598	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \nu(\text{C4Br})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
584 m	592 w	596	δ (R5), δ (R6), τ (R5)	577 m		589	δ (R5), δ (R6), τ (R5)
		592	τ (R5), τ (R6)			588	τ (R6), τ (R5)
543w	537 w	586	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)	538 w		582	τ (R6), τ (R5)
		576	τ (R5), τ (R6)			575	τ (R5), τ (R6)
515 m		542	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)	521 w		538	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)
		531	τ (R5), τ (R6)			527	τ (R5), τ (R6)
508 w	509 w	508	τ (R5)	506 w	501 m	508	τ (R5), τ (PtN7CC)
		498	δ (R5), δ (R6)			491	δ (R5), δ (R6)
		495	δ (R5), δ (R6)	499 m		488	δ (R5), δ (R6)
440 w	442 w	415	ν (C4Cl), δ (R5), δ (R6)	ov		339	ν (C4Br), δ (R5), δ (R6)
		411	ν (C4Cl), δ (R5), δ (R6)	ov		333	ν (C4Br), δ (R5), δ (R6)
		336	δ (PtN7C6), τ (PtN ₂ Cl ₂)	362 w	363 m	330	δ (PtN7C6), δ (N7PtN7'), τ (PtN ₂ Cl ₂)
345 sh	349 w	318	ν (PtCl)	345 m	347 m	315	ν (PtCl)
327 s	330 m	316	ν (PtCl)	327 vs	328 m	312	ν (PtCl)
		310	δ (PtN7C6), δ (ClPtN7), τ (PtN ₂ Cl ₂)			304	δ (PtN7C6), δ (N7PtN7'), τ (PtN ₂ Cl ₂)
253 m		227	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)	253 w		227	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), τ (R5), τ (R6)
		221	δ (PtN7C8), τ (R5), τ (R6)	238 w	243 w	221	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), τ (R5), τ (R6)
231 m	220 m	213	ν (PtN7), δ (N7PtN7')	203 m		188	δ (ClPtN7), τ (R5)
199 m	197 m	206	δ C4Cl), τ (R5)	191 m	194 m	180	δ (ClPtN7), τ (R5)
191 m		185	ν (PtN7), τ (R5)		174 m	173	τ (R5)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂]			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		178	$\delta(\text{C4Cl}), \tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5})$			168	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$
		175	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \gamma(\text{C4Cl})$			156	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{C4Br}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}$
		161	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{PtN7}), \delta(\text{N7PtN7}'), \tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2)$	166 w		150	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C4Br})$
164 w	162 w	154	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{N7PtN7}')$		146 m	145	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C4Br})$
		147	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}$	134 w		134	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}$
	142 m	138	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}$		125 w	125	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \delta(\text{ClPtN7})$
135 m		126	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \delta(\text{ClPtN7}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$			116	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \delta(\text{ClPtN7}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{C4Br})$
	97 vs	122	$\gamma(\text{C4Cl}), \tau(\text{R6}), \delta(\text{ClPtN7})$		98 vs	110	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \delta(\text{ClPtN7}), \gamma(\text{C4Br})$
		87	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \delta(\text{ClPtCl}'), \delta(\text{ClPtN7})$			82	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{PtN7C8})$
		58	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \gamma(\text{C4Cl})$			52	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Br})$
		50	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \delta(\text{ClPtN7})$			49	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \tau(\text{R6})$
		37	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			36	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
		21	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			15	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Br})$
		9	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			7	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 25.

Tabela 28. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) dla izomerów $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{3Br4Cl7AIH})_2]$ i $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{5Br3Cl7AIH})_2] \cdot 0,2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wraz z ich przypisaniem.

<i>cis-}[\text{PtCl}_2(\text{3Br4Cl7AIH})_2]</i>				<i>cis-}[\text{PtCl}_2(\text{5Br3Cl7AIH})_2] \cdot 0,2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</i>			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
				3490 m			$\nu(\text{OH}) (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$
3277 s		3429	$\nu(\text{N1H})$			3378	$\nu(\text{N1H})$
3192 s		3322	$\nu(\text{N1H})$	3190 br		3377	$\nu(\text{N1H})$
3138 w	3139 w	3155	$\nu(\text{C2H})$	3135 m	3137 w	3156	$\nu(\text{C2H})$
		3154	$\nu(\text{C2H})$			3156	$\nu(\text{C2H})$
3129 w	3130 w	3129	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$	3088 m	3096 w	3135	$\nu(\text{C6H})$
		3119	$\nu(\text{C6H}), \nu(\text{C5H})$			3127	$\nu(\text{C6H})$
3088 m	3088 m	3108	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$	3055 m	3057 w	3099	$\nu(\text{C4H})$
		3105	$\nu(\text{C5H}), \nu(\text{C6H})$			3099	$\nu(\text{C4H})$
1596 s		1603	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1621 m		1609	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1600	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1603 m		1608	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1584 s	1585 s	1586	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1587 m	1587 w	1590	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1583	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1588	$\nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1509 w	1508 vs	1511	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$	1511 w	1514 vs	1522	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1509	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1521	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1487 m	1488 m	1492	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1480 vs	1480 m	1479	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1488	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1477	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1440 m	1441 m	1443	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1431 w	1437 m	1437	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		1440	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1431	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1405 w	1406 w	1403	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	1416 w		1403	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5})$
		1398	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1400	$\delta(\text{N1H}), \delta(\text{R5})$
1327 s	1328 m	1333	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$	1336 s	1336 m	1338	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
		1331	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1336	$\nu(\text{R5}), \nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
1302 s	1303 m	1313	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1284 s	1288 s	1305	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
		1308	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1301	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$
1263 w	1264 s	1270	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1277 s		1273	$\delta(\text{CH})$
		1265	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1271	$\delta(\text{CH})$
1211 w	1214 w	1208	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$		1243 m	1233	$\delta(\text{CH})$
		1202	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R5}), \nu(\text{R6})$			1226	$\delta(\text{CH})$
1193 s	1193 w	1184	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$	1200 s	1197 w	1195	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1177	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{R6}), \nu(\text{R5})$			1193	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1108 m	1104 m	1112	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1107 s		1101	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
		1100	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1100	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$
1089 m		1100	$\nu(\text{R5}), \delta(\text{CH})$	1097 w	1094 m	1081	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
		1094	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$			1073	$\nu(\text{R6}), \delta(\text{CH})$
999 s	1001 m	980	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$	1030 s	1031 w	1006	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C3Cl})$
		977	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6})$			1003	$\delta(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C3Cl})$
958 m	959 m	936	$\gamma(\text{CH}), \delta(\text{R6}), \nu(\text{C4Cl})$	905 m	907 m	910	$\gamma(\text{CH})$

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
		931	δ (R5), δ (R6), ν (C4Cl)			906	γ (CH)
938 w		928	γ (CH)	890 m	889 w	899	δ (R5), δ (R6), γ (CH)
		909	γ (CH)			895	δ (R5), δ (R6)
867 m	867 w	844	δ (R5), δ (R6), ν (C4Cl)			878	γ (CH)
		840	δ (R5), δ (R6), ν (C4Cl)			852	γ (CH)
815 m	817 w	814	γ (CH)	836 w	837 w	809	γ (CH)
		811	γ (CH)			809	γ (CH)
806 m		805	γ (CH)	811 w	812 s	794	ν (R6), δ (R6)
		791	γ (CH)			792	ν (R6), δ (R6)
762 w	762 w	761	τ (R5), τ (R6)	752 m		755	τ (R5), τ (R6), γ (CH)
		760	τ (R5), τ (R6)	722 m	720 w	753	τ (R5), τ (R6), γ (CH)
ov		664	γ (N1H)	ov		699	δ (R5), δ (R6), γ (N1H)
677 w	673 m	658	δ (R5), δ (R6), ν (C4Cl)	ov		697	δ (R5), δ (R6), γ (N1H)
ov		613	γ (N1H)	645 w	646 w	630	δ (R5), δ (R6), τ (PtN7CC)
613 m	615 vs	607	τ (R5), τ (R6), τ (PtN7CC), ν (C3Br)			625	δ (R5), δ (R6), τ (PtN7CC)
600 w		603	τ (R5), γ (CH), ν (C3Br)	605 m	606 w	604	τ (R5), τ (R6), ν (C5Br)
		600	δ (R5), δ (R6)			595	τ (R5), τ (R6), ν (C5Br)
593 w		595	δ (R5), δ (R6)	571 w	570 w	584	τ (R5)
586 w		589	τ (R6), τ (R5)			567	τ (R6), τ (R5)
572 m		583	τ (R6), τ (R5)	546 m		565	τ (R6), τ (R5)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
553 w	552 m	543	τ (R6), τ (R5), τ (PtN7CC)			551	τ (R5)
536 w		538	δ (R5), δ (R6), τ (R5)	490 w	491 w	529	δ (R5), δ (R6)
527 w	524 w	534	δ (R5), δ (R6), τ (R5)			525	δ (R5), δ (R6)
		527	τ (R5), τ (R6)	474 w		484	τ (R6), τ (R5), γ (CH)
		500	τ (R5)			472	τ (R6), τ (R5), γ (CH)
465 w	468 m	438	ν (C4Cl), δ (R6), δ (R5)	444 w	444 w	423	ν (C3Cl), δ (R5)
		434	ν (C4Cl), δ (R6), δ (R5)	424 w		422	ν (C3Cl), δ (R5)
352 w	353 w	339	δ (PtN7C6), τ (R5), τ (R6)	337 s	338 m	317	ν (PtCl)
		329	ν (C3Br), δ (R5), δ (R6), τ (PtN ₂ Cl ₂)	327 sh		313	ν (PtCl)
		325	ν (C3Br), δ (R5), δ (R6), τ (PtN ₂ Cl ₂)	312 w		325	τ (R5), τ (R6), τ (PtN ₂ Cl ₂)
333 m	336 s	319	ν (PtCl)	308 w		321	τ (R5), τ (R6), τ (PtN ₂ Cl ₂)
327 s		309	ν (PtCl)	300 w	302 w	294	τ (PtN ₂ Cl ₂), ν (C5Br)
284 w	286 w	318	τ (PtN ₂ Cl ₂), τ (R5), τ (R6)			286	ν (C5Br), δ (PtN7C8)
247 w	247 s	264	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), τ (R5), τ (R6)	284 w	286 m	283	ν (C5Br), δ (PtN7C8)
		259	τ (R5), τ (R6), δ (ClPtN7)			280	τ (R5), δ (PtN7C8)
225 m	229 m	236	δ (C4Cl), δ (R5), δ (R6), ν (C3Br)	250 w		267	δ (R5), δ (R6), ν (C5Br), δ (C3Cl)
		232	δ (C4Cl), δ (R5), δ (R6), ν (C3Br)			264	δ (R5), δ (R6), ν (C5Br), δ (C3Cl)
		218	τ (R5), τ (R6)	221 w	226 s	212	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), δ (PtN7C6)
212 w		213	τ (R5), τ (R6)	199 w		191	δ (ClPtN7), δ (PtN7C6)
198 w	203 m	182	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), δ (ClPtN7), δ (C4Cl)	179 w	182 w	160	ν (PtN7), δ (N7PtN7'), δ (ClPtN7), δ (C3Cl)

<i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂]				<i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH			
FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm	FT-IR	FT-R	$\tilde{\nu}$	Przypisania pasm
166 w	170 w	159	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C4Cl})$			156	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \delta(\text{C3Cl})$
155 w	156 w	151	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}, \delta(\text{ClPtN7})$	153 w	153 w	151	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{sciss}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C3Cl})$
		139	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C3Br}), \delta(\text{C4Cl})$	134 w	139 s	144	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \delta(\text{C5Br}), \delta(\text{C3Cl})$
132 w	137 m	134	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C3Br}), \delta(\text{C4Cl})$			135	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \delta(\text{ClPtN7}), \gamma(\text{C3Cl})$
125 w		126	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C3Br}), \delta(\text{C4Cl})$	128 m	123 m	119	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$
		118	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \delta(\text{N7PtN7}'), \delta(\text{C3Br}), \delta(\text{C4Cl})$	115 w		114	$\tau(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \delta(\text{C3Cl})$
117 w	119 w	116	$\delta(\text{PtN7C6}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$	107 w	108 m	105	$\tau(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \delta(\text{C3Cl}), \delta(\text{C5Br})$
95 w	102 vs	108	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \delta(\text{C3Br}), \delta(\text{C4Cl})$			103	$\tau(\text{R5}), \delta(\text{R6}), \delta(\text{C5Br}), \delta(\text{C3Cl})$
88 w		79	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$	86 s		85	$\delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \delta(\text{C5Br}), \delta(\text{C3Cl})$
80 w		72	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl}), \gamma(\text{C3Br})$			85	$\tau(\text{R5}), \gamma(\text{C3Cl}), \gamma(\text{C5Br})$
76 w		67	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \gamma(\text{C4Br}), \gamma(\text{C4Cl}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			74	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{wag}}, \delta(\text{C5Br})$
		47	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \gamma(\text{C4Br}), \gamma(\text{C4Cl}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			54	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{rock}}, \delta(\text{ClPtN7}), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C3Cl})$
		43	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6})$			47	$\delta(\text{ClPtCl}')_{\text{twist}}, \delta(\text{ClPtN7}), \delta(\text{C5Br}), \gamma(\text{C3Cl})$
		27	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl})$			23	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C5Br}), \gamma(\text{C3Cl})$
		12	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl}), \gamma(\text{C3Br})$			18	$\tau(\text{PtN}_2\text{Cl}_2), \tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C3Cl}), \gamma(\text{C5Br})$
		8	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C4Cl}), \gamma(\text{C3Br})$			6	$\tau(\text{R5}), \tau(\text{R6}), \gamma(\text{C5Br}), \gamma(\text{C3Cl})$

Objaśnienia stosowanych skrótów jak w tabeli 25.

Drgania pierścieni 7AIH i C-fluorowiec

Porównanie widm oscylacyjnych eksperymentalnych i teoretycznych wszystkich badanych izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] wyraźnie wskazuje, że grupa N1H pierścienia pirolu w ligandach (L) nie uczestniczy w koordynacji jonów Pt(II). W widmach IR silne i szerokie pasma w zakresie od 3312 do 3190 cm⁻¹ są niewątpliwie spowodowane przez drgania rozciągające ν (N1–H) (tabele 25-28). Położenia tych pasm wskazują, że grupa N1H może być zaangażowana w oddziaływania międzycząsteczkowe N1–H...Cl z ligandem Cl⁻ sąsiedniego izomeru cis w fazie stałej, lub w wiązania wodorowe N1–H...O z cząsteczkami rozpuszczalnika C₂H₅OH w izomerach cis -[PtCl₂(3Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH, cis -[PtCl₂(5Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH i cis -[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH,

W widmach w podczerwieni (rys. 35, 36) cis -[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH, cis -[PtCl₂(5Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH i cis -[PtCl₂(3Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH zaobserwowano pasma dla drgań rozciągających ν (O–H) odpowiednio przy 3490, 3383 i 3418 cm⁻¹, co stanowi wyraźny dowód na obecność cząsteczek rozpuszczalników (C₂H₅OH) w strukturach molekularnych tych związków w stanie stałym.

Zgodnie z obliczeniami charakterystyczne dublety w widmach doświadczalnych IR w zakresie od 1621 do 1584 cm⁻¹ należy przypisać drganiom rozciągającym pierścieni pirydyn w ligandach 7AIH. W widmach Ramana odpowiednie drgania są obserwowane jako pojedyncze pasmo w zakresie od 1595 do 1585 cm⁻¹. Intensywności tych pasm w widmach IR i Ramana zależą od położenia podstawnika w pierścieniu pirydyny. W widmach IR (rys. 35, 36) kilka charakterystycznych pasm jest obserwowanych w następujących zakresach liczb falowych: od 1507 do 1434 cm⁻¹, od 1346 do 1284 cm⁻¹, od 1279 do 1188 cm⁻¹ i od 1108 do 1041 cm⁻¹. Na podstawie obliczonych PED, pasma te mogą być przypisane do drgań zginających w płaszczyźnie δ (C–H) sprzężonych z drganiami rozciągającymi pierścieni 7AIH jak podano w tabelach 25-28.

W widmach Ramana (rys. 37 i 38) każdego izomeru występuje bardzo silne pasmo w zakresie od 1522 do 1507 cm⁻¹, które można uznać za „sygnaturę spektralną” halogenopochodnych 7AIH w badanych związkach kompleksowych. Kolejne bardzo intensywne pasma ramanowskie przy 804 cm⁻¹ w widmie cis -[PtCl₂(7AIH)₂], 812 cm⁻¹ w widmie cis -[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH, 807 cm⁻¹ w widmie cis -[PtCl₂(5Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH, 807 cm⁻¹ w widmie cis -[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] i 804 cm⁻¹ w widmie cis -[PtCl₂(3Br7AIH)₂] \cdot 0,2C₂H₅OH są wynikiem drgań rozciągających pierścienia pirydyny sprzężonych z drganiami zginającymi w płaszczyźnie ligandów. Obliczona duża intensywność Ramana i małą intensywność IR tych pasm dla badanych związków

kompleksowych jest zgodna z widmami eksperymentalnymi. Warto zaznaczyć, że w przypadku, gdy w pozycji cztery 7AIH jest podstawiony atom bromu lub chloru obliczone i eksperymentalne intensywności pasm ramanowskich w tym zakresie są małe.

W widmach w podczerwieni wszystkich izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] obserwowane są silne pasma w zakresie 807–720 cm⁻¹ (rys. 35 i 36). Według obliczonych PED pochodzą one od drgań zginających poza płaszczyznę pierścieni 7AIH sprzężonych z drganiami zginającymi poza płaszczyznę γ(C–H). Duża intensywność IR przewidywana dla tych pasm potwierdza to przypisanie.

Jak wykazały obliczenia, drgania rozciągające ν(C–Cl) mają dominujący udział w widmach Ramana w pasmach o średniej intensywności 468 cm⁻¹ dla *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i 443 cm⁻¹ dla *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂], oraz w pasmach o słabej intensywności 442 i 444 cm⁻¹ odpowiednio dla *cis*-[PtCl₂(4Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂].0,2C₂H₅OH. Drgania rozciągające ν(C–Br) mają udziały głównie w widmach ramanowskich w pasmach o średniej intensywności 286 cm⁻¹ dla *cis*-[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂].0,2C₂H₅OH i 301 cm⁻¹ dla *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂].0,2C₂H₅OH. Te przypisania pasm są zgodne z przypisaniami pasm, dla tych drgań, w wolnych ligandach (opisanych w sekcji 5.1.2.) i ich związkach kompleksach z jonami Pd(II) (opisanych w sekcji 5.2.2.).

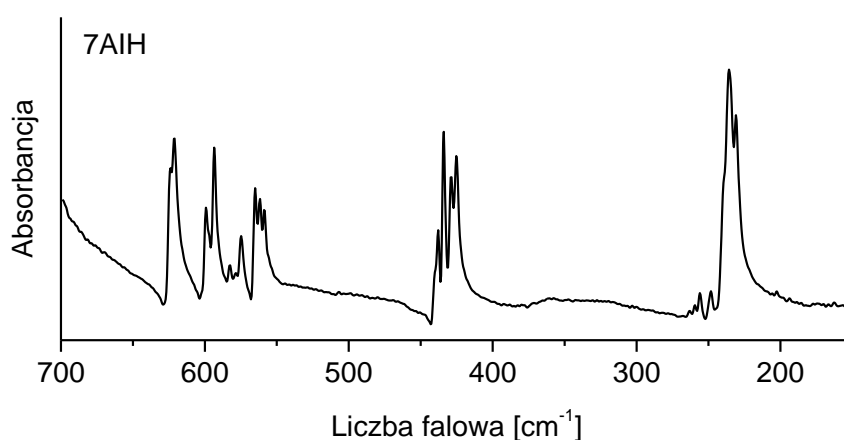
Drgania Pt–N, Pt–Cl w izomerach cis-[PtCl₂(L)₂]

Dla izomerów *cis*, dwa drgania rozciągające Pt–Cl i dwa drgania rozciągające Pt–N powinny być obserwowane zarówno w widmach IR, jak i Ramana. Jak wykazano w sekcji 5.2.2. dla izomerów *trans*, obowiązuje zasada wzajemnego wykluczania. Zatem jednoznaczne przypisanie pasm dla drgań rozciągających ν(M–Cl) w izomerach *cis* i *trans* jest ważne dla określenia ich struktur molekularnych oraz w celu badania hydrolizy wiązań metal–chlor przy użyciu spektroskopii oscylacyjnej.

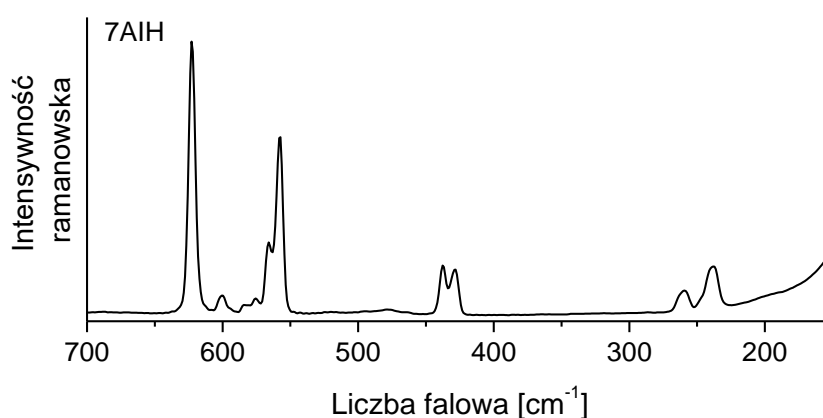
Georgieva i wsp. [117] wykazali, że w widmach oscylacyjnych cisplatyny w stanie stałym pasma dla drgań rozciągających symetrycznych i antysymetrycznych ν(Pt–Cl) są obserwowane w widmie Ramana odpowiednio przy 321 cm⁻¹ i 313 cm⁻¹ (sh) oraz w widmie w podczerwieni przy 330/323 cm⁻¹ i 316 cm⁻¹ (sh). Podobne położenia pasm dla drgań ν(Pt–Cl) odnotowano w widmach oscylacyjnych w stanie stałym pikoplatyny (*cis*-[PtCl₂(NH₃)(2-pikolina)]) [157]. W widmach w podczerwieni i Ramana tego związku bardzo silne pasma odpowiednio przy 330 i 329 cm⁻¹ przypisano do symetrycznych drgań

rozciągających $\nu_s(\text{Pt}-\text{Cl})$. Pasma dla antysymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{as}(\text{Pt}-\text{Cl})$ przypisano w widmach w podczerwieni i Ramana przy 317 i 318 cm^{-1} .

Należy zatem oczekiwać, że jeśli badane związki kompleksowe mają strukturę *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$, to liczby falowe pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ powinny być zbliżone do tych występujących w widmach oscylacyjnych cisplatyny [117] i pikoplatyny [158]. Warto podkreślić, że w widmach w dalekiej podczerwieni i Ramana 7AIH w stanie stałym nie pojawiają się żadne pasma w zakresie od 400 do 300 cm^{-1} (rys. 39 i 40). Pozwoliło to na jednoznaczne przypisanie pasm dla drgań rozciągających Pt-Cl w otrzymanych związkach kompleksowych z jonami Pt(II).



Rys. 39. Widmo eksperymentalne FT-IR 7AIH w zakresie $700\text{-}150\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 40. Widmo eksperymentalne FT-Ramana 7AIH w zakresie $700\text{-}150\text{ cm}^{-1}$.

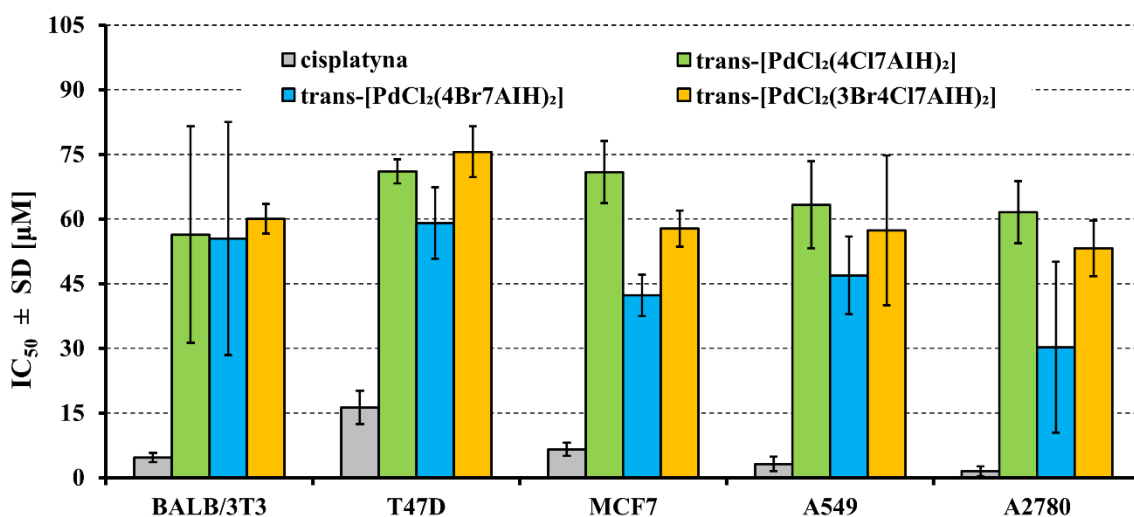
W widmie w podczerwieni *cis*- $[\text{PtCl}_2(7\text{AIH})_2]$ (rys. 35) pojawia się nowe bardzo silne pasmo przy 332 cm^{-1} i przegięcie przy 343 cm^{-1} . Te pasma są niewątpliwie związane

z drganiami rozciągającymi $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$. W widmie Ramana odpowiednie szerokie pasmo występuje przy 343 cm^{-1} (rys. 37). W widmie w podczerwieni $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(3\text{Cl}7\text{AIH})_2]$ (rys. 36) pojawiają się dwa nowe pasma przy 343 cm^{-1} i 329 cm^{-1} , które można przypisać do drgań $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$. Zgodnie z obliczeniami w każdym dublecie pasmo o wyższej liczbie falowej przypisano do symetrycznego drgania rozciągającego $\nu_s(\text{Pt}-\text{Cl})$, natomiast pasmo przy niższej liczbie falowej przypisano do antysymetrycznego drgania rozciągającego $\nu_{as}(\text{Pt}-\text{Cl})$. Liczby falowe pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ w izomerach $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ z halogenopochodnymi 7AIH są obserwowane w zakresie od 346 do 327 cm^{-1} , jak pokazano w tabelach 25-28. Położenie tych pasm przy wyższych liczbach falowych, o około $10-16\text{ cm}^{-1}$, w porównaniu z cisplatyną i pikoplatyną wskazuje, że wiązania $\text{Pt}-\text{Cl}$ w izomerach $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ z halogenopochodnymi 7AIH są nieco silniejsze niż w cisplatynie i pikoplatynie.

Jak wykazały obliczone PED, drgania rozciągające $\nu(\text{Pt}-\text{N}7)$ są sprzężone z innymi drganiami i mają udziały w pasmach przy kilku liczbach falowych poniżej 300 cm^{-1} (tabele 25-28). Pasma, w których duży udział mają drgania $\nu(\text{Pt}-\text{N}7)$ występują w zakresie od 253 do 179 cm^{-1} , co potwierdzają dane literaturowe. W widmach pikoplatyny pasma dla drgań rozciągające $\text{Pt}-\text{Npy}$ przypisano przy 242 cm^{-1} (IR) i 207 cm^{-1} (Raman) [157]. W innych związkach kompleksowych opartych na pikoplatynie pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt}-\text{Npy})$ przypisano przy 238 , 236 i 192 cm^{-1} [158]. W widmach $\text{cis}-[\text{PtBr}_2(\text{py})_2]$, pasma dla drgań $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ zaobserwowano przy 260 cm^{-1} i 234 cm^{-1} [159]. Jest więc jasne, że pasm dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt}-\text{N}7)$ w związkach kompleksowych Pt(II) z halogenopochodnymi 7AIH nie można przypisać przy około 510 cm^{-1} , jak podano w ref. [22]. Z danych literaturowych wiadomo, że taka wysoka liczba falowa pasma dla drgań rozciągających $\text{Pt}-\text{N}$ jest charakterystyczna dla wiązań $\text{Pt}-\text{NH}_3$ w związkach kompleksowych platyny, m.in. w cisplatynie [117] i pikoplatynie [157]. Obliczenia dla izomerów $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ halogenopochodnych 7AIH wykazały, że pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{Pt}-\text{N}7)$ powinny być obserwowane przy znacznie niższych liczbach falowych. Szczegółowe przypisania pozostałych charakterystycznych pasm w widmach oscylacyjnych izomerów $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ podano w tabelach 25-28.

5.4. Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* izomerów $trans$ -[PdCl₂(L)₂] z ligandami 4Br7AIH, 4Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH

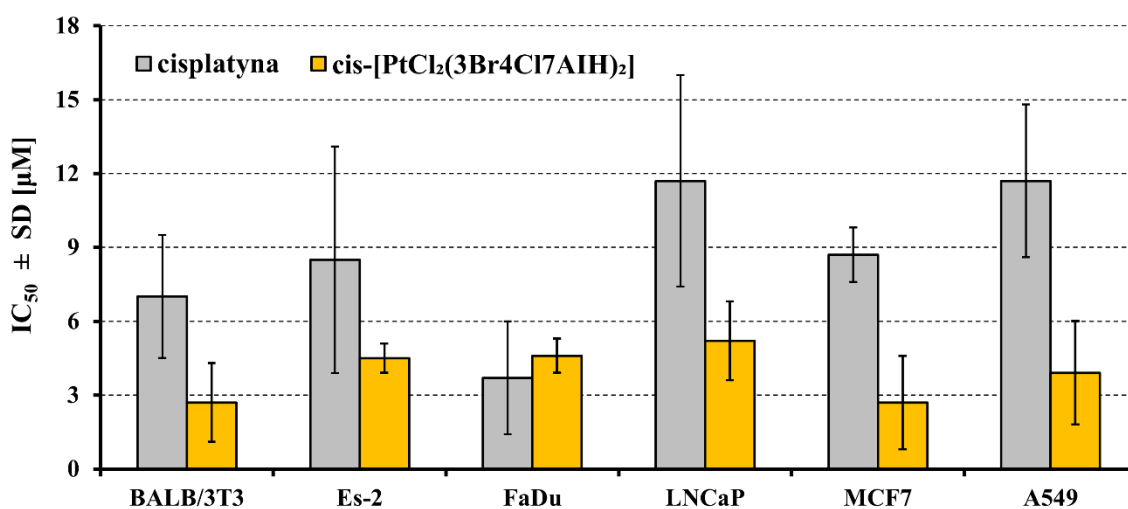
Aktywność antyproliferacyjna w warunkach *in vitro* izomerów $trans$ -[PdCl₂(4Cl7AIH)₂], $trans$ -[PdCl₂(4Br7AIH)₂] i $trans$ -[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] została oceniona wobec linii ludzkich komórek nowotworowych różnego pochodzenia: raka piersi (T47D i MCF7), raka płuc (A549), raka jajników (A2780) oraz jednej linii komórek prawidłowych (mysie fibroblasty, BALB/3T3). Jako związek referencyjny stosowano cisplatynę. Otrzymane wartości IC₅₀ wykazały, że izomery te mają niską cytotoksyczność w porównaniu z cisplatyną (rys. 41). Te wyniki są dość rozczarowujące, w zestawieniu do niezwyklej aktywności antyproliferacyjnej izomeru $trans$ -[PdCl₂(L)₂], gdzie: L = 7-azaindolo-3-karboaldehyd [32].



Rys. 41. Ocena aktywności antyproliferacyjnej $trans$ -[PdCl₂(4Cl7AIH)₂], $trans$ -[PdCl₂(4Br7AIH)₂], $trans$ -[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂], wobec wybranych linii komórek nowotworowych w warunkach *in vitro*.

5.5. Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] z ligandami 3Br4Cl7AIH, 3Br7AIH i 3Cl7AIH

Aktywność antyproliferacyjna w warunkach *in vitro* otrzymanego po raz pierwszy izomeru cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] została oceniona wobec linii ludzkich komórek nowotworowych różnego pochodzenia: raka jajnika (Es-2), raka krtani (FaDu), raka prostaty (LNCaP), raka piersi (MCF7) i raka płuc (A549) oraz jednej linii komórek prawidłowych (mysie fibroblasty, BALB/3T3). Jako związek referencyjny zastosowano cisplatynę. Otrzymane wartości IC₅₀ przedstawiono na rys. 42.



Rys. 42. Ocena aktywności antyproliferacyjnej *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] wobec wybranych ludzkich linii komórek nowotworowych w warunkach *in vitro*.

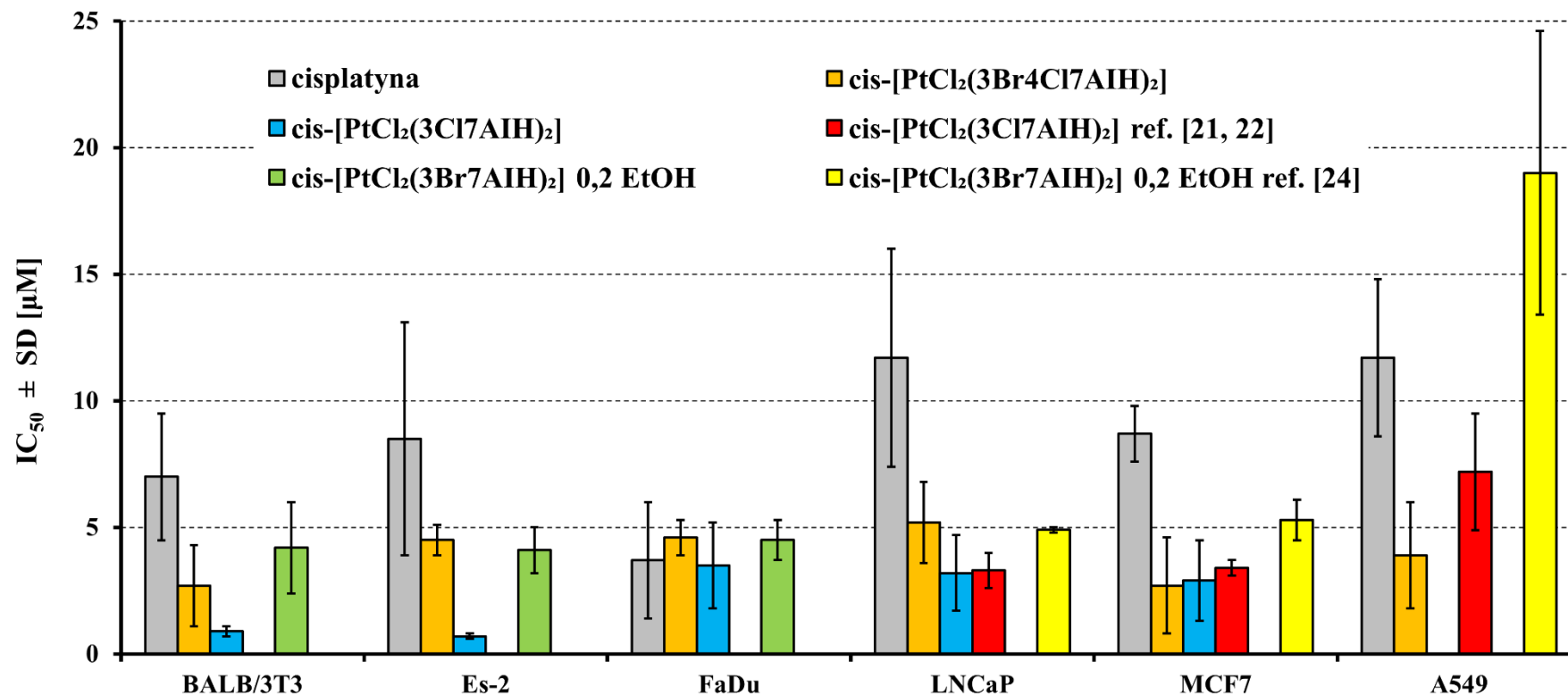
Izomer *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] jest bardziej skuteczny w hamowaniu proliferacji niż stosowana klinicznie cisplatyna wobec czterech linii komórek nowotworowych: Es-2, LNCaP, MCF7 i A549, natomiast wobec komórek FaDu wykazuje podobną aktywność. Niestety, badany związek wykazuje również większą cytotoxycyzość ($IC_{50} = 2,7 \mu M$) niż cisplatyna ($IC_{50} = 7,0 \mu M$) wobec prawidłowej linii komórkowej BALB/3T3.

W sekcji 2.2 została przedstawiona aktywność antyproliferacyjna kilku izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] wobec różnych linii komórek nowotworowych. Izomery te wykazywały również wyższą aktywność antyproliferacyjną niż cisplatyna wobec wielu testowanych linii komórek nowotworowych. Jednak jak dotąd, toksyczność tych związków kompleksowych wobec komórek prawidłowych nie została opisana.

Aby porównać wyniki dla *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] z danymi opublikowanymi dla związków kompleksowych *cis*-[PtCl₂(L)₂] oceniono aktywność antyproliferacyjną *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(3Br7AIH)₂]·0,2C₂H₅OH na pięciu liniach komórkowych: Es-2, FaDu, LNCaP, MCF7 i BALB/3T3, w tych samych warunkach eksperymentu, w roztworze DMSO i przy użyciu testu SRB. Na badanych liniach komórkowych została również oceniona cytotoxycyzość ligandów (3Br4Cl7AIH, 3Cl7AIH i 3Br7AIH). Stwierdzono, że ligandy te są nieaktywne, co jest zgodne z danymi literaturowymi [64]. Na rys. 43 porównano wartości IC_{50} badanych związków kompleksowych. Na liniach komórkowych LNCaP i MCF7 wartości IC_{50} uzyskane dla *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] są bardzo podobne do odpowiadających im wartości IC_{50} opisanych przez Štarha i wsp., którzy wykonali badania cytotoxycyzości *in vitro* inną metodą (roztwór DMF i test

MTT [21, 22, 24] Spośród czterech związków kompleksowych *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] wykazuje najwyższą aktywność wobec komórek raka Es-2, FaDu i LNCaP, podczas gdy *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] jest znacznie bardziej aktywny niż pozostałe trzy kompleksy wobec komórek raka płuc A549 (IC₅₀ = 3,9 μM). Oba związki *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] są porównywalnie aktywne wobec komórek raka piersi MCF7.

Jednak jak wynika z danych zamieszczonych na rys. 43, trzy badane związki kompleksowe platyny z halogenopochodnymi 7AIH są znacznie bardziej toksyczne niż cisplatyna wobec prawidłowej linii komórkowej BALB/3T3. W związku z tym można wnioskować, że otrzymane związki mają słabą selektywność, tj. są toksyczne zarówno dla komórek nowotworowych, jak i zdrowych. Z drugiej strony, badania *in vivo* związków kompleksowych *cis*-[PtCl₂(L)₂] (gdzie: L = 3Cl7AIH, 3I7AIH i 5Br7AIH) przeciwko przewlekłej białaczce limfocytowej L1210 wykazały mniej poważne niekorzystne skutki na zdrowe tkanki myszy tych kompleksów w porównaniu z cisplatyną [21].



Rys. 43. Porównanie aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* cisplatyny, $cis-[PtCl_2(3Br4Cl7AIH)_2]$, $cis-[PtCl_2(3Cl7AIH)_2]$ i $cis-[PtCl_2(3Br7AIH)_2] \cdot 0,2C_2H_5OH$.

5.6. Ocena stabilności cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO

Aby ocenić stabilność cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO (rozpuszczalnik używany do badań aktywności antyproliferacyjnej) zmierzono widma FT-IR (ATR) czystego DMSO, cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w stanie stałym i cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO, w różnych odstępach czasu. Otrzymane widma w zakresie od 3600 do 600 cm⁻¹ przedstawiono na rys. 44.

W widmach cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO pojawiają się nowe szerokie pasma w zakresie od 3100 do 2750 cm⁻¹, które wskazują na powstawanie silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...O=S pomiędzy grupą NH pierścienia pirolu cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i cząsteczkami DMSO.

W zakresie od 1600 do 600 cm⁻¹ położenia pasm w widmach IR cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO pozostają praktycznie niezmiennie w porównaniu z widmem cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w stanie stałym. Stanowi to wyraźny dowód, że dwa ligandy organiczne w cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] nie są zastąpione przez cząsteczki DMSO.

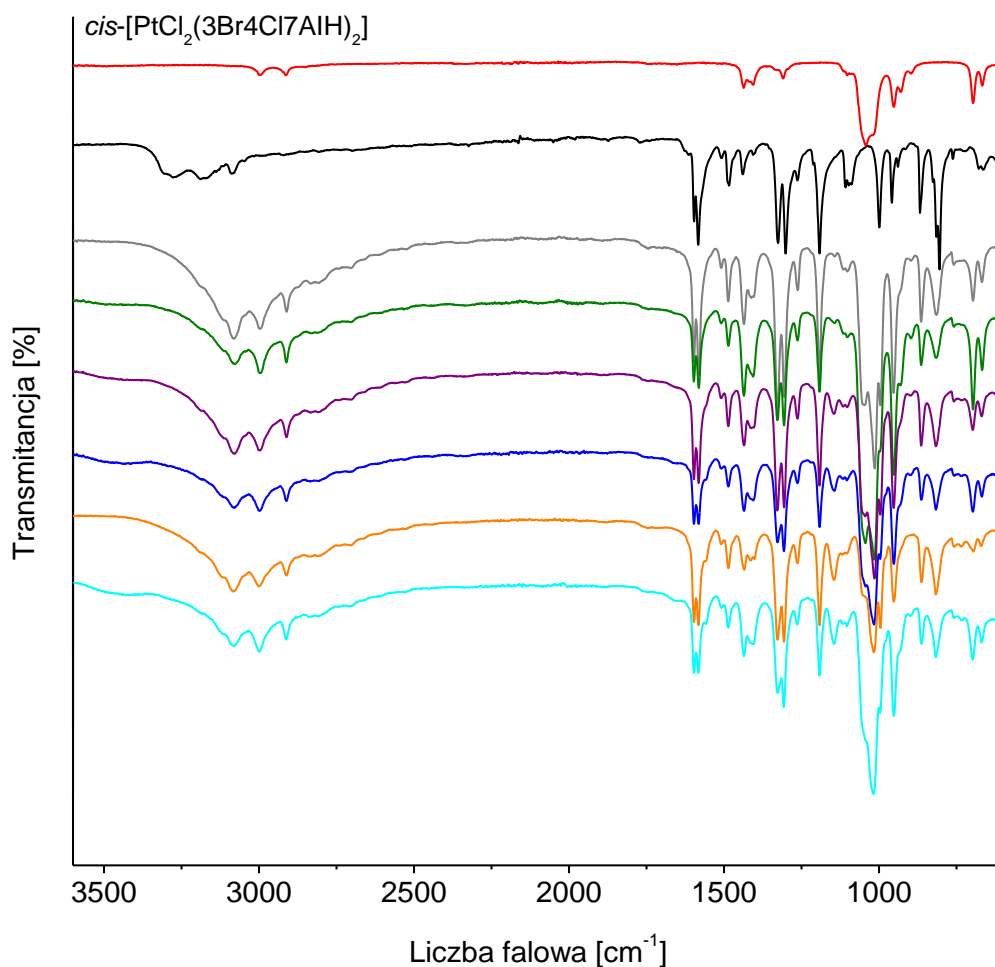
Na rys. 45 przedstawiono widma FIR zmierzone w zakresie 600-50 cm⁻¹. W widmie DMSO trzy pasma przy 381, 331 i 307 cm⁻¹ przypisano odpowiednio do drgań nożycowych δ (SC₂), skręcających τ (SC₂) i wachlarzowych ω (SC₂) [160].

W widmie cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w stanie stałym pasma przy 333 i 327 cm⁻¹ pochodzą od symetrycznych i antysymetrycznych drgań rozciągających ν (Pt–Cl). Niestety, w widmie cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO pasma te nakładają się na silne pasmo rozpuszczalnika i obserwuje się tylko jedno szerokie pasmo przy 333 cm⁻¹. Najprawdopodobniej w cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] jeden ligand Cl⁻ odchodzi ze sfery koordynacyjnej Pt(II), co prowadzi do powstania jonu cis -[PtCl(DMSO)(3Br4Cl7AIH)₂]⁺. Podobne zachowanie w roztworze DMSO odnotowano dla różnych związków kompleksowych o wzorze ogólnym cis -[PtCl₂en] (gdzie: en = etylenodiamina i jej pochodne). W roztworze DMSO tych związków powstawały jedynie monopodstawione jony cis -[PtCl(DMSO)en]⁺ [161-162].

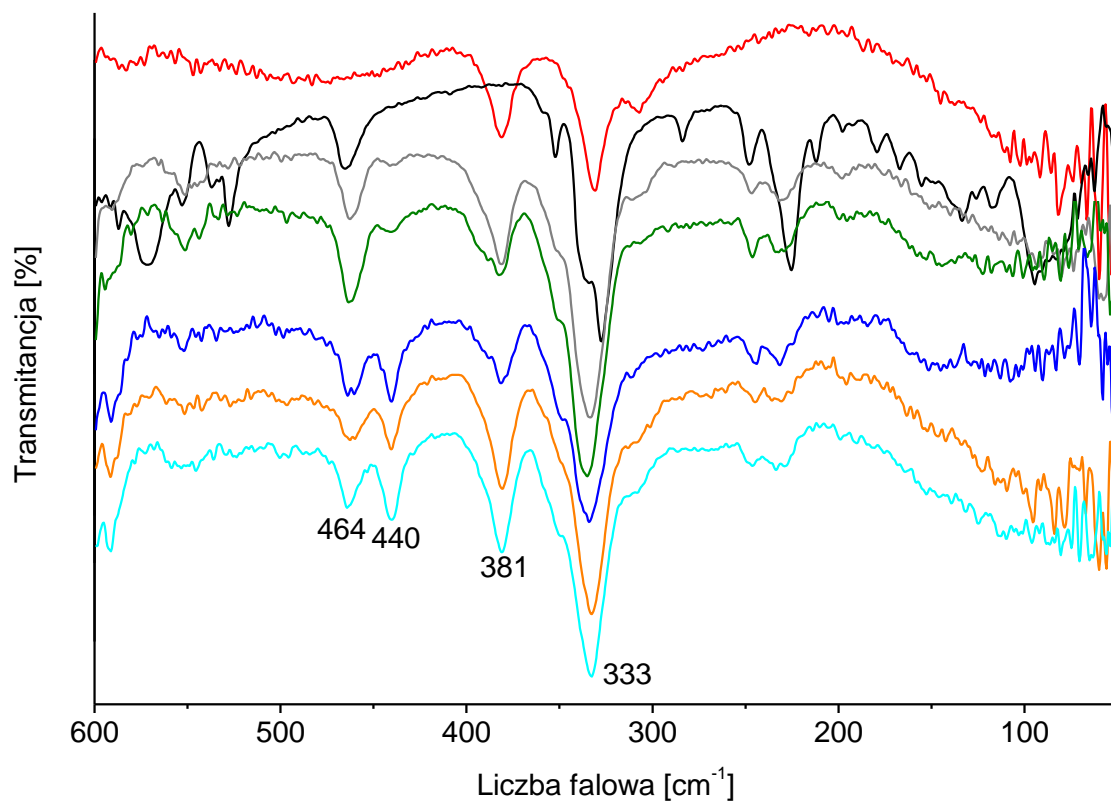
Należy zaznaczyć, że w widmach cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO pojawia się niemal natychmiast pasmo przy 440 cm⁻¹ (rys. 45). To nowe pasmo należy przypisać drganiu rozciągającemu ν (Pt–S)_{DMSO}, co potwierdza tworzenie się jonu cis -[PtCl(DMSO)(3Br4Cl7AIH)₂]⁺. DMSO jest skoordynowany z jonem Pt(II) przez atom siarki, ze względu na duże powinowactwo jonów Pt(II) do wiązania się z ligandami

zawierającymi donorowe atomy siarki. Potwierdziły to liczne badania krystalograficzne związków kompleksowych Pt(II) z DMSO, w których występują wiązania Pt–S [163].

Cząsteczka DMSO związana z jonem Pt(II) w cis -[PtCl(DMSO)(3Br4Cl7AIH)₂]⁺ może być łatwo zastąpiona innymi N-donorami ligandami, zarówno ligandami jednokleszczowymi jak i chelatującymi [164, 165]. W związku z tym jon cis -[PtCl(DMSO)(3Br4Cl7AIH)₂]⁺ powinien być w stanie wiązać się z guaniną w DNA, działając jako jednofunkcyjny lub dwufunkcyjny środek przeciwnowotworowy.



Rys. 44. Widma MIR: DMSO (oznaczone linią czerwoną), cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w stanie stałym (oznaczone linią czarną) i cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO zmierzone w następujących odstępach czasu: start (oznaczone linią szarą), 2h (oznaczone linią zieloną), 24h (oznaczone linią fioletową), 48h (oznaczone linią niebieską), 72h (oznaczone linią pomarańczową) i 96h (oznaczone linią turkusową).



Rys. 45. Widma FIR: DMSO dla *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AlH)₂] w zakresie 600-50 cm⁻¹.
Legenda jak na rys. 44.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

- 1) Po raz pierwszy otrzymano i zbadano struktury krystaliczne następujących halogenopochodnych 7-azaindolu (7AIH): 3Cl7AIH, 3Br7AIH, 4Br7AIH, 5Br3Cl7AIH, natomiast struktura krystaliczna 5Br7AIH została ponownie zbadana. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej pojedynczego kryształu 5Br7AIH dostarczyła dokładniejszych wartości parametrów geometrycznych podwójnych, prawie liniowych wiązań wodorowych N–H...N, w porównaniu do danych literaturowych [89].
- 2) W strukturach krystalicznych 3Cl7AIH, 3Br7AIH, 4Br7AIH, 5Br7AIH i 5Br3Cl7AIH pary cząsteczek tworzą centrosymetryczne dimery (o symetrii C_i) połączone przez podwójne prawie liniowe wiązania wodorowe N1–H...N7. We wszystkich dimerach atom azotu (N1) w pierścieniu pirolu działa jako donor protonów, a atom azotu (N7) w pierścieniu pirydyny jest akceptorem protonów.
- 3) Zoptymalizowane parametry strukturalne dimerów 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, 5Br3Cl7AIH obliczone na poziomie B3LYP/6-311++G(d,p) dobrze odwzorowują eksperymentalne wartości długości wiązań i kątów cząsteczek oraz międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...N.
- 4) Widma eksperymentalne w podczerwieni i Ramana potwierdzają obecność podwójnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...N w dimerach halogenopochodnych 7AIH. Te podwójne wiązania wodorowe powodują bardzo szeroką i skomplikowaną strukturę pasm absorpcji w widmach podczerwieni w zakresie od 3300 do 2500 cm^{-1} . Złożona struktura tych pasm jest spowodowana wielokrotnymi rezonansami Fermiego między antysymetrycznym drganiem rozciągającym N–H w dimerze i różnymi tonami kombinacyjnymi.
- 5) Zgodnie z obliczonymi rozkładami energii potencjalnej PED drgania rozciągające $\nu(\text{C–Cl})$ mają główne udziały w pasmach w zakresie od 406 cm^{-1} do 426 cm^{-1} w widmach w podczerwieni i Ramana. Pasma dla drgań rozciągających $\nu(\text{C–Br})$ są obserwowane przy niższych liczbach falowych w zakresie od 337 do 291 cm^{-1} . Położenie pasm dla drgań zginających w płaszczyźnie i poza płaszczyznę C–Cl i C–Br zależy od miejsca podstawienia atomem bromu i chloru w pierścieniach 7AIH badanych ligandów.

- 6) Za pomocą jednoetapowej reakcji syntezy z K_2PdCl_4 otrzymano po raz pierwszy osiem nowych związków kompleksowych w postaci mikrokrystalicznych proszków o ogólnym wzorze $trans-[PdCl_2(L)_2]$ (gdzie: $L = 7AIH, 3Br7AIH, 3Cl7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br7AIH, 3Br4Cl7AIH$ i $5Br3Cl7AIH$) oraz kryształ $trans-[PdCl_2(7AIH)_2] \cdot DMF$. W analogicznej reakcji syntezy z K_2PtCl_4 otrzymano osiem izomerów $cis-[PtCl_2(L)_2]$. Dwa izomery $cis-PtCl_2(3Br4Cl7AIH)_2$ (w postaci mikrokrystalicznego proszku) i $cis-[PtCl_2(4Br7AIH)_2] \cdot DMF$ (w postaci kryształu) zostały otrzymane po raz pierwszy.
- 7) Badania rentgenograficzne kryształu $trans-[PdCl_2(7AIH)_2] \cdot DMF$ wykazały, że izomer $trans$ krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/n$). Cząsteczka DMF odgrywa kluczową rolę w strukturze krystalicznej tego związku, łącząc poszczególne izomery $trans-[PdCl_2(7AIH)_2]$ przez umiarkowanie silne wiązania wodorowe $N-H \cdots O$. Trójwymiarową strukturę kryształu $trans-[PdCl_2(7AIH)_2] \cdot DMF$ stabilizują wiązania wodorowe $C-H \cdots O$ i $C-H \cdots Cl$.
- 8) Obliczone wartości energii w minimum wskazują, że wszystkie izomery $trans-[PdCl_2(L)_2]$ są bardziej stabilne niż izomery cis . Pełna optymalizacja geometrii dla izomerów $trans-[PdCl_2(L)_2]$, przeprowadzona metodą DFT przy użyciu funkcjonału B3LYP, konsekwentnie wskazała, że jon Pd(II) znajduje się w środku symetrii.
- 9) Widma w podczerwieni i Ramana izomerów $trans-[PdCl_2(L)_2]$ wykazują duże podobieństwo do widm oscylacyjnych kryształu $trans-[PdCl_2(7AIH)_2] \cdot DMF$, co potwierdza, że struktury molekularne tych kompleksów są podobne. We wszystkich otrzymanych izomerach $trans-[PdCl_2(L)_2]$ kation Pd(II) jest związany z dwoma atomami azotu dwóch pierścieni pirydyn 7AIH i z dwoma ligandami Cl^- w układzie kwadratowym. Badania eksperymentalne i teoretyczne widm oscylacyjnych wykazały, że izomery $trans-[PdCl_2(L)_2]$ o symetrii C_i są obecne w stanie stałym. W przypadku symetrii C_i obowiązuje zasada wzajemnego wykluczania, w związku z tym w widmach w podczerwieni izomerów $trans-[PdCl_2(L)_2]$ w zakresie od 346 do 317 cm^{-1} występują pasma tylko dla antysymetrycznych drgań rozciągającym, $\nu_{as}(Pd-Cl)$, natomiast pasma dla symetrycznych drgań rozciągających, $\nu_s(Pd-Cl)$, są obserwowane tylko w widmach Ramana w zakresie od 300 do 288 cm^{-1} .

- 10) Badania aktywności antyproliferacyjnej *in vitro* izomerów *trans*-[PtCl₂(L)₂] (gdzie: L = 4Cl7AIH, 4Br7AIH i 3Br4Cl7AIH) wykazały, że te izomery cechuje niska cytotoksyczność wobec ludzkich linii komórkowych raka piersi, płuc i jajnika.
- 11) Badanie rentgenograficzne kryształu *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF ujawniły obecność 16 cząsteczek w komórce elementarnej (grupa przestrzenna *P4*₃). Dwa atomy azotu pirydynowego ligandów 4Br7AIH i dwa ligandy Cl⁻ koordynują do jonu Pt(II) w nieco zniekształconej kwadratowej konfiguracji *cis*. Strukturę krystaliczną stabilizują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···O i C–H···Cl.
- 12) Chociaż obliczenia DFT przeprowadzone dla kompleksów [PtCl₂(L)₂] przewidywały, że izomery *trans* są bardziej stabilne niż izomery *cis* (w fazie gazowej), to eksperymentalne widma oscylacyjne tych kompleksów jasno wskazują na układ *cis* skoordynowanych ligandów w ciele stałym. Dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] o symetrii C_s wszystkie pasma są obserwowane w widmach w podczerwieni i Ramana. Charakterystyczne pasma dla drgań rozciągających ν(Pt–Cl) przypisano w zakresie 349–327 cm⁻¹, natomiast drgania rozciągające ν(Pt–Npy) mają udział w kilku pasmach w zakresie 253–179 cm⁻¹.
- 13) Badania aktywności antyproliferacyjnej *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w warunkach *in vitro* wykazały, że kompleks ten jest znacznie bardziej aktywny niż cisplatyna dla następujących ludzkich linii komórek nowotworowych: raka jajnika, raka prostaty, raka piersi i raka płuc. Wartości IC₅₀ uzyskane dla *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] są porównywalne z podanymi wcześniej dla *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] [21, 22] i *cis*-[PtCl₂(3Br7AIH)₂] [24]. Niestety, *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂], *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(3Br7AIH)₂] wykazują wyższą cytotoksyczność wobec linii komórkowej prawidłowych mysich fibroblastów (BALB/3T3), w porównaniu do cisplatyny. Sugeruje to, że badane kompleksy mają słabą selektywność, czyli są toksyczne zarówno dla komórek nowotworowych, jak i zdrowych.
- 14) Badanie stabilności izomeru *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO dostarczyły wyraźnych dowodów na to, że dwa ligandy organiczne (nośnikowe) nie są zastępowane przez DMSO. Jednak jeden ligand Cl⁻ może opuszczać sferę koordynacyjną wokół jonu Pt(II), co prowadzi do powstania jonu

cis -[PtCl(DMSO)(3Br4Cl7AIH)₂]⁺, w którym DMSO jest skoordynowany z jonem Pt(II) przez atom S. Potwierdza to pojawienie się nowego pasma dla drgania rozciągającego $\nu(\text{Pt-S})_{\text{DMSO}}$ przy 440 cm⁻¹ w widmie FIR cis -[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w roztworze DMSO. Kompleks cis -[PtCl(DMSO)(3Br4Cl7AIH)₂]⁺ powinien zatem wiązać się z guaniną w DNA, działając jako jednofunkcyjny lub dwufunkcyjny środek przeciwnowotworowy.

- 15) Szczegółowe przypisania „pasm markerowych” w widmach w podczerwieni i Ramana siedmiu halogenopochodnych 7AIH (L), ośmiu izomerów cis -[PtCl₂(L)₂] i ośmiu izomerów $trans$ -[PtCl₂(L)₂] mogą być wykorzystane do badania oddziaływań tych związków z biocząsteczkami przy użyciu spektroskopii oscylacyjnej.

7. BIBLIOGRAFIA

1. H. S. Mohammed, V. D. Tripathi, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1664 (2020) 012070.
2. P. J. Sadler, *Platinum Metals Rev.* 52, (2008) 21–22.
3. F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000), 269–323.
4. T. J. Carneiro, A. S. Martins, M. P. M. Marques, A. M. Gil, *Front. Oncol.*, 10 (2020) 590970.
5. R. Czarnomysy, D. Radomska, O. Klaudia Szewczyk, P. Roszczenko, K. Bielawski, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 8271.
6. I. Eryazici, Ch. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Rev.* 108 (2008) 1834–1895.
7. N. Mushtaq, Z. S. Saify, F. Noor, S. Takween, S. Akhtar, M. Arif, *Pak. J. Pharm. Sci.* 21 (2008) 36–39.
8. Z. S. Saify, *Pak. J. Pharm.* 2 (1986) 43–46.
9. Z. S. Saify, S. M. Mozzam, M. Nisa, S. A. Khan, A. Ahmed, S. Haider, A. Aryne, M. Khanam, N. Arshad, M. Ghani, *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 52 (2009) 1–7.
10. P. Kannaboina, K. Mondal, J. K. Laha, P. Das, *Chem. Commun.* 56 (2018), 11749–11762.
11. I. Convertino, M. Tuccori, S. Ferraro, G. Valdiserra1, E. Cappello, D. Focosi, C. Blandizzi, *Critical Care* 24 (2020) 331.
12. M. B. Plewe, S. L. Butler, K. R. Dress, Q. Hu, T. W. Johnson, J. E. Kuehler, A. Kuki, H. Lam, W. Liu, D. Nowlin, Q. Peng, S. V. Rahavendran, S. T. Tanis, K. T. Tran, H. Wang, A. Yang, J. Zhang, *J. Med. Chem.* 52, 22 (2009) 7211–7219.
13. D. R. Motati, R. Amaradhi, T. Ganesh, *Bioorg. Med. Chem.* 28, 24 (2020) 115830.
14. M. A. Qhobosheane, L. J. Legoabe, B. Josselin, S. Bach, S. Ruchaud, J. P. Petzer, R. M. Beteck, *Bioorg. Med. Chem.*, 28 (2020) 115468.
15. U. Singh, G. Chashoo, S. U. Khan, P. Mahajan, A. Nargotra, G. Mahajan, A. Singh, A. Sharma, M. J. Mintoo, S. Kumar Guru, H. Aruri, T. Thatikonda, P. Sahu, P. Chibber, V. Kumar, S. A. Mir, S. S. Bharate, S. Madishetti, U. Nandi, G. Singh, D. M. Mondhe, S. Bhushan, F. Malik, S. Mignani, R. A. Vishwakarma, P. P. Singh, *J. Med. Chem.* 60, (2017) 9470–9489.
16. M. Allegretti, R. Anacardio, M.C. Cesta, R. Curti, M. Mantovanini, G. Nano, A. Topai, G. Zampella, *Org. Process Res. Dev.* 7 (2003) 209–213.
17. R. M. Alam, J. J. Keating, *Drug Test Anal.* (2021) 1–21.

18. A. Ametovski, E. A. Cairns, K. E. Grafinger, A. Cannaeert, M. H. Deventer, S. Chen, X. Wu, C. E. Shepperson, F. Lai, R. Ellison, R. Gerona, K. Blakey, R. Kevin, I. S. McGregor, D. E. Hibbs, M. Glass, C. Stove, V. Auwärter, S. D. Banister, *ACS Chem. Neurosci.* 12, 21 (2021) 4020–4036.
19. E. Sparkes, E. A. Cairns, R. C. Kevin, F. Lai, K. E. Grafinger, S. Chen, M. H. Deventer, R. Ellison, R. Boyd, L. J. Martin, I. S. McGregor, R. R. Gerona, D. E. Hibbs, V. Auwärter, M. Glass, Ch. Stove, S. D. Banister, *RSC Med. Chem.* 13 (2022) 156-174.
20. T. Muchová, J. Pracharova, P. Štarha, R. Olivova, O. Vrana, B. Benesova, J. Kasparkova, Z. Trávníček, V. Brabec, *J. Biol. Inorg. Chem.* 5 (2013) 579–589.
21. P. Štarha, J. Hosek, J. Vanco, Z. Dvorak, P. Suchy Jr, I. Popa, G. Prazanová, Z. Trávníček, *PLoS One* 9 (2014) e90341.
22. P. Štarha, Z. Trávníček, A. Popa, I. Popa, T. Muchová, V. Brabec, *J. Inorg. Biochem.* 115 (2012) 57–63.
23. P. Štarha, Z. Trávníček, L. Pazderová, Z. Dvořák, *J. Inorg. Biochem.* 162 (2016) 109–116.
24. P. Štarha, Z. Dvořák, Z. Trávníček, *PLoS One* 10 (2015) e0136338.
25. P. Štarha, Z. Trávníček, I. Popa, Z. Dvořák, *Molecules* 19 (2014) 10832–10844.
26. P. Štarha, Z. Trávníček, Z. Dvořák, T. Radošová-Muchová, J. Prachařová, J. Vančo, J. Kašpárková, *PLoS One* 10 (2015) e0123595.
27. P. Štarha, Z. Trávníček, B. Drahoš, Z. Dvořák, *Int. J. Mol. Sci.* 17 (2016) 2084.
28. J. Pracharova, T. Saltarella, T. R. Muchova, S. Scintilla, V. Novohradsky, O. Novakova, F. P Intini, C. Pacifico, G. Natile, P. Ilik, V. Brabec, J. Kasparkova, *J. Med. Chem.* 58 (2015) 847–859.
29. P. Štarha, J. Vančo, Z. Trávníček, J. Hošek, J. Klusáková, Z. Dvořák, *PLoS One* 11 (2016), e0165062.
30. K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, B. Filip-Psurska, B. Morzyk-Ociepa, *J. Mol. Struct.* 1203 (2020) 127441.
31. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, J. Wietrzyk, D. Michalska, *Inorganica Chim. Acta* 490 (2019) 68–77.
32. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, M. Malik-Gajewska, J. Banach, J. Wietrzyk, *Polyhedron* 153 (2018) 88–98.

33. P. Štarha, L. Hanousková, Z. Trávníček, *PLoS One* 10 (2015) e0143871.
34. J. Ruiz, V. Rodriguez, C. de Haro, A. Espinosa, J. Perez, C. Janiak, *Dalton Trans.* 39 (2010) 3290–3301.
35. A. Zamora, V. Rodríguez, N. Cutillas, G. S. Yellol, A. Espinosa, K. G. Samper, M. Capdevila, Ò. Palacios, J. Ruiz, *J. Inorg. Biochem.* 128 (2013) 48–56.
36. P. Štarha, Z. Trávníček, *J. Inorg. Biochem.* 197 (2019) 110695.
37. P. Štarha, J. Marek, Z. Trávníček, *Polyhedron* 33 (2012) 404–409.
38. R. C. Harrison, C. A. McAuliffe, M. E. Friedman, *Inorg. Chim. Acta* 92 (1984) 43–46.
39. E. J. New, C. Roche, R. Madawala, J. Z. Zhang, T. W. Hambley, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009) 1120–1125.
40. S.-B. Zhao, S. Wang, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3142–3156.
41. P. Dufour, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, N. Dufour, A. M. Lebuis, F. Belanger-Gariepy, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 193–201.
42. J. A. Przyojski, H. D. Arman, N. N. Myers, J. A. Walmsley, *J. Chem. Crystallogr.* 47 (2017) 22–29.
43. J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 2846–2855.
44. G. A. van Albada, S. Nur, M. G. van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *J. Mol. Struct.* 874 (2008) 41–45.
45. 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.
46. N. Dufour, A. -M. Lebuis, M. -C. Corbeil, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 2914–2921.
47. J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1675–1683.
48. A. M. Lebuis, A. L. Beauchamp, *Acta Cryst.* C50 (1994) 882–884.
49. F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 600–608.
50. 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.
51. W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* 37 b (1982) 653–656.
52. Y.C. Chou, S. F. Huang, R. Koner, G. H. Lee, Y. Wang, S. Mohanta, H. H. Wei, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2759–2761.
53. J. Ashenurst, G. Wu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2541–2547.
54. C. K. Chan, C.X. Guo, K. K. Cheung, D. Li, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 3677–3682.

55. D. Pogožhev, S. A. Baudron, G. Rogez, M. W. Hosseini, *Polyhedron* 52 (2013) 1329–1335.
56. R. W. Brookes, R. L. Martin, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 1569–1571.
57. F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6047–6052.
58. J. Beck, M. Reitz, *Z. Naturforsch. B* 52 (1997) 604–608.
59. F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, H. C. Zhou, *Inorganica Chim. Acta* 300–302 (2000) 319–327.
60. F. A. Cotton, L. R. Falvello, W. Wang, *Inorganica Chim. Acta* 261 (1997) 77–81.
61. S. M. Peng, Y. N. Lin, *Acta Cryst. C* 42 (1986) 1725–1731.
62. J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, F. van Bolhuis, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2147–2153.
63. F. S. Kong, W. T. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1237–1241.
64. Z. Trávníček, P. Štarha, Z. Dvořák, No. EP 2 636 410 B1.
65. B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1128 (2017) 186–194.
66. M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1399–1401.
67. F. Allaire, A. L. Beauchamp, *Inorganica Chim. Acta* 156 (1989) 241–249.
68. S. M. Peng, C. H. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.* 35 (1988) 325–336.
69. R. Correa da Costa Rosenildo, C. da Costa, B. W. Rawe, A. Iannetelli, G. J. Tizzard, S. J. Coles, A. J. Guwy, G. R. Owen, *Inorg. Chem.* 58, 1 (2019) 359–367.
70. A. D. Burrows, M. F. Mahon, M. Varrone, *Dalton Trans.* 24 (2003) 4718–4730.
71. S. Wahlicht, E. Brendler, T. Heine, L. Zhechkov, J. Wagler, *Organometallics* 33, 10 (2014) 2479–2488.
72. L. A. Oro, M. A. Ciriano, J. J. Pérez-Torrente, B. E. Villarroja, *Coord. Chem. Rev.* 193–195 (1999) 941–975.
73. R. Gupta, N. K. Chaudhury, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 49 (2009) 78–87.
74. N. G. Park, J. E. Lee, Y. H. Park, Y. S. Kim, *Synth. Met.* 145 (2004) 279–283.
75. A. M. Stingel, P. B. Petersen, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 10768–10779.
76. W. -S. Yu, C. -C. Cheng, C. -P. Chang, G. -R. Wu, C. H. Hsu, P. -T. Chou, *J. Phys. Chem. A* 106, (2002) 8006–8012.

77. X.-F. Yu, S. Yamazaki, T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 23289–23301.
78. K. Sakota, C. Okabe, N. Nishi, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 5245–5247.
79. P.-T. Chou, J.-H. Liao, C.-Y. Wei, C.-Y. Yang, W.-S. Yu, Y.-H. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 986–987.
80. X. Zhang, Y. Komoto, K. Sakota, M. Nakagaki, H. Nakano, T. Shinmyozu, H. Sekiya, *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 176–180.
81. T.-H. Tu, Y.-T. Chen, J.-Y. Shen, T.-Ch. Lin, P.-T. Chou, *J. Phys. Chem. A* 122, 9 (2018) 2479–2484.
82. M. Kijak, K. Nawara, A. Listkowski, N. Masiera, J. Buczyńska, N. Urbańska, G. Orzanowska, M. Piertraszkiewicz, J. Waluk, *J. Phys. Chem. A* 124 (2020) 4594–4604.
83. A. Listkowski, N. Masiera, M. Kijak, R. Luboradzki, B. Leśniewska, J. Waluk, *Chem. Eur. J.* 27, (2021) 6324 – 6333.
84. J. Herbich, M. Kijak, R. Luboradzki, M. Gil, A. Zielinska, Y.-Z. Hu, R. P. Thummel, J. Waluk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 154 (2002) 61–68.
85. J. Waluk, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 832–838.
86. A. Kyrychenko, Y. Stepanenko, J. Waluk, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 9542–9555.
87. M. Mukherjee, B. Bandyopadhyay, T. Chakraborty, *Chem. Phys. Lett.* 546 (2012) 74–79.
88. J. Dreyer, *J. Chem. Physics.* 127 (2007) 054309.
89. P. Štarha, Z. Trávníček, *Acta Cryst. E* 69 (2013) 381.
90. D. K. Hazra, A. K. Mukherjee, M. Helliwell, M. Mukherjee, *CrystEngComm* 14 (2012) 993–1000.
91. T. C. Johnstone, K. Suntharalingam, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* 116 (5) (2016) 3436–3486.
92. K. M. Deo, D. L. Ang, B. McGhie, A. Rajamanickam, A. Dhiman, A. Khoury, J. Holland, A. Bjelosevic, B. Pages, C. Gordon, J. R. Aldrich-Wright, *Coord. Chem. Rev.* 375 (2018) 148–163.
93. C.A. Rabik, M.E. Dolan, *Cancer Treat. Rev.* 33 (2007) 9–23.
94. E. Cane, P. Palmieri, R. Tarroni, A. Trombetti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3213–3219.

95. R. Brause, M. Schmitt, D. Krugler, K. Kleinermanns, *Molec. Phys.* 102 (2004) 1615–1623.
96. B. Karthikeyan, *Spectrochim. Acta A* 64 (2006) 1083–1087.
97. M. A. Munoz, A. Sanchez-Coronilla, C. Carmon, E. Garcia-Fernandez, M. Balona, *Vib. Spectrosc.* 55 (2011) 287–294.
98. A. M. Fedor, T. M. Korter, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 405–409.
99. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis Pro Software System, Rigaku Oxford Diffraction, Wroclaw, Poland, 2015.
100. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64 (2008) 112–122.
101. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A71 (2015) 3–8.
102. X-RED 1.03, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2002.
103. X-SHAPE 2.01, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2001.
104. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* C71 (2015) 3–8.
105. K. Brandenburg, Diamond 3, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2014.
106. 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.
107. L. J. Farrugia, WinGX and ORTEP for Windows, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854.
108. OMNIC E.S.P. Spectra Software, Nicolet Instrument Corp.
109. OPUS 7.0 Spectroscopy Software, Bruker Optic GmbH, Niemcy, 2010.
110. OriginLab Corporation, <http://www.originlab.com/>.
111. 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.
112. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
 113. C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
 114. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frish, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627.
 115. M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265–3269.
 116. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650–654.
 117. I. Georgieva, N. Trendafilova, N. Dodoff, D. Kovacheva, *Spectrochim. Acta A* 176 (2017) 58–66.
 118. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283.
 119. W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284–298.
 120. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299–310.
 121. T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, in: H.F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 4, Plenum Press, Nowy Jork (1976).
 122. D. Michalska, R. Wysokiński, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 211–217.
 123. B. Morzyk-Ociepa, *Spectrochim. Acta A* 72 (2009) 236–243.
 124. B. Morzyk-Ociepa, *Vib. Spectrosc.* 49 (2009) 68–79.
 125. W. Zierkiewicz, D. Michalska, B. Czarnik-Matusiewicz, M. Rospenk, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4547–4554.
 126. M. J. Nowak, L. Lapinski, Created in Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, in: H. Rostkowska, L. Lapinski, M. J. Nowak (Eds.), *Vib. Spectrosc.* 49 (2009) 43–51.
 127. 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 6.0 and FCART version 7.0 <http://fcart.wbcollier.com/>).
 128. P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2500–2560.
 129. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com/>.
 130. J. Wietrzyk, M. Chodyński, H. Fitak, E. Wojdat, A. Kutner, A. Opolski, *Anticancer Drugs* 18 (2007) 447–457.

131. 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.
132. M. J. Montgomery, T. J. O'Connor, J. M. Tanski, *Acta Cryst.* E71 (2015) 852–856.
133. H. -K. Fun, S. Chantrapromma, S. Jana, R. Chakrabarty, S. Goswami, *Acta Cryst.* E64 (2008) 1659–1660.
134. L. H. Thomas, M. S. Adam, A. O'Neill, C. C. Wilson, *Acta Cryst.* C69 (2013) 1279–1288.
135. Y. Ouzidan, E. M. Essassi, S. V. Luis, M. Bolte, L. El Ammari, *Acta Cryst.* E67 (2011) 1684.
136. R. H. Al.-Far, B. F. Ali, *Acta Cryst.* E65 (2009) 843.
137. L. W. Knight, C. W. Padgett, J. W. Huffman, W. T. Pennington, *Acta Cryst.* E59 (2003) 762–764.
138. X. -C. Zeng, Y.- X. Li, S.- H. Xu, P. -R. Liu, *Acta Cryst.* E61 (2005) 1291–1293.
139. 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.
140. K. Durka, S. Luliński, K.N. Jarzemska, J. Smętek, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Acta Cryst.* B70 (2014) 157–171.
141. S. -H. Zhang, J.-M. Wang, H.-Y. Zhang, Y.-P. Fan, Y. Xiao, *Dalton Trans.* 46 (2017) 410–419.
142. M. Malik, D. Michalska, *Spectrochim. Acta Part A* 125 (2014) 431–439.
143. B. Viossat, N.-H. Dung, F. Robert, *Acta Cryst.* C49 (1993) 84–85.
144. A. Krogul, J. Cedrowski, K. Wiktorska, W. P. Ozimiński, J. Skupińska, G. Litwinienko, *Dalton Trans.* 41 (2012) 658–666.
145. A. Krogul, J. Skupińska, G. Litwinienko, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 385 (2014) 141–148.
146. C. Iysel, V. T. Yilmaz, F. Ari, E. Ulukaya, W. T. A. Harrison, *Eur. J. Med. Chem.* 60 (2013) 386–394.
147. C. Iysel, V.T. Yilmaz, F. Ari, E. Ulukaya, W.T.A. Harrison, *Eur. J. Med. Chem.* 60 (2013) 386–394.
148. Ch. Y. Shi, E. -J Gao, Sh. Ma, M. -L. Wang, Qi -T. Liu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 7250–7254.

149. H. M. Lee, C. -Y. Liao, *Acta Cryst. E* 64 (2008) 1447.
150. B. J. Graves, D. J. Hodgson, C. G. van Kralingen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3007.
151. A. Bacchi, D. B. D. Amico, F. Calderazzo, L. Labella, G. Pelizzi, F. Marchetti, S. Samartani, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 2467.
152. C. Nguyen Thi Thanh, N. Nguyen Bich, L. Van Meervelt, *Acta Crystallogr. Sect. C* 70 (2014) 297–301.
153. S. Siebel, C. Dammann, P. J. S. Miguel, T. Drewello, G. Kampf, N. Teubner, P. J. Bednarski, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 17827–17843.
154. U. Bierbach, Y. Qu, T. W. Hambley, J. Peroutka, H. L. Nguyen, M. Doedee, N. Farrell, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3535–3542.
155. M. M. Meshhal, M. F. Shibl, S. H. El-Demerdash, A. M. Nahas, *Comput. Theor. Chem.* 1145 (2018) 6–14.
156. M. S. Mirzaei, A. A. Tehepour, *Chem. Phys.* 507 (2018) 10–18.
157. M. Malik, R. Wysokiński, W. Zierkiewicz, K. Helios, D. Michalska, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 6922–6934.
158. M. Malik-Gajewska, J. Trynda, W. Zierkiewicz, K. Helios, R. Latajka, J. Wietrzyk, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1171 (2018) 155.
159. R. J. H. Clark, C. Williams, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 350–357.
160. M. Yu. Skripkin, P. Lindqvist-Reis, A. Abbasi, J. Mink, I. Persson, M. Sandstrom, *Dalton Trans.* (2004) 4038–4049.
161. J. A. Platts, M. Ravera, E. Gabano, M. Sardi, S. Bianco, D. Osella, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 5625–5631.
162. M. Milanesio, E. Monti, M. B. Gariboldi, E. Gabano, M. Ravera, D. Osella, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2803–2814.
163. P. Bergamini, L. Marvelli, V. Ferretti, C. Gemmo, R. Gambari, Y. Hushcha, I. Lampronti, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10752–10760.
164. O. Clement, A. W. Roszak, E. Buncel, *Inorg. Chim. Acta* 253 (1996) 53–63.
165. K. G. Samper, S. C. Marker, P. Bayón, S. N. MacMillan, I. Keresztes, Ò. Palacios, J. J. Wilsona, *J. Inorg. Biochem.* 174 (2017) 102–110.

8. SUPLEMENT DO PRACY

8.1. Dorobek naukowy

Wyniki zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w sześciu publikacjach [1-3, 5-7], były prezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych w postaci dziesięciu prezentacji posterowych.

Publikacje związane z realizowaną pracą doktorską

1. 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 antiproliferative activity. Crystal and molecular structure of cis-PtCl₂(4Br7AIH)₂·DMF*, Polyhedron, 173 (2019) 114136 (IF = 3,052).
2. K. Dysz, M. Malik-Gajewska, J. Banach, B. Morzyk-Ociepa, *Palladium(II) complexes containing seven halogeno-derivatives of 7-azaindole: molecular structures, vibrational spectra, DFT calculations and in vitro cytotoxic activity*, J. Mol. Struct., 1181 (2019) 444–454 (IF = 3,196).
3. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Crystal structures, vibrational spectra and DFT calculations of five halogeno-derivatives of 7-azaindole (3Br7AI, 4Br7AI, 4Cl7AI, 3Br4Cl7AI and 5Br3Cl7AI): a comparative study*, J. Mol. Struct., 1152 (2018) 386–398 (IF = 3,196).
4. 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 (IF = 3,196).
5. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *New trans-dichloropalladium(II) complexes of 7-azaindole: Crystal and molecular structures, FT-IR, FT-Raman and DFT studies*, J. Mol. Struct., 1103 (2016) 202–211 (IF=3,196).
6. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Reinvestigation of the crystal structure, vibrational spectroscopic studies and DFT calculations*

- of 5-bromo-7-azaindole with dual N-H...N hydrogen bonds in dimers, *J. Mol. Struct.*, 1101 (2015) 91–100 (IF = 3,196).
7. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *X-ray crystal structure, vibrational spectra and DFT calculations of 3-chloro-7-azaindole: A case of dual N-H...N hydrogen bonds in dimers*, *Spectrochim. Acta 136A* (2015) 405–415 (IF = 4,098).

Pozostały dorobek publikacyjny

1. H. H. Chen, M. Cigl, C. T. Cheng, K. A. Bogdanowicz, A. Iwan, N. Podoliak, P. Vankatova, V. Hamplova, K. Dysz, W. Przybył, P. Nitschke, E. Schab-Balcerzak, D. Pociecha, A. Bubnov, *Self-assembling Discotic Materials with Low Symmetry for Organic Photovoltaics*, *J. Mol. Liq.*, 354 (2022) 118868 (IF = 6,165).
2. A. Dylong, K. Dysz, K. A. Bogdanowicz, W. Przybył, K. A. Konieczny, I. Turowska-Tyrk, A. Kaim, A. Iwan, *Crystal structure determination of 4-[(Di-p-tolyl-amino)-benzylidene]-(5-pyridin-4-yl-[1,3,4]thiadiazol-2-yl)-imine along with selected properties of imine in neutral and protonated form with camforosulphonic acid: theoretical and experimental studies*, *Materials*, 14 (2021) 1952 (IF = 3,623).
3. K. A. Bogdanowicz, B. Jewłoszewicz, K. Dysz, W. Przybył, A. Dylong, W. Mech, K. Korona, M. Skompska, A. Kaim, M. Kamińska, A. Iwan, *Electrochemical and optical studies of new symmetrical and unsymmetrical imines with thiazole and thiophene moieties*, *Electrochim. Acta*, 332 (2020) 135476 (IF = 6,901).
4. B. Jewłoszewicz, K. A. Bogdanowicz, W. Przybył, K. Dysz, A. Dylong, A. Gonciarz, R. Pich, W. Mech, K.P. Korona, M. Kamińska, K. Zarębska, M. Skompska, A. Kaim, A. Ciesielski, A. Iwan, *A comprehensive optical and electrical study of unsymmetrical imine with four thiophene rings and their binary and ternary compositions with PTB7 and PC₇₀BM towards organic photovoltaics* *RSC Adv.*, 10, 73 (2020) 44958–44972 (IF = 3.361).
5. W. Przybył, K. A. Bogdanowicz, B. Jewłoszewicz, A. Dylong, K. Dysz, A. Iwan, A. Januszko, *IR thermographic camera as useful and smart tool to analyse defects in organic solar cells*, *Photonics Lett. Pol.* 12 (2020) 25 (IF = 0,571).

6. K. A. Bogdanowicz, B. Jewłoszewicz, A. Iwan, K. Dysz, W. Przybył, A. Januszko, M. Marzec, K. Cichy, K. Świerczek, L. Kavan, M. Zukalová, Nadazdy, V. Subair, R. Majkova, E. Micusik, M. M. Omastova, M. D. Özeren, K. Kamarás, D. Y. Heo, S. Y. Kim, *Selected Electrochemical Properties of 4,4'-((1E,1'E)-(1,2,4-Thiadiazole-3,5-diyl)bis(azaneylylidene))bis(methaneylylidene))bis(N,N-di-p-tolylaniline) towards Perovskite Solar Cells with 14.4% Efficiency*, *Materials*, 13 (2020) 2440 (IF = 3,623).
7. A. Gonciarz, R. Pich, K. A. Bogdanowicz, B. Jewłoszewicz, W. Przybył, K. Dysz, A. Dylong, A. Kwak, A. Kaim, A. Iwan, J. Rusin, A. Januszko, *UV-Vis absorption properties of new aromatic imines and their compositions with poly({4,8-bis[(2-Ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)Carbonyl]Thieno[3,4-b]Thiophenediyl})*, *Materials*, 12 (2019) 4191 (IF = 3,623).
8. K. Dysz, G. Krasnowska, *Preferencje konsumentów Polski południowo-zachodniej przy wyborze serów podpuszczkowych dojrzewających*, *Nauki Inż. Technol.*, 2 (2013) 42–52.

Patent

1. Pat.240637, K. A. Bogdanowicz, A. Dylong, K. Dysz, A. Iwan, *Krystaliczna forma [4-(Di-p-tolilo-amino)-benzylideno]-(5-pirydyn-4-ylo-[1,3,4]tiadiazol-2-ilo)-amina i sposób jej wytwarzania*. 14.02.2022.

Prezentacje posterowe związane z realizowaną pracą doktorską

1. K. Dysz, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, J. Wietrzyk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Platinum(II) complexes containing seven halogeno-derivatives of 7-azaindole: crystal and molecular structures, vibrational spectra, DFT calculations and in vitro cytotoxic activity*, 47th World Chemistry Congress in Paris, France, 07-12.07.2019.
2. K. Dysz, J. Banach, J. Wietrzyk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *The palladium (II) complexes containing 7-azaindole derivatives: molecular structures, vibrational spectra, DFT calculations and in vitro anticancer activity*, XII Copernican International Young Scientists Conference, Toruń, 28-28.06.2018.

3. K. Dysz, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *5-Bromo-7-azaindole complexes with Pt(II) and Pd(II): synthesis, vibrational spectroscopy and DFT calculations*, XXVI. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Modern Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Słowacja, 04-09.06.2017.
4. K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, B. Morzyk-Ociepa, *Struktury krystaliczne 3-bromo-7azaindolu, 4-bromo-7-azaindolu i 5-bromo-3-chloro-7-azaindolu*, 59 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 29-30.06.2017.
5. 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.
6. K. Dysz, B. Morzyk-Ociepa, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Struktura krystaliczna, widma oscylacyjne i obliczenia DFT związku kompleksowego kwasu 5-metoksyindolilo-2-karboksylowego z jonami Cd(II)*, 58 Zjazd PTChem, Gdańsk, 21-25.09.2015.
7. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *7-Azaindole complexes with Pd(II): vibrational spectra, crystal structure and DFT calculations*, XIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław, 09-13.09.2015.
8. K. Dysz, B. Morzyk-Ociepa, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Struktura krystaliczna, widma oscylacyjne i obliczenia DFT kompleksów 7-azaindolu z Pd(II)*, Ogólnopolska konferencja kryształki molekularne, Kraków, 02-04.09.2015.
9. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, *Struktury krystaliczne, widma oscylacyjne i obliczenia DFT 5-bromo-7-azaindolu oraz 3-chloro-7-azaindolu*, 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014.
10. B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, M. Malik, D. Michalska, *Synteza, widma oscylacyjne oraz obliczenia DFT związków kompleksowych 3-chloro-7-azaindolu z jonami Pd(II) i Pt(II)*, 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014.

Wykonawca w projektach

1. Grantów obliczeniowych we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym: „Poszukiwanie nowych związków koordynacyjnych jako materiałów o specjalnych zastosowaniach – badania strukturalne, spektroskopowe i teoretyczne" w 2014 r. oraz „Nowe kompleksy metali przejściowych z ligandami N,O,S-donorowymi w aspekcie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz teoretycznych”, w latach 2015-2019. Kierownik grantów: dr hab. B. Morzyk-Ociepa, prof. UJD.
2. NCBR w ramach programu „Nowoczesne technologie materiałowe” – TECHMATSTRATEG: „Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego i superkondensatora przeznaczone do zastosowań specjalnych” w Wojskowym Instytucie Techniki Inżynierskiej we Wrocławiu, w latach 2018-2021. Kierownik grantu: prof. dr hab. A. Iwan.

8.2. Wykaz rysunków

Rys. 1. Wzory strukturalne badanych ligandów.	9
Rys. 2. Sposoby wiązania jonów metali przez 7AIH i 7AI ⁻ [40].	11
Rys. 3. Możliwe ułożenie pierścieni 7-azaindolu w związkach kompleksowych o ogólnym wzorze [M ₂ (7AI) ₄] [55].	12
Rys. 4. Wzory strukturalne leków przeciwnowotworowych na bazie platyny.	13
Rys. 5. Osiem niezależnych cząsteczek w kryształach 7AIH (A) [41]. Cztery niezależne cząsteczki w uporządkowanej jednostce tetramerycznej w kryształach 7AIH z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi N–H···N (linia turkusowa) (B) [41]. Fragmenty sieci krystalicznych z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi N–H···N w kryształach 4Cl7AIH (C) [90] i 5Br7AIH (D) [89].	18
Rys. 6. Jednostki asymetryczne w kryształach <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂]·DMF [37] (A) i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂]·DMF [22] (B).	19
Rys. 7. Wzory strukturalne otrzymanych izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ L ₂].	22
Rys. 8. Wzory strukturalne otrzymanych izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ L ₂].	24
Rys. 9. Diagram molekularny 3Cl7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona, jako d _{norm} (widok z przodu). Czerwone obszary na powierzchni odpowiadają odległościom krótszym niż suma promieni van der Waalsa, kolor biały oddziaływaniom van der Waalsa, a niebieski dłuższym odległościom (B). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) i C–H···Cl (przerywana linia czerwona) (C).	31
Rys. 10. Diagram molekularny 3Br7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d _{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) (C).	32

- Rys. 11.** Diagram molekularny 4Br7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) i C–H···Br (przerywana linia czerwona) (C). 33
- Rys. 12.** Diagram molekularny 5Br7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N (przerywana linia niebieska) i C–H···C (przerywana linia czerwona) (C). 34
- Rys. 13.** Diagram molekularny 5Br3Cl7AIH z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 30% prawdopodobieństwa (A). Powierzchnia Hirshfelda obliczona jako d_{norm} (widok z przodu). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. (B). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···N i C–H···Br (linia turkusowa) (C). ... 35
- Rys. 14.** Modele zastosowane w obliczeniach - monomerów (L) i dimerów (L)₂ wraz z numeracją atomów. Objasnienia dla X jak w tabeli 5. 42
- Rys. 15.** Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 3Cl7AIH i 5Br7AIH w zakresie 3500-40 cm⁻¹. 45
- Rys. 16.** Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 3Br7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH w zakresie 3500-40 cm⁻¹. 46
- Rys. 17.** Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 5Br7AIH, 3Cl7AIH w zakresie 3500-40 cm⁻¹. 47
- Rys. 18.** Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla 3Br7AIH, 4Br7AIH, 4Cl7AIH, 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH w zakresie 3500-40 cm⁻¹. 48
- Rys. 19.** Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla deuterowanych pochodnych 3Cl7AIH-d i 5Br7AIH-d w zakresie 3500-400 cm⁻¹. 49

- Rys. 20.** Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla deuterowanych pochodnych 3Br7AIH-d, 4Br7AIH-d, 4Cl7AIH-d, 5Br3Cl7AIH-d i 3Br4Cl7AIH-d w zakresie 3500-400 cm⁻¹. 50
- Rys. 21.** Wizualizacje obliczonych drgań normalnych obejmujące duże przemieszczenia atomów wodoru/deuteru zaangażowanych w wiązania wodorowe N–H···N/N–D···N w dimerach 3Cl7AIH i 3Cl7AIH-d wraz z obliczonymi liczbami falowymi pasm w [cm⁻¹]. 65
- Rys. 22.** Asymetryczna jednostka *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]·DMF z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 35% prawdopodobieństwa..... 68
- Rys. 23.** Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···O, C–H···O, C–H···Cl w strukturze krystalicznej *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂]·DMF. 75
- Rys. 24.** Powierzchnie Hirszfelda obliczone jako d_{norm} dla *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] (A) i z sąsiednimi cząsteczkami tworzącymi wiązania wodorowe (B). Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9..... 76
- Rys. 25.** Zoptymalizowana struktura molekularna dla izomerów-*trans*-[PdCl₂(L)₂] wraz z numeracją atomów (A) i zaznaczonymi wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N1–H···Cl (przerywana linia) (B). Objasnienie jak na tabeli 5..... 78
- Rys. 26.** Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(5Br7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] w zakresie 3500-50 cm⁻¹..... 79
- Rys. 27.** Widma eksperymentalne FT-IR (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla *trans*-[PdCl₂(3Br7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w zakresie 3500-50 cm⁻¹..... 80
- Rys. 28.** Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla *trans*-[PdCl₂(3Cl7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(5Br7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(5Br3Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(7AIH)₂] w zakresie 3500-50 cm⁻¹..... 81

- Rys. 29.** Widma eksperymentalne FT-Ramana (oznaczone linią czarną) i obliczone (oznaczone linią niebieską) dla *trans*-[PdCl₂(4Br7AIH)₂], *trans*-[PdCl₂(4Cl7AIH)₂] i *trans*-[PdCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] w zakresie 3500-50 cm⁻¹. 82
- Rys. 30.** Asymetryczna jednostka *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF ze schematem numeracji atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 10% prawdopodobieństwa. Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru oraz oznaczenia atomów węgla i azotu w pierścieniach 7AIH. 104
- Rys. 31.** Diagram molekularny jednej niezależnej cząsteczki *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF z zaznaczoną numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych obejmują 35% prawdopodobieństwa. 104
- Rys. 32.** Powierzchnie Hirshfelda obliczone dla d_{norm} widok przód i tył czterech niezależnych cząsteczek w jednostce asymetrycznej *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF. Legenda kolorów analogiczna jak na rys. 9. 107
- Rys. 33.** Fragment struktury krystalicznej *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂]·DMF wzdłuż [010] obrazujący wiązania wodorowe N–H···O (I-VIII, przerywane linie czerwone) i wiązania wodorowe C–H···Cl (IX-XII, przerywane linie zielone). Kody symetrii podano w tabeli 21. 108
- Rys. 34.** Model teoretyczny dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] wraz z numeracją atomów. Objaśnienie jak na rys. 9 w sekcji 5.1.1. 111
- Rys. 35.** Widma eksperymentalne FT-IR dla *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂]·0,2EtOH, *cis*-[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]·0,2EtOH, *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] (oznaczone linią czarną) oraz obliczone dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] (oznaczone linią niebieską). 119
- Rys. 36.** Widma eksperymentalne FT-IR dla *cis*-[PtCl₂(4Br7AIH)₂], *cis*-[PtCl₂(4Cl7AIH)₂], *cis*-[PtCl₂(3Br7AIH)₂]·0,2EtOH i *cis*-[PtCl₂(3Cl7AIH)₂] (oznaczone linią czarną) 120
- Rys. 37.** Widma eksperymentalne FT-Ramana dla *cis*-[PtCl₂(5Br7AIH)₂]·0,2 EtOH, *cis*-[PtCl₂(5Br3Cl7AIH)₂]·0,2 EtOH, *cis*-[PtCl₂(3Br4Cl7AIH)₂] i *cis*-[PtCl₂(7AIH)₂] (oznaczone linią czarną) oraz obliczone dla izomerów *cis*-[PtCl₂(L)₂] (oznaczone linią niebieską) w zakresie 3550-50 cm⁻¹. 121

Rys. 38. Widma eksperymentalne FT-Ramana dla <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂], <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂], <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂]·0,2EtOH i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂] (oznaczone linią czarną) oraz obliczone	122
Rys. 39. Widmo eksperymentalne FT-IR 7AIH w zakresie 700-150 cm ⁻¹	145
Rys. 40. Widmo eksperymentalne FT-Ramana 7AIH w zakresie 700-150 cm ⁻¹	145
Rys. 41. Ocena aktywności antyproliferacyjnej <i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂], <i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂], <i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂], wobec wybranych linii komórek nowotworowych w warunkach <i>in vitro</i>	147
Rys. 42. Ocena aktywności antyproliferacyjnej <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂] wobec wybranych ludzkich linii komórek nowotworowych w warunkach <i>in vitro</i>	148
Rys. 43. Porównanie aktywności antyproliferacyjnej <i>in vitro</i> cisplatyny, <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂], <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂]·0,2C ₂ H ₅ OH.	150
Rys. 44. Widma MIR: DMSO (oznaczone linią czerwoną), <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂] w stanie stałym (oznaczone linią czarną) i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂] w roztworze DMSO zmierzone w następujących odstępach czasu: start (oznaczone linią szarą), 2h (oznaczone linią zieloną), 24h (oznaczone linią fioletową), 48h (oznaczone linią niebieską), 72h (oznaczone linią pomarańczową) i 96h (oznaczone linią turkusową).....	152
Rys. 45. Widma FIR: DMSO dla <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂] w zakresie 600-50 cm ⁻¹ . Legenda jak na rys. 44.	153

8.3. Wykaz tabel

Tabela 1. Wybrane wyniki aktywności antyproliferacyjnej względnej <i>in vitro</i> dla związków kompleksowych o ogólnym wzorze <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂] [21, 22, 24, 36]. Aktywność względna obliczona jako iloraz IC ₅₀ cisplatyny i IC ₅₀ badanego związku kompleksowego.....	16
Tabela 2. Wyniki analizy elementarnej dla otrzymanych izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ L ₂]. Wartości doświadczalne (d) i wartości teoretyczne (t) w [%].....	23
Tabela 3. Wyniki analizy elementarnej dla otrzymanych izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ L ₂]. Wartości doświadczalne (d) i wartości teoretyczne (t) w [%].....	25
Tabela 4. Dane krystalograficzne i strukturalne dla halogenopochodnych 7AIH.....	36
Tabela 5. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla badanych halogenopochodnych 7AIH.	37
Tabela 6. Porównanie eksperymentalnych (eksp.) i obliczonych (teor.) parametrów geometrycznych (Å, °) w oddziaływaniach międzycząsteczkowych występujących w badanych halogenopochodnych 7AIH.....	41
Tabela 7. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla 3Br7AIH i 3Cl7AIH wraz z ich przypisaniami.	51
Tabela 8. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla 4Br7AIH i 4Cl7AIH wraz z ich przypisaniami.	54
Tabela 9. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla 5Br7AIH wraz z ich przypisaniami.	57
Tabela 10. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla 5Br3Cl7AIH i 3Br4Cl7AIH wraz z ich przypisaniami.	59
Tabela 11. Dane krystalograficzne i strukturalne dla <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂]-DMF.....	67

Tabela 12. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂] \cdot DMF z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla <i>trans</i> -[PtCl ₂ (L) ₂].	72
Tabela 13. Parametry geometryczne oddziaływań międzycząsteczkowych (Å, °) występujących w strukturze krystalicznej <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂] \cdot DMF.....	76
Tabela 14. Względne różnice energii pomiędzy izomerami <i>trans</i> - i <i>cis</i> -[PdCl ₂ (L) ₂].	77
Tabela 15. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm ⁻¹) dla izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7AIH) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br7AIH) ₂] wraz z ich przypisaniem.	83
Tabela 16. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm ⁻¹) dla izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl7AIH) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Br7AIH) ₂] wraz z ich przypisaniem.....	87
Tabela 17. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm ⁻¹) dla izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Cl7AIH) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (4Br7AIH) ₂] wraz z ich przypisaniem.....	91
Tabela 18. Eksperymentalne (FT-IR, FT-R) i obliczone liczby falowe (ν , cm ⁻¹) dla izomerów <i>trans</i> -[PdCl ₂ (3Cl4Cl7AIH) ₂] i <i>trans</i> -[PdCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂] wraz z ich przypisaniem.....	95
Tabela 19. Dane krystalograficzne i strukturalne dla <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂] \cdot DMF.....	102
Tabela 20. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla czterech niezależnych cząsteczek (1-4) w asymetrycznej jednostce <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂] \cdot DMF z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂].	105
Tabela 21. Eksperymentalne parametry geometrycznych oddziaływań międzycząsteczkowych (Å, °) występujących w <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂] \cdot DMF.	108
Tabela 22. Względne różnice energii pomiędzy izomerami <i>trans</i> - i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂].	110

Tabela 23. Porównanie wybranych eksperymentalnych wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla kryształów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂] <i>·</i> DMF [37] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂] <i>·</i> DMF [22] z odpowiednimi wartościami obliczonymi dla <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂].	112
Tabela 24. Wybrane obliczone wartości długości wiązań (Å) i kątów (°) dla izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (L) ₂].	115
Tabela 25. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (7AIH) ₂] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br7AIH) ₂] <i>·</i> 0,2C ₂ H ₅ OH wraz z ich przypisaniem.	123
Tabela 26. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Cl7AIH) ₂] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br7AIH) ₂] <i>·</i> 0,2C ₂ H ₅ OH wraz z ich przypisaniem.	128
Tabela 27. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Cl7AIH) ₂] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (4Br7AIH) ₂] wraz z ich przypisaniem.	133
Tabela 28. Eksperymentalne (FT-IR i FT-R) i obliczone liczby falowe (ν, cm ⁻¹) dla izomerów <i>cis</i> -[PtCl ₂ (3Br4Cl7AIH) ₂] i <i>cis</i> -[PtCl ₂ (5Br3Cl7AIH) ₂] <i>·</i> 0,2C ₂ H ₅ OH wraz z ich przypisaniem.	138