

SL9

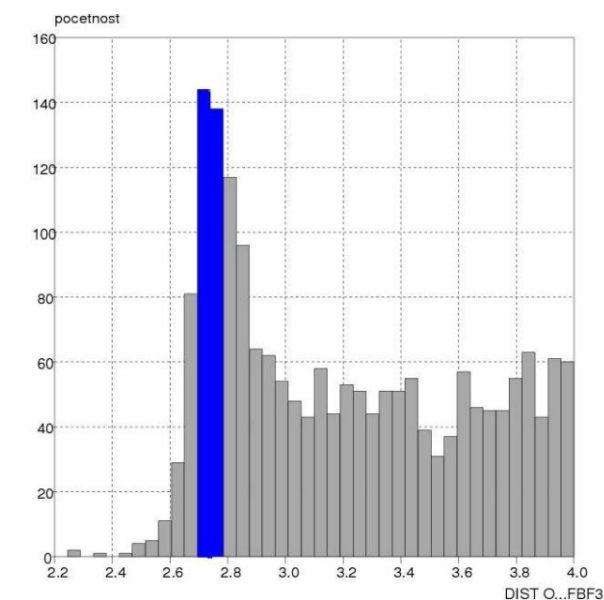
Hydrogen bonds in structures of coordination compounds of Cu(II) with N metylderivates of ethan-1,2diamin and tetrafluoridoboritan anion**VODÍKOVÉ VAZBY V ŠTRUKTÚRACH KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN Cu(II) S N-METYLDERIVÁTMI ETÁN-1,2-DIAMÍNU A TETRAFLUORIDOBORITANOVÝM ANIÓNOM****J. Haniková, J. Černák***Univerzita P. J. Šafárika, Košice, Prírodovedecká Fakulta, Katedra anorganickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, SR**jaroslava.hanikova@student.upjs.sk, juraj.cernak@upjs.sk*

Štúdium vzťahu medzi magnetickými vlastnosťami a kryštálovou štruktúrou je v súčasnosti atraktívnou oblasťou výskumu. Magnetické vlastnosti medňatých zlúčenín ($S = 1/2$) sú výrazne ovplyvnené priestorovým usporiadaním výmenných ciest. Zistilo sa, že okrem kovalentných väzieb cesty magnetických výmenných interakcii môžu sledovať aj interakcie typu vodíkovej väzby, respektíve interakcie [1], ktoré zabezpečujú vhodnú orientáciu magneticky aktívnych iónov v priestore [2].

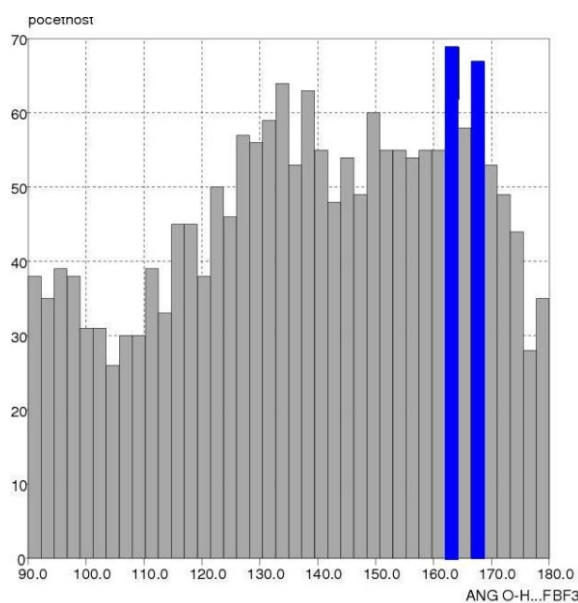
Vodíkové väzby sú veľmi dobre preskúmané z geometrického aj energetického hľadiska, je však málo poznatkov o ich schopnosti sprostredkovať výmenné interakcie. Táto úloha vodíkových väzieb bola potvrdená vo viacerých prípadoch. Ako príklad zlúčeniny, v ktorej dochádza k antiferomagnetickým interakciám medzi centrálnymi atómami Cu(II) len prostredníctvom intermolekulových vodíkových väzieb, je možné uviesť $[\text{Cu}(\text{eo})_3]\text{SO}_4$ (eo = etán-2-diol) [3]. Vplyv vodíkových väzieb na magnetické vlastnosti bol študovaný aj v prípade zlúčenín typu $[\text{Cu}(\text{L-L})_2\text{M}(\text{CN})_4]$, v ktorých L-L boli en =

etán-1,2-diamín, men = N-metyl-etán-1,2-diamín, bmen = N, N'-dimetyl-etán-1,2-diamín, dmen = N, N'-dimetyl-etán-1,2-diamín a ako mostík medzi atómami medi vystupovali štvorcové tetrakyanidokomplexné anióny $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) [4-6]. V posledne menovaných zlúčeninách boli atómy medi premostené päťatómovým mostíkom -NC-M-CN-. Výsledky štúdia ukázali, že medzi atómami medi v týchto zlúčeninách existuje slabá antiferomagnetická interakcia a magnetická rozmernosť je zvýšená výmennými interakciami pozdĺž vodíkových väzieb typu $\text{NH}\cdots\text{N}\cdots\text{HN}$ [5, 6]. S cieľom skrátiť dĺžku kovalentného mostíka rozhodli sme sa nahradiť päťatómový mostík tvorený tetrakyanidokomplexnými aniónmi trojatómovým mostíkom na báze fluoridoaniónov, napr. BF_4^- alebo SiF_6^{2-} .

Rešeršou z Cambridgeskej kryštalografickej databázy (CSD, verzia koniec roka 2008) [7] bolo nájdených 104 zlúčenín obsahujúcich atóm Cu(II) a tetrafluoridoboritanový anión. Z nich 25 obsahovalo kation $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]^{2+}$, v ktorom ligand L-L je en alebo jeho N-metyl deriváty. Nakoľko v literatúre chýbajú podľa

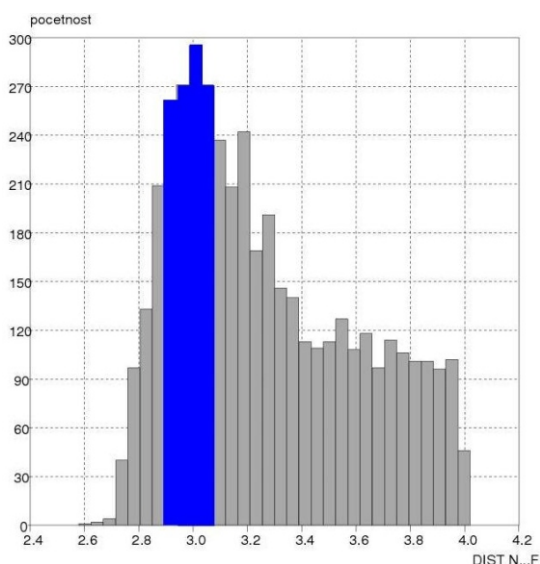


a)

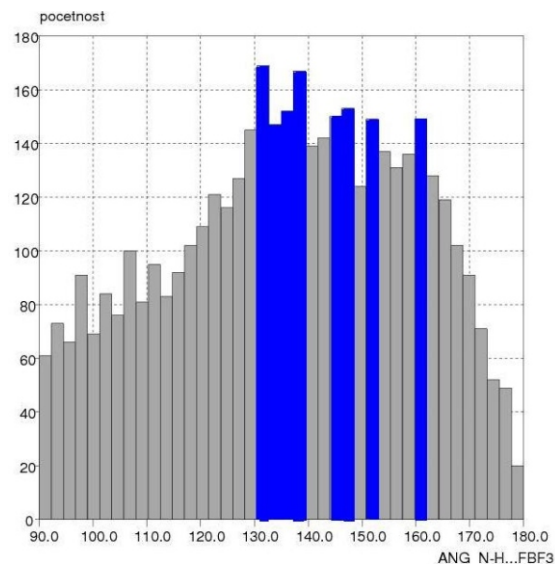


b)

Obr. 1. Grafické znázornenie závislosti početnosti od vzdialenosti O...F (a) a početnosti od hodnoty uhla O-H...F (b) vo vodíkových väzbách typu $\text{OH}\cdots\text{FBF}_3^-$.



a)

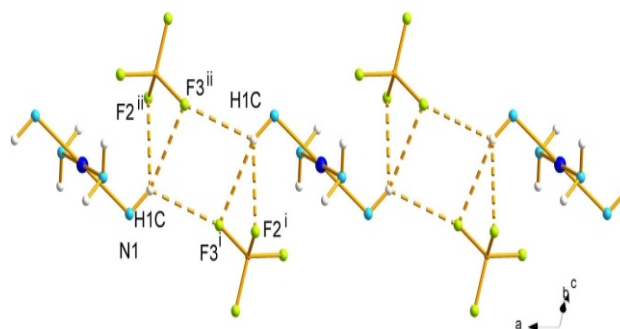


b)

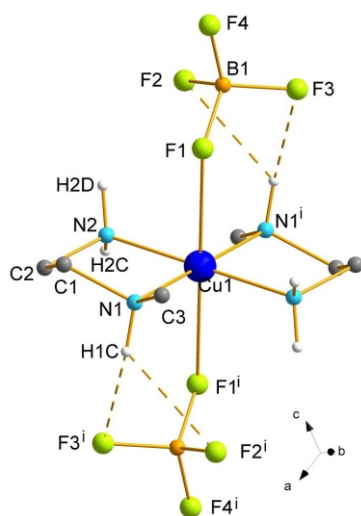
Obr. 2. Grafické znázornenie závislosti početnosti od vzdialenosti N...F (a) a početnosti od hodnoty uhla N-H...F (b) vo vodíkových väzbách typu NH...FBF₃⁻.

našich vedomostí detailné údaje o vodíkových väzbách typu XH...FBF₃⁻ [8] bola v CSD taktiež vykonaná rešerš s cieľom preskúmať geometrické parametre vodíkových väzieb typu O-H...F a N-H...F. Rešeršou sa našlo 5475 vodíkových väzieb typu N-H...F a 3292 vodíkových väzieb typu O-H...F. Po obmedzení typu akceptora na fluoridový atóm z tetrafluoridboritanovej skupiny sa zistilo existencia 526 vodíkových väzieb typu O-H...FBF₃⁻ a 919 prípadov vodíkových väzieb typu N-H...FBF₃⁻. Prvým sledovaným parametrom bola závislosť vzdialenosti medzi donorom, D a akceptorom A vodíkovej väzby D...A od početnosti. Druhým parametrom bola závislosť uhla D-H...A od početnosti. Zistili sme, že typické hodnoty väzbových vzdialenosti D...A pre vodíkové väzby typu O-H...FBF₃⁻ sú v rozsahu 2,6–3,0 Å s maximom pri 2,7 Å a vzdialenosti medzi donorom a akceptorom pre vodíkové väzby typu N-H...FBF₃⁻ sú v rozsahu 2,6–3,4 Å s maximom pri 3,0 Å. Príslušné

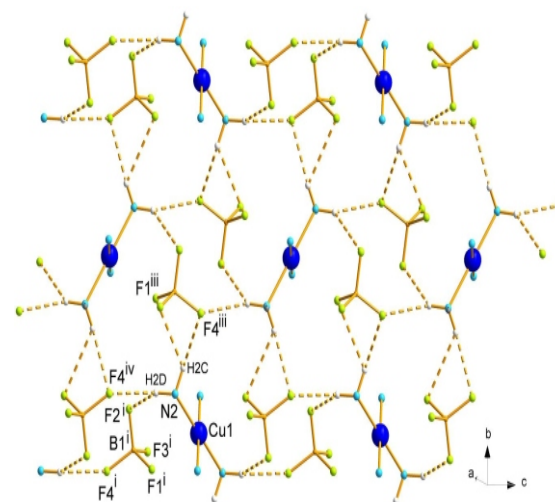
závislosti sú znázornené na Obr. 1 a 2. Na druhej strane uhly D-H...A vykazujú širší rozsah pozorovaných hodnôt. V prípade závislosti uhla O-H...F(BF₃⁻) od početnosti sa



b)



a)



c)

Obr. 3. Štruktúra zlúčeniny **2** (a) a jej vodíkové väzby v rovine *a* (b) v rovine *bc* (c).

pozorovala existencia dvoch nevýrazných maxím pri hodnotách 135 a 163, kým v prípade uhla N–H...F(BF₃⁻) sa maximálna početnosť pozorovala v rozsahu uhlov 130–150°.

Následné experimentálne štúdium sústavy Cu(II) - L-L - BF₄⁻ viedlo k príprave a charakterizácii nových zlúčenín [Cu(men)₂(BF₄)₂] (1), [Cu(bmen)₂(BF₄)₂] (2) a [Cu(OH)(H₂O)(tmen)]₂(BF₄)₂ (3).

Výsledky monokryštálovej štruktúrnej analýzy zlúčeniny 1 ukázali, že jej kryštálová štruktúra je tvorená molekulami [Cu(men)₂(BF₄)₂], v ktorých atóm Cu(II) je koordinovaný deformované oktaedricky v tvare 4+2 dvoma molekulami chelátového liganda men v ekvatoriálnej rovine (priemerná hodnota Cu-N je 2,0243(12) Å), kým axiálne polohy obsadzujú monodentátne BF₄⁻ ligandy (Cu-F je 2,5091(11) Å) (Obr. 3). Kryštálová štruktúra 1 je stabilizovaná intra- a intermolekulovými vodíkovými väzbami typu N-H...F [9]. Výsledky sa diskutujú v prednáške.

Literatúra

1. C. Ruiz-Perez, Y. Rodriguez-Martin, M. H. Molina, F. S. Delgado, J. Pasan, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron*, **22** (2003), 2111.
2. C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 5197-5205.
3. I. Labadi, L. Parkanyi, R. Grobelny, J. Mrozinski, *Polyhedron*, **13** (1994) 2767.
4. I. Potočňák, M. Vavra, E. Čižmár, K. Tibenská, A. Orendáčová, D. Steinborn, C. Wagner, M. Dušek, K. Fejfarová, H. Schmidt, T. Müller, M. Orendáč, A. Feher, *J. Sol. State Chem.* **179** (2006) 1965.
5. J. Kuchár, J. Černák, Z. Mayerová, P. Kubáček, Z. Žák, *Solid State Phenomena* 90-91 (2003) 323-328.
6. J. Černák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.* **224** (2002) 51-66.
7. F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Cambridge Structural Database System (CSDS)*, Cambridge, UK, (Verzia 5.3 september 2009) (1994).
8. G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, New York, Oxford, Oxford University Press, (2001).
9. J. Černák, J. Haníková, J. Kuchár, E. Čižmár, Z. Trávníček, *J. Mol. Struct.*, **963** (2010) 71.

Podakovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou grantov APVV-0006-07, VEGA 1/0089/09, VVGS 37/09-10 a VVGS PF 19/2010/CH.

SL10

COMPLEXES OF NI(II) AND PD(II) WITH 8-HYDROXYQUINOLINE DERIVATIVES

P. Vranec, I. Potočňák

P. J. Šafárik University in Košice, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, Moyzesova 11, 041 54 Košice, SR, peter.vranec@student.upjs.sk, ivan.potocnak@upjs.sk

Introduction

Cancer is one of the major causes of death in many countries of the world. Cisplatin, as one of the leading metal-based drugs, is widely used in treatment of cancer, being especially effective against genitourinary tumours. Significant side effects and drug resistance, however, have limited its clinical applications. This perturbing news motivates us and many others to consider how to protect ourselves against cancer and as a consequence there is an increase in the design of new and more effective drugs to combat these diseases.

There are several ways how to increase the efficiency of metal organic drugs. One of them is to prepare a new drug in the form of a complex containing biologically active metal as a central atom and biologically active ligands which have adequate chelating properties and favourable toxicity profiles. This is generally true of the 8-hydroxyquinoline drug class.

One example is 5-chloro-7-iodo-quinolin-8-ol (clioquinol, CQ). CQ, a chelator of copper, zinc, and iron, has been used for many years as an antimicrobial agent. It was first prepared in Germany in the early part of the last century and was widely used as an antibiotic for the treatment of diarrhea and skin infection. Recently, clioquinol is pro-

ducing very encouraging results in the treatment of Alzheimer's disease [1]. Its biological effects are most likely ascribed to complexation of specific metal ions, such as copper(II) and zinc(II), critically associated with protein aggregation and degeneration processes in the brain [2]. CQ also showed efficacy in an animal model of Parkinson's disease [3]. Moreover, it has been found that CQ is toxic against cancer cells and inhibits the growth of tumours [4]. Another example of anticancer active compounds of this type are bis-8-hydroxyquinoline substituted benzylamines, namely JLK 1472 and JLK 1486. Cytotoxic activity of these compounds was investigated on some human cancer cell lines and it has been found that many cancer cell lines are sensitive to both drugs. [5]

Interesting biological activity of 8-hydroxyquinoline derivatives (XQ) led us to an idea to prepare square-planar complexes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) with these ligands, which should mimic cisplatin. From the different types of syntheses we prepared 6 compounds in the form of monocrystals suitable for X-ray data collection so far. After confirming the presence of respective ligands by infrared spectroscopy and estimating composition of these complexes by elemental analysis, we studied the structures of these compounds. In this paper we describe the preparation and crystal structures of following complexes: