

Figure 4. Structure of $[\text{Ni}(\text{CQ})_3]^-$ complex anion (left) and $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ cation along with solvated molecules of DMF and H_2O (right).

- W.Q. Ding, B. Liu, J.L. Vaught, H. Yamauchi and S.E. Lind, *Cancer Res.*, **65** (2005), 3389.
- V. Moret, Y. Laras, T. Cresteil, G. Aubert, D.Q. Ping, Ch. Di, M. Barthe'le'my-Requin, Ch. Be'clin, V. Peyrot, D. Allegro, A. Rolland, F.D. Angelis, E. Gatti, P. Pierre, L. Pasquini, E. Petrucci, U. Testa and J.L. Kraus, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44** (2009), 558.
- S. García-Granda, P.T. Beurskens and H.J.J. Behm, *Acta Cryst.*, **C43** (1987), 39.
- S. García-Granda, C. Jansen, P.T. Beurskens, H.J.J. Behm and Gómez-Beltrán, *Acta Cryst.*, **C44** (1988), 176.

Acknowledgements

This work was supported by the grant of the Slovak Grant Agency VEGA No. 1/0079/08 and by VVGS PF 19/2010/CH.

SL11

Contribution to study of crystal structure of Cu-Ni heterobimetallic coordination compounds

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU KRYŠTÁLOVÝCH ŠTRUKTÚR CU-NI HETEROBIMETALICKÝCH KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN

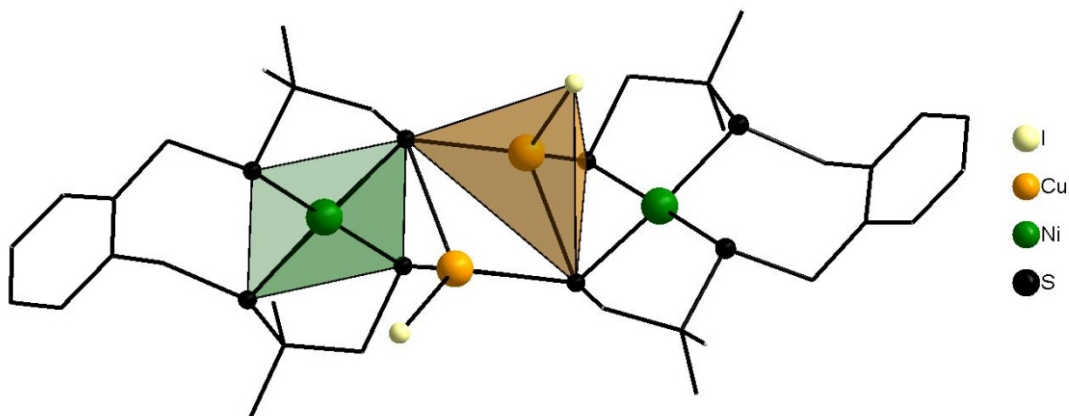
I. Kočanová, J. Kuchár, M. Orendáč, V. Dankovičová, J. Černák

Katedra anorganickej chémie, stav chemických vied, Univerzita P.J. Šafárika,, Moyzesova 11, 041 54 Košice, SR, ivana.kocanova@gmail.com

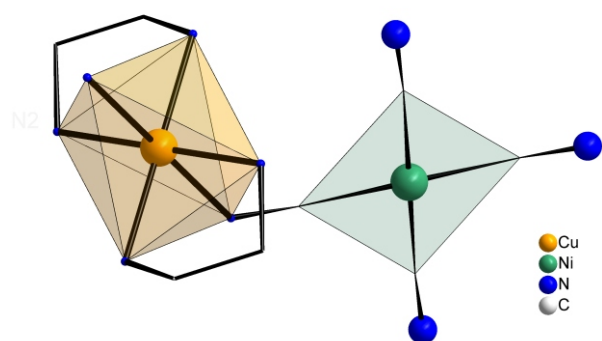
Štúdium magnetických vlastností koordinačnych zlúčení predstavuje v súčasnosti jeden z hlavných smerov výskumu v koordinačnej chémii. Záujem o štúdium magnetických vlastností koordinačnych zlúčení je motivovaný jednak snahou pochopiť suvis medzi štruktúrou, zložením a magnetickými vlastnostımi látok, jednak potencialnymi aplikačnymi monostımi. Jednu skupinu látok zaujımovych z magnetického hfadiska predstavujú take koordinačne zlučeniny, v ktorých sa striedajú centrálne atómy s rôznym spinom, ktoré v prípade jednorozmerných (1D) látok sa nazývajú alternujúce refazce. Alternujúce refazce je mone chemicky realizovať dvoma spôsobmi: (1) paramagnetické centrálne atómy v refazci sú rovnaké, ale sú pospajane striedavo dvoma rozdielnymi mostíkovými molekulami alebo iónmi (alternujú sa mostíky), alebo (2) v refazci sa striedajú rôzne centrálne atómy (alternujú spiny magnetických iónov), ktoré sú pospajane rovnakými mostíkovými molekulami alebo iónmi. Pre druhu monosť v prípade striedania

centralnych atómov so spinom $S_1 = 1/2$ a s väčšou hodnotou spinu, napr. $S_2 = 1$ existuje predpoveď, že pri dostatočne nízkej teplote T , to je pri teplote nızšej ako je hodnota konštanty výmennej interakcie J ($T < J$), sa takáto látka bude chovať ako látka s feromagnetickou interakciou napriek tomu, že interakcia bude antiferomagneticka. Teoreticky sa študovali takéto systémy s centralnymi atómami Cu(II) a Ni(II) a existuje teda predpoveď tvaru teplotnej závislosti magnetickej susceptibility na teplote [1]. Z uvedeného sa javí zaujımove pripraviť Cu-Ni heterobimetalické látky s uvedenou kombináciou spinov a charakterizovať ich spektralnymi metódami, určiť ich kryštalove štruktúry a následne študovať ich magnetické vlastnosti a tie porovnať s teoretickou predpoveďou.

Analýzou údajov z Cambridgeskej kryštalografickej databázy (CSD) [2] a Databázy anorganických kryštalovych štruktúr (ICSD) [3] sa zistilo, že v súčasnosti je popísaných celkove 253 heterobimetalických zlúčení na báze medi a niklu s vyriešenou kryštalovou štruktúrou.



Obrázok 1. Pohľad na molekulovú štruktúru komplexu $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{CuI}]_2$ [4].



Obrázok 2. Pohľad na fragment štruktúry $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ [5].

O aktuálnosti problematiky takéhoto typu zlúčenín svedčí to, že za posledné tri roky do tejto skupiny pribudlo 119 nových zlúčenín. Heterobimetalické zlúčeniny na báze medi a niklu môžu obsahovať ako paramagnetické, tak aj diamagnetické centrálné atómy medi a niklu. Celkove môžu nastať štyri kombinácie centrálnych atómov z hľadiska ich magnetických vlastností: (1) p-p (p = paramagnetický atóm, počet zlúčenín so známou

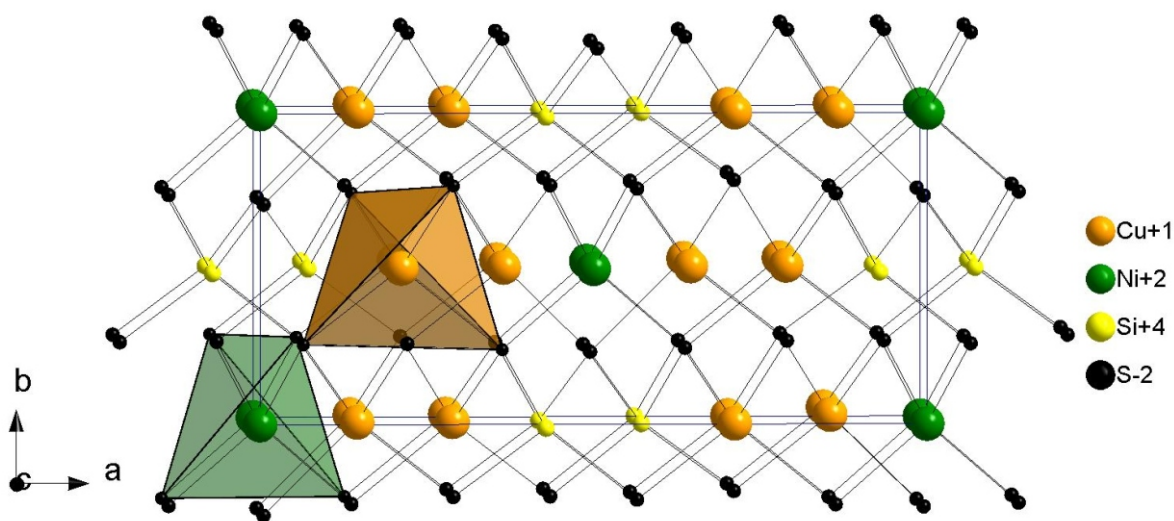
kryštalovou štruktúrou je 147); (2) p-d (d = diamagnetický atóm) (75); (3) d-p (27); (4) d-d (4).

Prvá skupina heterobimetalických zlúčenín je diamagnetická a preto nie je zaujímavá z hľadiska štúdia magnetických vlastností. Ako príklad takéhoto typu zlúčeniny je možné uviesť $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{CuI}]_2$ ($\text{xbsm} = \text{'-bis(4-merkpto-3,3-dimetyl-2-tiabutyl)-o-xylén}$) [4] (Obr. 1).

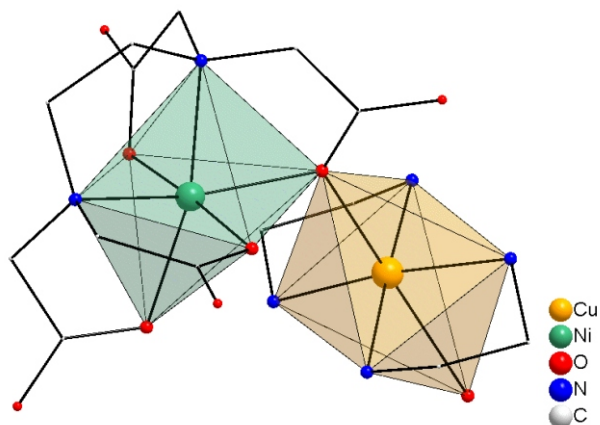
Druhá skupina heterobimetalických zlúčenín obsahuje paramagnetický centrálny atóm Cu(II) a štvorcovo koordinovaný (diamagnetický) centrálny atóm Ni(II). Takáto kombinácia centrálnych atómov je pomerne častá, v databáze CSD sa nachádza 75 odkazov na takýto typ zlúčenín, pričom 47 zlúčenín tohto typu obsahuje ako súčasť štruktúry tetrakyanonikelnatanový anión $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ so štvorcovou koordináciou atómu Ni(II). Prípacom tejto skupiny zlúčenín je heterobimetalická zlúčenina $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($\text{en} = \text{etán-1,2-diamín}$) [5]. Jej kryštalová štruktúra (Obr. 2) je tvorená kvázi lineárnymi reťazcami typu



Ako príklad tretej skupiny uvádzam zlúčeninu $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ [6], v ktorej atóm Ni(II) je koordinovaný tetraedricky (chromofor NiS_4). Štruktúra je trojrozmerná,



Obrázok 3. Pohľad na fragment štruktúry $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ [6].



Obrázok 4. Pohľad na fragment štruktúry $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Molekuly vody sú vynechané kvôli prehľadnosti [7].

pričom mostíky medzi centrálnymi atómami Cu(I) (tetraedrický chromofor CuS_4) a Ni(II) sú tvorené atómami síry, respektíve tetraedrickými aniónmi $[\text{SiS}_4]^{2-}$ (Obr. 3).

V rámci štvrtej skupiny látok môžu nastať dva prípady. V prvom prípade každý z oboch centrálnych atómov obsadzuje kryštalograficky aj stereochemicky odlišné polohy v základnej bunke, kým v druhom prípade v základnej bunke sa nachádza iba jedna kryštalograficky nezávislá poloha a túto polohu obsadzujú oba centrálné atómy. V druhom prípade vytvorená zlúčenina je vlastne tuhým roztokom. Príkladom prvého prípadu tejto skupiny komplexov je zlúčenina $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{edta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*edta* = etyléndiamintetraacetát) [7], ktorej kryštalová štruktúra je znázornená na obr. 4. Jej kryštalová štruktúra je tvorená dvojjadrovými neutrálnymi komplexmi a v asymetrickej časti základnej bunky sa nachádzajú ešte 3 molekuly kryštalovej vody. Zo skupiny zlúčenín typu p-p iba jedna má štruktúru reťazca, v ktorom alternujú paramagnetické atómy Cu(II) a Ni(II) a teda vyhovuje podmienke alternujúceho reťazca.

Nadväzujúc na tieto poznatky našim cieľom bolo pripraviť heterobimetalické zlúčeniny, ktoré by viedli k novým poznatkom o Cu(I)/Cu(II)-Ni(II) heterobimetalických zlúčeninách. Zo sústavy Cu - L_N - $\text{R}(\text{COOH})_2$ - Ni - *bpy* (L_N = vybrané *N*-donorové ligandy, $\text{R}(\text{COOH})_2$ = kyselina šťaveľová) sa izolovala nová Cu(II)-Ni(II) heterobimetalická zlúčenina $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpy})_2(\text{ox})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,05$) [8]. Pripravená zlúčenina patrí do skupiny p-p, pričom oba atómy kovov obsadzujú rovnakú

kryštalografickú polohu a centrálné atómy sú koordinované oktaedricky. Zo sústavy Cu(II) - *bpy* - $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (*bpy* = 2,2'-bipyridín) podarilo izolovať dve nové Cu-Ni heterobimetalické koordinačné zlúčeniny $[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{Cu}(\text{CN})_3]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) a $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CN})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) [zaslané do tlače]. Teda zlúčenina **1** patrí do skupiny d-p a zlúčenina **2** je súčasťou skupiny p-d zlúčenín. Pri zámene *bpy* za jeho metylovaný derivát *dmbpy* (*dmbpy* = 5,5'-dimetyl-2,2'-bipyridín) sa zo sústavy Cu(II) - *dmbpy* - $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ izolovala nová Cu(II)-Ni(II) heterobimetalická zlúčenina $[\text{Ni}(5,5'\text{-dmbpy})_3][\text{NiCu}_2(\text{CN})_8]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Zaujímavosťou tejto zlúčeniny je, že atóm niklu je v katione obklopený oktaedricky a v aniónovej časti je tvar koordinačného polyédra atómu Ni(II) štvorcovo planárny. Výsledky sa diskutujú.

Literatúra

1. A. Furusaki, M. Sigrist, P. A. Lee, K. Tanaka, N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, (1994), 2622.
2. 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, 1994 (Verzia január 2005).
3. ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*, FIZ Karlsruhe, 2005.
4. J. A. W. Verhagen, C. Tock, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 4800.
5. K. Seitz, S. Peschel, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627** (2001) 929.
6. W. Schaefer, K. Scheunemann, R. Nitsche, *Materials Research Bulletin*, **15** (1980) 933.
7. V. M. Agre, T. F. Sisoeva, V. K. Trunov, A. Ya. Fridman, N. N. Barkhanova, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)*, **22** (1981) 114 - 1.
8. J. Kuchár, J. Černák, I. Sabová, Ch. Kappenstein, M. Kajňaková, M. Orendáč, R. Boča, *Sol. State Sci.*, **11** (2009) 950.

Pod'akovanie

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