



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego

Rozprawa doktorska pt.:

**Synteza, właściwości spektroskopowe i struktura
związków kompleksowych zawierających
jony chromu(VI).**

Agnieszka Wojciechowska

Praca wykonana pod kierunkiem naukowym
dr hab. Marii Cieślak-Golonki, prof. PWr

Wrocław 2001

PODZIĘKOWANIA

Promotorce, Pani Dr hab. Marii Cieślak-Golonce, za poświęcony czas, cenne uwagi merytoryczne oraz opiekę

Dr Zbigniewowi Staszakowi za podzielenie się wiedzą oraz tajnikami analizy gaussowskiej i lorentzowskiej widm elektronowych

Dr Wiesławie Bronowskiej oraz Prof. Adamowi Pietraszko za wykonanie, udokładnienie, wnikliwą analizę struktur krystalicznych oraz stworzenie milej atmosfery współpracy

Dr Stanisławowi Gołąbowi oraz Dr Jerzemu Sokolnickiemu za cenne wskazówki dotyczące wykonywania niskotemperaturowych widm elektronowych

Prof. Walterowi Wojciechowskiemu za wszelką pomoc, której mi udzielił

Pracownikom Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich za przychylność

Komitetowi Badań Naukowych za finansowanie projektu No.3T09A 09218 pt.: „Synteza, właściwości spektroskopowe i struktura wybranych układów bionieorganicznych zawierających Cr(VI)”

Serdecznie dziękuję

Autorka

*Szczególne podziękowania
kieruję do mojego Taty.*

SPIS TREŚCI	Str.
<i>Skróty i symbole użyte w pracy</i>	6
<i>Nazewnictwo otrzymanych związków kompleksowych</i>	8
<i>Spis Rysunków</i>	9
<i>Spis Schematów</i>	12
<i>Spis Tabel</i>	13
1. WPROWADZENIE	17
2. CEL PRACY	19
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	21
3. 1. Kobalt, nikiel, miedź i cynk jako biometale.....	22
3. 1. 1. Jony Co^{II}	23
3. 1. 2. Jony Ni^{II}	24
3. 1. 3. Jony Cu^{II}	27
3. 1. 4. Jony Zn^{II}	30
3. 2. Charakterystyka 2,2'-dipirydyli.....	33
3. 3. Wybrane zagadnienia chemii bionieorganicznej Cr^{VI}	35
3. 3. 1. Model przyswojenie-redukcja (<i>uptake-reduction</i>).....	36
3. 3. 2. Model koordynacyjny obniżenia mutagenności Cr^{VI}	39
3. 3. 3. Grupy chromianowe i dwuchromianowe jako aniony oraz ligandy.....	41
3. 3. 4. Struktura krystaliczna jonów CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	44
3. 3. 5. Badania spektroskopowe jonów CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	45
3. 3. 5. 1. Spektroskopia oscylacyjna.....	46
3. 3. 5. 2. Spektroskopia elektronowa.....	49
3. 4. Widma wibronowe.....	56
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	60
4. 1. Preparatyka	61
4. 1. 1. Ogólny schemat badania układu $[\text{M}^{\text{II}} - 2,2'\text{-dipirydyli} - \text{K}_2\text{CrO}_4]$	61
4. 1. 2. Stosowane odczynniki.....	61
4. 1. 3. Otrzymywanie stałych produktów.....	62
4. 1. 3. 1. Preparatyka związków kompleksowych Zn^{II}	62
4. 1. 3. 2. Preparatyka związków kompleksowych Cu^{II}	63
4. 1. 3. 3. Preparatyka związków kompleksowych Ni^{II}	64
4. 1. 3. 4. Preparatyka związków kompleksowych Co^{II}	65
4. 1. 4. Przygotowanie kryształów K_2CrO_4 do pomiarów widm elektronowych.....	65
4. 2. Aparatura i pomiary fizykochemiczne.....	65
4. 2. 1. Analizy elementarne.....	66
4. 2. 2. Spektrometria mas (FAB).....	66

4. 2. 3. Pomiary strukturalne.....	66
4. 2. 4. Spektroskopia oscylacyjna FIR oraz IR.....	67
4. 2. 5. Spektroskopia elektronowa UV-vis-NIR.....	67
4. 3. Przygotowanie oraz analiza danych uzyskanych z pomiarów spektroskopowych.....	68
4. 3. 1. Filtry cyfrowe.....	68
4. 3. 2. Dekonwolucja widm elektronowych.....	69
4. 3. 3. Użyte programy.....	70
5. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA ZWIĄZKÓW KRYSTALICZNYCH.....	71
5. 1. Analiza struktur kryształów izomorficznych $[M(bpy)_3]CrO_4 \cdot 7.5H_2O$ ($M=Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}$)...	72
5. 2. Analiza struktury kryształu $[Zn(bpy)_3](CrO_4)_{0.5}NO_3 \cdot 6.5H_2O$	75
5. 3. Analiza struktury kryształu $[Ni(bpy)_2(OCrO_3)(H_2O)] \cdot 5H_2O$	76
5. 4. Analiza struktury kryształu $[Co(bpy)_3](CrO_4)_{0.5}NO_3 \cdot 7H_2O$	77
6. WYNIKI I DYSKUSJA.....	81
6. 1. Widm oscylacyjne związków kompleksowych.....	86
6. 1. 1. Pasma odpowiadające drganiom Cr-O.....	86
6. 1. 2. Inne ważne drgania.....	95
6. 1. 3. Proponowane wzory strukturalne związków.....	98
6. 2. Analiza widm elektronowych.....	100
6. 2. 1. Widma elektronowe K_2CrO_4	100
6. 2. 2. Widma elektronowe związków kompleksowych.....	105
6. 2. 2. 1. Analiza widma elektronowych związków kompleksowych cynku(II)- konfiguracja d^{10}	105
6. 2. 2. 2. Analiza widm elektronowych związków kompleksowych miedzi(II)- konfiguracja d^9	114
6. 2. 2. 2. 1. Sześciokoordynacyjne związki kompleksowe Cu^{II} zawierające grupę CrO_4^{2-}	116
6. 2. 2. 2. 2. Pięciokoordynacyjne związki kompleksowe Cu^{II} zawierające aniony $Cr_2O_7^{2-}$	121
6. 2. 2. 2. 3. Czterokoordynacyjne związki kompleksowe Cu^{II} zawierające aniony $Cr_2O_7^{2-}$	125
6. 2. 2. 3. Analiza widma elektronowych związków kompleksowych niklu(II)- konfiguracja d^8	130
6. 2. 2. 4. Analiza widm elektronowych związku kompleksowego kobaltu(II)- konfiguracja d^7	142
6. 2. 2. 5. Spektroskopia elektronowa układu mostkowego $M^{II}-O-Cr^{VI}$	147
6. 2. 2. 6. Pasma przejść $\pi \rightarrow \pi^*$	149
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	153
8. LITERATURA.....	158
9. ZAŁĄCZNIK.....	170

Nazewnictwo otrzymanych związków kompleksowych

1. $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$
7.5 hydrat chromianu(VI) tris(2,2'-dipirydylo)cynku(II)
 2. $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
6.5 hydrat azotanu(V)semichromianu(VI) tris(2,2'-dipirydylo)cynku(II)
 3. *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2 hydrat diakwa-*katena*-($\mu\text{-chromiano(VI)-O, O'}$)-2,2'-dipirydylocynku(II)
 4. $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$
7.5 hydrat chromianu(VI) tris(2,2'-dipirydylo)miedzi(II)
 5. $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4 hydrat diazotanu(V) diakwa- $\mu\text{-chromiano(VI)-O, O'}$ -bis(2,2'-dipirydylo)dimiedzi(II)
 6. $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4 hydrat dichlorku diakwa- $\mu\text{-chromiano(VI)-O, O'}$ -bis(2,2'-dipirydylo)dimiedzi(II)
 7. $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10 hydrat dichromianu(VI) bis[hydroksobis(2,2'-dipirydylo)miedzi(II)]
 8. $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
8 hydrat dichromianu(VI) bis[hydroksobis(2,2'-dipirydylo)miedzi(II)]
 9. $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5 hydrat dichromianu(VI) bis[$\mu\text{-hydrokso(2,2'-dipirydylo)miedzi(II)}$]
 10. $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3 hydrat dichromianu(VI) bis[$\mu\text{-hydrokso(2,2'-dipirydylo)miedzi(II)}$]
 11. $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$
7.5 hydrat chromianu(VI) tris(2,2'-dipirydylo)niklu(II)
 12. $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CrO}_4\text{-O})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5 hydrat akwa- $\mu\text{-chromiano(VI)-O}$ -bis(2,2'-dipirydylo)niklu(II)
 13. *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2 hydrat diakwa-*katena*-($\mu\text{-chromiano(VI)-O, O'}$)(2,2'-dipirydylo)niklu(II)
 14. $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
7 hydrat azotanu(V)semichromianu(VI) tris(2,2'-dipirydylo)kobaltu(II)
-

Skróty i symbole użyte w pracy

ATP	- adenozynotrifosforan
EPR	- spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
EXAFS	- struktura subtelna progu absorpcji promieniowania rentgenowskiego
SOD	- dysmutaza ponadtlenkowa
E	- enzym
g	- czynnik Landego
A	- stała rozszczepienia nadsubtelnego
2,2'-bpy, bpy	- 2,2'-dipirydył
2,4'-bpy	- 2,4'-dipirydył
GTF	- czynnik tolerancji glukozy, <i>ang. Glucose Tolerance Factor</i>
DNA	- kwas deoksyrybonukleinowy
M, M ^{II}	- jon metalu
L	- ligand
cyclam, cyklam	- 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan
tren	- tris(2-aminoetylo)amina
en	- etylenodiamina
FIR	- spektroskopia w dalekiej podczerwieni (50-600 cm ⁻¹)
IR	- spektroskopia w średniej podczerwieni (500-4000 cm ⁻¹)
R	- spektroskopia Ramana
v	- drgania rozciągające
UV-vis-NIR	- spektroskopia elektronowa w zakresie od ultrafioletu, części widzialnej i bliskiej podczerwieni
FAB	- spektrometria mas, <i>ang. Fast Atom Bombardment</i>
KM4CCD	- dyfraktometr rentgenowski typu KUMA
MoK _α	- źródło promieniowania
SHELXL-97, SHELXS-97	- pakiet programów rozwiązujących i udokładniających struktury krystaliczne
K	- jednostka temperatury w skali Kelwina
10 Dq	- parametr półempiryczny określający wielkość rozszczepienia między poziomami energetycznymi w symetrii oktaedrycznej
Ds, Dt	- parametry odkształcenia osiowego dla obniżonej symetrii
B, C	- parametry Racaha
O _h	- symbol symetrii oktaedrycznej
T _d	- symbol symetrii tetraedrycznej
D _{3d}	- symbol obniżonej symetrii oktaedrycznej (trygonalnej)
D _{4h}	- symbol obniżonej symetrii oktaedrycznej (tetragonalnej)
D _{2h}	- symbol symetrii D _{2h}
C _{4v}	- symbol symetrii C _{4v}
C _{2v}	- symbol symetrii C _{2v}
C _{2h}	- symbol symetrii C _{2h}
d-d	- przejścia elektronowe typu d-d
CT	- przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku, <i>ang. Charge Transfer</i>
L-L, ILCT	- przejście elektronowe wewnątrz liganda, <i>ang. Intra Ligand Charge Transfer</i>
LMCT	- przejście elektronowe od liganda do metalu, <i>ang. Ligand Metal Charge Transfer</i>
a(n)	- funkcja filtra
T(k)	- wartość filtracji w k-tym punkcie pomiarowym
f	- widmo zarejestrowane
N	- szerokość filtra, N> n
α	- parametr ciągłości określający stopień zwiększenia rozdzielczości
X(i)	- liczba falowa
EXP(k)	- intensywność maksymalna k-tego pasma
R	- udział funkcji Gaussa (0≤R≤1)
X _o (k)	- położenie maksimum k-tego pasma (energia przejścia)
WDK(k)	- połowa całkowitej szerokości połówkowej k-tego pasma
LFPOH	- program do liczenia parametrów pola krystalicznego dla symetrii O _h
TRANSP	- program do transformacji widm

Refl.	- oznaczenie elektronowego widma refleksyjnego
Sn.	- oznaczenie absorpcyjnego widma elektronowego w roztworze
293K	- oznaczenie widma elektronowego pojedynczego kryształu zarejestrowane w temperaturze 293K
4K	- oznaczenie widma elektronowego pojedynczego kryształu zarejestrowane w temperaturze 4K
ϵ	- molowy współczynnik absorpcji (ekstynkcji)
phen	- 1,10-fenantrolina
TOM	- teoria orbitali molekularnych
λ	- długość fali, nm
Å	- jednostka długości, angstrom
U(eg)	- ekwiwalentny izotropowy czynniki drgań termicznych, definiowany jako 1/3 ortogonalizowanego tensora U_{ij} .

Spis Rysunków

- Rys.3.1.1. Krzywa Bertranda.
- Rys.3.1.2. Struktury kobalaminy.
- Rys.3.1.3. Budowa centrum aktywnego w ureazach.
- Rys.3.1.4. Budowa centrum aktywnego w hydrogenazach.
- Rys.3.1.5. Budowa centrum aktywnego w dehydrogenazach.
- Rys.3.1.6. Budowa centrum aktywnego reduktaz u bakterii *Methanosarcina thermophila*.
- Rys.3.1.7. Struktura centrum aktywnego plastocyaniny wyizolowanej z topoli.
- Rys.3.1.8. Struktura rdzenia metalicznego w hemocyaninie.
- Rys.3.1.9. Porównanie struktury (a) deoksyhemocyaniny oraz (b) oksyhemocyaniny.
- Rys.3.1.10. Struktura rdzenia dwumetalicznego dysmutazy ponadtlenkowej.
- Rys.3.1.11. Struktura miejsca aktywnego anhidrazy węglanowej.
- Rys.3.1.12. Struktura miejsca aktywnego (a) karboksypeptydazy wyizolowanej z trzustki wołu oraz (b) termolizyny.
- Rys.3.1.13. Budowa (a) katalitycznego (b) strukturalnego „miejsca cynkowego” dehydrogenazy alkoholowej wyodrębnionej z wątroby konia.
- Rys.3.2.1. Wzór strukturalny 2,2'-dipirydylu.
- Rys.3.3.1. Mechanizm przyswojenie-redukcja związków Cr^{VI} .
- Rys.3.3.2. Schemat modelu koordynacyjnego obniżenia mutagenności Cr^{VI} .
- Rys.3.3.3. Mostkowa koordynacja jonu CrO_4^{2-} w (a) *katena*-(μ - CrO_4 - O, O')[Ni(cyclam)] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz mostek podwójny w (b) $[\text{Co}_2(\text{tren})_2(\text{CrO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$.
- Rys.3.3.4. Pozycja jonu CrO_4^{2-} w (a) $[\text{Tb}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i (b) $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$.
- Rys.3.3.5. Mostkowa koordynacja jonu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ w związkach (a) $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ i (b) $[\text{Mn}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{bpy})_4]$.
- Rys.3.3.6. Struktury geometryczne jonów CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- Rys.3.3.7. Schemat orbitali molekularnych jonu CrO_4^{2-} .
- Rys.3.3.8. Schemat poziomów elektronowych oraz rodzaje wzbudzeń w jonie CrO_4^{2-} .
- Rys.3.3.9. Poziomy energetyczne dla CrO_4^{2-} (T_d), CrO_3X^- (C_{3v}) i CrO_2X_2 (C_{2v}), gdzie $\text{X} = \text{F}$ lub Cl .
- Rys.3.3.10. Widmo elektronowe (a) Cs_2CrO_4 w 77K (b) w 300K oraz (c) w roztworze (woda) w 300K.
- Rys.3.4.1. Przejście między podstawowymi stanami oscylacyjnymi z podstawowego i wzbudzonego stanu elektronowego.
- Rys.3.4.2. Przejście prostopadłe zgodnie regułą F-C dla dwuatomowej molekuly oraz odpowiadający mu rozkład natężeń progresji.
- Rys.3.4.3. Powierzchnie potencjałów stanów elektronowych (początkowego V_i oraz końcowego V_F) dla molekuly wieloatomowej.
- Rys.5.1.1. Dwa niezależne jony kompleksowe $[\text{Zn}(1)(\text{bpy})_3]^{2+}$ oraz $[\text{Zn}(2)(\text{bpy})_3]^{2+}$ w kryształ $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (I).
- Rys.5.1.2. Dwa niezależne jony kompleksowe $[\text{Ni}(1)(\text{bpy})_3]^{2+}$ oraz $[\text{Ni}(2)(\text{bpy})_3]^{2+}$ w kryształ $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (II).

- Rys.5.1.3. Układ wiązań wodorowych między jonami CrO_4^{2-} i cząsteczkami wody krystalizacyjnej.
- Rys.5.1.4. Dwa równoważne położenia atomu tlenu O(3) w jonie chromianowym.
- Rys.5.1.5. Rzut struktury kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) wzdłuż osi a.
- Rys.5.2.1. Rzut struktury $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) wzdłuż osi a.
- Rys.5.3.1. Sfera koordynacyjna jonu Ni^{II} w kryształach $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).
- Rys.5.4.1. Sfera koordynacyjna jonu Co^{II} w kryształach $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).
- Rys.5.4.2. Układ wiązań wodorowych między jodem chromianowym i czterema cząsteczkami wody krystalizacyjnej w kryształach $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).
- Rys.5.4.3. Rzut struktury $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**) wzdłuż osi b.
- Rys.6.1.1. Widma w podczerwieni ($780\text{--}940\text{ cm}^{-1}$) oraz efekty ich filtracji dla związków kompleksowych: (a) $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) (b) $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) oraz (c) *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (parametry filtra: $\alpha = 120$; $N = 4$ oraz krok = 2 cm^{-1}).
- Rys.6.1.2. Fragment widm oscylacyjnych ($740\text{--}980\text{ cm}^{-1}$) dla związków kompleksowych (a) $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**8**) (b) $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) oraz (c) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Rys.6.1.3. Drgania w cząsteczce H_2O .
- Rys.6.1.4. Drgania normalne dla molekuly typu XY_3 .
- Rys.6.1.5. Proponowany sposób koordynacji dla związku *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**).
- Rys.6.1.6. Proponowany sposób koordynacji dla związku *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**).
- Rys.6.1.7. Proponowany sposób koordynacji dla związków $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**).
- Rys.6.1.8. Proponowany sposób koordynacji dla związków $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**7**) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**8**).
- Rys.6.1.9. Proponowany sposób koordynacji dla związków $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9**) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**).
- Rys.6.2.1. Niskotemperaturowe (4K) widmo elektronowe ($14000\text{--}19000\text{ cm}^{-1}$) pojedynczego kryształu K_2CrO_4 oraz jego rozkład na pasma składowe.
- Rys.6.2.2. Niskotemperaturowe (4K) (a) widmo elektronowe kryształu K_2CrO_4 „rozcieńczonego” w K_2SO_4 oraz (b) efekt filtracji widma eksponujący obecność systemu V (parametry filtra: $\alpha = 200$, $N = 60$, krok = 20 cm^{-1}).
- Rys.6.2.3. Widma elektronowe ($13000\text{--}18000\text{ cm}^{-1}$) w roztworach wraz z przypisaniem przejść dla K_2CrO_4 (formamid) (b) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (formamid) (c) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (woda), (d) *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (formamid) oraz ich analiza gaussowska.
- Rys.6.2.4. Niskotemperaturowe (4K) widma elektronowe ($13000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$) pojedynczych kryształów (a) K_2CrO_4 (b) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), (c) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) oraz ich analiza gaussowska.
- Rys.6.2.5. Elektronowe widma refleksyjne ($11500\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) oraz *katena*-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

Rys.6.2.6. Elektronowe widmo absorpcyjne ($24000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$) w roztworze (woda) związku kompleksowego $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) wraz z (a) rozkładem na pasma składowe oraz (b) efekt jego filtracji.

Rys.6.2.7. Elektronowe widma związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4) (a) niskotemperaturowe (4K), (b) w formamidzie oraz ich rozkłady na pasma składowe.

Rys.6.2.8. Elektronowe widma związku kompleksowego $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O, O')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) (a) niskotemperaturowe (4K) (b) w formamidzie oraz ich rozkłady na pasma składowe.

Rys.6.2.9. Elektronowe widma refleksyjne ($5000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O, O')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O, O')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6).

Rys.6.2.10. Elektronowe widmo refleksyjne ($8000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$) związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) oraz jego analiza gaussowska.

Rys.6.2.11. Elektronowe widmo absorpcyjne w roztworze (formamid) związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) oraz jego analiza gaussowska.

Rys.6.2.12. Elektronowe widma refleksyjne ($6000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) i $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8).

Rys.6.2.13. Elektronowe widmo ($10000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$) związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) (a) refleksyjne (b) absorpcyjne w formamidzie oraz ich rozkład na pasma składowe.

Rys.6.2.14. Elektronowe widma refleksyjne ($8000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10).

Rys.6.2.15. Elektronowe widma refleksyjne ($8500\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12) oraz *katena*-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13).

Rys.6.2.16. Elektronowe widma absorpcyjne (a) $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4K) (11), (b) $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4K) (12) oraz (c) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ w formamidzie.

Rys.6.2.17. Elektronowe widmo refleksyjne ($9000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$) związku kompleksowego $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14) oraz jego rozkład na pasma składowe.

Rys.6.2.18. Widma elektronowe związków (a) $[\text{Zn}(\text{Co})(\text{bipy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (b) $[\text{Zn}(\text{Co})(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ oraz (c) $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14).

Rys.6.2.19. Elektronowe widmo refleksyjne ($20000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$) 2,2'-dipirydyłu.

Rys.6.2.20. Elektronowe widmo absorpcyjne ($30000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$) 2,2'-dipirydyłu w metanolu ($c = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$).

Rys.6.2.21. Elektronowe widmo $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (3) w roztworze (woda) oraz jego analiza gaussowska.

Rys.9.1. Zdjęcie fotograficzne kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11) wyhodowanego przez Dr J. Dziedzicę (Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej, skala 2:1).

Spis Schematów

Schemat 3.1.1. Rozkład mocznika katalizowany przez ureazy.

Schemat 3.1.2. Reakcje katalizowane przez ureazy.

Schemat 3.1.3. Rozzerwanie mostka w dysmutazie ponadtlenkowej.

Schemat 3.2.1. Szereg spektrochemiczny ligandów.

Schemat 3.3.1. Sposoby koordynacji jonu CrO_4^{2-} .

Schemat 3.3.2. Przykłady różnic długości wiązań Cr-O w koordynacji bidentatnej (M-metal, X=Cr, S, Mn, Mo).

Schemat 3.3.3. Drgania normalne w tetraedrycznej molekułe typu XY_4 .

Schemat 3.3.4. Obliczone położenia pasm odpowiadających przejściom $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_{1,2}$ oraz $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_{1,2}$ jonie CrO_4^{2-} .

Schemat 6.2.1. Rozszczepienia poziomów energetycznych dla jonu o konfiguracji elektronowej d^9 w polu o różnych symetriach.

Schemat 6.2.2. Diagram Tanabe-Sugano przejść energetycznych dla konfiguracji elektronowej d^8 w polu o symetrii O_h .

Schemat 6.2.3. Diagram energetyczny rozszczepień termów dla konfiguracji elektronowej d^8 dla symetrii O_h , D_{4h} oraz C_{2v} .

Schemat 6.2.4. Diagram Tanabe-Sugano dla jonu o konfiguracji elektronowej d^7 .

Schemat 6.2.5. Rozszczepia poziomów energetycznych dla jonu o konfiguracji elektronowej d^7 w polu o symetrii O_h (tylko stany kwartetowe).

Spis Tabel

Tabela 3.3.1. Korelacje pomiędzy symetrią a drganiami normalnymi dla tetraedrycznej cząsteczki XY_4 .

Tabela 3.3.2. Korelacje pomiędzy symetrią a drganiami normalnymi dla cząsteczki X_2Y_7 .

Tabela 3.3.3. Energie drgań (cm^{-1}) mostka w homo- i heterometalicznych związkach kompleksowych.

Tabela 3.3.4. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie CrO_4^{2-} .

Tabela 3.3.5. Rozszczepienia poziomów energetycznych przejść singlet-tryplet.

Tabela 4.1.1. Ogólny schemat zbadanych układów.

Tabela 5.1. Długości wiązań ($\text{\AA}$) M-N_{bpy} w kryształach zawierających jednostki $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Tabela 5.2. Długości wszystkich wiązań sfery koordynacyjnej jonu Ni^{II} w kryształach

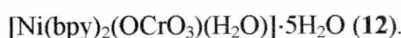


Tabela 5.3. Długości wiązań ($\text{\AA}$) Cr-O w nieskoordynowanych jonach chromianowych.

Tabela 5.4. Długości wiązań ($\text{\AA}$) Cr-O w skoordynowanym jonie chromianowym.

Tabela 6.1. Wyniki analizy elementarnej (%), wartości obliczone dla proponowanego składu oraz wzory sumaryczne otrzymanych związków kompleksowych.

Tabela 6.2. Wpływ stosunków molowych oraz soli wyjściowej metalu na składy chemiczne i budowę wyizolowanych związków kompleksowych.

Tabela 6.3. Analiza widm masowych związków amorficznych.

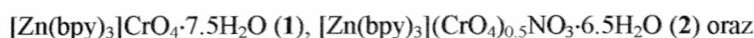
Tabela 6.1.1. Położenia pasm (cm^{-1}) odpowiadających drganiom Cr-O w grupie chromianowej.

Tabela 6.1.2. Położenia pasm (cm^{-1}) odpowiadających drganiom Cr-O w grupie dwuchromianowej.

Tabela 6.1.3. Położenia pasm (cm^{-1}) odpowiadających pozostałym ważnym drganiom w widmach IR otrzymanych związków kompleksowych.

Tabela 6.2.1. Położenia (cm^{-1}) oraz przypisanie pasm w widmie elektronowym K_2CrO_4 (4K) po analizie gaussowskiej (patrz również Rys.6.2.1 oraz Rys.6.2.2).

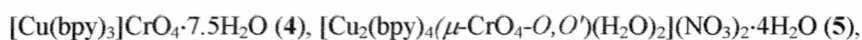
Tabela 6.2.2. Położenia pasm (cm^{-1}) oraz ich przypisanie w widmach związków K_2CrO_4 ,



katena-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). Molowe współczynniki absorpcji (ϵ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

Tabela 6.2.3. Energie dozwolonych przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie CrO_4^{2-} (20000-30000 cm^{-1}) dla związków: K_2CrO_4 , $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) oraz *katena-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).*

Tabela 6.2.4. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie Cu^{II} dla związków kompleksowych



$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O, O')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6) uzyskane z rozkładów widm na pasma składowe. Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

Tabela 6.2.5. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie CrO_4^{2-} dla związków

kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O, O')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O, O')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6) uzyskane w procesie filtracji.

- Tabela 6.2.6. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie Cu^{II} oraz ich przyporządkowanie w związkach $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8).
- Tabela 6.2.7. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dla związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) i $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) otrzymane w efekcie analizy filtracyjnej.
- Tabela 6.2.8. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie Cu^{II} oraz ich przyporządkowanie w związkach kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) uzyskane z rozkładów widm na pasma składowe (term podstawowy ${}^2\text{B}_{2g}(\text{d}_{xy})$). Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.
- Tabela 6.2.9. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dla związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) uzyskane w procesie filtracji.
- Tabela 6.2.10. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie Ni^{II} uzyskane z rozkładów widm ($7000\text{--}23000 \text{ cm}^{-1}$) na pasma składowe oraz ich przypisanie w widmach elektronowych związków kompleksowych: $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12) i *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13). Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.
- Tabela 6.2.11. Wartości parametrów pola ligandów dla związków kompleksowych Ni^{II} (cm^{-1}).
- Tabela 6.2.12. Składowe spinowo-orbitalne przejść ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ oraz ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ w symetrii O_h dla konfiguracji d^8 elektronowej.
- Tabela 6.2.13. Składowe spinowo-orbitalne pierwszego przejścia $d\text{-}d$ w jonie Ni^{II} dla symetrii D_{4h} .
- Tabela 6.2.14. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie CrO_4^{2-} uzyskane w wyniku filtracji oraz rozkładu widm elektronowych na pasma składowe. Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.
- Tabela 6.2.15. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie Co^{II} , ich przypisanie oraz obliczone wartości parametrów pola krystalicznego dla związku kompleksowego $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14).
- Tabela 6.2.16. Energie przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ (cm^{-1}) w widmach refleksyjnych 2,2'-dipirydyli oraz związków kompleksowych 1-14.
- Tabela 6.2.17. Energie przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach związków kompleksowych 1-14 w roztworze. Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.
- Tabela 9.1. Dane krystalograficzne struktury oraz dane pomiarowe dla kryształów $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1) i $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).
- Tabela 9.2. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).
- Tabela 9.3. Długości wiązań ($\text{\AA}$) oraz kąty ($^\circ$) w kryształach $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

Tabela 9.4. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany:
 $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.

Tabela 9.5. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

Tabela 9.6. Długości wiązań wodorowych ($\text{\AA}$) i kątów płaskich ($^\circ$) dla $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

Tabela 9.7. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

Tabela 9.8. Długości wiązań ($\text{\AA}$) oraz kąty ($^\circ$) w kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

Tabela 9.9. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.

Tabela 9.10. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

Tabela 9.11. Długości wiązań wodorowych ($\text{\AA}$) i kątów płaskich ($^\circ$) dla

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

Tabela 9.12. Dane krystalograficzne struktury oraz dane pomiarowe dla kryształów

$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{--CrO}_4\text{--O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5).

Tabela 9.13. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

Tabela 9.14. Długości wiązań ($\text{\AA}$) oraz kąty ($^\circ$) w kryształu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

Tabela 9.15. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu

$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany:
 $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.

Tabela 9.16. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu

$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

Tabela 9.17. Długości wiązań wodorowych ($\text{\AA}$) i kątów płaskich ($^\circ$) dla $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

Tabela 9.18. Dane krystalograficzne struktury oraz warunki pomiaru dla kryształów

$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11) oraz $[\text{N}(\text{bpy})_2(\text{CrO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12).

Tabela 9.19. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11).

Tabela 9.20. Długości wiązań ($\text{\AA}$) i wielkości kątów ($^\circ$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11).

Tabela 9.21. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu

$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11) Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany:
 $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.

Tabela 9.22. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych

($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12).

Tabela 9.23. Długości wiązań wodorowych ($\text{\AA}$) i kątów płaskich ($^\circ$) dla $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11).

- Tabela 9.24. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**). $U(\text{eg})$ jest definiowane jako $1/3$ ortogonalizowanego tensora U_{ij} .
- Tabela 9.25. Długości wiązań ($\text{\AA}$) i kąty ($^\circ$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).
- Tabela 9.26. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.
- Tabela 9.27. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).
- Tabela 9.28. Długości wiązań wodorowych ($\text{\AA}$) i kątów płaskich ($^\circ$) dla $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).
- Tabela 9.29. Dane krystalograficzne struktury oraz dane pomiarowe dla kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).
- Tabela 9.30. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).
- Tabela 9.31. Długości wiązań ($\text{\AA}$) oraz kąty ($^\circ$) w kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).
- Tabela 9.32. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.
- Tabela 9.33. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu dla $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).
- Tabela 9.34. Długości wiązań wodorowych ($\text{\AA}$) i kątów płaskich ($^\circ$) dla $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

1. WPROWADZENIE

W roku 1890 Dawid Newman jako pierwszy opisał chorobę nowotworową u pracownika wytwórni pigmentów produkowanych na bazie związków Cr^{VI} [1]. Późniejsze badania epidemiologiczne wykonane w Stanach Zjednoczonych (1950-1952) powiązały zapadalność na raka płuc z ekspozycją na Cr^{VI} [2]. Jednak dopiero w roku 1987 związki chromu(VI) zostały zakwalifikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem do grupy substancji o stwierdzonych właściwościach kancerogennych, mutagennych i teratogennych [3]. Pierwsze badania nad mechanizmami mutagenności związków Cr^{VI} przeprowadziła na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku amerykańska uczona Karen Wetterhahn [4]. Według modelu *uptake-reduction* (przyswojenie-redukcja) opracowanego przez Wetterhahn, jon CrO_4^{2-} wykorzystując swoje strukturalne podobieństwo do fosforanów oraz siarczanów wnika do wnętrza komórki. Procesy oksydacyjno-redukcyjne zachodzące w cytoplazmie powodują powstanie metabolitów Cr^{VI} tj. jonów Cr^{V} , Cr^{IV} , Cr^{III} , Cr^{II} oraz wolnych rodników. Zarówno powstałe jony chromu jak i rodniki oddziałują z DNA powodując mutacje, przez co uaktywnione zostają procesy kancerogenne [5-6].

W badaniach biologicznych, zarówno *in vivo* jak i *in vitro*, śledzenie aktywności mutagennej Cr^{VI} przeprowadza się na solach chromianowych i dwuchromianowych, na przykład: K_2CrO_4 i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [7]. Testy biologiczne wykazały, iż związki kompleksowe Cu^{II} zawierające skoordynowany jon CrO_4^{2-} posiadają obniżoną genotoksyczność w stosunku do prostych soli chromianowych [8-9]. Na podstawie tej obserwacji w latach dziewięćdziesiątych XX wieku powstał *model koordynacyjny*, tłumaczący zmiany genotoksyczności w związkach kompleksowych zawierających Cr^{VI} [10]. Według tego modelu w świetle oddziaływań związków chromu w komórce, jak i poza komórką, lepszym przybliżeniem do układów biologicznych wydają się być związki kompleksowe. Z tego powodu *model koordynacyjny* wierniej oddaje aktywność kancerogeną związków, w których obecny jest Cr^{VI} .

Wydaje się, że w procesie obniżenia mutagenności Cr^{VI} , oprócz faktu ewentualnej koordynacji chromianu, słuszne jest uwzględnienie również wpływu jonów metali towarzyszących jonom Cr^{VI} oraz obecności związków organicznych, jak i nieorganicznych, które również mogą być potencjalnymi ligandami.

W dostępnej literaturze brakuje **systematycznego prześledzenia zmian genotoksyczności Cr^{VI}** z uwzględnieniem wpływu wielu czynników, takich jak na przykład: rodzaj jonu metalu centralnego, wpływ anionów i kationów, stąd warunek koordynacji jonu chromianowego może się okazać dla obniżenia genotoksyczności niezbędny, ale nie wystarczający. Taką koncepcję badań nad genotoksycznością Cr^{VI} należałoby jednak poprzedzić **systematyczną analizą fizykochemiczną odpowiednich układów modelowych**.

Zadanie to zostało podjęte w niniejszej pracy.

2. CEL PRACY

Celem pracy była próba wyizolowania i zbadania metodami fizykochemicznymi stałych produktów układu:

[jon biometalu - ligand organiczny - anion chromianowy].

Jako jony metali wybrano dwuwartościowe kationy z szeregu pierwiastków 3d-elektronowych: Co^{II} (d^7), Ni^{II} (d^8), Cu^{II} (d^9) oraz Zn^{II} (d^{10}).

Rolę liganda organicznego spełniał 2,2'-dipirydył. Wymieniona amina heterocykliczna nie jest związkiem endogennym, jednak jest często stosowana w badaniach modelowych.

Do realizacji postawionego celu pracy ustalono następującą kolejność zadań:

1. Otrzymanie stałych związków kompleksowych z powyższego układu;
2. Określenie budowy otrzymanych związków, a w szczególności geometrii otoczenia Cr^{VI} poprzez analizy:
 - składów;
 - widm oscylacyjnych;
 - widm elektronowych.
3. Dla związków otrzymanych w postaci monokryształów przeprowadzenie badań strukturalnych, natomiast dla związków amorficznych przeprowadzenie analizy widm masowych.

Badania układu $[\text{M}^{\text{II}} - 2,2'\text{-dipirydył} - \text{K}_2\text{CrO}_4]$ są próbą odpowiedzi na pytanie, jaki wpływ na budowę wyizolowanych kompleksów, a przede wszystkim na geometrię otoczenia w grupach zawierających Cr^{VI} , posiada:

- ⇒ jon centralny;
- ⇒ stosunek molowy reagentów;
- ⇒ anion soli wyjściowej metalu.

Znajomość struktury molekularnej i krystalicznej otrzymanych związków może się przyczynić do poznania chemicznych podstaw mechanizmów oddziaływania Cr^{VI} z materiałem biologicznym, a przez to do wyjaśnienia jego właściwości mutagennych. Należy jednak pamiętać, że skład i właściwości ciała stałego mogą odbiegać od składu roztworów. Na przykład, koordynacja jonu Cr^{VI} w fazie stałej nie musi oznaczać identycznej sytuacji w roztworze, szczególnie w środowisku biologicznym. W świetle tych faktów przy analizie widm elektronowych w roztworze położono szczególny nacisk na poszukiwania dowodów potwierdzających połączenie ugrupowania Cr^{VI} z jodem metalu(II) w fazie ciekłej.

W części literaturowej przedstawiono dane dotyczące poszczególnych członów układu [jon biometalu(II) - 2,2'-dipirydył - K_2CrO_4], a końcowy fragment tej części poświęcono spektroskopii wibronowej, która dobrze charakteryzuje układy zawierające jony Cr^{VI} .

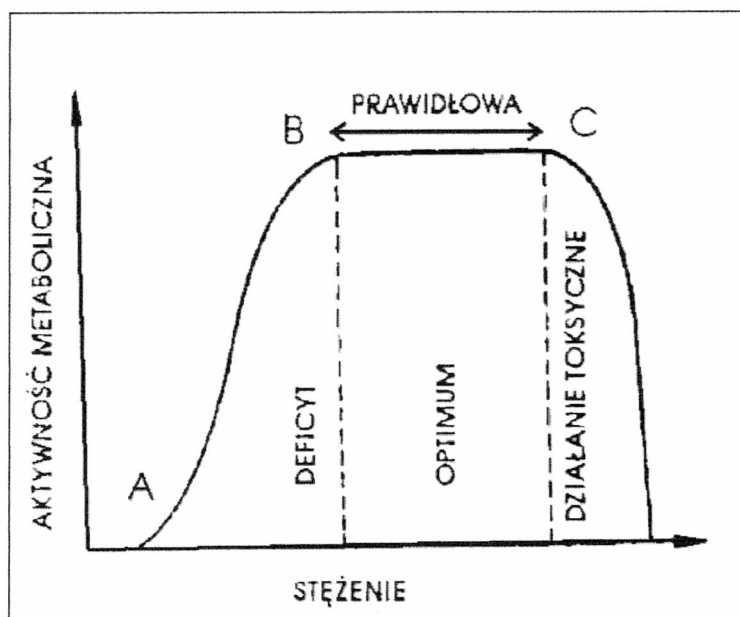
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3. 1. KOBALT, NIKIEL, MIEDŹ I CYNK JAKO BIOMETALE

Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną

Paracelsus (1493-1541)

O jonach metali mówi się na ogół w aspekcie ich toksyczności, bądź w aspekcie ich niezbędności w układach biologicznych. Jednak każdy jon biometalu jest fizjologicznie niezbędny w ściśle dla siebie określonym zakresie stężeń (Rys.3.1.1). Obrazuje to krzywa Bertranda [11-17]. Odcinek A-B na krzywej to zakres niedoboru pierwiastka, odcinek B-C to obszar optymalny, natomiast odcinek C-D obrazuje efekt toksyczny, który prowadzi do poważnych zatruc, groźnych chorób, a nawet nowotworów złośliwych [11,15-16]. Na przykład, rezultatem zaburzenia równowagi stężeń jonów żelaza w organizmie są choroby związane z niedoborem lub nadmiarem tych jonów. Deficyt jonów żelaza prowadzi do β -talasemii, natomiast konsekwencją podwyższonego ich stężenia w organizmie jest hemosideroza [18].

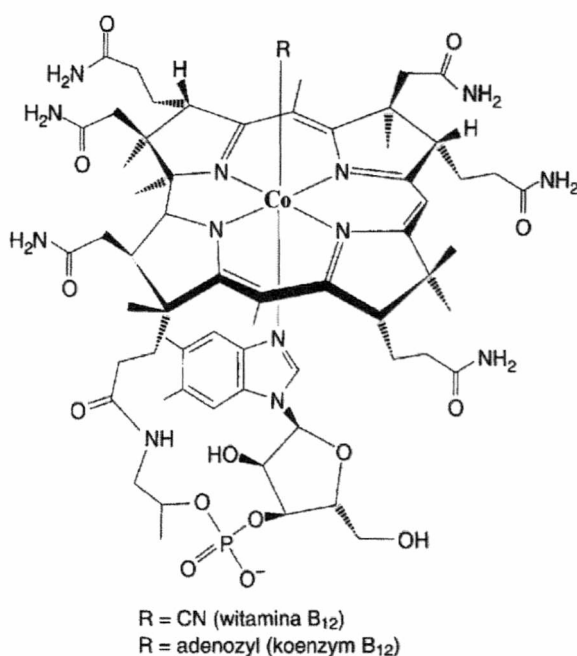


Rys.3.1.1. Krzywa Bertranda [11,15-16].

Ze względu na bardzo bogatą dokumentację literaturową dotyczącą różnych aspektów chemii biometali, w niniejszej pracy skoncentrowano się jedynie na przedstawieniu tylko wybranych układów biologicznych, w których odnotowana została pozytywna rola jonów cynku, miedzi, niklu i kobaltu. Jednak z powodu ogromu informacji skoncentrowano się na znaczeniu tych metali jedynie w wybranych układach enzymatycznych, które są jednymi z najczęściej badanych obiektów, zarówno przez biologów, jak i chemików.

3. 1. 1. JONY Co^{II}

Jony kobaltu nie występują w organizmach żywych tak powszechnie, jak na przykład: jony cynku, miedzi, manganu [12], jednak niedobór tego pierwiastka może prowadzić do anemii, anoreksji oraz zaburzenia wzrostu [15]. Jony kobaltu zostały znalezione w organizmie ludzkim w tzw. układach korynowych, jako centra w związkach, których charakterystyczną cechą jest połączenie jonu metalu z węglem. Ogólnie połączenia metaloorganiczne są bardzo rzadkie w układach biologicznych, dlatego godnym uwagi jest połączenie Co-C występujące w koenzymie B_{12} . Koenzym



Rys.3.1.2. Struktury kobalaminy [11-12].

B_{12} w ostatecznej postaci zawiera jon Co^{III} , jednak w poszczególnych etapach jego syntezy pierwiastek ten występuje również na +2 i +1 stopniu utlenienia [11]. Historia odkrycia metalokoenzymu B_{12} sięga 1926 roku, kiedy to stwierdzono, że niedokrwistość złośliwą u ludzi można leczyć przez podanie pacjentom wątroby zwierzęcej. Później ustalono, iż aktywnym składnikiem wątroby jest kompleks kobaltu o wzorze sumarycznym $\text{C}_{61-64}\text{H}_{84-90}\text{N}_{14}\text{O}_{13-14}\text{PCo}$, dla którego w 1956 roku rozwiązano strukturę krystaliczną (Rys.3.1.2).

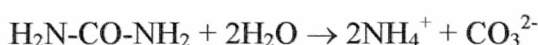
Centrum metaliczne kompleksu stanowi oktaedrycznie otoczony jon Co^{III} wbudowany w pierścień korynowy (Rys.3.1.2). Pierścień korynowy jest bardzo zbliżony w swej budowie do układów porfiryńowych w białkach hemowych z tą różnicą, że nie posiada kompletu wiązań podwójnych. W pierścieniu korynowym występują cztery ekwatorialne donory azotowe związane z metalem, natomiast ligandami aksjalnymi są pierścień benzimidazolowy i jon cyjankowy (stąd nazwa - cyjanokobalamina). W katalizie enzymatycznej wykorzystuje się koenzym B_{12} , w którym Co^{III} jest połączony z grupą 5'-deoksyadenozylową. Struktura koenzymu B_{12} została ustalona w roku 1962, a badania między innymi nad jego budową przyniosły Dorothy Crowfoot-Hodgkin nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w roku 1964 [17].

Mimo, iż stężenie witaminy B₁₂ w organizmach jest bardzo niskie [11,17], to jednak po reakcji z ATP powstają wystarczające ilości adenozyłowego koenzymu B₁₂ jako niezbędnego składnika w niektórych przemianach enzymatycznych [11]. Obecność witaminy B₁₂ jest niezbędna w przemianach biologicznych, gdzie nie następuje zmiana stopnia utlenienia substratu, a reakcje mają charakter mechanizmu wolnorodnikowego i są inicjowane przez homolityczne rozszczepienie wiązania Co-N. Przykładem takich przemian jest przemiana rybonukleotydów w deoksyrybonukleotydy, która jest katalizowana przez reduktazy rybonukleotydowe, funkcjonalnie zależne od obecności B₁₂ [11].

3. 1. 2. JONY Ni^{II}

Dziś wiadomo, iż fizjologiczna rola niklu w organizmie człowieka polega m.in. na aktywacji niektórych enzymów, zwiększeniu aktywności hormonalnej i stabilizacji struktur kwasów nukleinowych. Odgrywa on również istotną rolę w metabolizmie tłuszczów [19]. Jednak przez długi okres czasu nikiel był jednym z niewielu metali 3d-elektronowych, dla którego nie zakładano roli biologicznej. Wraz z rozwojem metod fizykochemicznych (m. in. ASA, EPR oraz pomiarów magnetycznych) wykryto enzymy niklowe w roślinach i mikroorganizmach [17]. Już w latach sześćdziesiątych XX wieku stwierdzono, że obecność niklu jest niezbędna dla wzrostu bakterii anaerobowych, ale dopiero w roku 1975 wykryto ten pierwiastek w ureazach roślinnych. Obecnie nikiel, podobnie jak np.: żelazo, miedź, molibden i cynk, jest jednym z biopierwiastków [12,17]. Aktualnie znane są cztery typy układów enzymatycznych zawierających jony niklu: ureazy, hydrogenazy, dehydrogenazy oraz reduktazy z koenzymem F₄₃₀ [20].

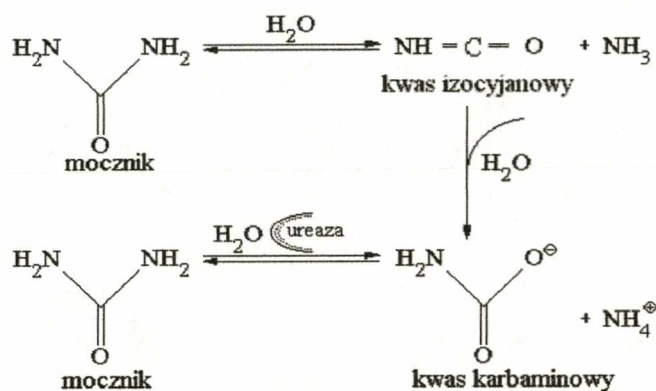
Ureazy są enzymami, które można wyizolować z bakterii oraz produktów roślinnych, na przykład groszku zielonego. Były one pierwszymi enzymami, które otrzymano w czystej formie krystalicznej (1926 rok). Jednak dopiero 50 lat później została zauważona w nich obecność niklu. Główną funkcją tzw. „klasycznych ureaz” (aminohydrolaz) jest kataliza rozkładu mocznika [17] (Schemat 3.1.1):



Schemat 3.1.1. Rozkład mocznika katalizowany przez ureazy [21].

Jest to jeden z etapów cyklu rozpadu puryn, który występuje również u ludzi,

jednak w naszych organizmach cykl ten kończy się na produkcie, którym jest moczan. Ponieważ nie spotyka się ureaz w organizmach wyższych, istnieje teoria, że enzymy te zostały utracone w procesie ewolucji [21].

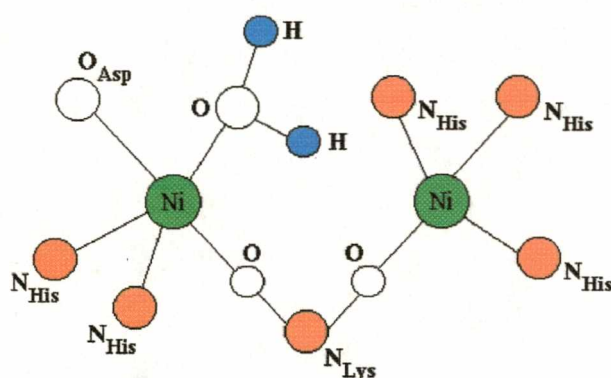


Schemat 3.1.2. Reakcje katalizowane przez ureazy [21].

Nieenzymatyczna reakcja mocznika z wodą daje w pierwszym etapie kwas izocyjanowy i amoniak. Dopiero kwas izocyjanowy ulega hydrolizie do kwasu karbaminowego (Schemat 3.1.2).

Szacuje się, że reakcja enzymatyczna katalizowana

przez ureazy zachodzi co najmniej 10^{14} razy szybciej niż reakcja niekatalizowana. Efekt katalityczny wynika głównie z oddziaływania substratu z jodem Ni^{II} , który występuje w centrum aktywnym ureazy [21]. W budowie ureaz występują dwa miejsca zajmowane przez jony niklu (Rys.3.1.3). Oddalone są one od siebie o $\sim 3.5 \text{ \AA}$ i połączone przez dwa atomy tlenu reszty lizynowej. Jeden atom niklu jest pięciokoordynacyjny, otoczony dwoma atomami azotu pochodzącymi od histydyny, atomem tlenu od asparaginy,

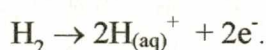


Rys.3.1.3. Budowa centrum aktywnego w ureazach.

atomem tlenu od wody oraz drugim atomem tlenu pochodzącym od lizyny. Drugi atom niklu otoczony jest „pseudotetraedrycznie” przez słabo związane trzy atomy azotu pochodzące od histydyny oraz atom tlenu pochodzący od lizyny [17].

Enzymami zawierającymi jony niklu są również hydrogenazy występujące zarówno u bakterii anaerobowych, jak i aerobowych. Główną funkcją

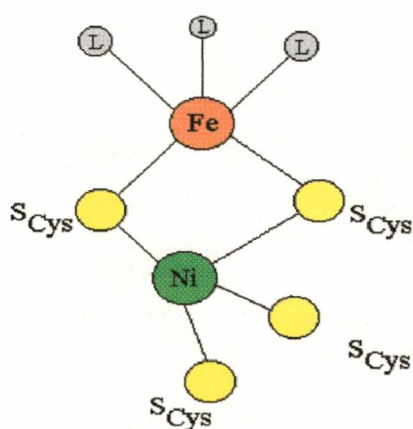
hydrogenaz jest utlenianie cząsteczkowego wodoru zachodzące według reakcji:



Reakcja ta jest ważna w procesie fosforylacji i fermentacji biologicznej [22].

Wiele hydrogenaz zawiera klaster [Ni/Fe/Se], gdzie nikiel jest skoordynowany z selenocysteiną, a selen pełni funkcję „rozłupywacza wodoru”. Hydrogenazy [Ni/Fe] zawierają oprócz centrum niklowego również klaster [Fe/S].

Dobrze jest scharakteryzowane centrum aktywne w hydrogenazach pochodzących z bakterii *Desulfovibrio gigas* [22]. Hydrogenazy te składają się z dwóch podjednostek o masie 63 kDa oraz 26 kDa. Jon niklu(II) zawarty w centrum aktywnym bierze udział w transporcie elektronu [20]. Badania metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykazały, że podczas cyklu enzymatycznego obecne są jony Ni^{I} , Ni^{II} i Ni^{III} . Jon Ni^{II} [$\text{Ni}^{+2}\text{-H}_2$] występuje zaraz po wychwyceniu atomu wodoru.

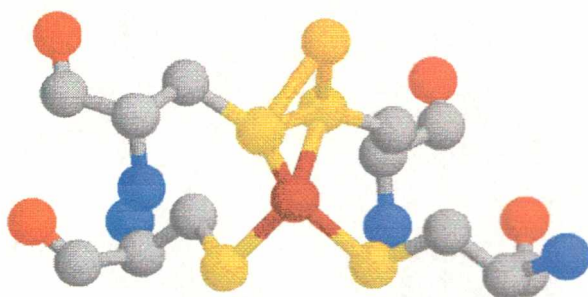


Rys.3.1.4. Budowa centrum aktywnego w hydrogenazach [22].

W kolejnych etapach obecne są formy $[\text{Ni}^{+3}\text{-H}^1]$ (d^7) oraz $[\text{Ni}^{+1}\text{-H}^{+1}]$ (d^9). Taką zmianę stopnia utlenienia metalu obserwuje się także w przypadku modelowych, dla hydrogenaz Ni^{II} , kompleksów o chromoforze NiS_4 [23].

Atom niklu w hydrogenazach otoczony jest przez cztery atomy siarki pochodzące od grup tiolowych cysteiny (Rys.3.1.4). Dwie z tych grup pełnią funkcję ligandów końcowych, a dwie tworzą mostek pomiędzy atomami niklu i żelaza. Odległość $\text{Ni}\cdots\text{Fe}$ wynosi $2.7\text{\AA}$.

Trzecią grupą enzymów zawierających jony niklu są dehydrogenazy, które katalizują utlenianie CO do CO_2 według reakcji [17]:



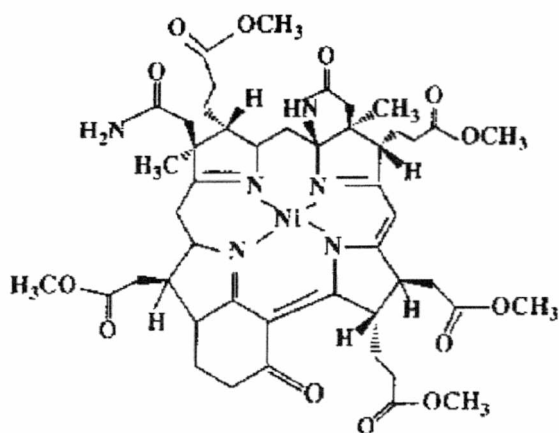
Rys.3.1.5. Budowa centrum aktywnego w dehydrogenazach [22].

Na uwagę zasługuje fakt, że tylko dehydrogenazy bakterii beztlenowych (anaerobowych) zawierają jony niklu, natomiast bakterie tlenowe (aerobowe) zawierają białka molibdenowe [17].

W trakcie badań metodą EPR oraz poprzez efekt Mössbauera wykryto w dehydrogenazach niesparowane

elektrony pochodzące od jednego jonu niklu, jednego atomu węgla oraz trzech lub więcej jonów żelaza. Z badań metodą EXAFS wynika, że w pierwszej sferze koordynacyjnej niklu(II) występują cztery atomy siarki z grup tiolowych cysteiny (chromofor NiS_4), a otoczenie wokół jonu niklu jest odkształconym kwadratem (Rys.3.1.5) [22].

Reduktazy są enzymami występującymi u bakterii *Methanosarcina thermophila*, które przeprowadzają stopniową redukcję CO_2 do metanu CH_4 [12]. Aktywne centrum enzymatyczne składa się między innymi z makrocyklicznego kompleksu tetrapirołu z jonem niklu(II). Reduktazy często nazywa się również kofaktorem F_{430} . Indeks 430 oznacza długość fali przy jakiej występuje maksimum absorpcji układu. Struktura płaskiego tetrapirołu (Rys.3.1.6) „wymusza” występowanie geometrii kwadratowej wokół jonu niklu. Badania kofaktora F_{430} metodą EXAFS oraz rentgenograficznie wykazały, że długość wiązania Ni-N wynosi $2.08 \text{ \AA}$ [12].

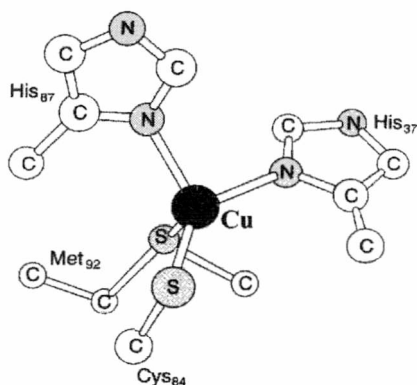


Rys.3.1.6. Budowa centrum aktywnego reduktaz u bakterii *Methanosarcina thermophila* [12].

3. 1. 3. JONY Cu^{II}

Jony Cu^{II} są powszechnie znane jako centra aktywne w niskocząsteczkowych białkach (np.: plastocyjanina, azuryne) oraz w złożonych enzymach (np.: oksydazach miedziowych) [11-12,24-27]. Te ostatnie mogą zawierać nawet cztery jony Cu^{II} w centrum aktywnym. Enzymy te biorą udział w reakcjach z przeniesieniem elektronów. Zainteresowano się tymi enzymami ze względu na ich niebieską barwę, specyficzne efekty spektroskopowe oraz niezwykle cechy widm spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (duże wartości g , małe wartości A) [11]. Budowę enzymów niskocząsteczkowych udało się ustalić w oparciu o badania

strukturalne plastocyaniny wyizolowanej z topoli. Jon miedzi w tym enzymie jest skoordynowany przez dwa atomy siarki (jeden od cysteiny, a drugi od metioniny) oraz dwa atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek histydyny, tworzące odkształcony tetraedr wokół jonu Cu^{II} jest (Rys.3.1.7).

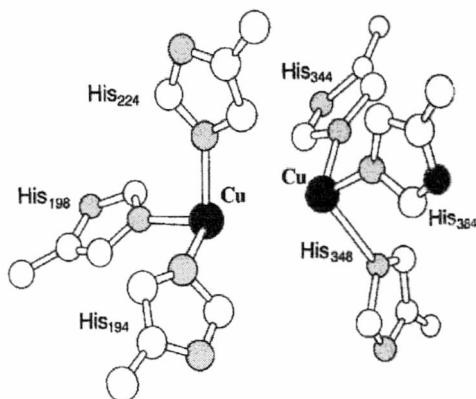


Cu-S(Cys ₈₄)	2.13 Å
Cu-S(Met ₉₂)	2.90 Å

Rys.3.1.7. Struktura centrum aktywnego plastocyaniny wyizolowanej z topoli [11].

Wyznaczona została także struktura centrum metalicznego azurynu. Jon miedzi, w azurynie jest pięciokoordynacyjny (jedna cysteina, dwie histydyny, jedna metionina oraz łańcuch amidowy).

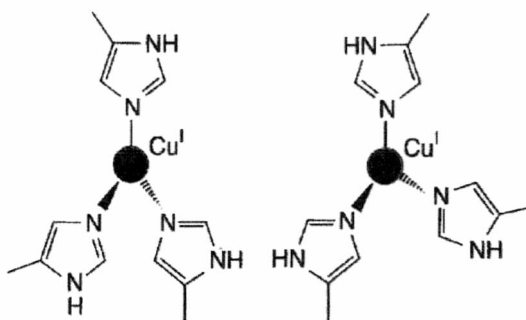
Podane powyżej przykłady białek miedziowych (plastocyaniny oraz azuryny) charakteryzują się obecnością jednego jonu miedzi w centrum aktywnym. Białka o dużych cząsteczkach, na przykład: hemocyjanina, zawierają wiele podjednostek i co najmniej dwa jony miedzi w centrum aktywnym (Rys.3.1.8). W hemocyjaninie dwa



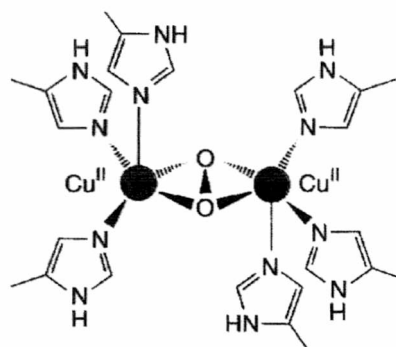
Rys.3.1.8. Struktura rdzenia metalicznego w hemocyjaninie [11].

jony miedzi oddalone są od siebie o ~ 3.7 Å i skoordynowane przez trzy reszty histydynowe. Pusta wnęka między jonami może zmieścić cząsteczkę dwutlenku, dlatego też hemocyjanina występuje w postaci dwóch form: nieutlenionej (deoksyhemocyjanina) oraz utlenionej (oksyhemocyjanina) (Rys.3.1.9). Próby wyjaśnienia mechanizmu przyłączania tlenu doprowadziły do zsyntezowania oraz pełnej charakterystyki modelowych związków kompleksowych zawierających jony miedzi połączone grupą nadtlenukową [28-33].

(a)

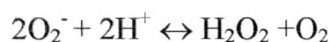


(b)



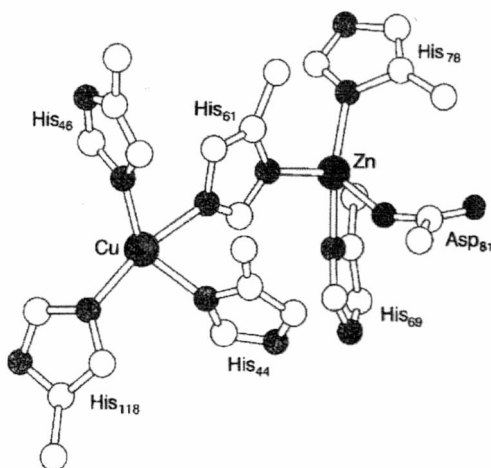
Rys.3.1.9. Porównanie struktury (a) deoksyhemocyaniny oraz (b) oksyhemocyaniny [11].

Przykładem enzymu zawierającego dwa jony metali, w tym jeden jon Cu^{II} , jest dysmutaza ponadtlenkowa (SOD), zwana niekiedy ze względu na budowę rdzenia „enzymem mosiężnym” (*ang. brass enzyme*) [11-12,34-35]. Głównym zadaniem SOD jest kataliza rozkładu jonu ponadtlenkowego:



$$(K \approx 2 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) [11-12].$$

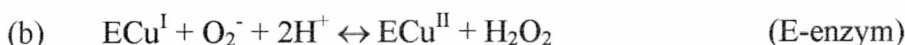
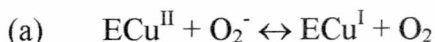
Enzym złożony jest z dwóch identycznych jednostek, a każda jednostka zawiera jeden jon cynku i jeden jon miedzi (Rys.3.1.10) [9-10]. Określenie struktury krystalicznej dysmutazy ponadtlenkowej okazało się możliwe po udanej próbie wykrystalizowania enzymu z erytrocytów wołu. Na szkielet polipetydowy składa się osiem



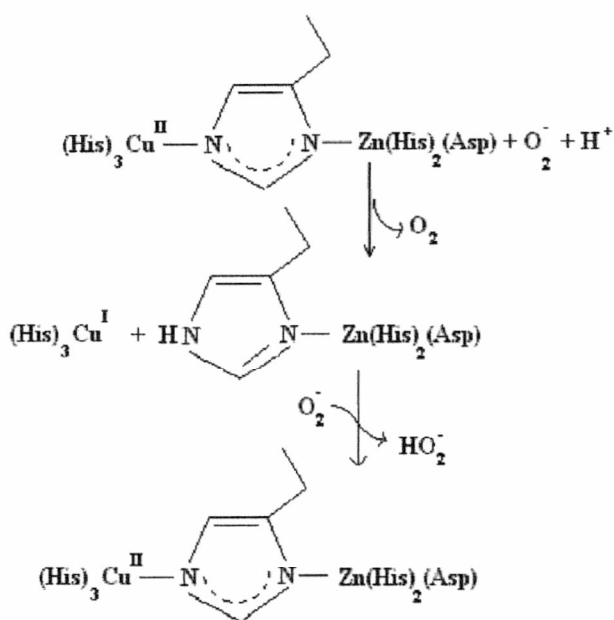
Rys.3.1.10. Struktura rdzenia dwumetalicznego dysmutazy ponadtlenkowej [11].

antyrownoległych łańcuchów β , a dwa takie łańcuchy tworzą dimer w białku $\text{Cu}_2\text{Zn}_2\text{SOD}$. Otoczenie jonu miedzi stanowi zdeformowany kwadrat (N_4) utworzony przez cztery histydynowe łańcuchy boczne; histydyny His₄₄ i His₄₆ położone są w pozycji *trans* (Rys.3.1.10). W miejscu aktywnym dno wnęki zawiera tetraedrycznie otoczony jon Zn^{II} przez trzy reszty histydynowe oraz jedną asparaginową. Jony miedzi i cynku połączone są mostkiem imidazolowym, który po analizie SOD

scharakteryzowano jako nową cechę strukturalną enzymów. Jony miejsca aktywnego - Cu i Zn - pełnią różne funkcje w reakcji enzymatycznej, stąd ich wzajemna obecność jest niezbędna. Reakcja przebiega w dwóch etapach kontrolowanych dyfuzyjnie z udziałem jonu Cu^{II} :



Atom miedzi w jonie kompleksowym zmienia na przemian stopnie utlenienia, co jest przyczyną nazwania mechanizmu (a)-(b) „mechanizmem ping-pongowym”. Obecność jonu Zn^{II} jest pomocna w rozerwaniu mostka imidazolowego, który jest odtwarzany w konsekwencji całego cyklu (Schemat 3.1.3).



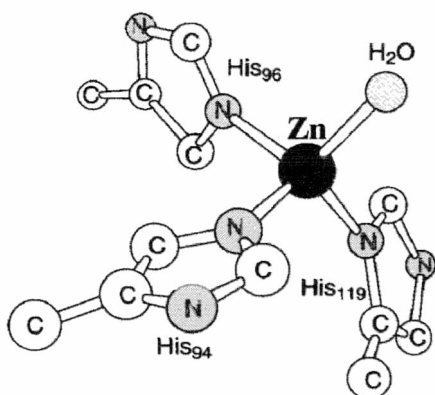
Schemat 3.1.3. Rozerwanie mostka w dysmutazie ponadtlenkowej [11].

Koordinacja jednego z atomów N z pierścienia histydynowego z jodem Zn^{II} powoduje obniżenie pK_a drugiego atomu azotu z 14 na 7. W konsekwencji drugi atom azotu wiąże się z protonem, co prowadzi do rozerwania mostka. Ponowne utlenienie Cu^{I} do Cu^{II} powoduje odtworzenie mostka z przeniesieniem protonu na jon nadtlenkowy, który uwalniany jest jako H_2O_2 .

3. 1. 4. JONY Zn^{II}

Aktualnie obecność jonów cynku w układach biologicznych nie jest żadnym zaskoczeniem. Co więcej, wymienia się go jako najdokładniej zbadany jon spośród wszystkich jonów biometali [11-12,17]. Jony Zn^{II} wykryte zostały między innymi w liazach (anhydraz węglanowa), hydrolazach (karboksypeptydaza i termolizyna) oraz w oksydoreduktazach (dehydrogenaza alkoholowa) [11-12]. Enzymy te należą do grupy tzw. nieaktywnych redoksowo centrów metalicznych. Oznacza to, iż enzymy mają

zdolność wiązania się z substratem oraz powodowania jego aktywacji bez wymiany elektronów.



Rys.3.1.11. Struktura miejsca aktywnego anhidrazy węglanowej [11].

Historycznie, anhidraza węglanowa była pierwszym enzymem, w którym odkryto obecność jonów cynku (1939 rok). Funkcją tego enzymu jest kataliza reakcji:

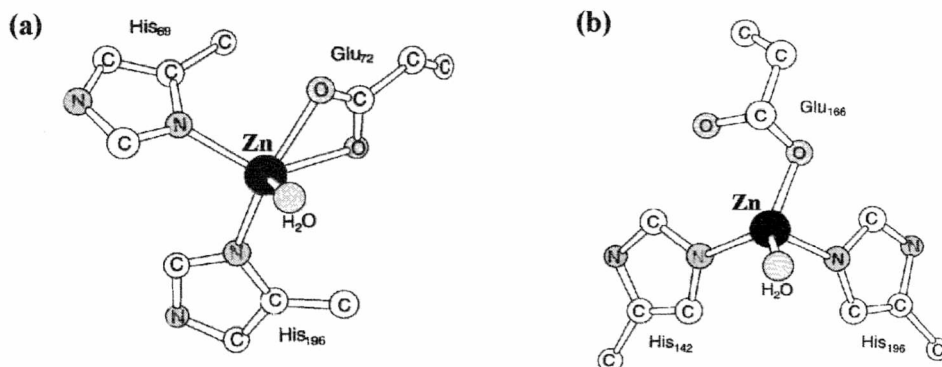


Jon cynku(II) w anhidrazie węglanowej jest otoczony przez atomy azotu łańcuchów imidazolowych trzech histydyn (His₉₄, His₉₆, His₁₁₉) oraz atom tlenu pochodzący od cząsteczki wody, tworzące razem tetraedr wokół jonu metalu (Rys.3.1.11) [11,36].

Hydrolazy, wyodrębnione z trzustki wołu w roku 1955, to enzymy katalizujące hydrolizę tri- i tetrapeptydów poprzez rozszczepienie wiązania peptydowego w reakcji:

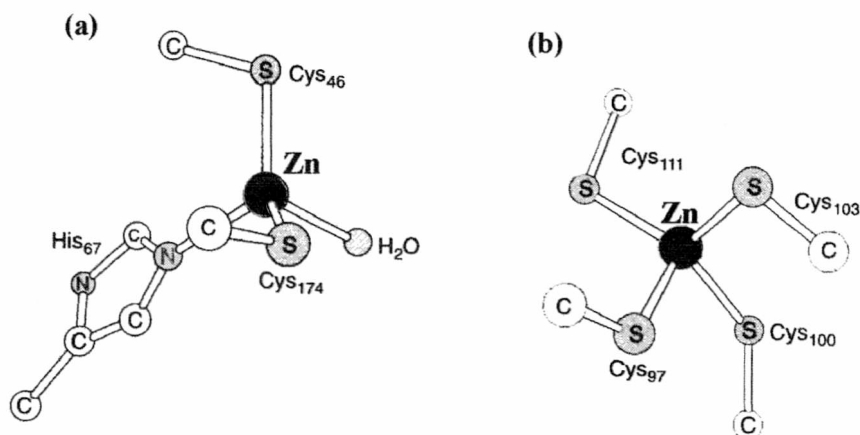


Przedstawicielami hydrolaz są karboksypeptydaza i termolizyna. Aktywne centrum karboksypeptydazy tworzy jon cynku(II) skoordynowany przez dwa atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek histydyn (His₆₉ oraz His₁₉₆), dwa atomy tlenu skoordynowanej chelatowo grupy karboksylanowej (Glu₇₂) oraz atom tlenu cząsteczki wody (Rys.3.1.12 (a)). Uderzające podobieństwo do budowy centrum aktywnego karboksypeptydazy obserwuje się w termolizynie. Otoczenie jonu cynku(II) stanowią tu dwie histydyny (His₁₄₂ oraz His₁₉₆), glicyna (Gly₁₆₆) oraz cząsteczka wody (Rys.3.1.12 (b)).



Rys.3.1.12. Struktura miejsca aktywnego (a) karboksypeptydazy wyizolowanej z trzustki wołu oraz (b) termolizyny [11].

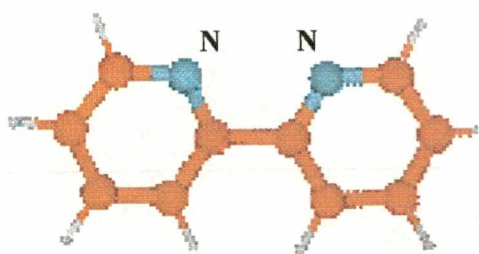
Trzecią grupą enzymów cynkowych stanowią oksydoreduktazy, których klasycznym przedstawicielem jest dehydrogenaza alkoholowa. Funkcją tego enzymu jest kataliza przemiany alkoholi pierwszorzędowych w aldehydy. W podstawowej podjednostce enzymu znajdują się dwa jony cynku(II) w oddzielnych domenach (Rys.3.1.13). Jeden z jonów Zn^{II} otoczony jest przez dwa atomy siarki pochodzące od dwóch cystein (Cys_{46} , Cys_{174}), atom azotu histydy (His₆₇) oraz atom tlenu pochodzące od cząsteczki wody. Tak otoczony jon cynku(II) jest „dostępny” dla rozpuszczalnika i pełni rolę katalityczną. Drugi jon cynku(II), „nieдоступny” dla rozpuszczalnika, połączony jest z czterema tiolanowymi atomami siarki od cystein (Cys_{97} , Cys_{100} , Cys_{103} , Cys_{111}) i najprawdopodobniej pełni funkcję strukturalną.



Rys.3.1.13. Budowa (a) katalitycznego (b) strukturalnego „miejsca cynkowego” dehydrogenazy alkoholowej wyodrębnionej z wątroby konia [11].

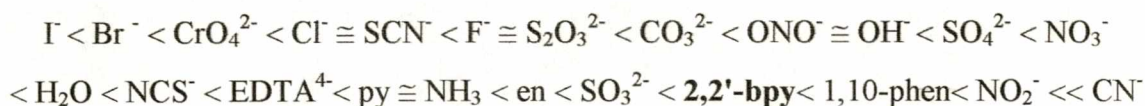
Scharakteryzowane powyżej metale należą do grupy endogennych pierwiastków 3d-elektronowych. Naturalnie występujące jony metali w enzymach spełniają podstawowe funkcje biologiczne (strukturalne i katalityczne), dlatego zainteresowanie nimi nie słabnie.

3. 2. CHARAKTERYSTYKA 2,2'-DIPIRYDYLU



Rys.3.2.1. Wzór strukturalny 2,2'-dipirydyłu.

W niniejszej pracy, jako ligand organiczny wybrano 2,2'-dipirydył (Rys.3.2.1) – związek należący do grupy amin heterocyklicznych [37,38-39]. Aminy heterocykliczne są od ponad pół wieku wykorzystywane z dużym powodzeniem w syntezach organicznych i nieorganicznych [39-74]. W chwili obecnej, 2,2'-dipirydył oraz jego symetryczne i asymetryczne izomery (4,4'; 3,3'; 2,4'; 2,3'; 3,4') należą do jednych z najczęściej używanych ligandów organicznych [39], a popularność swą zawdzięczają między innymi π -akceptorowym właściwościom kompleksotwórczym [75]. Położenie 2,2'-bpy w szeregu spektrochemicznym świadczy o dużej sile pola krystalicznego w kompleksach zawierających ten ligand (Schemat 3.2.1) [75-76].



Schemat.3.2.1. Szereg spektrochemiczny ligandów [75].

Ponadto, 2,2'-bpy tworzy związki kompleksowe o dużej stałej trwałości [37-38,75-80].

Aktualnie, spośród wszystkich izomerów tylko 2,3'-dipirydył oraz 3,3'-dipirydył są uważane za związki o pochodzeniu naturalnym; ich obecność została stwierdzona w kilku odmianach tytoniu [81-82].

Pozycja atomu azotu (miejsca donorowego) amin heterocyklicznych, a tym samym sposób koordynacji, generuje odpowiednią przestrzenną strukturę kompleksu: jedno-, dwu- jak i trójwymiarową. Związki z tej grupy są szeroko stosowane w chemii związków wielkocząsteczkowych jako mostki lub jako ligandy uzupełniające sferę koordynacyjną jonu metalu [40-71]. 2,2'-dipirydył jako ligand, obok ligandów mostkowych SCN^- i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, uzupełnia miejsca koordynacyjne metali (np.: Cu^{II} , Cr^{III} , Ni^{II}). Wchodzi w skład wielordzeniowych związków kompleksowych posiadających specyficzne właściwości magnetyczne [42,66]. Jest składnikiem heterometalicznych oligomerów oraz polimerów o strukturze jednowymiarowej [40,47,67]. Mimo, iż nie

jest ligandem o pochodzeniu naturalnym, to znalazł również swoje miejsce w badaniach modelowych układów biologicznych, w których występują jony biometali [41,48,65]. Na przykład, użyto go wraz z kwasem acetylosalicylowym do syntezy związków kompleksowych Cu^{II} , jako analogów niesterydowych leków przeciwzapalnych [65] oraz jako substytutu aminokwasów [41]. 2,2'-dipirydył jest ligandem w związkach służących do badań kinetyki transportu przez błony [45] oraz związkach kompleksowych zawierających mostki $(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_n$, które stanowią centra wielu enzymów [48]. Ciekawym przykładem zastosowania 2,2'-dipirydyłu jest wykorzystanie go w syntezie związków klasterowych zawierających jony Cu^{II} [70-71] oraz struktur typu „podwójnych sześciątów” $[\text{Mn}(\text{MeOH})\text{L}(\text{OH})\text{M}(\text{bpy})]_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$; L-1,2-bis(2-hydroxybenzamido)benzen) [71]. Garribba i współpracownicy szacują [50], iż od roku 1955 spośród kompleksów zawierających różne dipirydyle, najczęściej badane są połączenia 2,2'-dipirydyłu z jonami Cu^{II} .

Oprócz chemii bionieorganicznych układów modelowych, 2,2'-dipirydył stosowany jest również w procesach katalitycznych, takich jak na przykład elektroredukcja halogenków, w której jony kompleksowe typu $\text{Ni}(\text{bpy})_x$ pełnią rolę katalizatora [72]. Ze względu na aktywność optyczną stosowany jest jako katalizator enancjoselektywnej addycji dietylocynku do aldehydu [73]. Chiralne pochodne tego liganda zastosowano również w aktywnej asymetrycznej katalizie allilowej aldehydów [74].

Spektroskopia elektronowa 2,2'-dipirydyłu

W widmach elektronowych 2,2'-dipirydyłu obserwuje się pasma odpowiadające przejściom *charge transfer* (CT), które są związane z przeniesieniem elektronu z orbitalu atomu-donora na nie zajęty orbital atomu-akceptora w obrębie tej samej cząsteczki. Proces przeniesienia elektronu wymaga dużej energii, dlatego też pasma obserwowane są w zakresie ultrafioletowym widma. Na widmie 2,2'-dipirydyłu obserwuje się także pasma pochodzące od przejść wewnątrzligandowych $\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT) [83]. Energie przejść typu $\pi \rightarrow \pi^*$ zależą od sprzężeń wiązań wielokrotnych a odpowiadające im pasma posiadają duże intensywności. W widmach związków kompleksowych 2,2'-dipirydyłu obserwuje się często pasma odpowiadające przejściom LMCT- przeniesienie elektronu od liganda do metalu. Wyjaśnienie pochodzenia tego rodzaju przejścia opiera się na założeniu, że wolne pary elektronowe liganda są rozmieszczone na orbitalach cząsteczkowych π lub σ [75,84].

3. 3. WYBRANE ZAGADNIENIA CHEMII BIONIEORGANICZNEJ Cr^{VI}

Z danych literaturowych wynika, że właściwości biologiczne związków chromu na najbardziej trwałych stopniach utlenienia +3 i +6 są krańcowo odmienne [85-115].

Cr^{III} jest uważany przez wielu badaczy za niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Uważa się, że pełni ważną rolę w metabolizmie białek, lipidów, cholesterolu [85-89], wpływa na funkcjonowanie tarczycy [90], trypsyny [91] oraz przyspiesza krzepnięcie krwi [85]. W ostatnich latach Cr^{III} cieszy się szczególnie dużym zainteresowaniem ze względu na swą sugerowaną przez wielu badaczy niezbędność w zachowaniu prawidłowego metabolizmu glukozy u ludzi i zwierząt [85]. Uważa się, iż w sposób istotny reguluje poziom cukru we krwi wchodząc w skład tzw. „czynnika tolerancji glukozy” (GTF - ang. *Glucose Tolerance Factor*) [88,90,93].

Obok doniesień o pozytywnym działaniu Cr^{III} spotyka się również informacje o szkodliwości Cr^{III}, szczególnie w aspekcie jego oddziaływania z DNA. Stwierdzono jego mutagenne właściwości, których przyczyną może być fakt wiązania się jonów Cr^{III} do DNA [94a]. Jednakże wyniki badań Kortenkampa i współpracowników [94b] nad kompleksami Cr^{III} z 1,10-fenantroliną nie potwierdziły ich mutagennych właściwości. Problem niezbędności biologicznej tego pierwiastka do dziś jeszcze nie został rozwiązany jednoznacznie

Rozbieżnych opinii nie spotyka się na temat związków chromu na +6 stopniu utlenienia. Od wielu już lat wiadomo, że związki Cr^{VI} są truciznami [92]. Ostre zatrucia związkami chromu(VI) u ludzi zaobserwowano w przypadku doustnego samobójczego lub przypadkowego przyjęcia związków chromu [92]. Szacuje się, że śmiertelna dla człowieka dawka chromianów wynosi około 5 g [87,92]. Objawy kliniczne ostrego zatrucia związkami chromu(VI) charakteryzują się silnymi bólami brzucha, wymiotami i uszkodzeniem nerek [92]. Ponadto, związki chromu sześciowartościowego powodują uszkodzenie układu oddechowego, przewodu pokarmowego, zmiany skórne, owrzodzenie śluzówki nosa oraz powstawanie nowotworów [1,95]. Przyczyną powyższych dolegliwości, a nawet przypadków śmiertelnych, są dobrze udokumentowane silne toksyczne, mutagenne, kancerogenne i teratogenne właściwości związków Cr^{VI} [96-110]. Jak już wspomniano wcześniej (Wprowadzeniu), historia badań nad kancerogennymi właściwościami Cr^{VI} sięga końca XIX wieku (1890 rok)

gdy w czasopiśmie *Glasgow Medical Journal* ukazał się artykuł pt.: „*A case of adenocarcinoma of the left interior turbinated body, and the perforation of the nasal septum, in the person of a worker in chromate pigments*” autorstwa Dawida Newmana, który powiązał kontakt ze związkami Cr^{VI} z chorobą nowotworową [1]. Późniejsze badania kancerogennych i mutagennych właściwości związków Cr^{VI} jednoznacznie potwierdziły obserwacje Newmana [96-110].

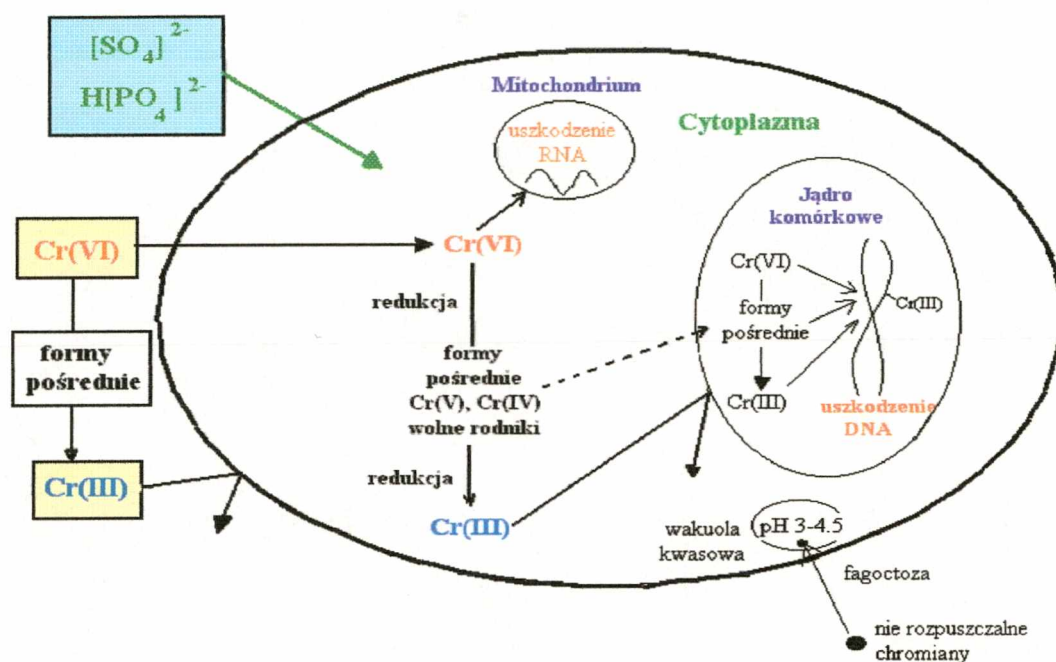
W przypadku związków chromu na uwagę zasługuje odstęp czasowy 15-17 lat pomiędzy pierwszą ekspozycją na chromiany a diagnozą stwierdzającą nowotwór [92].

Zgodnie ze stanowiskiem Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem, związki zawierające Cr^{VI} są zaliczane do grupy najsilniejszych kancerogenów [2,111-112]. Jest to fakt znamieny, że pośród szerokiej grupy związków chemicznych posiadających właściwości rakotwórcze (np.: benzen, chlorek winylu, aminy aromatyczne) związki Cr^{VI} należą do nielicznych związków nieorganicznych wykazujących tą cechę i zostały również ujęte w wykazie substancji niebezpiecznych [3b-d].

Właściwości kancerogenne związków Cr^{VI} stały się dużym wyzwaniem dla uczonych. Jak to się dzieje, że związki chromu(VI) mogą indukować nowotwory? Z chemicznego punktu widzenia główną przyczyną wydają się być właściwości utleniające, jakie posiada jon chromianowy. Spośród kilku modeli wyjaśniających na gruncie chemicznym oddziaływanie Cr^{VI} z materiałem komórkowym, najważniejszym jest model opracowany przez Karen Wetterhahn, nazwany modelem „*uptake-reduction*” [4].

3. 3. 1. MODEL PRZYSWOJENIE-REDUKCJA (UPTAKE-REDUCTION)

Model *przyswojenie-redukcja* związków Cr^{VI} wyjaśnia fakt swobodnego wnikania CrO₄²⁻ do komórki przez jego strukturalne podobieństwo do jonów SO₄²⁻ i PO₄³⁻ [4,99]. Tetraedryczne jony (SO₄²⁻ i PO₄³⁻) posiadają w błonie komórkowej własne naturalne kanały (Rys.3.3.1). Jon chromianowy po przejściu przez błonę komórkową ulega w wyniku procesów oksydacyjno-redukcyjnych zachodzących w cytoplazmie redukcji do metabolitów takich jak na przykład Cr^V, Cr^{IV} oraz wolnych rodników. Metabolity powodują mutacje jądrowego DNA zaburzając tym samym naturalny metabolizm komórki [4,109,113-115].

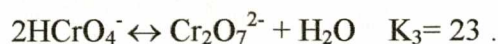
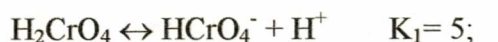


Rys.3.3.1. Mechanizm przyswojenie-redukcja związków Cr^{VI} [4,116].

Badania Wetterhahn oraz wyciągnięte z nich wnioski stały się impulsem do dalszych poszukiwań związanych z charakterystyką przemian jakim ulegają w układach biologicznych związki zawierające Cr^{VI}.

W oparciu o opracowany przez Wetterhahn model jest analizowany mechanizm procesów metabolicznych, którym ulega jon Cr^{VI} [108-109,116,124].

Tetraedryczny jon chromianowy CrO₄²⁻ jest najprostszym jonem Cr^{VI}. Zwiększenie stężenia jonów H⁺ w roztworze powoduje zarówno protonowanie jak również i powstawanie form polimerycznych, głównie jonów dwuchromianowych Cr₂O₇²⁻ [76]. W środowisku wodnym o pH = 3-11 chrom(VI) obecny jest w postaci form CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, H₂CrO₄ oraz Cr₂O₇²⁻ [116-119]. Równowagi, zależne od pH i stężenia Cr^{VI}, przebiegają następująco [119]:



W roztworach prostych soli chromianowych w środowisku o pH > 8 jon chromianowy występuje praktycznie jako jedyna forma Cr^{VI} [76,116,117]. Gdy

w roztworze obecne są np. cząsteczki liganda organicznego (1,10-fenantrolina), stan równowagi może przesunąć się, na przykład, w kierunku tworzenia jonów Cr₂O₇²⁻ [120].

Można sądzić, iż zaburzenie symetrii tetraedrycznej chromianu będzie barierą w swobodnym pokonywaniu kanałów błony komórkowej. Brasch i współpracownicy stwierdzili na podstawie analizy widm elektronowych w zakwaszonych roztworach związków Cr^{VI} obniżenie symetrii CrO₄²⁻ z T_d do C_{3v} (utworzenie formy HCrO₄⁻) [121]. Obecność HCrO₄⁻ została zakwestionowana przez Poulopoulou i współpracowników [118]. Późniejsze badania Brito i współpracowników metodami *ab initio* na podstawie dobrej zgodności teoretycznych długości wiązań oraz kątów dla HCrO₄⁻ z danymi eksperymentalnymi, potwierdziły obserwacje Brascha [122]. Możliwość istnienia formy HCrO₄⁻ nie ma jednak większego znaczenia dla środowiska komórkowego, ponieważ w fizjologicznym pH (~7.4) stężenie formy o obniżonej symetrii (HCrO₄⁻) jest bardzo małe, a dominującą formą (~ 96%) są aniony chromianowe [99].

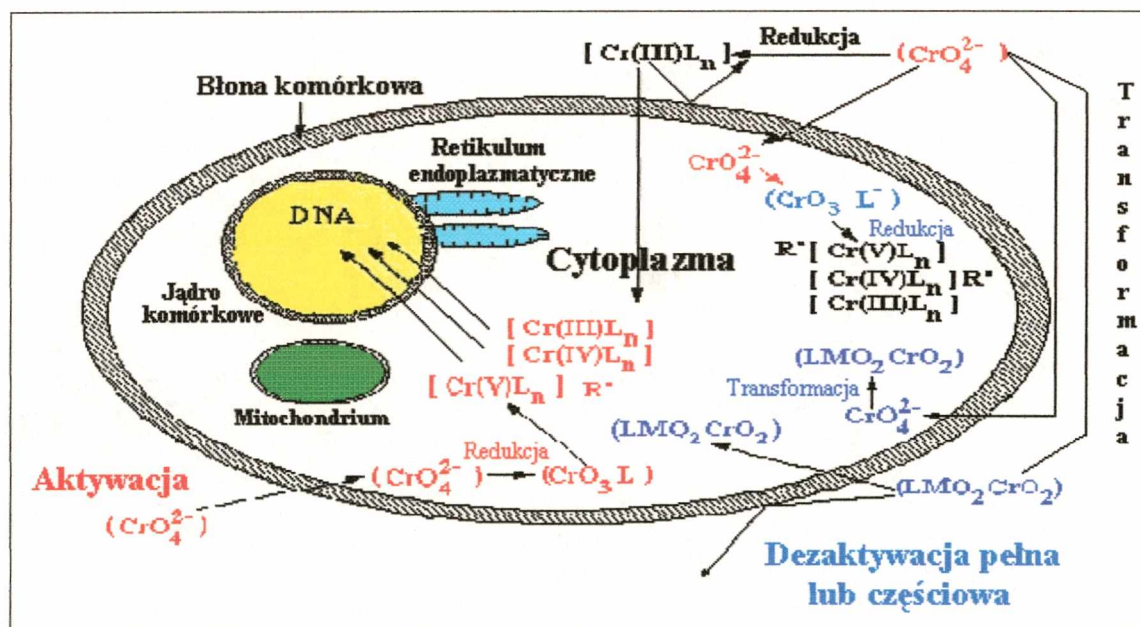
W modelowych badaniach transportu trój- i sześciowartościowych związków chromu przez anionowo i kationowo selektywne membrany zaobserwowane zostało, iż transport jonu chromianowego jest bardzo efektywny przy braku jonów SO₄²⁻ w roztworze [123]. Obniżenie stężenia jonów siarczanowych w środowisku komórkowym będzie sprzyjać więc wzrostowi stężenia jonów CrO₄²⁻ wewnątrz komórki, a tym samym i procesom mutacji.

Procesy redukcji Cr^{VI} były badane w roztworach wodnych w obecności kwasu askorbinowego oraz innych nieenzymatycznych reduktorów komórkowych (cysteina, glutation) [124]. Podejmowano również próby charakterystyki stałych produktów wyizolowanych z tych układów [125-126]. Lay i współpracownicy [116] zaobserwowali, iż redukcja związków Cr^{VI} zachodzi nie tylko wewnątrz komórki, ale również przed błoną komórkową i wydaje się być naturalnym mechanizmem obronnym. Związki Cr^{III} trudniej wnikają do wnętrza komórki, a błona komórkowa ze względu na swą selektywność stanowi naturalną barierę ochronną dla ksenobiotyków. Nie wiadomo dlaczego część Cr^{VI} przechodzi przez błonę a część ulega redukcji przed błoną komórkową. Badania *in vitro* redukcji Cr^{VI} → Cr^{III} prowadzone przez Gammelgaard i współautorów [127] w sztucznym środowisku soków żołądkowych dostarczyły informacji o czasie redukcji, który wynosi 23 minuty. Czas przemiany Cr^{VI} → Cr^{III} jest silnie zależny od całkowitego stężenia Cr^{VI} w danym momencie.

Odrębne pole badań stanowią nie wyjaśnione procesy, jakim ulegają nierozpuszczalne chromiany oraz ich transport przez błonę komórkową, na przykład poprzez mechanizm fagocytozy [116].

3.3.2. MODEL KOORDYNACYJNY OBNIŻENIA MUTAGENNOŚCI Cr^{VI}

Funkcjonujący w literaturze tzw. *model koordynacyjny obniżenia mutagenności* jest jedną z prób wyjaśnienia w jaki sposób można zapobiec pokonaniu przez jon CrO_4^{2-} błony komórkowej i przez to nie dopuszczenia do redukcji w cytoplazmie do mutagennych metabolitów (Rys.3.3.2) [10]. Model został zaproponowany i opracowany na podstawie obserwacji właściwości biologicznych chromianowych kompleksów Cu^{II} z ligandami organicznymi [8-9]. Wyizolowane zostały związki kompleksowe Cu^{II} o wzorze ogólnym CuL_xX (gdzie L - 2,2'-dipirydył, 1,10-fenantrolina, 2-(2'-pirydyno)imidazol), X- CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [8-9,128-129]. Stwierdzono, iż w niektórych związkach kompleksowych jony Cr^{VI} są skoordynowane z jonem Cu^{II} [128-129]. Wykonane testy biologiczne Ames wykazały ich obniżoną aktywność mutagenną względem wzorca (K_2CrO_4) [8-9]. W celu wyjaśnienia tej obserwacji postawiono hipotezę, iż koordynacja jonów chromianowych i dwuchromianowych do jonów metali może wpływać na obniżenie mutagenności związków Cr^{VI} [8-9,10].



Rys.3.3.2. Schemat modelu koordynacyjnego obniżenia mutagenności Cr^{VI} [10].

Reasumując, *model koordynacyjny* obniżenia mutagenności Cr^{VI} opiera się na założeniu, że w pewnych warunkach jon chromianowy może posiadać właściwości liganda. Koordynacja do jonu centralnego zaburza tetraedryczną symetrię jonu chromianowego, przez co powstałe formy będą „sterycznie niedopasowane” do kanału jonowego błony komórkowej. Jeśli natomiast w jakiś sposób uda się całemu związkowi kompleksowemu pokonać błonę komórkową i przedostać się do cytoplazmy, to w formie skoordynowanej jon CrO₄²⁻ będzie nieaktywny lub mniej aktywny w stosunku do organicznych składników komórki niż izolowany jon chromianowy [10]. Drugim założeniem modelu jest fakt, iż przedredukcyjna forma jonów Cr^{VI} to pseudotetraedryczne jony CrO₃(L)⁻ również odbiegające geometrią od kanału w błonie komórkowej [10,130].

Jak wspomniano we Wprowadzeniu, w badaniach biologicznych, zarówno *in vivo*, jak i *in vitro*, śledzenie aktywności mutagennej Cr^{VI} przeprowadza się na prostych solach chromianowych i dwuchromianowych (np.: K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇). Wydaje się jednak, że ze względu na oddziaływania związków chromu, tak w komórce, jak i poza komórką, lepszym modelem dla układów rzeczywistych są związki kompleksowe.

Zatem, założenia *modelu koordynacyjnego* można sprowadzić do konkretnych stwierdzeń:

- ⇒ jeśli jon chromianowy jest skoordynowany do jonu metalu, to układ wykazuje obniżoną genotoksyczność w stosunku do wzorca, jaką jest prosta sól Cr^{VI}-K₂CrO₄;
- ⇒ jeśli jon chromianowy nie jest skoordynowany, to aktywność mutagenna kompleksu będzie porównywalna ze wzorcem.

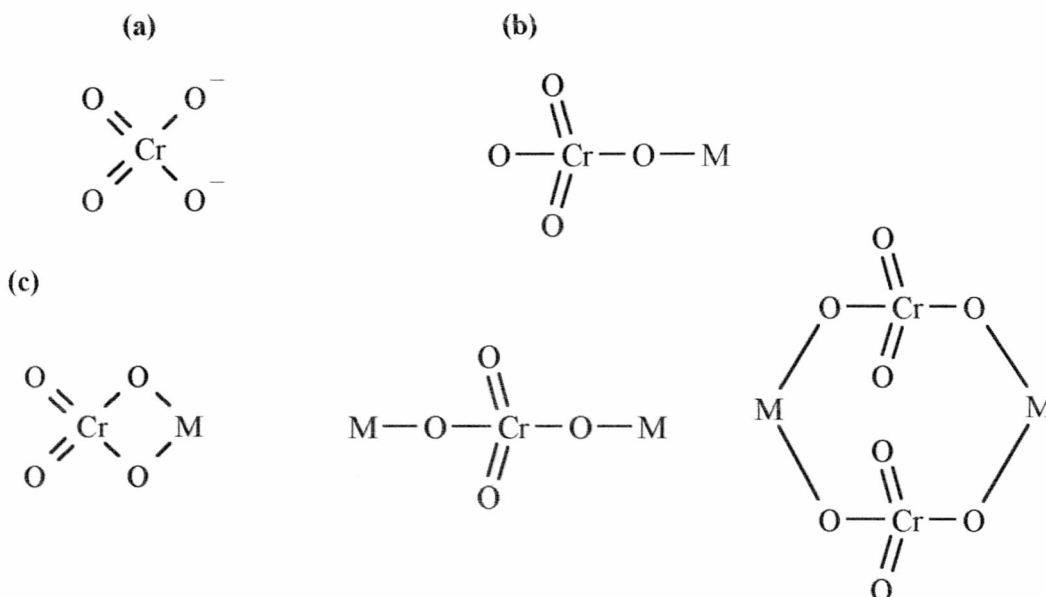
Wyjaśnienie faktu obniżenia mutagenności poprzez koordynację chromianu w związkach z jonami Cu^{II} oraz ligandem organicznym było pierwszym krokiem w analizie tak skomplikowanego zjawiska, jak mutagenność związków Cr^{VI}. Kolejnym etapem prac nad *modelem koordynacyjnym* były syntezy, badania fizykochemiczne oraz biologiczne chromianowych kompleksów Ni^{II} z 2,2'-bpy [131-132], 1,10-phen [133-134], 2,4'-bpy oraz neokuproiną [135-136]. Otrzymano kompleksy, zarówno ze skoordynowanym, jak i nieskoordynowanym anionem chromianowym. Wszystkie wyizolowane z tego układu stałe związki kompleksowe wykazywały podwyższoną aktywność genotoksyczną w stosunku do wzorca lub aktywność na jego poziomie [135]. W chwili obecnej można postawić hipotezę, iż koordynacja jonu chromianowego do jonu Ni^{II}, w przeciwieństwie do koordynacji z jonem Cu^{II}, nie wpływa na

obniżenie genotoksyczności Cr^{VI}. Na tym etapie badań, słusznym wydaje się stwierdzenie, iż jony Ni^{II} oraz Cr^{VI} są względem siebie komutagenami [135]. Wydaje się również, że istotny wpływ na mutagenność związków kompleksowych zawierających Cr^{VI} będzie miała obecność, oprócz jonu(ów) metalu przejściowego, innych składników układów, na przykład ligandów organicznych, anionów i kationów nieorganicznych a także i cząsteczek rozpuszczalników.

3. 3. 3. GRUPY CHROMIANOWE I DWUCHROMIANOWE JAKO ANIONY ORAZ LIGANDY

Jony chromianowe ze względu na tetraedryczną budowę [137-158] znalazły swoje miejsce w chemii koordynacyjnej pośród strukturalnie podobnych sobie grup takich jak na przykład, SO₄²⁻ [159-162], PO₄³⁻ [147], ClO₄⁻ [163-170], MnO₄²⁻ [171], MoO₄²⁻ [140-142,155] oraz WO₄²⁻ [141,155-156]. Jony te wchodzi w skład kompleksów [137-171] i mogą wbudowywać się w strukturę związku kompleksowego na trzy różne sposoby (Schemat 3.3.1) :

- jako anion (nieskoordynowany przeciwjon);
- jednomiejscowo (monodentatnie);
- dwumiejscowo (kleszczowo bądź tworząc mostek pojedynczy lub mostek podwójny).

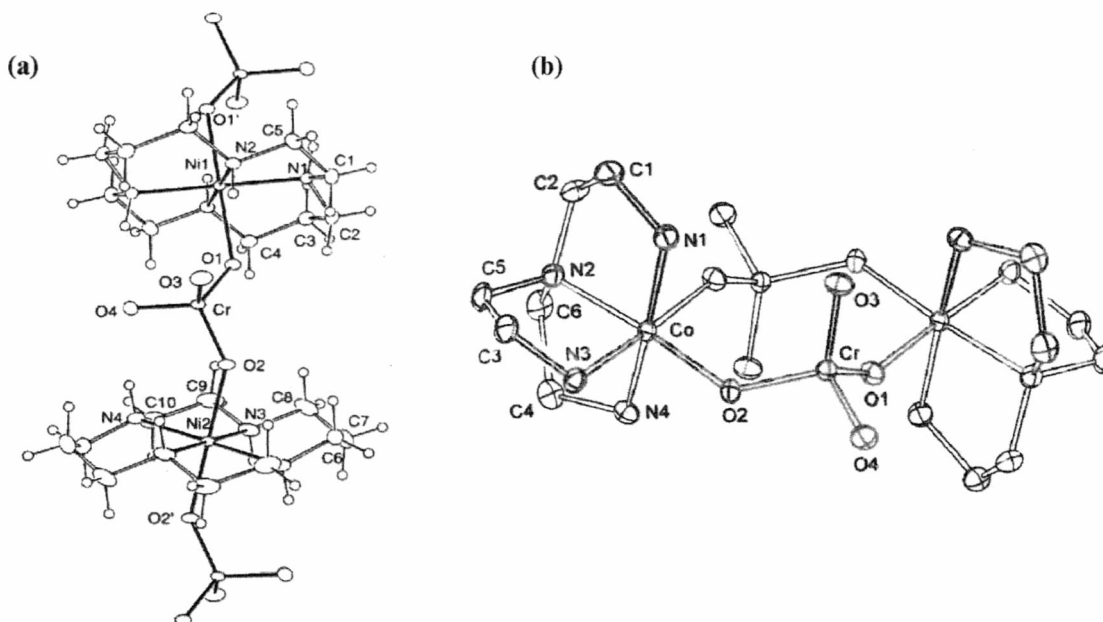


Schemat 3.3.1. Sposoby koordynacji jonu CrO₄²⁻.

Przy braku koordynacji, tetraedryczna budowa anionu chromianowego nie zostaje zaburzona i długości wiązań zostają zachowane. W przypadku koordynacji

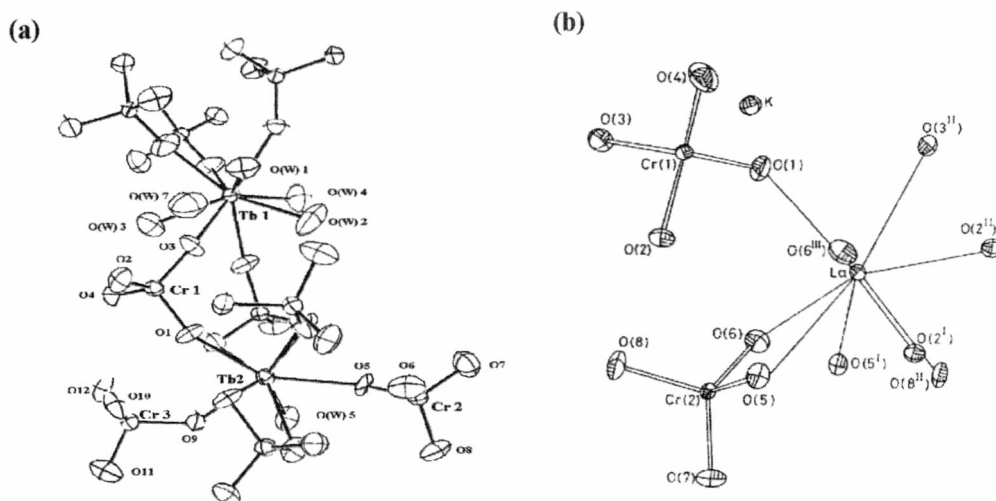
monodentatnej jon CrO_4^{2-} przyłącza się przez jeden atom tlenu i utworzone zostaje wiązanie koordynacyjne M-O-Cr (Schemat 3.3.1, Rys.3.3.3) [147,148,152,154]. Anionowa pozycja chromianu oraz koordynacja jednomiejscowa to przypadki nieliczne [143,154,157]. Trzecim sposobem połączenia jest koordynacja dwumiejscowa [138,143,146-148,152-154]. Należy jednak zaznaczyć, że ta ostatnia może być realizowana jako połączenie chelatowe lub mostkowe (Schemat 3.3.1). Jon chromianowy w koordynacji kleszczowej przyłącza się dwoma atomami tlenu do jednego jonu metalu (Schemat 3.3.1, Rys.3.3.4), natomiast w pozycji mostka połączenie następuje również przez dwa atomy tlenu, ale do dwóch centrów metalicznych (Schemat 3.3.1, Rys.3.3.3)

Spośród wszystkich sposobów koordynacji „mostek” wydaje się być najbardziej typowym połączeniem dla chromianu. Oshio i współpracownicy zastosowali mostki chromianowe jako ogniwa do tworzenia struktur polimerowych jedno-, dwuwymiarowych i śledzenia właściwości magnetycznych tego typu układów (Rys.3.3.3(a)) [140-141,143].



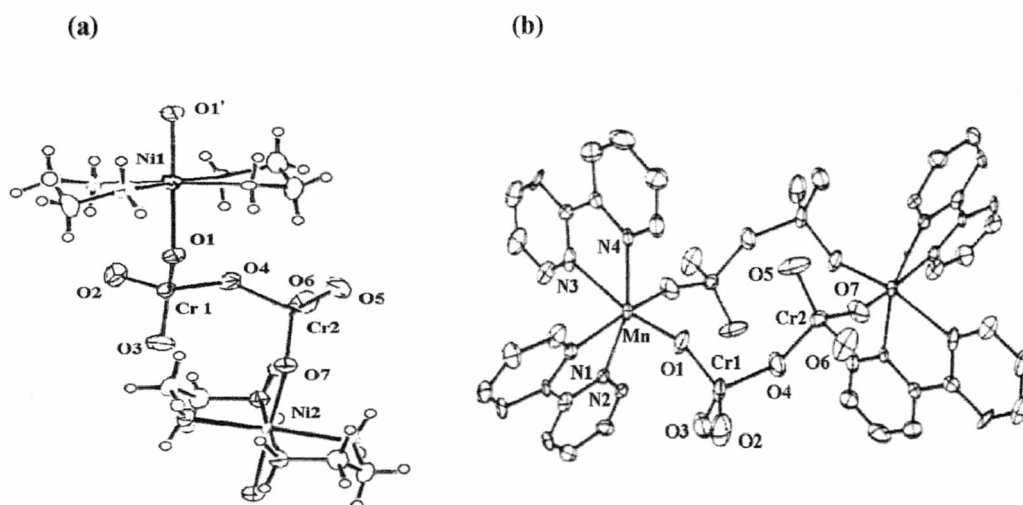
Rys. 3.3.3. Mostkowa koordynacja jonu CrO_4^{2-} w (a) *katena*-(μ - CrO_4 -O,O')[Ni(cyclam)]·2H₂O [143] oraz mostek podwójny w (b) [Co₂(tren)₂(CrO₄)₂](ClO₄)₂ [154].

Istnieje grupa związków kompleksowych, w których obecnych jest kilka jonów chromianowych i każdy z nich jest w inny sposób skoordynowany (Rys.3.3.4) [137,147-148,151-152].



Rys.3.3.4. Pozycja jonu CrO_4^{2-} w (a) $[Tb_2(CrO_4)_3(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$ i (b) $KLa(CrO_4)_2$ [148, 152].

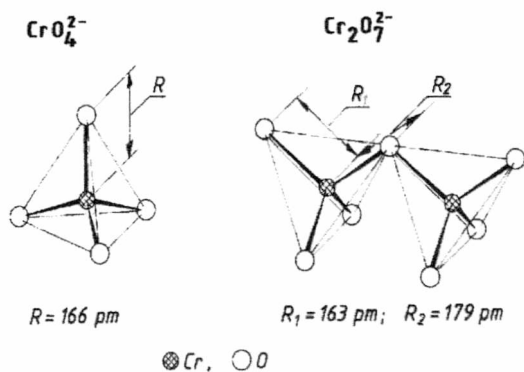
Dane literaturowe świadczą, że jon chromianowy jako ligand wykazuje dużą różnorodność w połączeniach z jonami metali [137-158]. Tak wielu sposobów koordynacji nie obserwuje się dla jonów dwuchromianowych, które w związkach kompleksowych występują jako przeciwjony lub są skoordynowane mostkowo [146,172-175]. W przypadku koordynacji mostkowej, podobnie jak dla jonów chromianowych, obserwuje się mostek pojedynczy i podwójny [172-173] (Rys.3.3.5). Jony $Cr_2O_7^{2-}$ ze względu na swą przestrzenną budowę nie koordynują kleszczowo; nie ma też doniesień literaturowych, w których opisywane jest ich połączenie monodentatne.



Rys.3.3.5. Mostkowa koordynacja jonu $Cr_2O_7^{2-}$ w związkach (a) $[Ni(en)_2Cr_2O_7]$ i (b) $[Mn_2(Cr_2O_7)_2(bpy)_4]$ [172-173].

3.3.4. STRUKTURA KRystaliczna JONÓW CrO₄²⁻ i Cr₂O₇²⁻

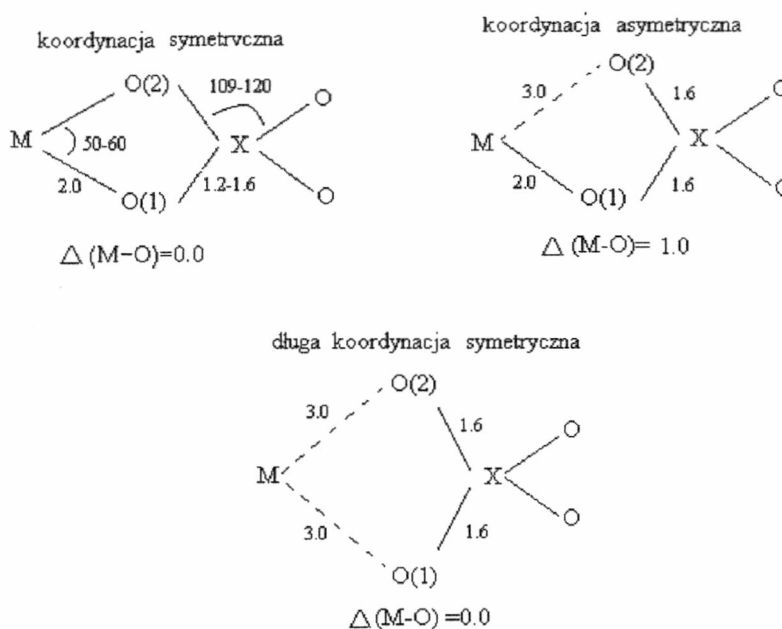
Struktura geometryczna (Rys.3.3.6), a tym samym i krystaliczna jonów CrO₄²⁻ i Cr₂O₇²⁻, znana jest od dawna [76,176-183]. Jony chromianowe są izostruktralne do



Rys.3.3.6. Struktury geometryczne jonów CrO₄²⁻ i Cr₂O₇²⁻ [76].

jonów siarczanowych, a parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: $a = 7.663(3) \text{ \AA}$, $b = 10.388(4) \text{ \AA}$, $c = 5.922(3) \text{ \AA}$ i $V = 471.3 \text{ \AA}^3$ [176]. Długości wiązań Cr-O w nieskoordynowanym jonie CrO₄²⁻ mieszczą się w przedziale 1.660 - 1.670 $\text{\AA}$ [176].

W związku kompleksowym, gdy jon chromianowy pełni rolę anionu, długości wiązań pozostają niezmienione, a jon zachowuje swą tetraedryczną budowę. Zmiany w długościach wiązań obserwuje się dopiero pod wpływem koordynacji do metalu. W monodentatnie skoordynowanym jonie chromianowym wydłużone zostaje jedno z wiązań Cr-O nawet do 1,678 $\text{\AA}$ [148]. Największe jednak zmiany w długościach wiązań obserwuje się w koordynacji bidentatnej. Długość wiązania Cr-O, przez które występuje koordynacja, zbliża się nawet do wartości 1.684(5) $\text{\AA}$ [145]. W połączeniu bidentatnym, zarówno kleszczowym jak i mostkowym, można doszukać się nierównych zmian długości wiązań Cr-O w obrębie jednej grupy chromianowej. Brak jednakowych długości wiązań M-O-Cr pociąga za sobą asymetrię koordynacji. Na przykład, w związku $\text{SmL}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L = sześćoazodonorowy ligand makrocycliczny, C₂₂H₂₆N₆), w którym jon chromianowy połączony jest kleszczowo, odległości Cr-O są równe odpowiednio 1.662(7) $\text{\AA}$ oraz 1.659(6) $\text{\AA}$ i są to dwa najdłuższe wiązania w jonie CrO₄²⁻ [146]. Połączenie z jonem europu(III) w związku $\text{EuL}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L = sześćoazodonorowy ligand makrocycliczny, C₂₂H₂₆N₆) sprawiło, iż wiązania koordynacyjne Cr-O (1.665 $\text{\AA}$ i 1.679 $\text{\AA}$) są najdłuższe pośród wszystkich wiązań Cr-O występujących w chromianie [146]. Asymetrię długości wiązań obserwuje się również w połączeniu mostkowym, gdzie długości wiązań Cr-O biorących udział w koordynacji wynoszą od 1.641(2) $\text{\AA}$ do 1.655(3) [149].



Schemat 3.3.2. Przykłady różnic długości wiązań Cr-O w koordynacji bidentatnej (M-metal, X=Cr, S, Mn, Mo) [37].

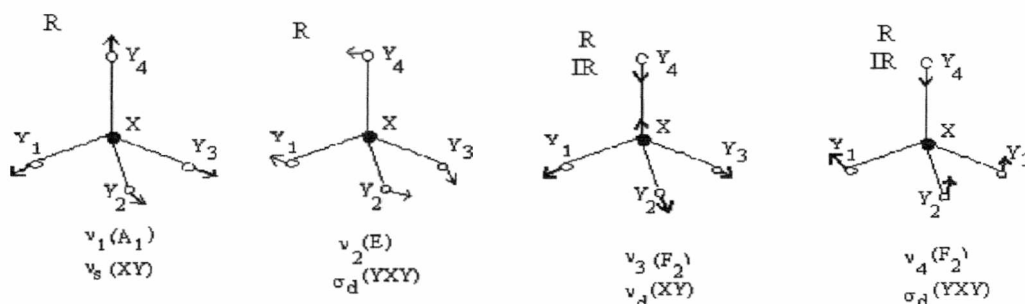
Dla izolowanego jonu dwuchromianowego badania krystalograficzne wykazały dwa rodzaje wiązań: Cr(1)-O (końcowych atomów tlenu) oraz wiązanie Cr(1)-O do mostkowego atomu tlenu. Długość pierwszego wiązania zamyka się przedziale 1.610-1.654 Å, natomiast drugie wiązanie jest dłuższe i wynosi 1.784-1.798 Å. Atomy Cr(1) oraz Cr(2) oddalone są od siebie o około 3.6 Å [177]. Kąt Cr(1)-O-Cr(2) waha się w granicy 100-126° w zależności od rodzaju badanej soli, na przykład NaCr₂O₇ φ= 126°, (NH₄)₂Cr₂O₇ φ= 121°, K₂Cr₂O₇ φ= 104° [181], natomiast w Ag₂Cr₂O₇ wynosi 121.6° [183]. Oczywiście, koordynacja do jonu metalu pociąga za sobą zmianę długości wiązania Cr(1)-O 1.612(7) Å oraz Cr(2)-O 1.651 Å [173].

3. 3. 5. BADANIA SPEKTROSKOPOWE JONÓW CrO₄²⁻ I Cr₂O₇²⁻

Struktura krystaliczna jonów chromianowych i dwuchromianowych jest znana od dawna [176-183], natomiast struktura molekularna obu jonów była i jest przedmiotem wyjątkowo licznych badań zwłaszcza spektroskopowych oraz obliczeń teoretycznych, z uwzględnieniem różnych modeli teorii orbitali molekularnych [76,184-187,195-217].

3. 3. 5. 1. Spektroskopia oscylacyjna

Dla związków o symetrii T_d , do grupy których należy jon CrO_4^{2-} [184-186], istnieją cztery drgania normalne $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$, $\nu_4(F_2)$ (Schemat 3.3.3). Wszystkie są aktywne w widmie Ramana [184].



Schemat 3.3.3. Drgania normalne w tetraedrycznej molekuły typu XY_4 [184].

Drgania ν_2 i ν_4 są często obserwowane w widmie Ramana jako pasma nieodseparowane. Weinstock i współpracownicy [178] wykazali, że w widmie jonów MnO_4^{2-} lub ReO_4^- drganie ν_2 jest silniejsze niż ν_4 . Dla symetrii T_d spośród czterech drgań normalnych tylko drgania ν_3 i ν_4 są aktywne w podczerwieni (Schemat 3.3.3), natomiast drgania ν_1 oraz ν_2 stają się aktywne podczas obniżenia symetrii T_d a ponadto odpowiednie pasma ulegają rozszczepieniu (Tabela 3.3.1) [184].

Tabela 3.3.1. Korelacje pomiędzy symetrią a drganiami normalnymi dla tetraedrycznej cząsteczki XY_4 [184].

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(IR,R)$	$F_2(IR,R)$	CrO_4^{2-}
C_{3v}	$A_1(IR,R)$	$E(IR,R)$	$A_1(IR,R)+E(IR,R)$	$A_1(IR,R)+E(IR,R)$	CrO_3Cl^-
C_{2v}	$A_1(IR,R)$	$A_1(IR,R)+A_2(R)$	$A_1(IR,R)+B_1(IR,R)+B_2(IR,R)$	$A_1(IR,R)+B_1(IR,R)+B_2(IR,R)$	CrO_2Cl_2

IR - drganie aktywne w widmie podczerwieni; R - drganie aktywne w widmie ramanowskim.

Na podstawie obserwacji położenia wszystkich czterech rodzajów drgań w oksoanionach (np.: SO_4^{2-} , MnO_4^{2-}) zaobserwowano, iż pasma odpowiadające tym drganiom położone są zgodnie z regułą: $\nu_3 > \nu_1$, $\nu_4 > \nu_2$ oraz $\nu_3, \nu_1 > \nu_4, \nu_2$ [184]. Z tego też powodu drgań ν_3 dla jonu CrO_4^{2-} poszukuje się w regionie $880\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 \sim 850\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4\ 370\text{--}395\text{ cm}^{-1}$ natomiast drgań ν_2 w obszarze $340\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ [184-187].

Jak zostało wspomniane w Rozdziale 3.3.3 jon chromianowy może łączyć się z jonem metalu przez jeden lub przez dwa atomy tlenu (Schemat 3.3.1). Koordynacja może być jedną z przyczyn obniżenia symetrii jonów CrO_4^{2-} . W koordynacji monodentatnej jon chromianowy przyjmuje symetrię C_{3v} , a jej przejawem w widmie podczerwieni jest rozszczepienie pasm odpowiadających drganiom ν_3 oraz ν_4 na dwie składowe (Tabela 3.3.1). W obu odmianach koordynacji bidentatnej (kleszczowej i mostkowej), w których jon chromianowy przyjmuje symetrię C_{2v} , obserwuje się rozszczepienie pasm odpowiadającym drganiom ν_2 oraz ν_3 , ν_4 odpowiednio na dwie i trzy składowe (Tabela 3.3.1). Z punktu widzenia teorii grup oba przypadki koordynacji dwumiejscowej traktuje się jako jedną, dlatego też wynikają duże trudności w jednoznacznym rozróżnieniu koordynacji mostkowej i kleszczowej tylko na podstawie widma oscylacyjnego. Barraclough i współpracownicy [179] oraz Eskenazi i współpracownicy [180] w związkach kompleksowych zawierających jony SO_4^{2-} zaobserwowali przesunięcie pasm odpowiadających drganiu ν_3 dla koordynacji chelatowej w porównaniu z położeniem pasma tego drgania dla koordynacji mostkowej o $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ w kierunku wyższych energii [184]. Różnica w położeniach pasm jest, jak do tej pory, jedynym kryterium rozróżnienia koordynacji mostkowej i kleszczowej na podstawie widma w podczerwieni.

Analiza widma oscylacyjnego jonu dwuchromianowego ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) odbywa się poprzez analogię jego budowy do molekuł typu X_2Y_7 ($\text{Y}_3\text{X}-\text{Y}-\text{XY}_3$) o grupie punktowej C_s , C_{2v} , D_3 lub D_{3h} w zależności od wzajemnej orientacji dwóch grup $-\text{XY}_3$. Jeśli mostek XYX jest nieliniowy, to związek posiada grupę punktową C_{2v} [184]. Dwuchromian potasu należy do grupy związków posiadających mostek nieliniowy i symetrię punktową $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - C_{2v}$ [183-184].

W jonie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, podobnie jak $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ i $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, 21 drgań normalnych można podzielić na płaszczyznowe i pozapłaszczyznowe drgania grup $-\text{CrO}_3$ oraz szkieletowe drgania mostka OCrO ($\nu_{\text{as}}(\text{YX}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{YX}_2)$, $\delta(\text{YX}_2)$). Spośród wszystkich drgań, 17 jest aktywnych w podczerwieni [184].

Tabela 3.3.2. Korelacje pomiędzy symetrią a drganiami normalnymi dla X₂Y₇ [184].

Grupa punktowa	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A' ₁ (R)	A'' ₂ (IR)	E'(IR, R)	E'(IR, R)
D₃	A ₁ (R)	A ₂ (IR)	E(IR, R)	E(IR, R)
C_{2v}	A ₁ (IR, R)	B ₁ (IR, R)	A ₁ (IR, R)+B ₂ (IR, R)	A ₁ (IR, R)+B ₂ (IR, R)
C_s	A'(IR, R)	A''(IR, R)	A'(IR, R)+A'(IR, R)	A'(IR, R)+A'(IR, R)

IR - drganie aktywne w podczerwieni; R - drganie aktywne w widmie ramanowskim.

W układach typu X₂O₇²⁻ o symetrii D_{3h} drgania można podzielić na dwie grupy: drgania o symetrii A i drgania o symetrii E [184]. Do drgań typu A należą: symetryczne rozciągające drgania grup -XY₃ (ν_1), antysymetryczne i symetryczne drgania rozciągające mostka CrOCr (ν_2) oraz symetryczne zginające grup -XY₃ (ν_3). Drgania rozciągające antysymetryczne (ν_4), zginające (ν_5) oraz kołyszące (ν_6) grup -CrO₃ należą do typu E. Wnikliwa analiza widma oscylacyjnego K₂Cr₂O₇ (C_{2v}) pozwoliła na wyodrębnienie obszarów energetycznych występowania pasm odpowiadających poszczególnym drganiom. Pasma drgań (ν_1) położone są na widmie w obszarze 885-908 cm⁻¹, (ν_2) 555-565 cm⁻¹ oraz 764-796 cm⁻¹, (ν_3) 365 cm⁻¹ (ν_4) 920-970 cm⁻¹, a (ν_5 i ν_6) 280-320 cm⁻¹. Najniżej energetycznie, (130-150 cm⁻¹) położone są pasma odpowiadające drganiom torsyjnym [185]. Na podstawie odległości położenia między pasmami odpowiadającymi drganiom ν_{as} i ν_s X-Y-X można wnioskować o wielkości kąta w mostku. Dla M₂P₂O₇, analogu K₂Cr₂O₇, gdy kąt P-O-P jest większy niż 115° pasmo drgania ν_{as} położone jest o 215-230 cm⁻¹ wyżej w stosunku do ν_s [184, 218], gdy kąt wzrasta to separacja pasm również. Dla układu dwumostkowego w pierścieniu M₂O₂, gdy kąt M-O-M wynosi ~80-90°, różnica energii drgań antysymetrycznych i symetrycznych znacznie zmniejsza się. W spektroskopii oscylacyjnej poszukiwaniem oraz interpretacją pasm wynikających z drgań mostka zainteresowało się wielu badaczy [188-192]. Wiadomo, że jeśli mostek M-O-M jest liniowy to drganie $\nu_{as}(\text{MOM})$ jest aktywne tylko w IR, natomiast $\nu_s(\text{MOM})$ jest aktywne tylko w widmie Ramana [184]. Położenie pasm odpowiadających drganiom antysymetrycznym i symetrycznym w mostkach liniowych wybranych związków kompleksowych homo- i heterometalicznych zawiera Tabela 3.3.3.

Tabela 3.3.3. Energie drgań (cm⁻¹) mostka w homo- i heterometalicznych związkach kompleksowych.

Kompleks		ν_{as}	ν_s	
Fe(TPP) ₂ O	Fe-O-Fe	885	365	[188]
[Cr(TPP) ₂ O	Cr-O-Cr	860	-	[189]
(TPP)CrOFe(TPP)	Cr-O-Fe	843	-	[190]
[(ReCl ₅) ₂ O	Re-O-Re	-	229	[191]

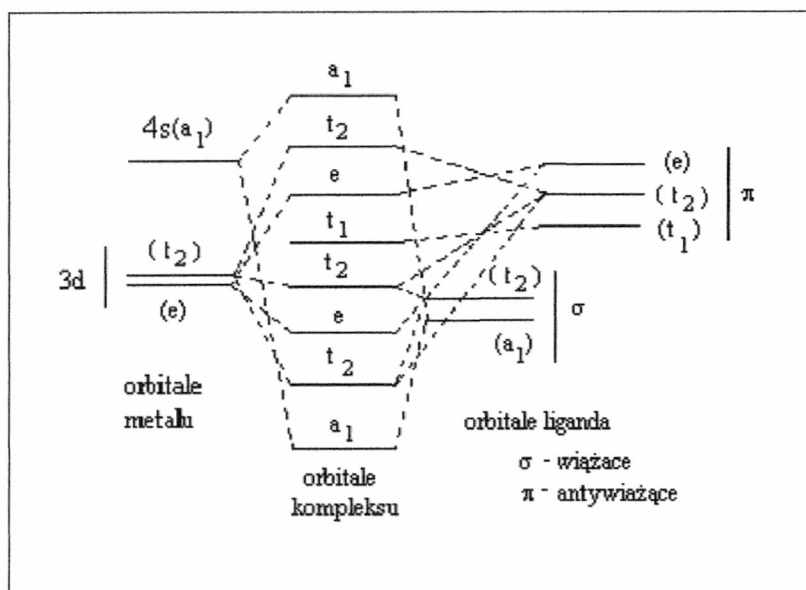
TPP - tetrafenylporfiryna.

Pasma pochodzące od drgań w mostku posiadają małą intensywność. Chaudhuri i współpracownicy [142] w widmie oscylacyjnym związku L₂Fe₂(CrO₄)₃ (L - 1,4,7-trimetylo-1,4,7-triazacyklononan) nie obserwuje żadnych pasm, które można przypisać drganiom pochodzącym od mostka Fe-O-Cr. Kąt mostka Fe-O-Cr wynosi od 145° do 158°, jest to więc mostek nieliniowy. Mimo nieliniowości połączenia, Chaudhuri twierdzi, iż $\nu_{as}(\text{FeOCr})$ jest zbyt słabe aby obserwować je w podczerwieni [142].

W jonach dwuchromianowych mostek Cr-O-Cr jest nieliniowy, a intensywne pasma drgań ν_{as} i ν_s obserwuje się odpowiednio w obszarach 760-796 cm⁻¹ i 555-565 cm⁻¹.

3. 3. 5. 2. Spektroskopia elektronowa

W widmach elektronowych związków Cr^{VI} w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu obserwuje się szereg pasm [192-216], których intensywność wskazuje na przejścia typu *CT* (przeniesienia elektronu z orbitali tlenu na wolne orbitale Cr^{VI}). Położenia pasm odpowiadających przejściom *CT* w przypadku jonów CrO₄²⁻ oraz Cr₂O₇²⁻ pozwalają wyjaśnić ich zabarwienie (konfiguracja elektronowa - 3d⁰ 4s⁰) [193-195]. Przejścia takie nie są zabronione żadnymi regułami wyboru. Na podstawie teorii orbitali molekularnych wnioskuje się, iż dla wszystkich jonów typu MO₄ⁿ⁻ schemat orbitali molekularnych jest identyczny (Rys.3.3.7). Różnice widoczne są w wartościach energii dla poszczególnych orbitali, które wynikają z siły i długości wiązań [194].

Rys.3.3.7. Schemat orbitali molekularnych jonu CrO_4^{2-} [198].

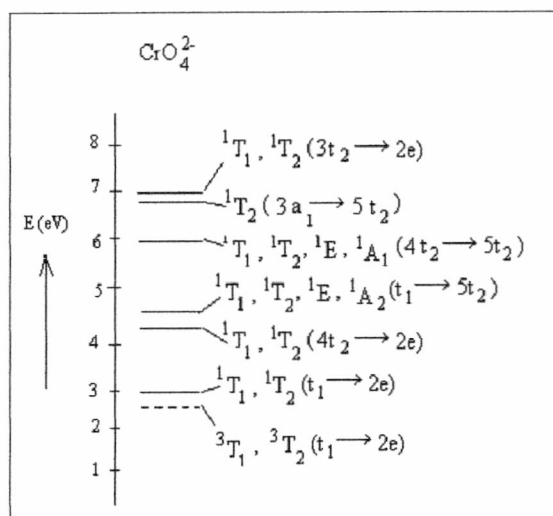
Jak już wcześniej wspomniano, wszystkie przejścia są efektem wzbudzeń elektronowych z przeniesieniem ładunku. W literaturze nie ma pełnej zgodności co do zapisu wzbudzeń [205, 212]. Na przykład, Ziegler i współpracownicy podzielili obszar 20000-50000 cm^{-1} na cztery regiony z trzema rodzajami wzbudzeń: $t_1 \rightarrow 2e$, $4t_2 \rightarrow 2e$, $t_1 \rightarrow 5t_2$ oraz $4t_2 \rightarrow 5t_2$, położonymi zgodnie ze wzrastającą energią (Tabela 3.3.4) [205].

Tabela 3.3.4. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie CrO_4^{2-} [205].

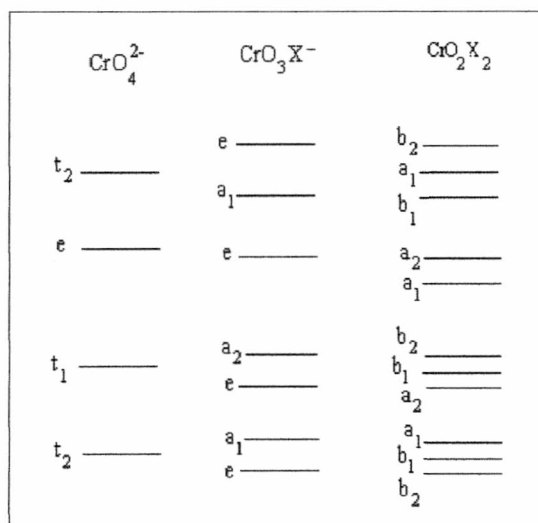
	ΔE_{obl}	ΔE_{obl}	ΔE_{exp}
$t_1 \rightarrow 2e$	24520	26620	26780
$4t_2 \rightarrow 2e$	35329	36940	36540
$t_1 \rightarrow 5t_2$	36140	39530	39200
$4t_2 \rightarrow 5t_2$	49280	50410	48800

Badania nad strukturą elektronową oksoanionów prowadził Blasse, który w oparciu o przesłanki, zarówno teoretyczne, jak i eksperymentalne, zaproponował nową interpretację ich widm elektronowych (Rys.3.3.8) [212].

Wraz z obniżeniem symetrii jonu chromianowego od T_d do C_{3v} i C_{2v} poziomy ulegają rozszczepieniu (Rys.3.3.9).



Rys.3.3.8. Schemat poziomów elektronowych oraz rodzaje wzbudzeń w jonie CrO_4^{2-} [212].



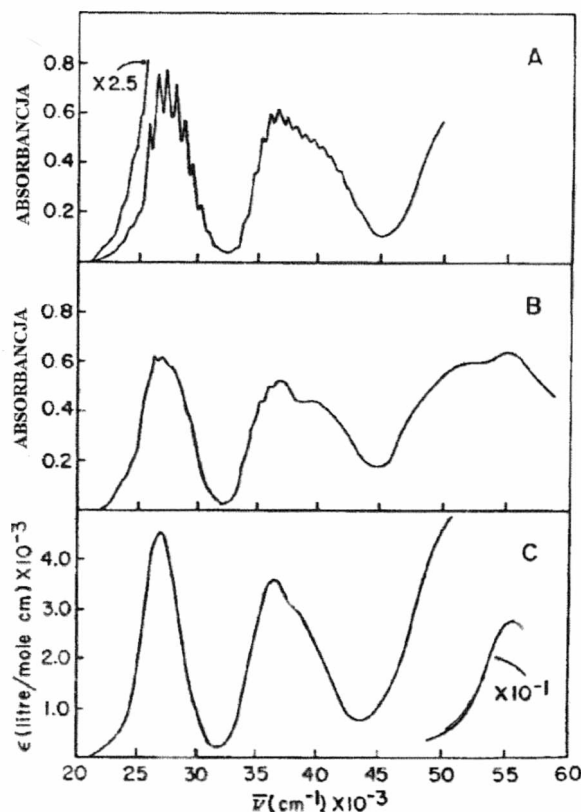
Rys.3.3.9. Poziomy energię dla CrO_4^{2-} (T_d), CrO_3X^- (C_{3v}) i CrO_2X_2 (C_{2v}), gdzie $X = \text{F}$ lub Cl [199, 195].

Ze względu na intensywność pasm (a tym samym i rodzaj przejść) widmo elektronowe związków Cr^{VI} w obszarze $14000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$ można podzielić na dwa zakresy: $14000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$ i $20000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$.

♦ $20000\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$

W tym obszarze obserwowane są pasma pochodzące od przejść ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ wynikające z różnych konfiguracji elektronowych (Rys.3.3.8, Rys.3.3.10) [195–196, 198, 210]. Pasma pochodzące od przejść ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ położone są powyżej 30000 cm^{-1} [201, 205, 210]. Pasma przypisane przejściu ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2 (t_1 \rightarrow 2e)$ położone jest w regionie $26000\text{--}29000\text{ cm}^{-1}$ [195, 196, 198, 201, 205, 210, 211, 215], a jego intensywność wynosi $\sim 3000\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Na paśmie obserwowana jest regularna progresja o energii kwantu 780 cm^{-1} [210]. Struktura wibronowa jest wynikiem sprzęgania się przejścia elektronowego z drganiem całkowicie symetrycznym ν_1 Cr-O, które w stanie podstawowym posiada energię 850 cm^{-1} , a na widmie elektronowym wielkość ta jest zredukowana o $\sim 10\%$. Struktura wibronowa jest wyraźnie widoczna w rozpuszczalnikach aprotycznych (np.: acetonitryl) [197] oraz w niskotemperaturowych pomiarach kryształu [210, 215]. Obniżenie symetrii powoduje rozszczepienie pasma odpowiadającemu przejściu ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2 (T_d)$ na składowe 1E i 1A_1 ,

różnica energetyczna rozszczepienia wynosi $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ a składowa 1A_1 jest wyżej energetyczna [203].



Rys.3.3.10.
Widmo elektronowe (a) Cs_2CrO_4
w 77K (b) w 300K oraz (c) w roztworze
(woda) w 300K [210].

Pasmo pochodzące od przejścia dipolowo wzbronionego $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$, w porównaniu z pasmem przypisywanym dipolowo dozwolonemu przejściu $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$, położone jest niżej energetycznie - w obszarze $21000\text{--}24000\text{ cm}^{-1}$ [195,204]. Dla jonów VO_4^{3-} pasma przejść singlet-singlet (1T_1 i 1T_2) oddalone są od siebie o 4500 cm^{-1} [201]. Ziegler i współpracownicy obliczyli dla chromianów, że różnica energetyczna między położeniami tych pasm powinna wynosić 2100 cm^{-1} [205], natomiast dane eksperymentalne wskazują na wielkość $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ [212].

Johnson i współpracownicy zaobserwowali w widmie Cs_2CrO_4 , iż pasmo odpowiadające przejściu $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ składa się z trzech składowych oddalonych od siebie o 720 cm^{-1} [210], które mogą być elementami struktury wibronowej. Dla chloropochodnych chromianów: CrO_3Cl^- (symetria C_{3v}) i CrO_2Cl_2 (symetria C_{2v}) oraz $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (C_{2v}) pasmo jest wynikiem obniżenia symetrii T_d . Stan 1T_1 (T_d) rozszczepia się na 1E i 1A_2 (C_{3v}), jednak przejście $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ jest wzbronione, możliwa jest więc obserwacja w widmie elektronowym tylko pasma pochodzącego od przejścia $^1A_1 \rightarrow ^1E$ [203]. Szczegółowa analiza pasma $^1A_1 \rightarrow ^1E^a$ dla jonu CrO_3Cl^- przez

Barteckiego i współpracowników [197] ujawniła istnienie struktury wibronowej o bardzo nieregularnej energii kwantu drgania ($370\text{--}768\text{ cm}^{-1}$) obserwowanej dla KCrO_3Cl w roztworze acetonitrylu. Miskowski i współautorzy [203] w omawianym obszarze obserwują również nieregularną strukturę i sugerują najbardziej prawdopodobne położenie pasma pochodzącego od przejścia czysto elektronowego ν_{0-0} na $21000\text{--}22000\text{ cm}^{-1}$. Jednak pasmo odpowiadające przejściu ν_{0-0} ($^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$) najprawdopodobniej przykryte jest intensywnym pasmem pochodzącym od przejścia $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ [203]. Bartecki i współautorzy dla KCrO_3Cl zaproponowali położenie pasma odpowiadającego przejściu ν_{0-0} w roztworze acetonu - 21100 cm^{-1} oraz w acetonitrylu - 20950 cm^{-1} [197].

◆ $14000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$

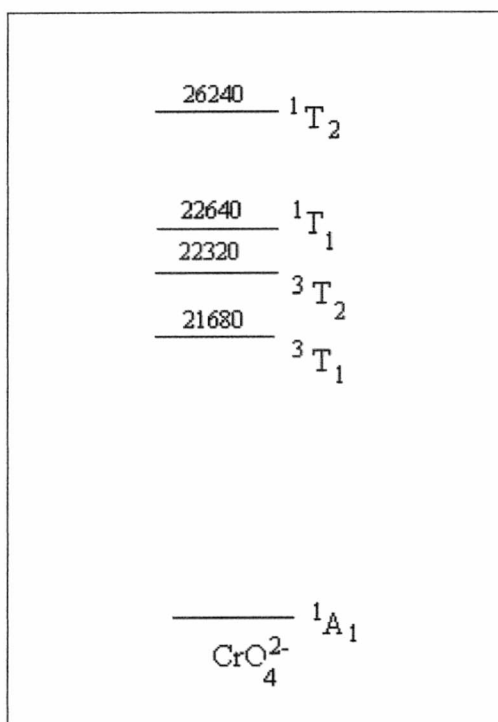
Obliczenia teoretyczne wskazują [205], że w widmie elektronowym oprócz przejść $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_{1,2}$ obserwowane powinny być pasma pochodzące od przejść spinowo i orbitalnie (symetrycznie) wzbronionych $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_{1,2}$ [207,214]. Przejścia te podobnie jak singlet-singlet wynikają z konfiguracji $t_1 \rightarrow 2e$ [207, 214]. Niskoenergetyczne pasma odpowiadające przejściom $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_{1,2}$, wraz z obniżeniem symetrii powinny ulec rozszczepieniu, ponieważ zniesiona zostaje degeneracja poziomów energetycznych (Tabela 3.3.5) [199,206,214].

Tabela 3.3.5. Rozszczepienia poziomów energetycznych przejść singlet-tryplet [199,206,214].

T_d	C_{3v}	C_{2v}
$^3\text{T}_1$	$\text{A}_1 + \text{E}$	$\text{B}_1 + \text{B}_2 + \text{A}_2$
$^3\text{T}_2$	$\text{A}_1 + \text{E}$	$\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$

Eksperymentalne poszukiwania pasm pochodzących od przejść $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_{1,2}$ rozpoczęły się w latach osiemdziesiątych XX wieku [199,201,203,206,207,209,212, 213]. Najczęściej używanymi metodami badawczymi były spektroskopia emisyjna oraz fluorescencyjna. Ze względu na bardzo małą, wynikającą z reguł wyboru, intensywność przejść wzbronionych trudno jest zaobserwować pasma pochodzące od przejść $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_{1,2}$ [201]. Dlatego też, pomiar widm emisyjnych i luminescencyjnych jest bardzo użyteczną techniką.

Z doniesień literaturowych wynika [199,201-202,209], że zakres obszaru w którym możliwa jest obserwacja pasm pochodzących od przejść $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1,2}$ jest szeroki. Wszyscy autorzy prac są zgodni co do faktu istnienia tych przejść, jednak różnice wynikają z niejednoznacznego określenia obszaru, w którym powinny być one obserwowane. Przeanalizowano widma elektronowe szeregu oksoanionów i stwierdzono, że dla grupy VO_4^{3-} pasma przypisane przejściom $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1,2}$ położone są $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ poniżej pasma odpowiadającemu przejściu $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ (18691 cm^{-1}), czyli odpowiednio 18171 cm^{-1} (3T_2) i 17746 cm^{-1} (3T_1) [201].



Schemat 3.3.4. Obliczone położenia pasm odpowiadających przejściom $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1,2}$ oraz $^1A_1 \rightarrow ^1T_{1,2}$ w jonie CrO_4^{2-} [205,212].

Odległość między pasmami przypisanymi przejściom $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1,2}$ powinna wynosić kilkaset centymetrów, na przykład 400 cm^{-1} [212] i być mniejsza niż odległość między pasmami odpowiadającymi przejściom singlet-singlet. Dla anionu $Cr_2O_7^{2-}$ [216-217] różnica energetyczna między dwoma stanami trypletowymi wynosi 300 cm^{-1} i zgodna jest z wielkością obserwowaną dla grupy VO_4^{3-} [201]. W widmach emisyjnych zarejestrowanych w temperaturze 4.2 K na pasmach przypisanych przejściom $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1,2}$ w jonach chromianowych oraz chlorochromianowych (T_d , C_{3v} , C_{2v}) widoczna jest nieregularna struktura wibronowa. Dominuje kwant o energii około $920\text{--}990\text{ cm}^{-1}$, który przypisany został drganiu ν_1 Cr-O. Mniejsze wartości kwantu energii 355 cm^{-1} oraz 465 cm^{-1} zostały przypisane odpowiednio drganiom ν_3 CrO_2 i ν_2 (Cr-Cl) [203,206].

Zarówno teoretycy [205], jak i eksperymenciści [199-204,206-207,209,213-214], twierdzą, że poniżej 16000 cm⁻¹ w widmach jonów zawierających Cr^{VI} nie powinny być obserwowane żadne pasma. Belyj i współpracownicy w pewien sposób obalili to stwierdzenie donosząc, iż w obszarze 14000-17000 cm⁻¹ w widmach luminescencyjnych (4.2 K) chromianów o symetrii C_{2v} jest obserwowana emisja [209]. Wyodrębnił on dwa nakładające się regiony: 12000-15000 cm⁻¹ oraz 14000-17000 cm⁻¹, w których obserwowane pasma odpowiednio przypisał przejściom ¹A₁←³T₁ i ¹A₁←³T₂. Między skrajnymi składowymi ³T₁ (³B₁ i ³B₂) zaobserwowali także rozszczepienie o wielkości 100 cm⁻¹ oraz strukturę wibronową o energii kwantu 395 cm⁻¹ na paśmie pochodzącym od składowej ³B₁. Wielkość tej energii odpowiada zarówno drganiu ν₄(A₁)= 484 cm⁻¹, jak i ν₂(A₁)= 416 cm⁻¹ Cr-O chromianu w symetrii C_{2v}. Drugi tryplet jest nierozszczepiony [209].

3. 4. WIDMA WIBRONOWE

W Rozdziale 3.3.5.2 zasygnalizowano obecność struktury oscylacyjnej w widmach elektronowych związków Cr^{VI} . Na pasmach odpowiadających przejściom $\text{CT O} \rightarrow \text{Cr}$ obserwuje się strukturę wibronową, która wynika z faktu, iż wraz z przejściem elektronowym może następować zmiana energii oscylacyjnej drgania jąder wokół położenia równowagi [219-220].

W celu wyjaśnienia efektu struktury wibronowej na pasmach przejść elektronowych stosuje się szereg przybliżeń:

⇒ przybliżenie adiabatyczne: opiera się na założeniu, iż ruch jąder jest dużo wolniejszy od ruchu elektronów (masy elektronów kilkakrotnie mniejsze niż masy jąder), a całkowita funkcja falowa $\Psi^{\text{ev}}_{i(q,Q)}$ molekuly jest iloczynem funkcji $\Psi_{i(q,Q)}$, która opisuje ruch elektronów w polu jąder oraz $\chi_{i,k(q,Q)}$ opisującej ruch jąder [219]

$$\Psi^{\text{ev}}_{i,k(q,Q)} = \Psi_{i(q,Q)} \cdot \chi_{i,k(q,Q)} \quad (\text{Wzór 3.4.1})$$

gdzie:

$\Psi^{\text{ev}}_{i,k(q,Q)}$ - elektronowo-oscyłacyjna funkcja falowa;

q, Q - współrzędne elektronu, jądra

i - liczba kwantowa stanu elektronowego;

k - liczba kwantowa stanu oscylacyjnego; q - współrzędne elektronów;

$\Psi_{i(q,Q)}$ - funkcja elektronowa opisująca ruch elektronów w polu jąder;

$\chi_{i,k(q,Q)}$ - funkcja oscylacyjna w i -tym stanie elektronowym.

⇒ przybliżenie Borna-Oppenheimera - pomija funkcję członu opisującego wpływ ruchu jąder na energię elektronową, dlatego też całkowita energia molekuly jest wielkością addytywną (Wzór. 3. 4. 2.)

$$E_{\text{mol}} = E_e^0 + E_{\text{osc}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{tr}} \quad (\text{Wzór 3.4.2})$$

gdzie:

E_{mol} - całkowita energia molekuly;

E_e^0 - energia elektronu (minimum powierzchni energii potencjału);

E_{osc} - energia oscylacji;

E_{rot} - energia rotacji;

E_{tr} - niekwantowana energia translacji (zaniedbuje się ją ze względu na bardzo mały udział).

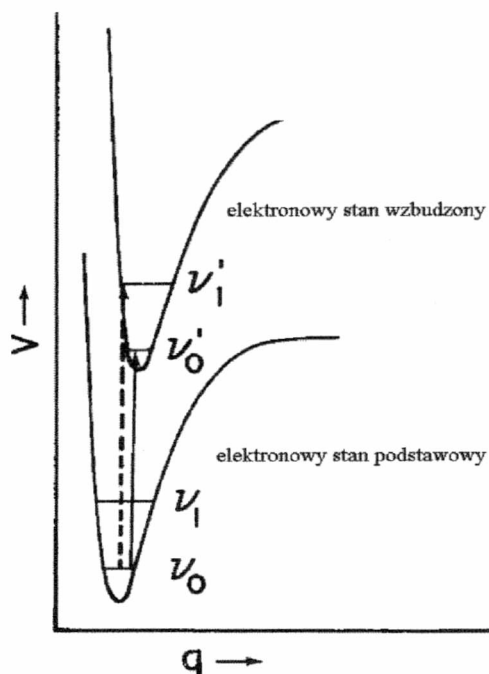
Wzór 3.4.2 nie uwzględnia wzajemnych sprzężeń E_e^0 , E_{osc} oraz E_{rot} , czyli oddziaływań elektronowo-oscylacyjnych, elektronowo-rotacyjnych oraz oscylacyjno-rotacyjnych. Jednak z powodu dużych różnic energii między E_e^0 , E_{osc} oraz E_{rot} (E_e^0 - kilka rzędów eV, E_{osc} - dziesiątne i setne części eV, E_{rot} - tysięczne części eV) oddziaływania te można pominąć. Ponadto wzór 3.4.2 można zredukować do prostszej postaci:

$$E_{mol} = E_e^0 + E_{osc} \quad (\text{Wzór 3.4.3})$$

W widmach elektronowych analizowane są tylko i wyłącznie struktury oscylacyjne (wibronowe). W widmie typu wibronowego pasmom (które występują po sobie w postaci progresji) odpowiadają przejścia z poziomu oscylacyjnego podstawowego stanu elektronowego na kolejne poziomy oscylacyjne wzbudzonego (wyższego) stanu elektronowego (Rys.3.4.1).

Jeśli molekula przechodzi z stanu wibronowego $v_o=0$ w podstawowym stanie elektronowym do stanu wibronowego $v_o'=0$ we wzbudzonym stanie elektronowym to

takie przejście zwane jest przejściem 0-0. Przejście 0-0 jest „czysto” elektronowym przejściem, ponieważ nie wymaga ono żadnego kwantu energii oscylacyjnej [221].



Rys. 3.4.1. Przejście między podstawowymi stanami oscylacyjnymi z podstawowego i wzbudzonego stanu elektronowego [221].

Drgania oscylacyjne sprzęgają się z przejściami elektronowymi tworząc progresje. Wystąpienie progresji zależne jest od prawdopodobieństwa przejścia oscylacyjno-elektronowego proporcjonalnego do kwadratu elementu macierzowego ($D_{ik} \rightarrow D_{jk}$) [222].

$$(D_{ik} \rightarrow D_{jk}) = \langle \Psi_{ik}(q, Q) | M | \Psi_{jl}(q, Q) \rangle \quad (\text{Wzór 3.4.6})$$

gdzie:

M- suma momentów elektrycznego, magnetycznego i kwadropułowego o zmniejszającej się wielkości.

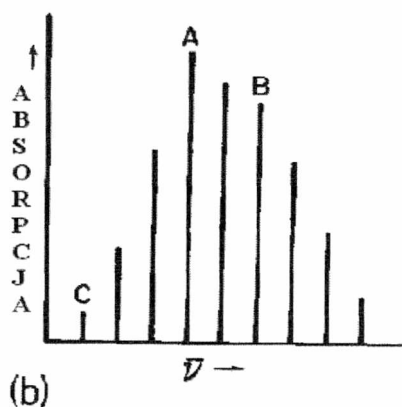
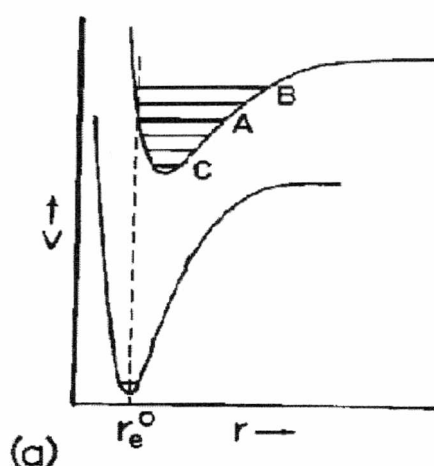
Przejście między dwoma stanami jest proporcjonalne do kwadratu całki momentu przejścia (*transition moment integral*). Dla przejścia elektronowego całka momentu przejścia wyraża się wzorem [221]:

$$M = \int \psi'^* \mu \psi d\tau \quad (\text{Wzór 3.4.4})$$

$$M = \underbrace{\int \psi_{v'}^* \psi_v d\tau_n}_{\text{F-C}} \underbrace{\int \psi_e^* \mu_e \psi_e d\tau_e}_{\text{F-C}} \underbrace{\int \psi_s^* \psi_s d\tau_s}_{\text{F-C}} \quad (\text{Wzór 3.3.5})$$

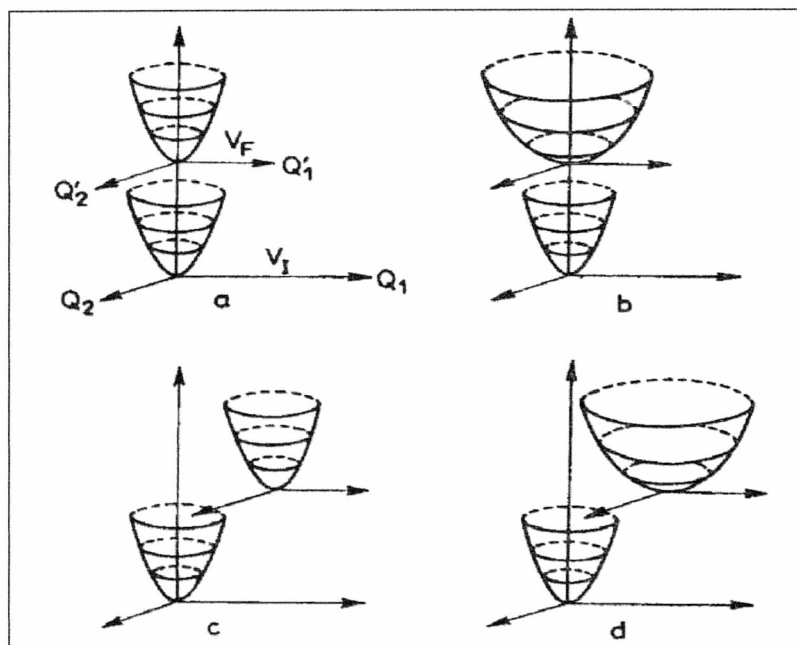
Zasada Francka-Condon (F-C) decyduje o prawdopodobieństwie przejścia wibronowego [219,221]. W czasie przejścia elektronowego w cząsteczce położenia

wzajemne jąder oraz prędkości ruchów nie ulegają zmianie, ponieważ przejście elektronowe zachodzi bardzo szybko. Przejście takie nazywa się przejściem prostopadłym i jest ono najbardziej intensywne w progresji ze względu na to, iż jest najbardziej prawdopodobne (Rys.3.4.2).



Rys.3.4.2. Przejście prostopadłe zgodnie regułą F-C dla dwuatomowej molekuły oraz odpowiadający mu rozkład natężeń progresji [219,221].

Dla molekuł wieloatomowych, rozważania rozkładu intensywności przejść w strukturze oscylacyjnej przeprowadza się przy uwzględnieniu płaszczyzny potencjału, które mogą być względem siebie równoległe lub przesunięte wzdłuż współrzędnych normalnych (Rys.3.4.3).



Rys.3.4.3. Powierzchnie potencjałów stanów elektronowych (początkowego V_I oraz końcowego V_F) dla molekuly wieloatomowej.

Najprostszym przypadkiem do rozważań jest przykład (a), w którym jedynymi niezerowymi składnikami wibronowymi przejścia $V_I \rightarrow V_F$ są te, dla których oscylacyjne liczby kwantowe są identyczne. Na widmie obserwuje się jedno pasmo wibronowe (odpowiada ono nałożonym zdegenerowanym przejściom $V_I \rightarrow V_F$) [222]. Dla innych przykładów (b) $\rightarrow$ (d), gdy płaszczyzny są przesunięte względem siebie wzdłuż współrzędnych normalnych oraz różnią się kształtem, widmo ma postać progresji [219, 222] a rozkład intensywności pasm progresji zależy od wielkości przesunięcia płaszczyzn względem siebie [222].

Z badań literaturowych wynika, iż na pasmach przejść spinowo-dozwolonych obserwuje się progresje o kwancie drgania odpowiadającemu całkowicie symetrycznym drganiom w molekule [219 oraz cytowania 46,67 w tej pracy].

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. 1. PREPARATYKA

4. 1. 1. OGÓLNY SCHEMAT BADANIA UKŁADU [M^{II} - 2,2'-dipirydył - K_2CrO_4].

Postawiony w pracy cel realizowano na podstawie następującego schematu ogólnego: wydzielenie stałych produktów z roztworu reakcyjnego oraz ich analiza fizykochemiczna. Układy, które badano przedstawia Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1. Ogólny schemat zbadanych układów.

Jon metalu	Anion soli wyjściowej	Stosunek molowy reagentów $M^{II} : 2,2'\text{-bpy} : K_2CrO_4$		
M^{II}	SO_4^{2-}	1: 3: 1	1:2:1	1: 1: 1
	NO_3^-	1: 3: 1	1:2:1	1: 1: 1
	Cl^-	1: 3: 1	1:2:1	1: 1: 1

$M^{II} = Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}$.

Stałe produkty otrzymano poprzez dodanie kroplami do 0.25M wodnego roztworu K_2CrO_4 0.75M roztworu 2,2'-bpy rozpuszczonego w metanolu. Przejściowo wytrącał się żółty krystaliczny osad $(Hbpy)_2CrO_4$, który rozpuszczał się po dodaniu całkowitej objętości liganda organicznego. Następnie dodawano kroplami wodny 0.25M roztwór odpowiedniej soli jonu metalu(II) (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). Otrzymane osady odsączono, przemyto wodą destylowaną i wysuszono w eksykatorze z wypełnieniem P_2O_5 .

4. 1. 2. STOSOWANE ODCZYNNIKI

W eksperymencie używane były następujące odczynniki (cz.d.a.), bez uprzedniego ich oczyszczania.

- | | |
|---|---|
| 1. 2,2'-dipirydył (2,2'-bpy) | 10. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 6 hydrat azotan(V) niklu(II) |
| 2. K_2CrO_4 - chromian(VI) potasu | 11. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 6 hydrat chlorek niklu(II) |
| 3. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 7 hydrat siarczan(VI) cynku(II) | 12. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ - 7 hydrat siarczan(VI) kobaltu(II) |
| 4. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 6 hydrat azotan(V) cynku(II) | 13. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - 6 hydrat azotan(V) kobaltu(II) |
| 5. $ZnCl_2$ - chlorek cynku(II) | 14. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ - 6 hydrat chlorek kobaltu(II) |
| 6. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 5 hydrat siarczan(VI) miedzi(II) | 15. $K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ - 6 hydrat siarczan(VI) potasu |
| 7. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ - 3 hydrat azotan(V) miedzi(II) | 16. CH_3OH -metanol |
| 8. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ - 2 hydrat chlorek miedzi(II) | 17. $CHONH_2$ -formamid |
| 9. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 7 hydrat siarczan(VI) niklu(II) | |

Wszystkie odczynniki z wyjątkiem wymienionych jako 1 (Sigma, 99% cz.d.a.) i 17 (Aldrich, cz.d.a. do spektroskopii (99%)) zostały zakupione w P. P. H. Odczynniki Chemiczne Gliwice.

4. 1. 3. OTRZYMYWANIE STAŁYCH PRODUKTÓW

W rezultacie przebadania układu M^{II} - 2,2'-bpy - K_2CrO_4 według ogólnego schematu zawartego w punkcie 4. 1. 1 poddano analizie trzydzieści sześć powstałych osadów. Okazało się, że otrzymano czternaście różnych związków (osiem związków krystalicznych i sześć amorficznych). Poniżej przedstawiono szczegółowe procedury syntetyczne otrzymanych związków kompleksowych.

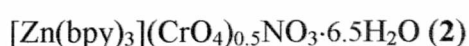
4. 1. 3. 1. Preparatyka związków kompleksowych Zn^{II}

Stosunek molowy reagentów



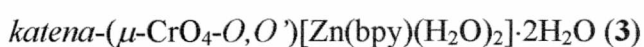
$Zn^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-}, 1:3:1$

12 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy wkroplono do 12 cm³ 0,25M roztworu K_2CrO_4 . Po upływie 15 minut do żółtego roztworu dodano kroplami 12 cm³ 0,25M roztworu soli Zn^{II} (SO_4^{2-} , Cl^-) i wytrącił się żółty osad (3). Klarowny przesącz pozostawiono w temperaturze pokojowej (20-25 °C) do powolnego odparowywania. Po 4 dniach wykrystalizowały żółte kryształy (1). Związek ten otrzymano również w syntezie o stosunku molowym 1:2:1 przy użyciu soli wyjściowych $ZnSO_4$ oraz $ZnCl_2$.



$Zn^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-}, 1:3:1$

10 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy wkroplono do 10 cm³ 0,25M roztworu K_2CrO_4 . Do roztworu dodano 10 cm³ 0,25M roztworu $Zn(NO_3)_2$. Klarowny roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej (20-25 °C). Po 3 dniach, po powolnym odparowywaniu, wykrystalizowały żółte kryształy (2). Kryształy można również otrzymać także przy stosunku molowym 1:2:1.



$Zn^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-}, 1:1:1$

Do 12 cm³ 0,25M roztworu K_2CrO_4 wkroplono 4 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy. Po 15 minutach do roztworu dodano 12 cm³ 0,25M roztworu jednej z soli Zn^{II} (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). Osad wypadł już po dodaniu pierwszych porcji soli cynku(II). Roztwór wraz z osadem pozostawiono na 3 godziny a następnie odsączono. Związek można również

otrzymać ze stosunków molowych 1:2:1 oraz 1:3:1 przy użyciu soli wyjściowych ZnSO_4 i ZnCl_2 .

4. 1. 3. 2. Preparatyka związków kompleksowych Cu^{II}

$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4) Cu^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-} , 1:3:1

Do 15 cm^3 0,25M roztworu K_2CrO_4 dodano kroplami 15 cm^3 0,75M roztworu 2,2' - bpy. Następnie wkroplono 15 cm^3 0,25M roztworu CuSO_4 . Klarowny, ciemnozielony roztwór pozostawiono do krystalizacji na powietrzu w temperaturze pokojowej (20-25 °C). Po upływie trzech dni wykrystalizowały ciemnozielone kryształy w kształcie płytek.

$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O,O')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) Cu^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-} , 1:3:1

Do 15 cm^3 0,25M roztworu K_2CrO_4 dodano kroplami 15 cm^3 0,75M roztworu 2,2' - bpy. Następnie wkroplono 15 cm^3 0,25M roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Klarowny, ciemnozielony roztwór pozostawiono do krystalizacji na powietrzu w temperaturze pokojowej (20-25 °C). Po upływie czterech dni wykrystalizowały ciemnozielone kryształy w kształcie igieł.

$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O,O')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6) Cu^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-} , 1:3:1

Do 15 cm^3 0,25M roztworu K_2CrO_4 dodano kroplami 15 cm^3 0,75M roztworu 2,2' - bpy. Następnie wkroplono 15 cm^3 0,25M roztworu CuCl_2 . Klarowny, ciemnozielony roztwór pozostawiono do krystalizacji na powietrzu w temperaturze pokojowej (20-25 °C). Po upływie czterech dni wykrystalizowały ciemnozielone kryształy w postaci igieł.

$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) Cu^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-} , 1:2:1

10 cm^3 0,75M roztworu 2,2' -bpy wkroplono do 15 cm^3 0,25M roztworu K_2CrO_4 . Następnie dodano 15 cm^3 roztworu 0,25M CuSO_4 . Roztwór przybrał barwę ciemnozieloną i natychmiast zaczął wytrącać się seledynowy osad.

$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) Cu^{II} : 2,2'-bpy : CrO_4^{2-} , 1:2:1

Zmieszano 10 cm^3 0,75M roztworu 2,2' -bpy z 15 cm^3 0,25M roztworu K_2CrO_4 . Do tak utworzonego żółtego roztworu dodano kroplami 15 cm^3 roztworu soli Cu^{II} (NO_3^- , Cl^-). Seledynowy osad zaczął się wytrącać natychmiast po dodaniu pierwszych porcji roztworu soli Cu^{II} .



5 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy wkroplono do 15 cm³ 0,25M roztworu K₂CrO₄. Następnie dodano 15 cm³ roztworu 0,25M CuSO₄. Z otrzymanego ciemnozielonego roztworu wytrącił się brunatnozielony osad.



Zmieszano 5 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy z 15 cm³ 0,25M roztworu K₂CrO₄. Do roztworu dodano kroplami 15 cm³ roztworu soli Cu^{II} (NO₃⁻, Cl⁻). Osad koloru brunatnozielonego zaczął wytrącać się po dodaniu połowy objętości roztworu soli Cu^{II}.

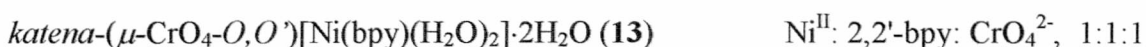
4. 1. 3. 3. Preparatyka związków kompleksowych Ni^{II}



15 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy wkroplono do 15 cm³ 0,25M roztworu K₂CrO₄. Po 20 minutach dodano 15 cm³ 0,25M roztworu wybranej soli niklu(II) (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻). Wytrącił się oliwkowy osad (13), który odsączono. Brązowy, klarowny roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej (25°C) na powietrzu do powolnego odparowywania. Po 12 dniach otrzymano czerwone kryształy (11).



20 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy dodano do 30 cm³ 0,25M roztworu K₂CrO₄. Po 15 minutach do roztworu dodano 30 cm³ 0,25M roztworu jednej soli niklu(II) (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻). Roztwór o barwie czerwonej pozostawiono na powietrzu. Po 24 godzinach wypadł oliwkowy osad (13), który odsączono, a klarowny przesącz pozostawiono do krystalizacji. Zielone kryształy (12) otrzymano po 7 dniach powolnego odparowywania.



Do 15 cm³ roztworu 0,25M K₂CrO₄ dodano kroplami 5 cm³ 0,75M roztworu 2,2'-bpy. Następnie po 10 minutach wkroplono 15 cm³ roztworu 0,25M wybranej soli niklu^{II} (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻). Oliwkowy proszek otrzymano już po dodaniu pierwszych kropeł roztworu soli niklu. Związek można również otrzymać ze stosunku molowego 1:2:1 wszystkich trzech użytych soli wyjściowych niklu(II).

4. 1. 3. 4. Preparatyka związków kompleksowych Co^{II}

$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**)

$\text{Co}^{\text{II}} : 2,2'\text{-bpy} : \text{CrO}_4^{2-}, 1:3:1$

Do 15 cm^3 0,25M roztworu K_2CrO_4 wdroplono powoli 15 cm^3 0,75M roztworu 2,2'-bpy. Do tak otrzymanego roztworu wdroplono 15 cm^3 0,25M roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Klarowny, brązowy roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej (20-25 °C) do powolnego odparowywania. Po dwóch dniach wytrąciły się ciemnożłote kryształy.

W syntezach ze stosunków molowych 1:1:1 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-), 1:2:1 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) oraz 1:3:1 (SO_4^{2-} , Cl^-) dla jonu Co^{II} nie otrzymano związków zawierających chrom.

*Uwaga: Kryształy $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) oraz $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) w temperaturze pokojowej, na powietrzu z upływem czasu tracą wodę krystaliczną.*

4. 1. 4. PRZYGOTOWANIE KRYSZTAŁÓW K_2CrO_4 DO POMIARÓW WIDM ELEKTRONOWYCH (zob. Rozdział 4.2.5)

⇒ K_2CrO_4 przekrystalizowano z wody destylowanej;

⇒ 2 g K_2SO_4 zostało rozpuszczone w 15 cm^3 gorącej wody destylowanej. Do ochłodzonego roztworu dodano roztwór K_2CrO_4 (0.1g w 10 cm^3). Po 48 godzinach wytrąciły się kryształy siarczanu potasu dotowane K_2CrO_4 .

4. 2. APARATURA I POMIARY FIZYKOCHEMICZNE

Otrzymane stałe związki kompleksowe poddane zostały następującym badaniom fizykochemicznym:

⇒ analizy składu (C, H, N, S, Cl, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, K);

⇒ widma spektrometrii mas (FAB) (dla związków amorficznych);

⇒ pomiary rentgenograficzne (dla kryształów);

⇒ widma oscylacyjne (FIR i IR);

⇒ widma elektronowe.

4. 2. 1. ANALIZY ELEMENTARNE

Zawartość procentową węgla (C), azotu (N), siarki (S), chloru (Cl) oraz wodoru (H) oznaczono w Pracowni Analiz Elementarnych i Badań Środowiska Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za pomocą analizatora elementarnego Perkin Elmer 2400CHN. Analizę zawartości metali (Zn, Cu, Ni, Co, Cr) przeprowadzono metodą ICP-AES na aparacie ARL3410 w Pracowni Emisyjnej Spektroskopii Atomowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Analizy składów związków zawarte zostały w Tabeli 6.1.

4. 2. 2. SPEKTROMETRIA MAS (FAB)

Dla związków amorficznych (**3**, **7-10**, **13**) wykonane zostały pomiary spektrometrii mas w Pracowni Spektrometrii Masowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na Spektrometrze AMD 604. Pomiary wykonano zostały przy użyciu gliceryny i alkoholu meta-nitrobenzylowego (NBA) jako matrycy. Próbkę wraz z matrycą bombardowano strumieniem atomów argonu o energii 2-8 keV. Położenia pików oraz odpowiadające im masy fragmentacyjne związków przedstawia Tabela 6.3.

4. 2. 3. POMIARY STRUKTURALNE

⇒ *pomiary rentgenograficzne*: dla związków **1**, **2**, **4**, **11**, **12** i **14** określona została struktura krystaliczna. Pomiary krystalograficzne wyselekcjonowanych pod mikroskopem polaryzacyjnym kryształów, wykonane zostały na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim KM4CCD (Kuma Diffraction Company) przy użyciu promieniowania monochromatycznego MoK_α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) w Zakładzie Krystalografii i Niskotemperaturowych Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Pomiary krystalograficzne, rozwiązanie, udokładnienie metodą ciężkiego atomu (pakiet programów SHELXL-97 [223]) oraz analizy struktur wykonane zostały przez prof. Adama Pietraszko oraz dr Wiesławę Bronowską.

Dokładne dane dotyczące warunków pomiaru oraz kryształów zamieszczone zostały w *Załączniku*.

4. 2. 4. SPEKTROSKOPIA OSCYLACYJNA FIR ORAZ IR

Widma FIR w obszarze $50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ wykonano przy użyciu aparatu FT-IR Perkin Elmer 2000. Widma zarejestrowane zostały w zawieszinie nujolu w Laboratorium Spektroskopii w Podczerwieni Instytutu Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii Politechniki Wrocławskiej. Widma IR zarejestrowano w obszarze $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ na spektrofotometrze Perkin Elmer 1600 metodą tabletki KBr. Pomiarów zostały wykonane w Pracowni Spektroskopii IR i Ramana macierzystego Instytutu.

4. 2. 5. SPEKTROSKOPIA ELEKTRONOWA UV-vis-NIR

Widma elektronowe zostały wykonane w obszarze $5000\text{-}50000\text{ cm}^{-1}$ na aparacie Cary 500 Scan UV-Vis-NIR firmy Varian w Laboratorium Spektroskopii Elektronowej macierzystego Instytutu. Wykonano następujące pomiary:

⇒ *widma próbki stałej (refleksyjne)* - widma dla każdego związku kompleksowego, 2,2'-bpy, K_2CrO_4 oraz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zostały zarejestrowane w tych samych warunkach, co wykonana wcześniej linia bazowa białego wzorca.

⇒ *widma absorpcyjne w roztworze* - zarejestrowano widma każdego związku kompleksowego, 2,2'-bpy, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oraz $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Użyte zostały kuwety kwarcowe o grubościach: 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 oraz 0.1 cm oraz formamid, metanol, woda jako rozpuszczalniki. Trudno rozpuszczalne osady roztrzäsano w myjce ultradźwiękowej.

⇒ *widma absorpcyjne pojedynczych kryształów* - dla związków krystalicznych **1-2**, **4-6**, **11-12**, **14**, K_2CrO_4 oraz K_2SO_4 dotowanego K_2CrO_4 zmierzono widma absorpcyjne kryształów w temperaturze 293 K oraz 4.2 K. Niskotemperaturowe pomiary wykonano przy użyciu jednopozycyjnego kriostatu Optistat CF (Oxford) przy otwartej linii helowej.

4. 3. PRZYGOTOWANIE ORAZ ANALIZA DANYCH UZYSKANYCH Z POMIARÓW SPEKTROSKOPOWYCH

Widma elektronowe dostarczają wielu istotnych informacji o strukturze związków kompleksowych. Niestety, analiza kształtu widma jest często bardzo trudna, ponieważ kontur jest najczęściej sumą nakładających się na siebie pasm składowych. Trudności te dotyczą szczególnie analizy widm związków jonów metali, które posiadają symetrię otoczenia niższą niż O_h . Bardzo pomocne w analizie widm elektronowych jest użycie wysokiej klasy aparatury (szczególnie z możliwością niskotemperaturowego pomiaru monokryształu) oraz specjalnych metod numerycznych analizy widma. Dzięki zastosowaniu metod numerycznych możliwe jest wydzielenie z konturu spektralnego pasm składowych. Analizę taką wykonano przy zastosowaniu odpowiednich programów komputerowych (*vide infra*).

4. 3. 1. FILTRY CYFROWE

Do wstępnego ustalenia liczby pasm oraz ich przybliżonych położen wykorzystano metodę zmiennych filtrów cyfrowych. Używana jest ona do wykrycia zachodzących na siebie pasm o różnych szerokościach połówkowych i intensywnościach. Metoda zmiennego filtra cyfrowego została opisana przez Biermanna i Zieglera [224] i zastosowana w analityce chemicznej. Metoda ta zaadoptowana została przez J. Myrczka do wyznaczania położen pasm w widmach elektronowych [225-226].

Filtr działa według pojedynczego splotu (Wzór 4.3.1) danych spektralnych widma z funkcją filtrowania (Wzór 4.3.2):

$$T(k) = \sum_{n=-N}^N a(n) \times f(k - n) \quad (\text{Wzór 4.3.1})$$

gdzie:

$$a(n) = (2\alpha + 1) / (2N + 1) - 2\alpha / n // N (N + 1) \quad (\text{Wzór 4.3.2})$$

- $a(n)$ - funkcja filtra;
- n - indeks aktualnego składnika sumy ($-N < n < N$);
- f - widmo zarejestrowane przez aparat;
- k - indeks k -tego punktu pomiarowego;
- $T(k)$ - wartość filtracji w k -tym punkcie pomiarowym;
- N - szerokość filtra, $N > |n|$;

α - parametr ciągłości określający stopień wzmocnienia rozdzielczości.

Zmieniając N i α można „odfiltrować” pasma o różnej szerokości połówkowej [225-227].

W niniejszej pracy metoda filtrów cyfrowych została po raz pierwszy użyta również do analizy widm oscylacyjnych.

4. 3. 2. DEKONWOLUCJA WIDM ELEKTRONOWYCH

Po ustaleniu liczby pasm (zweryfikowanej przewidywaniami fizykochemicznymi) oraz przybliżonych położenia pasm widma elektronowe zostały rozłożone na pasma składowe z wykorzystaniem algorytmu Slavica [228]. Algorytm ten umożliwia rozkład widm na symetryczne pasma opisane funkcją Gaussa, iloczynem funkcji Gaussa i Lorentza lub sumą tych funkcji [229-230].

$$f_k(X(i)) = \text{Exp}(k) [R * 2^{-Z*Z} + (1+R) / 1+Z*Z] \quad (\text{Wzór 4.3.3})$$

gdzie:

$$Z = X(i) - X_o(k) / WDK(k) \quad (\text{Wzór 4.3.4})$$

- k - numer pasma;
- $X(i)$ - liczba falowa;
- $\text{EXP}(k)$ - intensywność maksymalna k -tego pasma;
- R - udział funkcji Gaussa ($0 \leq R \leq 1$);
- $1-R$ - udział funkcji Lorentza
- $X_o(k)$ - położenie maksimum k -tego pasma (energia przejścia);
- $WDK(k)$ - połowa całkowitej szerokości połówkowej k -tego pasma.

Pasmo w pełni lorentzowskie ($R = 0$) założono przy analizie struktury wibronowej w widmie K_2CrO_4 w obszarze $20000\text{--}50000 \text{ cm}^{-1}$ (Rozdział 6.2.1). W pozostałych przypadkach pasma miały kształt czysto gaussowski ($R = 1$).

Kryterium oceny wyniku wykonanego rozkładu jest wartość średniokwadratowego względnego odchylenia konturu teoretycznego i widma eksperymentalnego określonego względem maksymalnej wartości absorbancji (RMS%) [231].

$$\text{RMS} = 100 \left\{ \left(\sum_{i=1}^{\text{NP}} F_i(X(i) - Y(i))^2 / \text{NP} \right) \right\}^{1/2} / Y_{\max} [\%] \quad (\text{Wzór 4.3.5})$$

gdzie

- Y_i - eksperymentalna wartość wielkości spektralnej w punkcie o liczbie falowej $X(i)$;
- $Y_{\max}$ - maksymalna wartość Y_i w zakresie rozkładu widma;

- $F_i(X(i))$ - wartość funkcji opisującej teoretyczny kontur widma (funkcji dopasowanej)
w punkcie o liczbie falowej $X(i)$;
- NP - liczba punktów pomiarowych w widmie.

Analiza widm elektronowych wspomagana metodami filtracji cyfrowej oraz rozkładem umożliwiła znalezienie położenia oraz przypisanie poszczególnym pasmom odpowiednich przejść. Energie przejść odpowiadające pasmom $d-d$ uzyskane z rozkładów widm na pasma składowe zostały wykorzystane do obliczenia parametrów pola krystalicznego Dq (O_h), Dq , Ds , Dt (D_{4h}) oraz parametru Racaha B . W przypadku widm w roztworze dzięki wyrażeniu intensywności pasm w molowych współczynnikach absorpcji możliwa była także dodatkowa weryfikacja pochodzenia pasm ($d-d$, CT , $L-L$).

4. 3. 3. UŻYTE PROGRAMY

1. *CARY WIN UV-SCAN APPLICATION* - program służy do rejestracji widm na w/w. aparacie Program zakupiony w pakiecie obsługującym aparat. Wersja 02.00(25), 1999 Varian Australia Pty. Ltd., 1995 Sax. Software Corp.
2. *CARYFILTR*- program przekształca widma zmierzone na spektrofotometrze Cary 500 zapisane w pliku o rozszerzeniu .csv do postaci odczytywanej przez program filtrujący.
3. *FILTRVAR*- do analizy filtracyjnej Variable Digital Filter (odczytywanie widm z dysku, graficznej prezentacji i filtracji).
4. *TRANSP*- program służy do transformacji widm (rozrzedzania, interpolacja, odejmowanie, przemnażanie wartości Y).
5. *CFPL* - program służy do rozkładu krzywych na składowe gaussowskie i lorentzowskie lub ich sumę. Program jest napisany w oparciu o algorytm z pracy I. A. Slavica [228].
6. *LFPOH* -program oblicza parametry pola krystalicznego dla kompleksów wysokospinowych o symetrii O_h i konfiguracji d^2 , d^3 , d^5 , d^7 , d^8 .
7. *D8* -program oblicza parametry pola krystalicznego dla kompleksów o konfiguracji d^8 i symetrii D_{4h} .

Wszystkie programy (wyjątek nr 1) zostały napisane m. in przez J. Myrczka, Z. Staszaka oraz innych członków zespołu kierowanego przez prof. A. Barteckiego.

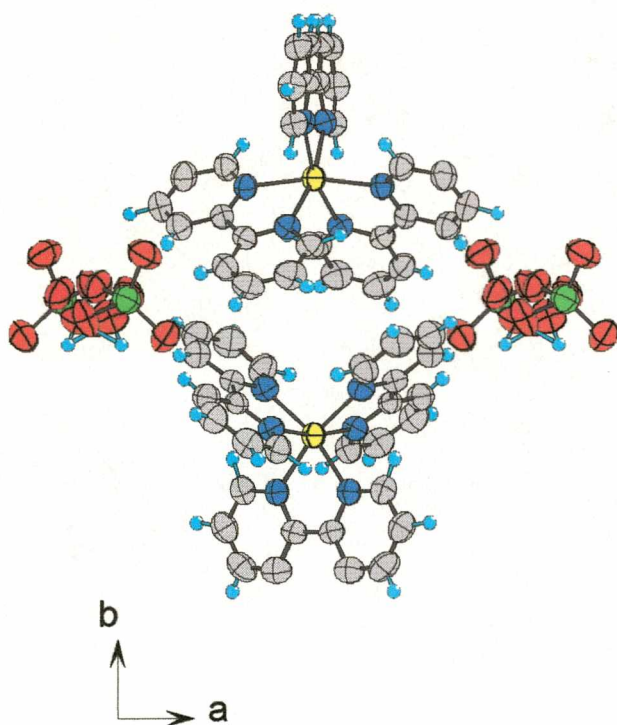
5. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA ZWIĄZKÓW KRYSTALICZNYCH

Spośród czternastu wizolowanych związków kompleksowych osiem związków: **1-2, 4-6, 11-12 i 14** posiadają formę krystaliczną. Dla sześciu: **1-2, 4, 11-12 i 14** wykonano badania strukturalne. Dokładne dane dotyczące warunków pomiaru, parametry komórki, długości wiązań, wielkości kątów, wartości anizotropowych czynników temperaturowych oraz długości wiązań wodorowych dla każdego kryształu zamieszczone zostały w *Załączniku*. W tym rozdziale omówione zostały jedynie informacje najważniejsze z punktu widzenia celu pracy.

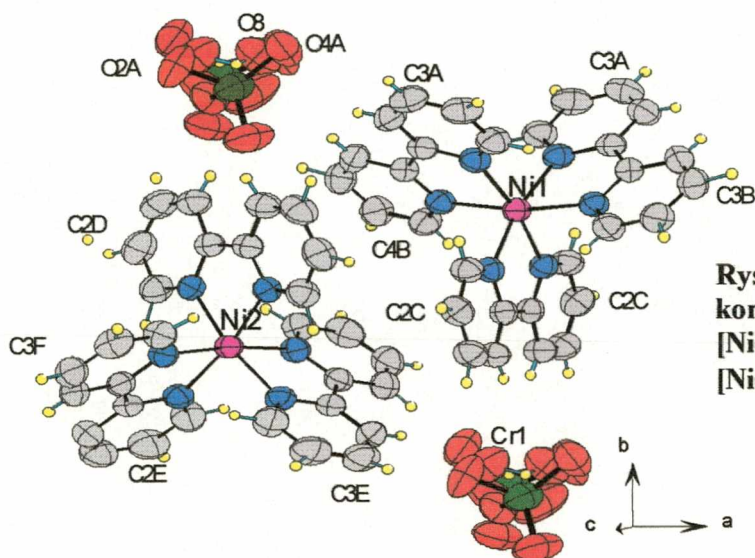
5. 1. ANALIZA STRUKTUR KRYSZTAŁÓW IZOMORFICZNYCH [M(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (M= Zn^{II} (1), Cu^{II} (4), Ni^{II} (11))

Trzy otrzymane związki posiadają strukturę izomorficzną: [Zn(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (**1**), [Cu(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (**4**) oraz [Ni(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (**11**). Kryształy [M(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O krystalizują w jednoskośnym układzie krystalograficznym i posiadają centrosymetryczną grupę przestrzenną C2/c z parametrami komórki $a = 13.737(3) \text{ \AA}$, $b = 23.111(5) \text{ \AA}$, $c = 23.369(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104.68(3)^\circ$ dla **1**, $a = 13.671(3) \text{ \AA}$, $b = 22.892(5) \text{ \AA}$, $c = 23.295(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104.45(3)^\circ$ dla **4**, $a = 13.641(3) \text{ \AA}$, $b = 22.939(5) \text{ \AA}$, $c = 23.351(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104.69(3)^\circ$ dla **11**, $Z = 8$. W kryształach otoczenie jonu metalu jest trygonalnie odkształconym oktaedrem. Wynika to z obecności sześciu atomów N pochodzących od chelatujących cząsteczek

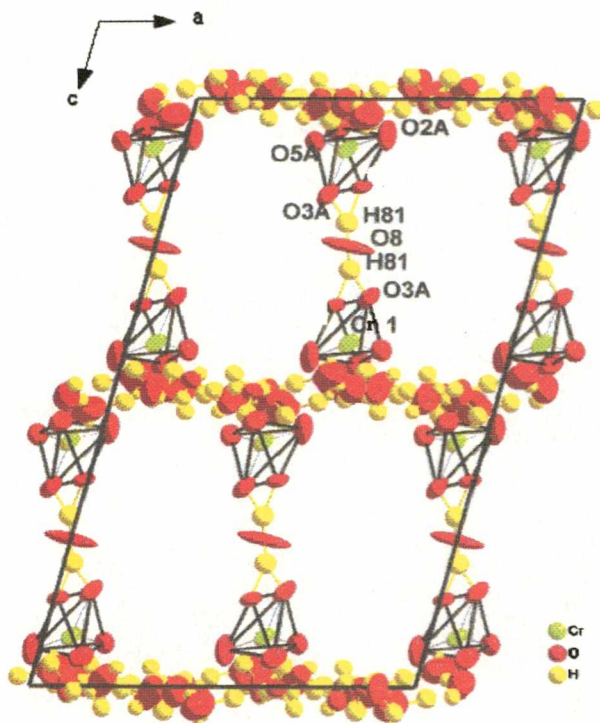
2,2'-dipirydyli. Długości wiązań M-N_{bpy} (Tabela 5.1) są w dobrej zgodności z doniesieniami literaturowymi dla układów [M(bpy)₃]²⁺ [165,232-233].



Rys.5.1.1. Dwa niezależne jony kompleksowe [Zn(1)(bpy)₃]²⁺ oraz [Zn(2)(bpy)₃]²⁺ w kryształ [Zn(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (1**).**



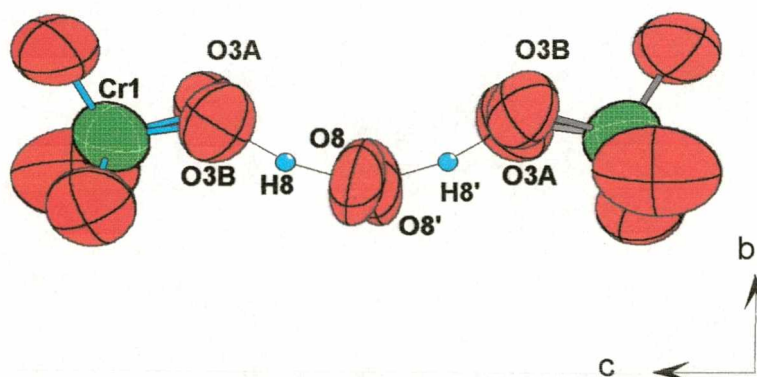
Rys.5.1.2. Dwa niezależne jony kompleksowe $[\text{Ni}(1)(\text{bpy})_3]^{2+}$ oraz $[\text{Ni}(2)(\text{bpy})_3]^{2+}$ w kryształach $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11).



Rys.5.1.3. Układ wiązań wodorowych między jonami CrO_4^{2-} i cząsteczkami wody krystalizacyjnej.

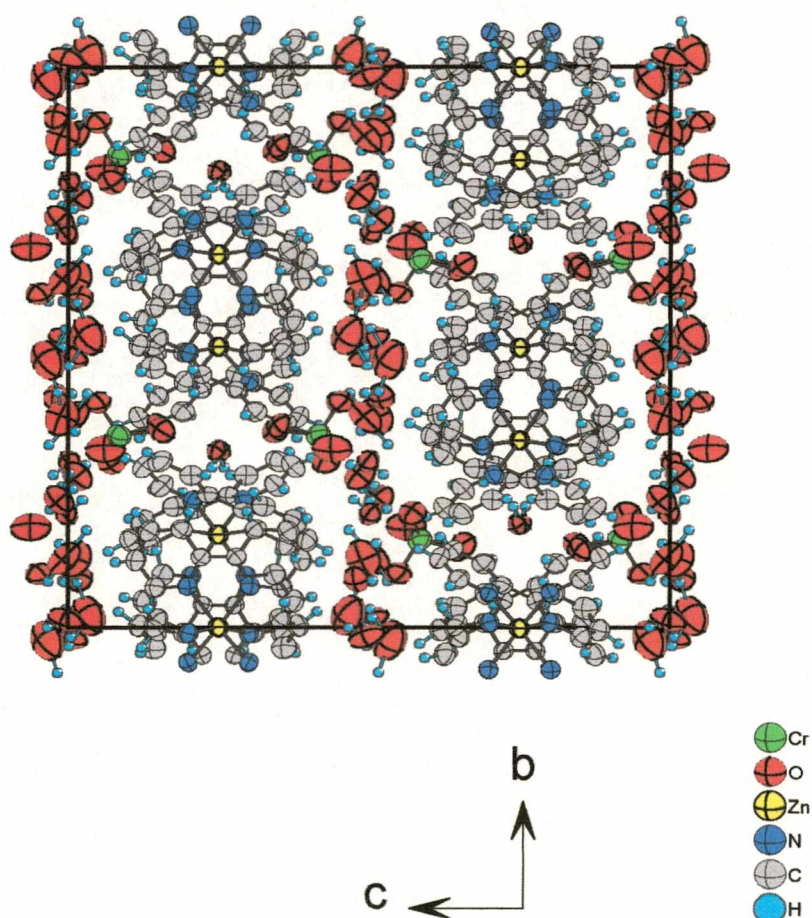
W kryształach $[\text{M}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1, 4, 11), dwa niezależne jony kompleksowe $[\text{M}(1)(\text{bpy})_3]^{2+}$ i $[\text{M}(2)(\text{bpy})_3]^{2+}$ wbudowane są w karkas wiązań wodorowych (Rys. 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3). Sieć wiązań wodorowych utworzona z cząsteczek wody krystalizacyjnej leżących w płaszczyźnie ab dla której $z \sim 0.5$, jest połączona z kolejnym systemem wiązań wodorowych leżących w płaszczyźnie dla której $z \sim 1.0$ (oraz $z \sim 0.0$) poprzez wiązania wodorowe utworzone przez cząsteczkę wody krystalizacyjnej O (8) oraz atomy tlenu O(3) dwóch jonów chromianowych (Rys.5.1.3).

Jony chromianowe nie są skoordynowane do jonów metali. Atomy tlenu O(3A) i O(3B) jonu chromianowego i atom tlenu O(8) statystycznie obsadzają swoje pozycje $z = 0.5$ (Rys. 5.1.4), co świadczy o silnej libracji jonu CrO_4^{2-} wokół osi c i zmianie położenia tomów wodoru (od ósmej wody) w wiązaniu wodorowym.



Rys.5.1.4. Dwa równoważne położenia atomu tlenu O(3) w jonie chromianowym.

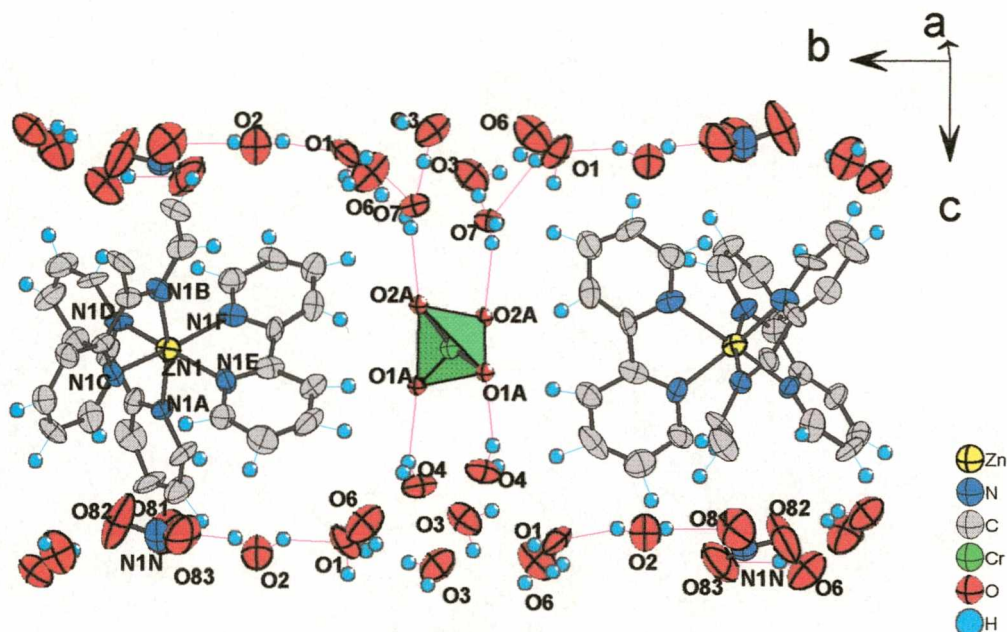
Duże wartości anizotropowych czynników temperaturowych dla wszystkich atomów węgla oraz atomu tlenu w cząsteczkach wody krystalizacyjnej jak również w anionach chromianowych wskazują na dynamiczny charakter występującego w tych kryształach nieuporządkowania (Rys.5.1.4). Struktury powyższych związków kompleksowych są izostrukтурalne do struktury $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ [234].



Rys.5.1.5. Rzut struktury kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1) wzdłuż osi a.

5. 2. ANALIZA STRUKTURY KRYSZTAŁU $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2)

Związek $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) krystalizuje w układzie rombowym i posiada grupę przestrzenną Ccc2 z parametrami komórki $a = 13.992(3) \text{ \AA}$, $b = 24.483(5) \text{ \AA}$, $c = 21.556(4) \text{ \AA}$, $Z = 8$. Otoczenie jonu Zn^{II} jest trygonalnie odkształconym oktetem (Rys.5.2.1). Średnia wartość długości wiązań $\text{Zn}-\text{N}_{\text{bpy}}$ wynosi $2.1627 \text{ \AA}$ i nie odbiega od średniej wartości obserwowanej dla związku **1** (Tabela 5.1). Jest również w dobrej zgodności z danymi literaturowymi [232-234]. Atom chromu w soli podwójnej $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) leży na osi dwukrotnej, dlatego też chromian wykazuje lekko odkształcone otoczenie tetraedryczne i przyjmuje symetrię punktową C_2 .

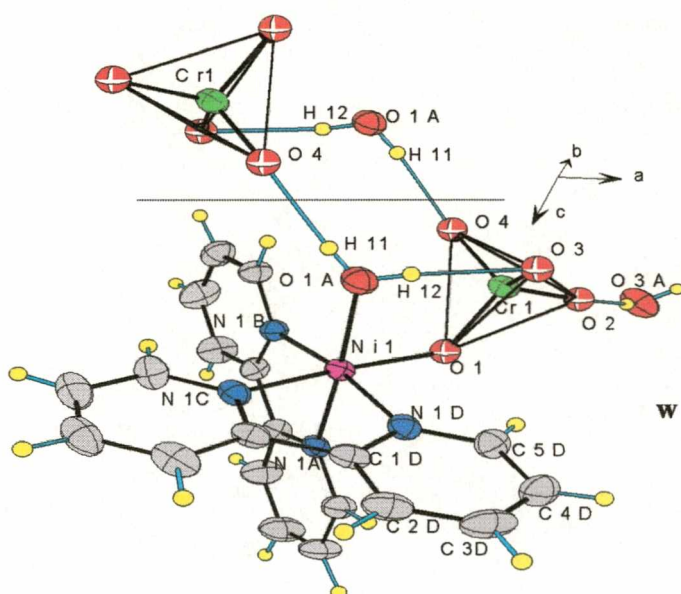


Rys.5.2.1. Rzut struktury $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) wzdłuż osi a .

W kryształach $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) obecność nieskoordynowanych jonów azotanowych wchodzących w skład trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych jest ważnym czynnikiem stabilizującym całą strukturę krystaliczną, która staje się bardziej uporządkowana od struktury kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

5. 3. ANALIZA STRUKTURY KRYSZTAŁU $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12)

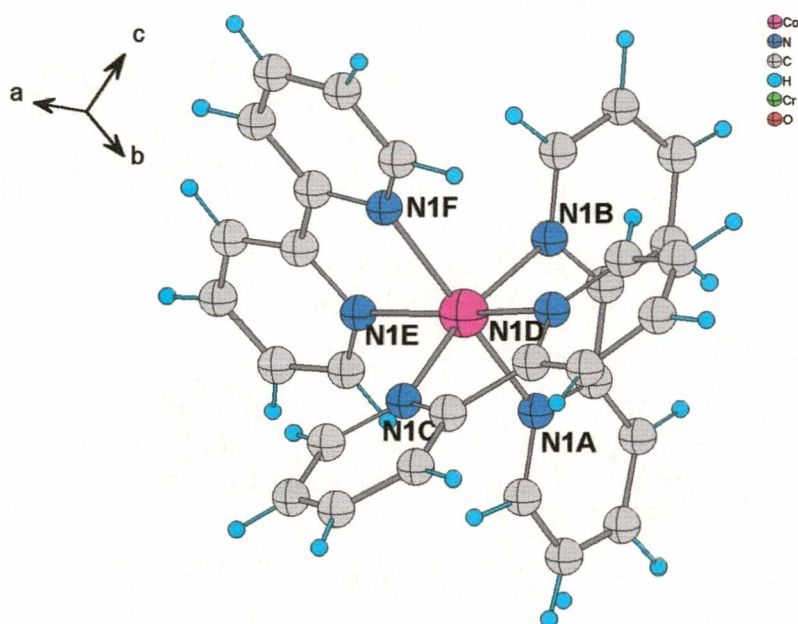
Związek $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12) krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej $P2_1/c$ z parametrami $a = 10.854(2) \text{ \AA}$, $b = 22.665(5) \text{ \AA}$, $c = 10.623(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.93(3)^\circ$, $Z = 4$. Struktura krystaliczna 12 składa się z kompleksu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ oraz pięciu cząsteczek wody krystalizacyjnej. Jon Ni^{II} posiada otoczenie pseudooktaedryczne; jest skoordynowany przez cztery atomy N pochodzące od dwóch cząsteczek 2,2'-bpy oraz dwa atomy tlenu: O(1A) od cząsteczki wody oraz O(1) od jonu chromianowego (Rys.5.3.1). Długości wiązań Ni-N_{bpy} (Tabela 5.2) o wartości średniej $2.0793(3) \text{ \AA}$ są w dobrej zgodności z długościami wiązań występującymi w $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})]^{3-}$ [235], są jednak krótsze od odległości $\text{Ni-O}(1\text{A})$ ($2.124(3) \text{ \AA}$) lecz dłuższe od odległości $\text{Ni-O}(1)$ ($2.046(3) \text{ \AA}$). W kryształ $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12) jon chromianowy jest monodentatnie skoordynowany do jonu Ni^{II} (Rys.5.3.1). Wiązanie $\text{Cr-O}(1)$, przez które następuje koordynacja, jest najdłuższe spośród wszystkich wiązań występujących w jonie chromianowym (Tabela 5.2). Istnieją jednak struktury zawierające jon chromianowy skoordynowany, w których wiązanie koordynacyjne Cr-O nie jest najdłuższym wiązaniem w tetraedrze [120, 236]. Atom tlenu O(3) jonu chromianowego jest połączony wiązaniem wodorowym ze skoordynowaną cząsteczką wody (Rys.5.3.1). Drugie wiązanie wodorowe jest obecne między tą samą cząsteczką wody koordynacyjnej a atomem tlenu O(4) z sąsiedniej grupy CrO_4^{2-} . Natomiast atom tlenu O(2) (CrO_4^{2-}) połączony jest wiązaniem wodorowym z atomem tlenu O(3A) wody.



Rys.5.3.1. Sfera koordynacyjna w $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12).

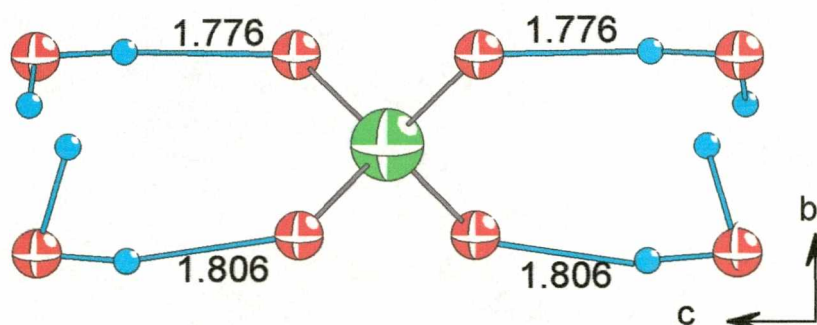
5. 4. ANALIZA STRUKTURY KRYSZTAŁU $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14)

Związek $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14) krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym i centrosymetrycznej grupie przestrzennej $C2/c$ z parametrami komórki $a = 24.325 \text{ \AA}$, $b = 13.974 \text{ \AA}$, $c = 21491 \text{ \AA}$, $\beta = 91.11(3)^\circ$, $Z = 8$. Struktura zbudowana jest jonów kompleksowych $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, nie skoordynowanych anionów NO_3^- i CrO_4^{2-} oraz cząsteczek wody krystalizacyjnej. Długości wiązań $\text{Co}-\text{N}_{\text{bpy}}$ w kationach $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ są w dobrej zgodności z długościami wiązań występującymi w tego typu kationach [232b,233c] (Rys.5.4.1). Jon chromianowy przyjmuje geometrię prawie nieodkształconego tetraedru. Spośród analizowanych w pracy struktur zawierających nieskoordynowane jony chromianowe (1, 2, 4) w kryształach $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14) grupa CrO_4^{2-} jest najbardziej regularna.

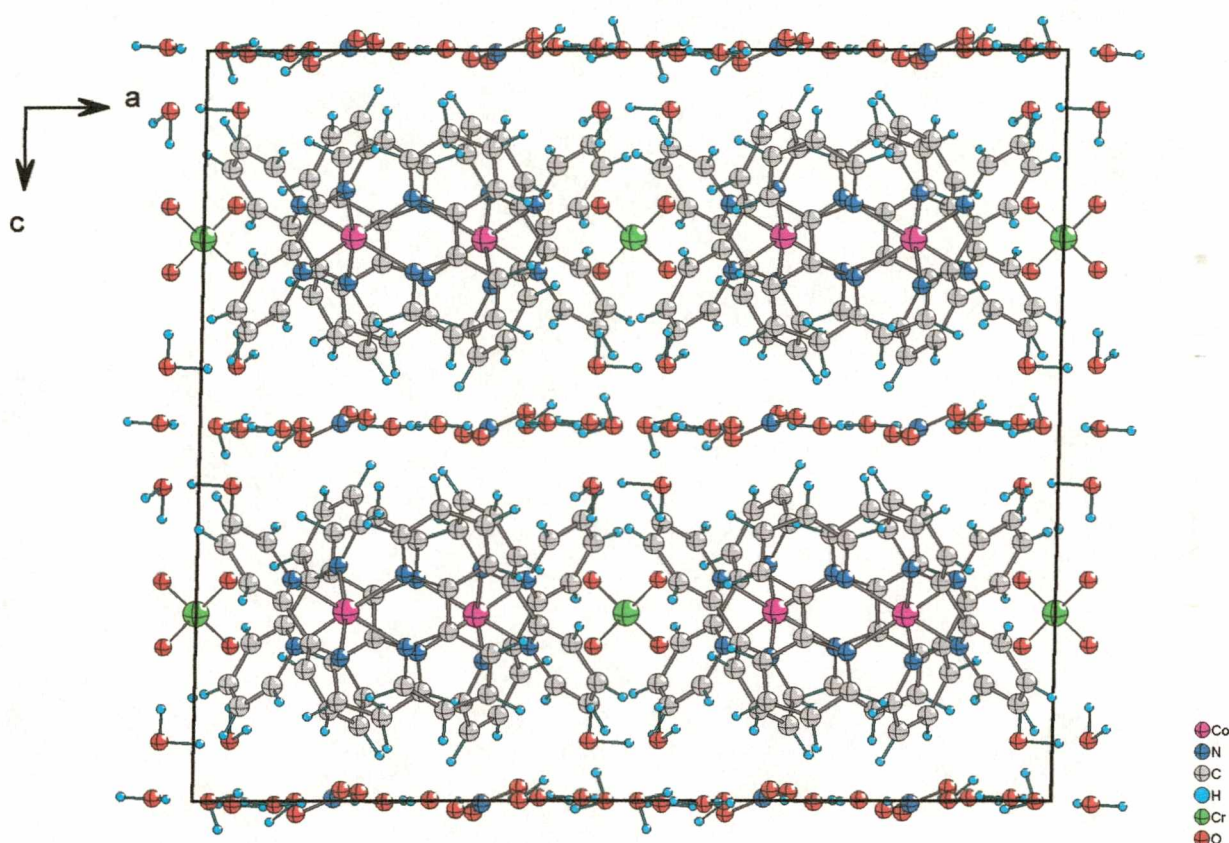


Rys.5.4.1. Sfera koordynacyjna jonu Co^{II} w kryształach $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14).

Układ wiązań wodorowych utworzony z cząsteczek wody krystalizacyjnej oraz anionów NO_3^- , leżących w płaszczyźnie ab dla której $z \sim 0.5$, połączony jest z kolejnym układem wiązań wodorowych leżących w płaszczyźnie dla której $z \sim 0.0$ (oraz $z \sim 1.0$) poprzez wiązania wodorowe utworzone z czterech wód krystalizacyjnych i atomów tlenu jednego jonu chromianowego (Rys.5.4.2 oraz 5.4.3).



Rys.5.4.2. Układ wiązań wodorowych między jonem chromianowym i czterema cząsteczkami wody krystalizacyjnej w kryształach $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14).



Rys.5.4.3. Rzut struktury $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14) wzdłuż osi b.

Dane dotyczące pomiaru krystalograficznego oraz struktury krystalicznej zaakceptowane zostały przez Cambridge Crystallographic Data Centre :

$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1)	CCDC 153855
$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2)	CCDC 164050
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11)	CCDC 153709
$[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12)	CCDC 153710

Dane dla struktur 4 i 14 są w przygotowaniu.

Tabela 5. 1. Długości wiązań (Å) M-N_{bpy} w kryształach zawierających jednostki [M(bpy)₃]²⁺.

[Zn(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (1)		[Zn(bpy) ₃](CrO ₄) _{0.5} NO ₃ ·6.5H ₂ O (2)		[Cu(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (4)		[Ni(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (11)		[Co(bpy) ₃](CrO ₄) _{0.5} NO ₃ ·7H ₂ O (14)	
Zn(1)-N(1C)	2.155(2)	Zn(1)-N(1B)	2.1149(16)	Cu(1)-N(1A)#4	2.098(2) 2.098(2)	Ni(1)-N(1A)	2.0888(17)	Co(1)-N(1D)	2.1250(12)
Zn(1)-N(1C)#4	2.155(2)	Zn(1)-N(1E)	2.1214(14)	Cu(1)-N(1A)	2.1112(19)	Ni(1)-N(1A)#3	2.0888(17)	Co(1)-N(1E)	2.1275(12)
Zn(1)-N(1A)	2.163(2)	Zn(1)-N(1D)	2.1497(15)	Cu(1)-N(1C)	2.1112(19)	Ni(1)-N(1B)#3	2.0936(16)	Co(1)-N(1C)	2.1277(12)
Zn(1)-N(1A)#4	2.163(2)	Zn(1)-N(1C)	2.1560(14)	Cu(1)-N(1C)#4	2.1430(18)	Ni(1)-N(1B)	2.0948(16)	Co(1)-N(1F)	2.1290(12)
Zn(1)-N(1B)	2.174(2)	Zn(1)-N(1A)	2.2021(14)	Cu(1)-N(1B)#4	2.1430(18)	Ni(1)-N(1C)	2.0948(16)	Co(1)-N(1A)	2.1372(13)
Zn(1)-N(1B)#4	2.174(2)	Zn(1)-N(1F)	2.2321(15)	Cu(1)-N(1B)	2.0836(19)	Ni(1)-N(1C)#3	2.0948(16)	Co(1)-N(1B)	2.1419(13)
Zn(2)-N(1E)	2.123(2)			Cu(2)-N(1E)	2.0836(19)	Ni(2)-N(1E)	2.0744(16)		
Zn(2)-N(1E)#4	2.123(2)			Cu(2)-N(1E)#4	2.1176(19)	Ni(2)-N(1E)#3	2.0744(16)		
Zn(2)-N(1F)	2.162(2)			Cu(2)-N(1D)#4	2.1176(18)	Ni(2)-N(1F)	2.0869(18)		
Zn(2)-N(1F)#4	2.164(2)			Cu(2)-N(1D)	2.125(2)	Ni(2)-N(1F)#3	2.0869(18)		
Zn(2)-N(1D)	2.164(2)			Cu(2)-N(1F)#4	2.125(2)	Ni(2)-N(1D)#3	2.0927(15)		
Zn(2)-N(1D)#4	2.164(2)			Cu(2)-N(1F)		Ni(2)-N(1D)	2.0927(15)		

Kody symetrii: #4 -x+1, -y, -z+2

#3 -x, y, -z¹/₂.

Tabela 5.2. Długości wszystkich wiązań sfery koordynacyjnej jonu Ni^{II} w kryształ [Ni(bpy)₂(OCrO₃)(H₂O)]·5H₂O (12).

[Ni(bpy) ₂ (OCrO ₃)(H ₂ O)]·5H ₂ O (12)	
Ni(1)-N(1D)	2.068(3)
Ni(1)-N(1B)	2.071(3)
Ni(1)-N(1C)	2.076(3)
Ni(1)-N(1A)	2.083(3)
Ni(1)-O(1A)	2.124(30)
Ni(1)-O(1)	2.046(3)

Tabela 5.3. Długości wiązań (Å) Cr-O w nieskoordynowanych jonach chromianowych.

1		2		4		11		14	
Cr(1)-O(1A)	1.626(2)	Cr(1A)-O(1A)	1.6121(12)	Cr(1)-O(1A)	1.632(2)	Cr(1)-O(2A)	1.602(3)	Cr(1)-O(11)	1.6288(12)
Cr(1)-O(2A)	1.600(3)	Cr(1A)-O(1A)#5	1.6121(12)	Cr(1)-O(2A)	1.619(3)	Cr(1)-O(3B)	1.598(3)	Cr(1)-O(11)#1	1.6288(12)
Cr(1)-O(3A)	1.642(4)	Cr(1A)-O(2A)	1.6557(14)	Cr(1)-O(3A)	1.719(6)	Cr(1)-O(4A)	1.609(2)	Cr(1)-O(12)#1	1.6297(12)
Cr(1)-O(3B)	1.583(3)	Cr(1A)-O(2A)#5	1.6557(14)	Cr(1)-O(3B)	1.585(3)	Cr(1)-O(1A)	1.624(2)	Cr(1)-O(12)	1.6297(12)
Cr(1)-O(4A)	1.615(2)			Cr(1)-O(4B)	1.625(2)	Cr(1)-O(3A)	1.672(5)		

Kody symetrii: #5 -x, -y, z.

#1 -x+1, y, -z+1/2.

Tabela 5.4. Długości wiązań (Å) Cr-O w skoordynowanym jonie chromianowym.

12	
Cr(1)-O(1)	1.678(2)
Cr(1)-O(2)	1.602(3)
Cr(1)-O(3)	1.642(3)
Cr(1)-O(4)	1.629(3)

6. WYNIKI I DYSKUSJA

WPROWADZENIE

Jak podano w Rozdziale 4, w wyniku przeprowadzonych badań uzyskano czternaście związków kompleksowych. Tabela 6.1 przedstawia postać, barwę, wyniki analiz elementarnych oraz składy sumaryczne otrzymanych związków. W Tabeli 6.2. przedstawiono wzory związków kompleksowych otrzymane w zależności od stosunków molowych reagentów M^{II} - 2,2'-bpy - K_2CrO_4 oraz rodzaju użytej soli wyjściowej jonu metalu. Komentarz do tej tabeli został zamieszczony w Rozdziale 7.

Tabela 6. 3 zawiera położenia pików w widmach masowych odpowiadające poszczególnym masom jonów fragmentacyjnych, powstałych w wyniku jonizacji i rozpadu amorficznych związków kompleksowych **3**, **7-10** oraz **13**. Niestety, należy tu nadmienić, że na widmach nie obserwuje się wyraźnego piku odpowiadającego masie molowej całego związku kompleksowego, a jedynie piki odpowiadające jonom fragmentacyjnym lub materiałowi matrycowemu. W Tabeli 6.3 umieszczone zostały jedynie wartości pików $[M/z]$ fragmentów wyraźnie obserwowanych w widmach.

Dane zawarte w Tabeli 6.3 potwierdzają zaproponowaną budowę otrzymanych związków.

Najpełniejsze dane, dla wszystkich związków, uzyskano na podstawie wyników spektroskopii oscylacyjnej (Rozdział 6.1) oraz elektronowej (Rozdział 6.2).

Tabela 6.1. Wyniki analizy elementarnej (%), wartości obliczone dla proponowanego składu oraz wzory sumaryczne otrzymanych związków kompleksowych.

Nr związku	Barwa oraz postać związku	M*		Cr		C		N		H		Cl		Wzór sumaryczny związku
		Dośw.	Oblicz.	Dośw.	Oblicz.	Dośw.	Oblicz.	Dośw.	Oblicz.	Dośw.	Oblicz.	Dośw.	Oblicz.	
1.	żółte kryształy	8.75	8.33	6.51	6.62	45.40	45.86	10.98	10.70	5.18	4.96			C ₃₀ H ₃₉ CrN ₆ O _{11.5} Zn
2.	żółte kryształy	9.21	8.48	3.12	3.37	47.80	46.72	12.10	12.71	4.80	4.79			C ₃₀ H ₃₇ Cr _{0.5} N ₇ O _{11.5} Zn
3.	żółty proszek	16.61	15.96	12.73	12.69	30.43	29.30	6.86	6.83	3.62	3.90			C ₁₀ H ₁₆ CrN ₂ O ₈ Zn
4.	zielone kryształy	9.02	8.11	6.55	6.63	46.21	45.96	10.42	10.72	5.00	4.97			C ₃₀ H ₃₉ CrN ₆ O _{11.5} Cu
5.	zielone kryształy	11.74	11.55	4.80	4.72	44.37	43.94	12.90	12.73	5.00	4.00			C ₄₀ H ₄₄ CrN ₁₀ O ₁₆ Cu ₂
6.	zielone kryształy	9.20	12.14	3.82	4.96	45.82	45.89	11.02	10.69	4.96	4.20	4.66	6.77	C ₄₀ H ₄₄ CrCl ₂ N ₈ O ₁₄ Cu ₂
7.	seledynowy proszek	9.50	10.75	7.30	8.79	39.20	40.61	8.41	9.47	3.85	4.56			C ₄₀ H ₅₀ Cr ₂ N ₈ O ₁₇ Cu ₂
8.	seledynowy proszek	9.45	11.00	7.28	9.07	40.10	41.89	8.55	9.70	3.65	4.36			C ₄₀ H ₅₄ Cr ₂ N ₈ O ₁₉ Cu ₂
9.	zielony proszek	15.00	16.30	12.10	13.34	32.01	30.81	7.70	7.18	3.10	3.33			C ₂₀ H ₂₈ Cr ₂ N ₄ O ₁₄ Cu ₂
10.	zielony proszek	16.90	17.51	12.68	14.33	34.23	33.11	6.99	7.72	2.77	2.75			C ₂₀ H ₂₄ Cr ₂ N ₄ O ₁₂ Cu ₂
11.	czerwone kryształy	7.03	7.45	7.01	6.60	45.50	46.75	10.20	10.89	5.20	5.09			C ₃₀ H ₃₉ CrN ₆ O _{11.5} Ni
12.	zielone kryształy	8.80	9.84	8.35	8.81	40.38	40.71	9.21	9.49	4.57	4.77			C ₂₀ H ₂₈ CrN ₄ O ₁₀ Ni
13.	oliwkowy proszek	15.20	14.57	12.70	12.90	31.20	29.81	6.71	6.95	3.48	3.99			C ₁₀ H ₁₆ CrN ₂ O ₈ Ni
14.	brązowe kryształy	6.42	7.61	2.92	3.36	47.29	46.54	13.08	12.67	5.11	4.91			C ₃₀ H ₃₈ Cr _{0.5} N ₇ O ₁₂ Co

* M-metal;

Tabela 6.2. Wpływ stosunków molowych oraz soli wyjściowej metalu na skład chemiczny i budowę wyizolowanych związków kompleksowych.

Sól metalu		1:3:1	1:2:1	1:1:1
Zn^{II}	SO ₄ ²⁻	[Zn(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (1) <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)	[Zn(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (1) <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)	<i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)
	NO ₃ ⁻	[Zn(bpy) ₃](CrO ₄) _{0.5} NO ₃ ·6.5H ₂ O (2)	[Zn(bpy) ₃](CrO ₄) _{0.5} NO ₃ ·6.5H ₂ O (2)	<i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)
	Cl ⁻	[Zn(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (1), <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)	[Zn(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (1) <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)	<i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (3)
Cu^{II}	SO ₄ ²⁻	[Cu(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (4)	[Cu(bpy) ₂ (OH)]Cr ₂ O ₇ ·10H ₂ O (7)	[Cu(bpy)(μ-OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ ·5H ₂ O (9)
	NO ₃ ⁻	[Cu ₂ (bpy) ₂ (μ-CrO ₄ -O, O')(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (5)	[Cu(bpy) ₂ (OH)]Cr ₂ O ₇ ·8H ₂ O (8)	[Cu(bpy)(μ-OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ ·3H ₂ O (10)
	Cl ⁻	[Cu ₂ (bpy) ₂ (μ-CrO ₄ -O, O')(H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·4H ₂ O (6)	[Cu(bpy) ₂ (OH)]Cr ₂ O ₇ ·8H ₂ O (8)	[Cu(bpy)(μ-OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ ·3H ₂ O (10)
Ni^{II}	SO ₄ ²⁻	[Ni(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (11)	[Ni(bpy) ₂ (OCrO ₃)(H ₂ O)]·5H ₂ O (12) <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (13)	<i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (13)
	NO ₃ ⁻	[Ni(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (11)	[Ni(bpy) ₂ (OCrO ₃)(H ₂ O)]·5H ₂ O (12) <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (13)	<i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (13)
	Cl ⁻	[Ni(bpy) ₃]CrO ₄ ·7.5H ₂ O (11)	[Ni(bpy) ₂ (OCrO ₃)(H ₂ O)]·5H ₂ O (12) <i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (13)	<i>katena</i> -(μ-CrO ₄ -O, O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O (13)
Co^{II}	SO ₄ ²⁻	—	—	—
	NO ₃ ⁻	[Co(bpy) ₃](CrO ₄) _{0.5} NO ₃ ·7H ₂ O (14)	—	—
	Cl ⁻	—	—	—

Tabela 6.3. Analiza widm masowych związków amorficznych.

Nr związku	Wzór związku	Fragment	M/z	Masa
3.	<i>katena</i> -(μ -CrO ₄ -O,O')[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂] $\cdot$ 2H ₂ O	2,2'-bpy	157.1	156.2
		[Zn(bpy)(H ₂ O) ₂] ²⁺	128.4	257.9
		CrO ₄ ²⁻	58.1	116.2
7.	[Cu(bpy) ₂ (OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ $\cdot$ 10H ₂ O	2,2'-bpy	157.1	156.2
		Cr ₂ O ₇ ²⁻		
8.	[Cu(bpy) ₂ (OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ $\cdot$ 8H ₂ O	2,2'-bpy	157.0	156.2
		Cr ₂ O ₇ ²⁻	106.9	215.9
9.	[Cu(bpy)(μ -OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ $\cdot$ 5H ₂ O	2,2'-bpy	157.1	156.2
		Cr ₂ O ₇ ²⁻	107.1	214.0
		[Cu(bpy)] ²⁺	110.2	220.4
		[Cu(bpy)(OH)] ⁺	235.2	235.2
10.	[Cu(bpy)(μ -OH)] ₂ Cr ₂ O ₇ $\cdot$ 3H ₂ O	2,2'-bpy	156.1	156.2
		Cr ₂ O ₇ ²⁻	106.9	215.9
		[Cu(bpy)] ²⁺	109.5	219.0
		[Cu(bpy)(OH)] ⁺	235.0	235.5
13.	<i>katena</i> -(μ -CrO ₄ -O,O')[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂] $\cdot$ 2H ₂ O	2,2'-bpy	157.1	156.2
		[Ni(bpy)(H ₂ O) ₂] ²⁺	125.45	250.9
		CrO ₄ ²⁻	59.2	118.4

M- masa molowa; z- ładunek fragmentu

6. 1. WIDMA OSCYLACYJNE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

Widma w podczerwieni były analizowane wspólnie dla wszystkich związków zgodnie z następującą kolejnością:

⇒ identyfikacja pasm przypisanych drganiom Cr-O;

⇒ identyfikacja innych ważnych pasm.

6. 1. 1. PASMA ODPOWIADAJĄCE DRGANIOM Cr-O

Na podstawie doniesień literaturowych wiadomo, iż silne pasma pochodzące od drgań Cr-O w widmach IR położone są odpowiednio w obszarze 850-950 cm^{-1} (CrO_4^{2-}) oraz 800-1000 cm^{-1} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [142,152,173,175,184,195]. Ponadto, dla anionów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ należy oczekiwać w obszarze 750-800 cm^{-1} oraz 500-600 cm^{-1} pasm pochodzących od drgań mostka $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ (Rozdział 3.3.5) [173,175,184]. Poniżej zostaną omówione kolejno związki z grupą CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

Związki z grupą CrO_4^{2-}	Związki z grupą $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	(1) $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7)
$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	(2) $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8)
<i>katena</i> -($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(3) $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9)
$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	(4) $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10)
$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(5)
$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(6)
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	(11)
$[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(12)
<i>katena</i> -($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(13)
$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(14)

⇒ Charakterystyka pasm związanych z drganiami Cr-O w grupie CrO_4^{2-}

W widmach oscylacyjnych związków **1-6** oraz **11-14** obserwowane są silne, średnio oraz słabo intensywne pasma w dwóch obszarach: 880-950 cm^{-1} oraz 300-400 cm^{-1} (Tabela 6.1.1). Pasma te pochodzą od drgań Cr-O w grupie CrO_4^{2-} [131,142,146,152,184,195]. W pierwszym zakresie występują pasma przypisane drganiom rozciągającym symetrycznym $\nu_1(\text{A})$ i antysymetrycznym $\nu_3(\text{F})$, natomiast w drugim (niżej energetycznym) zginającym drganiom symetrycznym $\nu_2(\text{E})$

i antysymetrycznym $\nu_4(\text{F})$.

Jak wspomniano w Rozdziale 3.3.5.1 (Tabela 3.3.1) wraz z obniżeniem symetrii zostaje zniesiona degeneracja drgań. Możliwe jest śledzenie symetrii jonu na podstawie ilości pasm odpowiadającym poszczególnym drganiom [146,184,195].

Rys.6.1.1 przedstawia widma w podczerwieni w zakresie $780\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ oraz efekt ich filtracji.

♦ *jon CrO_4^{2-} jako anion*

W widmach związków $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11) (Rys.6.1.1) oraz $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14) pasmo pochodzące od drgania $\nu_1(\text{A}_1)$ obserwowane jest przy $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 6.1.1). Dla chromianu o symetrii T_d jest ono nieaktywne w widmie IR, jednak jego obecność na widmach związków z anionową pozycją chromianu świadczy o odkształceniu tetraedrów CrO_4^{2-} , na co wskazują również badania krystalograficzne (Rozdział 5).

W widmach powyższych związków w omawianym obszarze widoczne jest jedno silne pasmo przypisane drganiu $\nu_3(\text{F})$. Z danych krystalograficznych wynika, iż symetria lokalna nieskoordynowanych chromianów to C_2 (2, 14) oraz C_1 (1, 4, 11). Należy zwrócić uwagę na to, iż na paśmie odpowiadającym drganiu ν_3 obserwuje się dwa przebiegi odpowiadające pasmom bardzo dobrze widocznym po filtracji (Rys.6.1.1). Są one wynikiem obniżenia symetrii T_d do C_2 (2, 14) a nawet C_1 (1, 4, 11). Badania strukturalne dla związków 1, 4, 11 wykazały (Rozdział 5.1), iż długości wiązań Cr-O są zbliżone, jednak wszystkie cztery są różne (dynamicznie zaburzony tetraedr, Rozdział 5.1, Tabela 5.1).

Rozszczepienia pasma odpowiadającemu drganiu ν_4 Cr-O widoczne na widmie w dalekiej podczerwieni dodatkowo wskazują na zaburzenie symetrii T_d chromianów w badanych związkach.

♦ *jon CrO_4^{2-} jako ligand*

Na widmach związków *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6), $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12)

oraz *katena*-(μ -CrO₄-O,O')[Ni(bpy)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (**13**) obserwuje się w wyniku obniżenia symetrii rozszczepienia pasm związanych z drganiami ν_3 oraz ν_4 . Na widmie związku **12** pasma rozszczepiają się na dwie składowe, natomiast w kompleksach **3**, **5**, **6** oraz **13** na trzy składowe (Rys.6.1.1, Tabela 6.1.1). Zgodnie z regułą zależności ilości składowych pasm odpowiadających drganiom ν_3 i ν_4 od symetrii sugeruje to obniżenie symetrii T_d chromianu w **3**, **5**, **6**, **12**, **13** [184,195]. Obniżenie symetrii jest (prawdopodobnie) spowodowane koordynacją do jonu metalu potwierdzoną badaniami strukturalnymi (Rozdział 5). W związku **12** jon chromianowy połączony jest z metalem monodentatnie (Rozdział 5.5), a symetria lokalna skoordynowanego jonu CrO₄²⁻ to C₁. Dla związków **3**, **5**, **6**, **13** symetria C_{2v} realizowana jest poprzez połączenie mostkowe. Koordynacja kleszczowa (również symetria C_{2v}) została wykluczona, ponieważ dla tego typu połączenia pasma pochodzące od drgania ν_3 powinny być przesunięte w okolice 950-1050 cm⁻¹ [184].

Na widmach związków *katena*-(μ -CrO₄-O,O')[Zn(bpy)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (**3**), [Cu₂(bpy)₄(μ -CrO₄-O,O')(H₂O)₂](NO₃)₂ $\cdot$ 4H₂O (**5**), [Cu₂(bpy)₄(μ -CrO₄-O,O')(H₂O)₂]Cl₂ $\cdot$ 4H₂O (**6**), [Ni(bpy)₂(OCrO₃)(H₂O)] $\cdot$ 5H₂O (**12**) (Rys. 6.1.1) oraz *katena*-(μ -CrO₄-O,O')[Ni(bpy)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (**13**) pojawiły się średniej intensywności pasma w obszarach przy ~820 cm⁻¹ oraz ~540 cm⁻¹, których nie obserwuje się w widmie związków z nieskoordynowanym jonem chromianowym (Tabela 6.1.1). Pasma te zostały przypisane drganiom ν_{as} i ν_s mostka M^{II}-O-Cr^{VI} [142,157,158]. Analiza filtracyjna ujawniła, że asymetryczne pasmo ~820 cm⁻¹ złożone jest z dwóch składowych (Rys.6.1.1). Wyżej energetyczna składowa może być przypisana drganiom mostka natomiast niżej energetyczne pasmo może być wynikiem drgań kołyszących wody [184]. Różnice energii w położeniu pasma „mostkowego” w **12** w porównaniu z **3**, **5**, **6** potwierdzają odmienny sposób koordynacji chromianu (Tabela 6.1.1, Rys.6.1.1).

Z powyższych rozważań wynika, że symetrię chromianu w badanych związkach można śledzić na podstawie kształtu oraz ilości rozszczepień pasm pochodzących od drgań ν_3 oraz ν_4 oraz poprzez pojawienie się pasm odpowiadających drganiom w mostku M^{II}-O-Cr^{VI}. Ciekawym efektem wydaje się obniżenie symetrii od T_d do C₂ lub nawet C₁ (Rozdział 5) w związkach o anionowej pozycji chromianu, tj.: [Zn(bpy)₃]CrO₄ $\cdot$ 7.5H₂O (**1**); [Zn(bpy)₃](CrO₄)_{0.5}NO₃ $\cdot$ 6.5H₂O (**2**);

$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**);

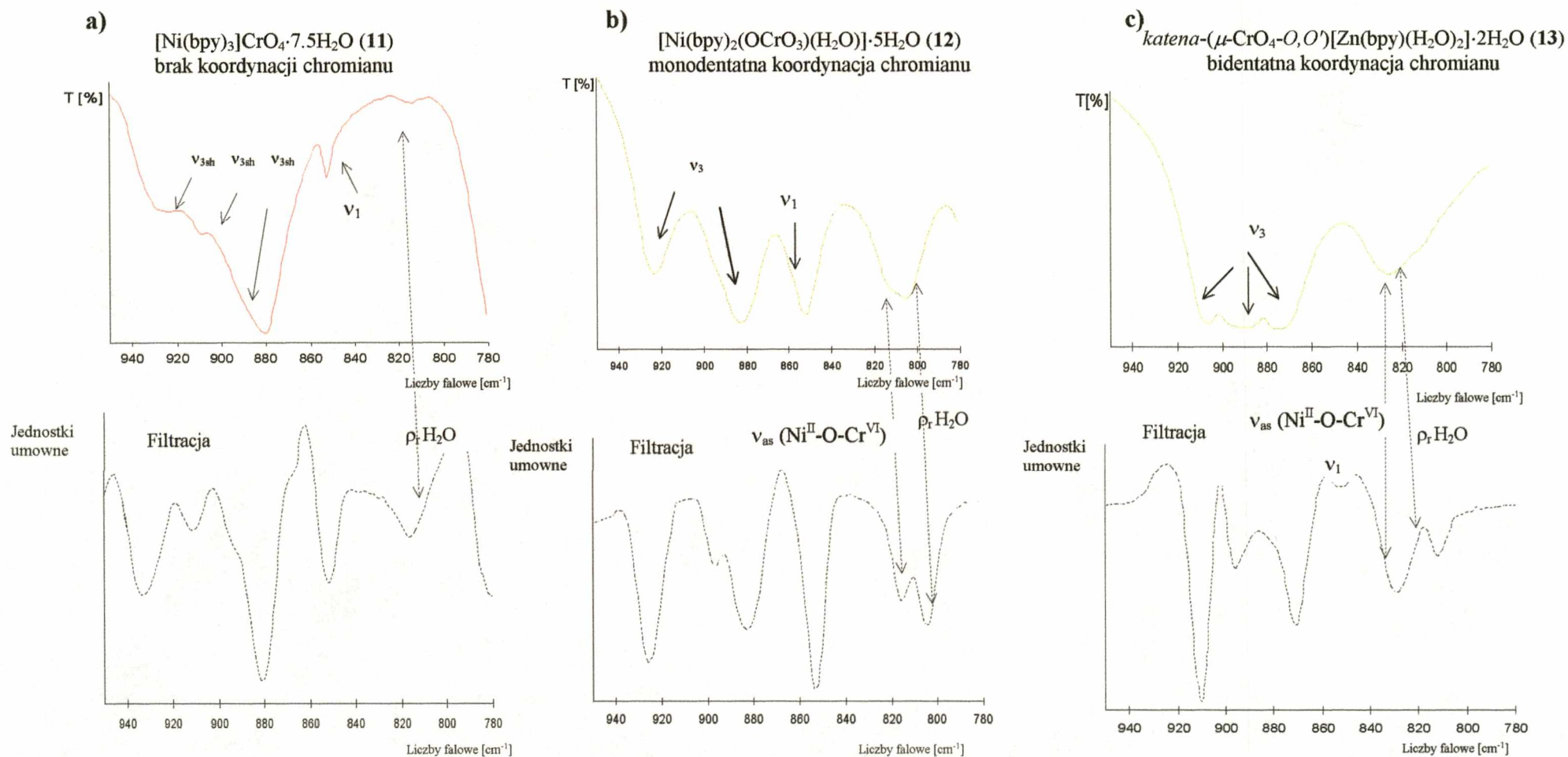
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**);

$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Pasmo pochodzące od drgania ν_3 nie jest wyraźnie rozszczepione, a składowe obserwuje się jako przegięcia na tym paśmie i trudno mówić w tej sytuacji o konkretnej wartości rozszczepienia.

W przypadku braku struktury krystalicznej na podstawie rozszczepień pasm można ostrożnie wnioskować o symetrii jonu CrO_4^{2-} . Jedną z przyczyn obniżenia symetrii może być koordynacja do metalu. Drugą przyczyną obniżenia symetrii jonu CrO_4^{2-} są wiązania wodorowe, które tworzy z cząsteczkami wody krystalizacyjnej.

O koordynacji jonu CrO_4^{2-} świadczy również obecność pasm mostka $\text{M}^{\text{II}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$.



Rys. 6.1.1. Widma w podczerwieni ($780\text{-}940\text{ cm}^{-1}$) oraz efekty ich filtracji dla związków kompleksowych: (a) $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11) (b) $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12) oraz (c) $\textit{katena}-(\mu\text{-CrO}_4\text{-}O,O')[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (13) (parametry filtra: $\alpha = 120$, $N = 4$ oraz krok = 2 cm^{-1}).

Tabela 6.1.1. Położenia pasm (cm^{-1}) odpowiadających drganiom Cr-O w grupie chromianowej [152,184,195] **.

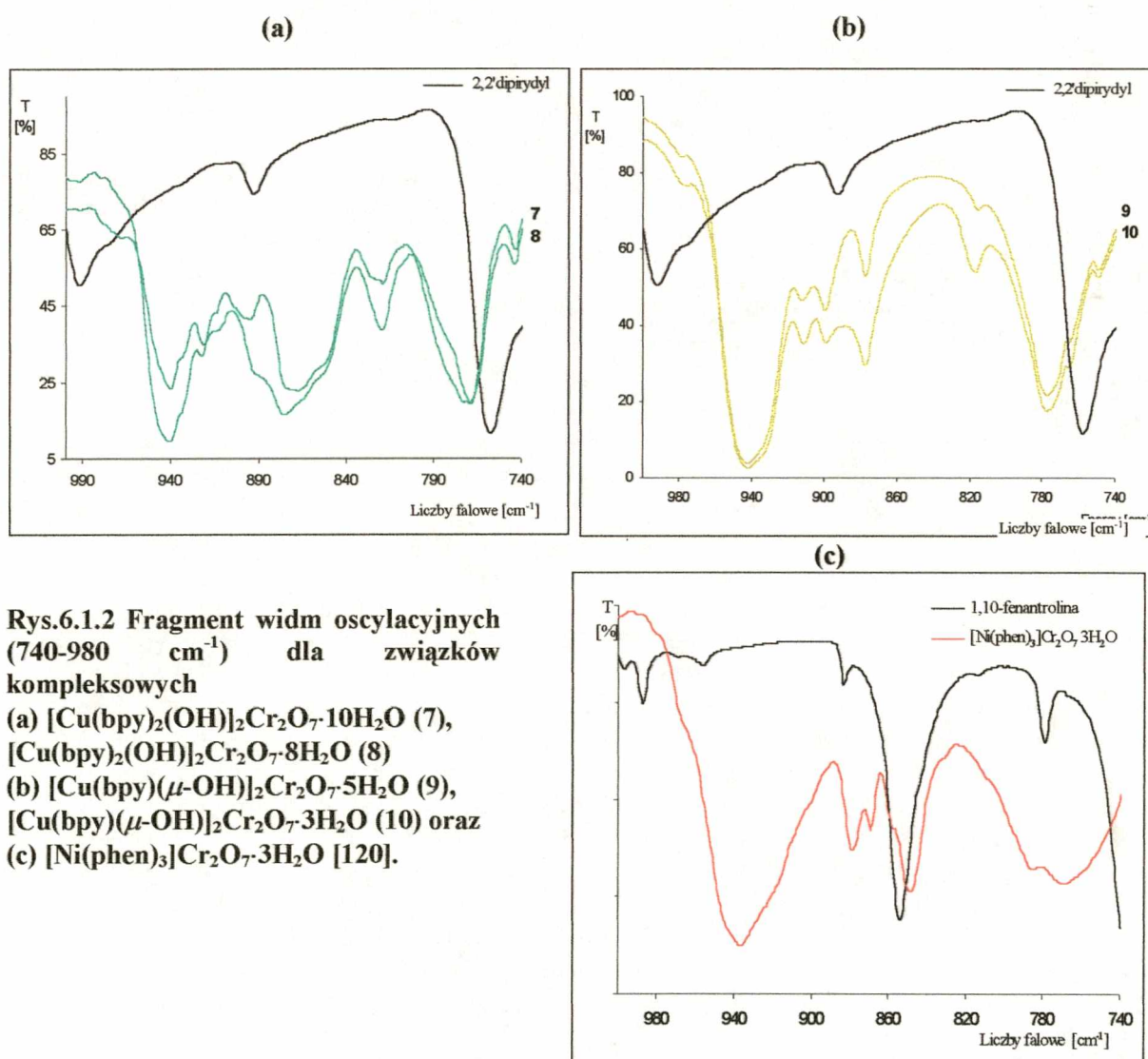
Nr związku	Pozycja	Symetria lokalna CrO_4^{2-}	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Cr}^{\text{VI}})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Cr}^{\text{VI}})$
1.	anionowa	C_1	851 _m	359 _w	885 _s 913 _{sh} 930 _{sh}	395 _{vw}	—	—
2.	anionowa	C_2	852 _w	356 _w	882 _s	398 _{vw}	—	—
3.	mostkowa	C_{2v}	849*	327 _s 340 _{sh}	873 _s 893 _s 913 _s	365 _w 375 _w 391 _s	829 _m	568 _m
4.	anionowa	C_{2v}	850 _w	360 _w	878 _s 912 _{sh}	395 _{vw}	—	—
5.	mostkowa	C_{2v}	850*	358 _w 364 _w	860 _s 885 _s 913 _s	390 _{vw} 395 _{vw}	826 _w	564 _w
6.	mostkowa	C_{2v}	851*	360 _w 364 _w	860 _s 887 _s 912 _s	390 _{vw} 395 _{vw}	825 _w	563 _w
11.	anionowa	C_1	850 _w	330 _w	882 _s 893 _{sh} 911 _{sh}	360 _w	—	—
12.	jednomiejscowa	C_1	850 _s	340 _w 348 _{sh}	884 _s 926 _s	370 _w 362 _{sh}	818 _s	545 _m
13.	mostkowa	C_{2v}	853*	328 _w 347 _m	875 _s 891 _m 906 _m	363 _m 380 _w 391 _w	825 _s	543 _s
14.	anionowa	C_2	852 _m	355 _w	880 _s 909 _{sh}	395 _{vw}	—	—

* obserwowane po procesie filtracji; s- pasmo silne; m- pasmo o średniej intensywności; w- pasmo słabe; vw- pasmo bardzo słabe; sh- przegięcie.

** przypisania dla wolnego jonu CrO_4^{2-} .

⇒ Charakterystyka pasm związanych z drganiami Cr-O w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

W regionie $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, w widmach związków $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) obserwowane jest silne przesunięcie położenia pasm odpowiadających drganiom Cr-O w kierunku wyższych liczb falowych w porównaniu z widmami związków zawierających jony CrO_4^{2-} (1-6, 11-14). Zasadnicze różnice widoczne są również w obszarze $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ a obecność silnego pasma $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ przypisanego drganiu mostka $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ potwierdza obecność Cr^{VI} w postaci jonów dwuchromianowych- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [184,173,175]. W widmach masowych związków 8-10 obserwowane są piki odpowiadające masie molowej jonu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Tabela 6.3). Przykład wybranych zakresów widm oscylacyjnych dla związków 8-10 przedstawia Rys. 6.1.2. Wyniki analiz widm w podczerwieni związków 7-10, pozwalają na zaproponowanie anionowej pozycji jonu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Niestety, związki te są amorficzne, dlatego też taka pozycja grupy $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nie może być potwierdzona badaniami strukturalnymi. Kształt widma w obszarze 780-1000 cm^{-1} dla związków **9** i **10** jest zbliżony do widma związku $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [120], dla którego skład i struktura zostały stwierdzone krystalograficznie [237]. Duże podobieństwo widm sugeruje anionową pozycję jonu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ w badanych związkach.

Różnice, jakie obserwowane są w widmach związków $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9**) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**), mogą wynikać z niewielkich odchyłeń w wielkościach kątów lub długościach wiązań Cr-O w przeciwnonach $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Powoduje to, iż jony dwuchromianowe w związkach mogą być opisane przez dwie różne symetrie punktowe. Pasma pochodzące od drgania rozciągającego grup $-\text{CrO}_3$ $\nu_1(\text{A})$ położone jest przy ~ 875 cm^{-1} (**7-8**) oraz 877 cm^{-1} (**9-10**). Drganie tego typu jest nieaktywne w IR dla symetrii D_{3h} i D_3 (Tabela 3.3.2, Rozdział 3.3.5.3) a można je zaobserwować gdy grupa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ przyjmuje symetrię C_{2v} lub C_s [184]. Drganie $\nu_4(\text{E})$ grup $-\text{CrO}_3$ widoczne jest w postaci silnego pasma w obszarze 910-970 cm^{-1} [175,184]. Pasma jest rozszczepione na dwie składowe, które położone są odpowiednio przy ~ 920 cm^{-1} , ~ 938 cm^{-1} (**7-8**) oraz ~ 911 cm^{-1} , ~ 940 cm^{-1} (**9-10**) (Tabela 6.1.2).

Na widmach związków zawierających jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ widoczne są pasma pochodzące od symetrycznych i antysymetrycznych drgań mostka $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ (ν_2). Pasma te położone są odpowiednio w obszarze 550-565 cm^{-1} i 760-800 cm^{-1} . Na widmie w regionie 760-800 cm^{-1} obserwuje się silne asymetryczne pasmo (Rys.6.1.2). Niżej energetyczna składowa to pasmo pochodzące od drgań pierścienia 2,2'-bpy (przesunięte o 20 cm^{-1} podczas kompleksowania), natomiast wyżej energetyczna składowa to pasmo przypisane antysymetrycznemu drganiu $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$, położone odpowiednio przy ~ 782 cm^{-1} (**7-8**) oraz ~ 776 cm^{-1} (**9-10**).

Na podstawie analizy obszaru, w którym obserwuje się pasma odpowiadające drganiom Cr-O ustalono, iż w otrzymanych związkach Cr^{VI} występuje w postaci jonów CrO_4^{2-} oraz $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Grupa dwuchromianowa jest anionowo wbudowana w strukturę związków kompleksowych Cu^{II} . Natomiast, jon chromianowy występuje w trzech różnych pozycjach: anionowej, skoordynowany monodentatnie oraz jako mostek.

Tabela 6.1.2. Położenia pasm (cm^{-1}) odpowiadających drganiom Cr-O w grupie dwuchromianowej [173,175,184].

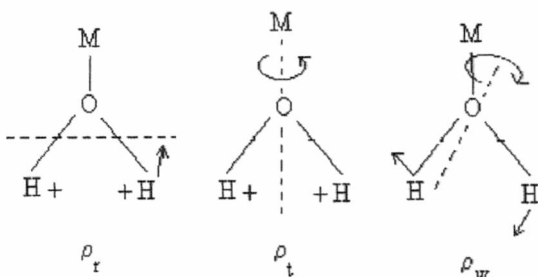
Nr związku	$\nu_4(\text{A}_1+\text{B}_2)$	$\nu_1(\text{A})$	$\nu_{\text{as}}(\text{A})$	$\nu_{\text{s}}(\text{A})$	$\nu_3(\text{A}_1+\text{B})$	$\nu_5, \nu_6 (\text{E})$
7.	938 _s	875 _m	782 _s	566 _m	360 _m	
	919 _m				370 _m	
8.	938 _s	875 _m	783 _s	568 _m	360 _m	
	920 _m				369 _{sh}	
9.	941 _s	877 _m	776 _s	560 _{vw}	360 _s	325 _w
	911 _w					
10.	941 _s	877 _m	776 _s	560 _{vw}	359 _s	324 _w
	911 _w					

s- pasmo silne; m- pasmo o średniej intensywności; w- pasmo słabe; vw- pasmo bardzo słabe; sh- przegięcie.

6. 1. 2. INNE WAŻNE DRGANIA

W obszarze FIR w widmach związków kompleksowych metali(II) z 2,2'-dipirydylem obserwowane są silne pasma pochodzące od drgań rozciągających $\nu(\text{M-N})$. Dla kompleksów, w których jony metali posiadają całkowicie lub częściowo zapełniony orbital e_g (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) pasma te położone są w regionie $180\text{--}290\text{ cm}^{-1}$ [184,238]. Dokładne położenia pasm zawiera Tabela 6.1.3. Różnice w położeniach pasm są w ścisłej korelacji ze zmieniającymi się długościami wiązań M-N_{bpy} oraz z metalem(II) (Rozdział 5, Tabela 5.1). Najniżej położone są pasma dla kompleksów Zn^{II} , w których długości wiązania M-N_{bpy} są największe (Rozdział 5, Tabela 5.1).

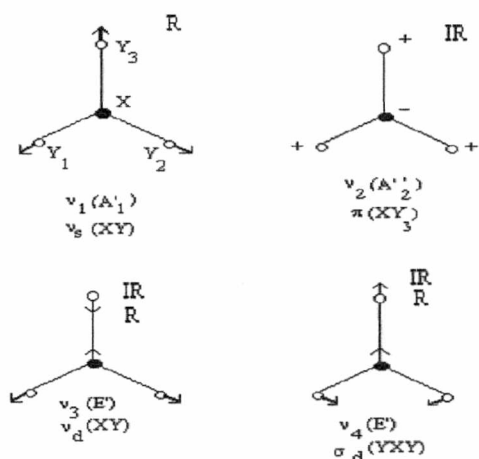
W widmach związków *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), [$\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'})(\text{H}_2\text{O})$](NO_3) $_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**), [$\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'})(\text{H}_2\text{O})$] $\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**), [$\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})$] $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**), *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) obserwowane są przy $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ silne pasma pochodzące od drgań $\nu(\text{M-O})$ wody koordynacyjnej [239]. W cząsteczce wody

Rys.6.1.3. Drgania w cząsteczce H_2O .

koordynacyjnej występują trzy rodzaje drgań: zginające (ρ_r), skręcające (ρ_t) oraz wachlarzowe (ρ_w) [184]. Najwyżej położone są pasma odpowiadające drganiom ρ_r , niżej ρ_t a najniżej ρ_w . Pasma pochodzące od drgań ρ_r obserwuje się w obszarze $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 6.1.3).

Silne pasma położone przy $\sim 507\text{ cm}^{-1}$ w widmach związków [$\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})$] $_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9**) oraz [$\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})$] $_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) przypisane zostały antysymetrycznych drganiom $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OH-Cu}^{\text{II}}$ mostka hydroksylowego [184, 240]. W izostrukturnym kompleksie [$\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})$] $_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pasma drgań mostków hydroksylowych obserwowane są przy około 500 cm^{-1} [240a].

W widmach związków [$\text{Zn}(\text{bpy})_3$](CrO_4) $_{0.5}\text{NO}_3\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), [$\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'})(\text{H}_2\text{O})_2$](NO_3) $_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) oraz [$\text{Co}(\text{bpy})_3$](CrO_4) $_{0.5}\text{NO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Rys.6.1.4. Drgania normalne dla molekuly typu XY_3 [184].

(14) obserwowane jest silne pasmo położone przy $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$ i przypisane drganiom rozciągającym N-O w grupie NO_3 . Płaska grupa NO_3^- o symetrii D_{3h} posiada cztery drgania normalne (Rys.6.1.4) spośród których w podczerwieni aktywne są tylko trzy: $\nu_2(A''_2)$, $\nu_3(E')$ oraz $\nu_4(E')$ [184, 241] położone na przykład dla KNO_3 odpowiednio przy 828 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} i 695 cm^{-1} [241a]. Niestety, pasmo odpowiadające drganiu ν_4 jest bardzo słabe, dlatego też na widmach związków **2**, **5** oraz **14** znalezione zostały

tylko pasma pochodzące od drgań ν_3 oraz ν_2 , których położenia dla związków nie zmieniają się zasadniczo (Tabela 6.1.3). Ze względu na brak możliwości identyfikacji pasma odpowiadającego drganiu ν_4 o zmianach symetrii grupy NO_3^- (np.: koordynacja do metalu) wnioskuje się na podstawie kształtu i wielkości rozszczepienia pasma odpowiadającemu drganiu $\nu_3(E')$. Odształcenie symetrii D_{3h} uwidacznia się w postaci rozszczepienia tego pasma o około 240 cm^{-1} [241b] dla koordynacji chelatowej oraz od 30 cm^{-1} do 100 cm^{-1} dla monodentatnej [241c-d]. Dla związków $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O},\text{O}')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) oraz $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**) drganie ν_3 obserwuje się w postaci jednego pasma co może świadczyć o anionowej pozycji grupy NO_3^- w związkach. Pozycja taka została potwierdzona badaniami strukturalnymi (Rozdział 5.2, 5.4).

Dla wszystkich omawianych w pracy związków najwyżej energetycznie (przy $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) położone są silne pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{OH})$ świadczące o obecności cząsteczek wody krystalicznej w związkach (Tabela 6.1.3) [184].

Jak widać, wnioski na temat budowy związków wyciągnięte na podstawie analizy widm oscylacyjnych są w ścisłej korelacji z danymi strukturalnymi.

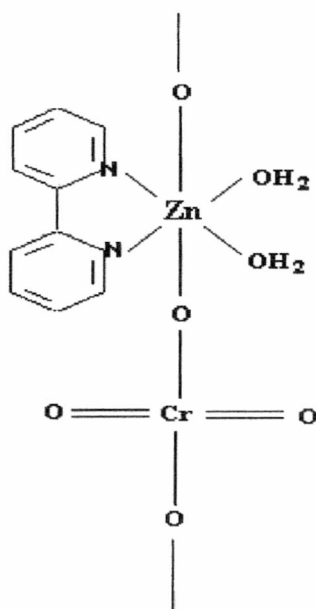
Tabela 6. 1. 3. Położenia pasm (cm^{-1}) odpowiadających pozostałym ważnym drganiom w widmach IR otrzymanych związków kompleksowych.

Nr związku	Wzór związku	$\nu(\text{OH})$	$\nu_3(\text{E}')$ N-O	$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{M}^{\text{II}}-\text{OH}-\text{M}^{\text{II}})$	$\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}, \text{OH}})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
1.	$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	3387 _s	—	815 _w	—	—	234 _s
2.	$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	3380 _s	1384 _s	810 _w	—	—	235 _s
3.	<i>katena</i> -($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3056 _{ms}	—	812 _m	—	438 _s	257 _s 241 _s
4.	$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	3405 _s	—	811 _w	—	—	295 _m 270 _m
5.	$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3415 _s	1384 _s	810 _w	—	438 _w	290 _m 270 _m
6.	$[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3378 _s	—	813 _w	—	437 _w	292 _m 264 _m
7.	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3431 _m	—	—	—	441 _m	312 _m 277 _s
8.	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3432 _m	—	—	—	443 _m	312 _m 269 _s
9.	$[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3490 _m	—	—	507 _s	449 _m	273 _s 245 _m
10.	$[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3487 _m	—	—	507 _s	448 _m	273 _s 246 _m
11.	$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	3406 _s	—	812 _w	—	—	282 _s 260 _w
12.	$[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3386 _s	—	810 _m	—	443 _w	264 _s 257 _s
13.	<i>katena</i> -($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3105 _m	—	810 _m	—	445 _s	264 _s 238 _m
14.	$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3377 _s	1384 _s	810 _w	—	—	263 _s 226 _m

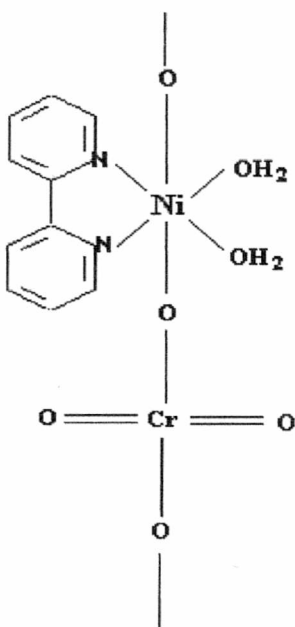
s- pasmo silne, m- pasmo o średniej intensywności, w- pasmo słabe.

6. 1. 3. PROPONOWANE WZORY STRUKTURALNE ZWIĄZKÓW

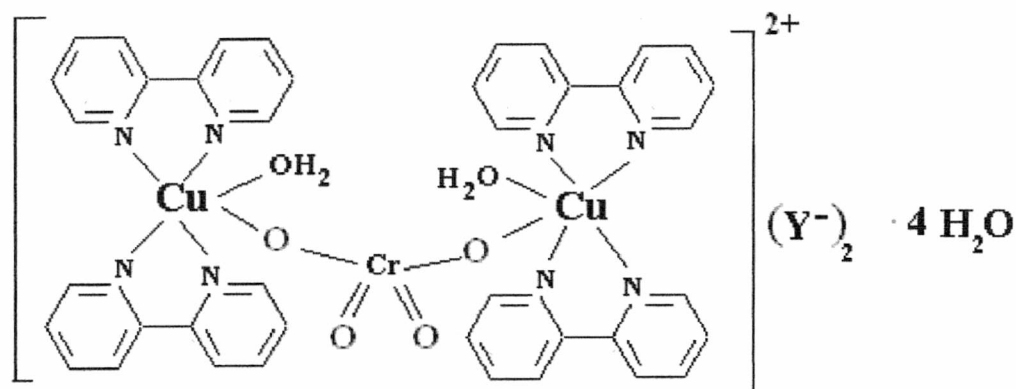
W Rozdziale 5 przedstawiono strukturę otrzymanych związków krystalicznych, natomiast na podstawie analizy elementarnej, FAB i widm w podczerwieni poniżej podano najbardziej prawdopodobne wzory związków **3**, **5-6**, **7-10** oraz **13**. Zaproponowane otoczenie jonu metalu(II) zostało potwierdzone badaniami spektroskopii elektronowej (Rozdział 6.2).



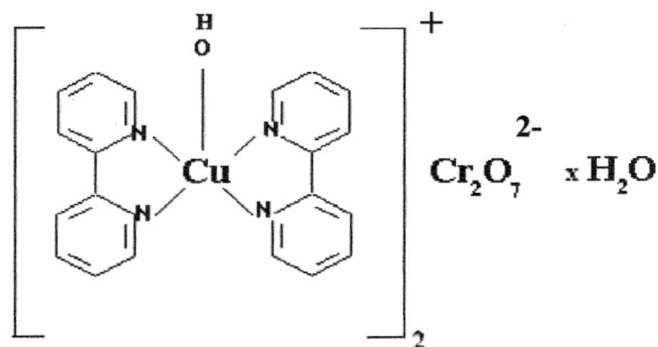
Rys.6.1.5. Proponowany sposób koordynacji dla związku *katena-(μ -CrO₄-O,O')[Zn(bpy)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (**3**).*



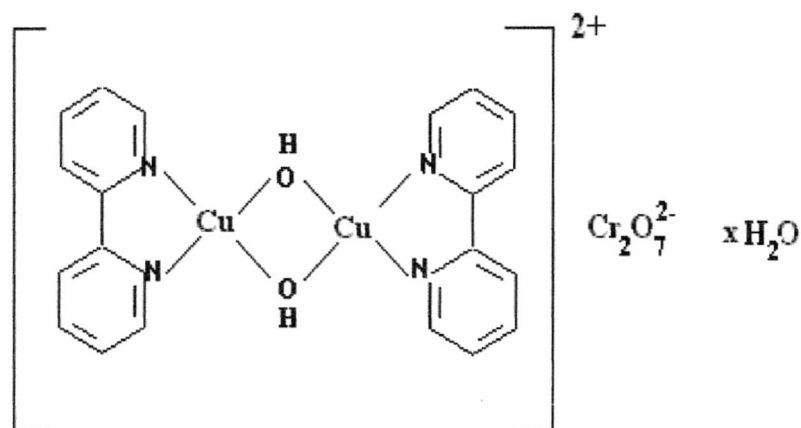
Rys.6.1.6. Proponowany sposób koordynacji dla związku *katena-(μ -CrO₄-O,O')[Ni(bpy)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (**13**).*



Rys.6.1.7. Proponowany sposób koordynacji dla związków $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6).



Rys.6.1.8. Proponowany sposób koordynacji dla związków $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8).



Rys.6.1.9. Proponowany sposób koordynacji dla związków $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-OH})_2]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10).

6. 2. ANALIZA WIDM ELEKTRONOWYCH

W celu dokładnej interpretacji widm elektronowych związków kompleksowych zawierających jony Cr^{VI} w pierwszej kolejności omówione zostały widma elektronowe K_2CrO_4 . Informacje otrzymane z analizy widm K_2CrO_4 stanowiły podstawę poszukiwań pasm pochodzących od przejść w grupie chromianowej w widmach związków kompleksowych

6. 2. 1. WIDMA ELEKTRONOWE K_2CrO_4

W literaturze istnieje dość dużo informacji na temat widm elektronowych K_2CrO_4 (Rozdział 3.3.5.2.2) [195-196,198,210-212]. Jednakże jak do tej pory brakowało kompletnej i jednolitej interpretacji widma w szerokim obszarze spektralnym 5000-50000 cm^{-1} . Badania zawarte w pracy są próbą dokonania pełnej charakterystyki widma elektronowego jonu chromianowego.

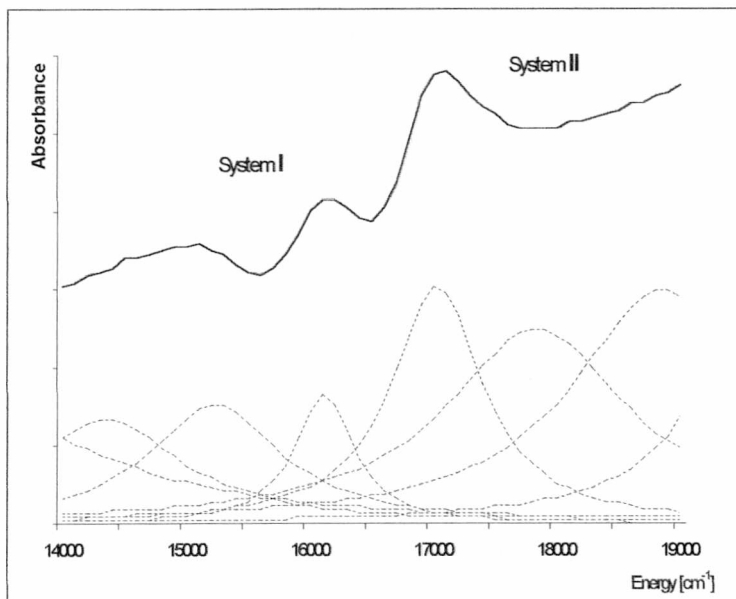
Przyjmując za kryterium wielkość absorpcji widma elektronowe K_2CrO_4 (Rys.6.2.1 oraz 6.2.2, Tabela 6.2.1) w obszarze 5000-50000 cm^{-1} można podzielić na dwa wyraźne regiony: 20000-50000 cm^{-1} , w którym $\epsilon \approx 3000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ oraz 14000-20000 cm^{-1} , w którym $\epsilon < 1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Zaproponowana w niniejszej pracy interpretacja widma elektronowego chromianu została oparta na kolejności przejść podanych przez Blasse [212] (Rozdział 3.3.5.2). Obserwowane pasma zostały przypisane zarówno przejściom spinowo dozwolonym i wzbronionym jak i dipolowo dozwolonym i wzbronionym a związane są odpowiednio ze wzbudzeniami: $t_1 \rightarrow 2e$ (14000-31000 cm^{-1}), $4t_2 \rightarrow 2e$ (31000-39000 cm^{-1}) oraz $t_1 \rightarrow 5t_2$ (powyżej 39000 cm^{-1}) [212].

► zakres 14000-20000 cm^{-1} (system I i II, Rys.6.2.1, Tabela 6.2.1)

W widmie elektronowym kryształu zarejestrowanym w 4K obserwowane są bardzo mało intensywne pasma, które mogą być przypisane przejściom spinowo wzbronionym $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ oraz $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ (Rys.6.2.1). Proces filtracji oraz rozkład gaussowski ujawnił, iż pasma te są regularnie oddalone od siebie a ich liczba znacznie przewyższa liczbę pasm przewidywanych nawet dla symetrii C_{2v} jonu chromianowego (Rozdział 3.3.5.2, Tabela 3.3.5). Dlatego też wydaje się bardzo prawdopodobnym

istnienie struktury wibronowej w obszarze występowania pasm pochodzących od przejść $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ oraz $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$. Wielkość kwantu drgania, zawarta w przedziale od 895 cm^{-1} (system I) do 993 cm^{-1} (system II) (w Tabeli 6.2.1 wielkości kwantów są wielkościami uśrednionymi) sugeruje, iż można go przypisać sumie jednego z dwóch drgań rozciągających Cr-O oraz drgań sieci (Tabela 6.2.1). Jedną z możliwości jest sprzężenie się przejścia elektronowego z drganiami Cr-O ν_3 lub ν_1 oraz drganiami sieci [215]. Mimo, iż całkowicie symetryczne drganie ν_1 najczęściej sprzęga się z przejściami elektronowymi jonu CrO_4^{2-} [195,210,215], to hipoteza sprzężenia się drgania ν_3 z przejściem elektronowym jest bardziej prawdopodobna. Wybierając drganie ν_3 (792 cm^{-1} po redukcji, Tabela 6.2.1) jako reszta z tej różnicy pozostaje $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$. Wartość ta odpowiada energii drgań sieci, które w widmie Ramana obserwowane są w regionie 80-210 cm^{-1} [187]. Wybierając drganie ν_1 (764 cm^{-1} po redukcji, Tabela 6.2.1) różnica



energetyczna wynosi $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ i przekracza wielkość kwantów drgań sieci [187].

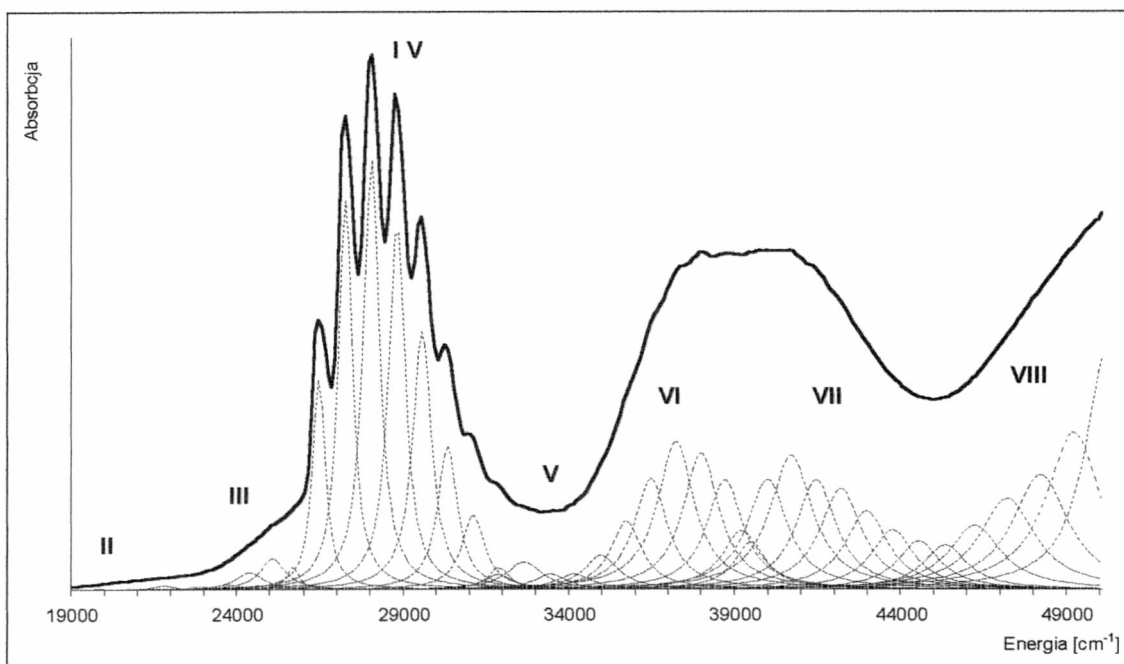
Rys.6.2.1.
Niskotemperaturowe (4K)
widmo elektronowe (14000-
19000 cm^{-1}) pojedynczego
kryształu K_2CrO_4 oraz jego
rozkład na pasma składowe.

♦ 20000-31000 cm^{-1} (system III i IV, Rys.6.2.2, Tabela 6.2.1)

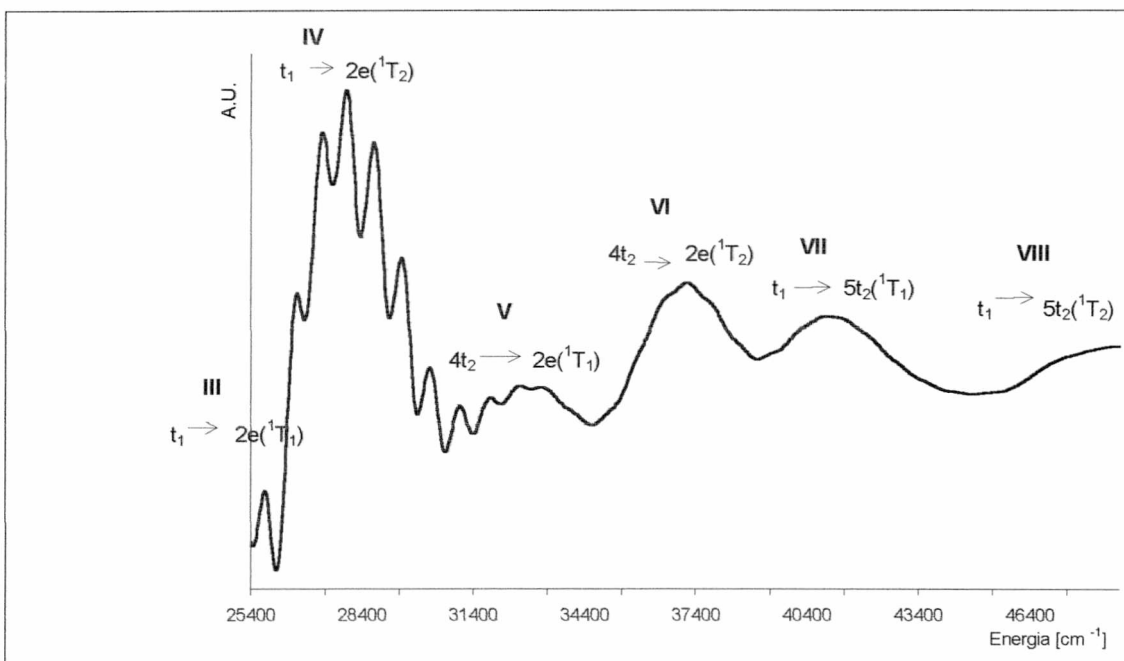
Obszar ten jest najczęściej analizowany w literaturze [195,198, 204,210,211]. Obserwowane są dwa pasma położone przy $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 28000 \text{ cm}^{-1}$, które, podobnie jak dla systemów I i II, są interpretowane jako wynik wzbudzenia $t_1 \rightarrow 2e$ (Rys.6.2.2). Przypisuje się je odpowiednio spinowo dozwolonym przejściom $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ i 1T_2 (te ostatnie są również orbitalnie dozwolone [195,198,204,210,211]). Na obu pasmach widoczna jest struktura wibronowa. Dla pierwszego pasma (system III) jest ona nieregularna o kwancie drgania $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ natomiast na drugim widoczne jest osiem składowych oddalonych od siebie o $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$. Wielkość Δ sugeruje, iż może ona

pochodzić od całkowicie symetrycznego drgania rozciągającego ν_1 Cr-O (846 cm^{-1} w stanie podstawowym) [195,210,215]. Oprócz głównej progresji obserwowana jest również subprogresja o wielkości kwantu $\sim 200\text{ cm}^{-1}$, która może pochodzić od drgania $\delta(\text{OCrO})$ ($\sim 217\text{ cm}^{-1}$ w stanie podstawowym) [203].

(a)



(b)



Rys.6.2.2. Niskotemperaturowe (4K) (a) widmo elektronowe kryształu K_2CrO_4 „rozcieńczonego” w K_2SO_4 oraz (b) efekt filtracji widma eksponujący obecność systemu V (parametry filtra: $\alpha = 200$, $N = 60$, krok = 20 cm^{-1}).

♦ 31000-49000 cm⁻¹ (system V-VIII, Rys.6.2.2, Tabela 6.2.1)

Charakterystyczną cechą konturu widma tego obszaru jest szeroki podwójny „garb” (Rys.6.2.2), który może być złożeniem czterech odrębnych regionów wynikających z dwóch rodzajów wzbudzeń [212] $4t_2 \rightarrow 2e$ (V-VI, 31000-40000 cm⁻¹) oraz $t_1 \rightarrow 5t_2$ (VII- 41000cm⁻¹ i VIII maksimum poza obszarem pomiarowym). System V (32600 cm⁻¹) zaobserwowany został, po raz pierwszy w tej pracy, dopiero po szczegółowej analizie filtracyjnej jako pasmo o niskiej intensywności (Rys.6.2.2). Pasma to, podobnie jak dla systemu III, zostało przypisane przejściu $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$. Kolejne obserwowane pasma odpowiednio pochodzą od przejść $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ (VI), $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ (VII) oraz $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ (VIII). Najdłuższą progresję (9 składowych) obserwuje się w systemie VII a wielkość kwantu 770 cm⁻¹ odpowiada drganiu ν_1 . System VIII, podobnie jak system II, zbudowany jest z nieregularnej progresji o energii kwantu 1000 cm⁻¹, które może pochodzić od złożonego drgania ν_1 i drgania o niewiadomym pochodzeniu (Tabela 6.2.1).

Reasumując, analiza widma elektronowego K₂CrO₄ w szerokim obszarze energetycznym (14000-50000 cm⁻¹) wykazała obecność struktury oscylacyjnej na wszystkich pasmach. Potwierdza to wibronowy charakter widma K₂CrO₄ w całym zakresie spektralnym. Ponadto, wydaje się, iż dobrze uzasadnione zostały położenia pasm spinowo wzbronionych $^1A_1 \rightarrow ^3T_{1,2}$ [215].

Tabela 6.2.1. Położenia (cm^{-1}) oraz przypisanie pasm w widmie elektronowym K_2CrO_4 (4K) po analizie gaussowskiej (patrz również Rys.6.2.1 oraz Rys.6.2.2).

Położenia (cm ⁻¹)	Wzbudzenie	Wielkość kwantu (Δ, cm ⁻¹)	Przypisanie		Położenie (cm ⁻¹)	Wzbudzenie	Wielkość kwantu (Δ, cm ⁻¹)	Przypisanie
I	t ₁ →2e		¹ A ₁ → ³ T ₁	VI		4t ₂ →2e		¹ A ₁ → ¹ T ₂
14350		895	v ₀₋₀ + v ₃ +v _L *		34920		753	v ₀₋₀
15230			v ₀₋₀ +2v ₃ +v _L *		35680			v ₀₋₀ +v ₁
16115			v ₀₋₀ +3v ₃ +v _L *		36410			v ₀₋₀ +2v ₁
17030			v ₀₋₀ +4v ₃ +v _L *		37180			v ₀₋₀ +3v ₁
					37950			v ₀₋₀ +4v ₁
					38660			v ₀₋₀ +5v ₁
					39440			v ₀₋₀ +6v ₁
II	t ₁ →2e		¹ A ₁ → ³ T ₂	VII		t ₁ →5t ₂		¹ A ₁ → ¹ T ₁
17840		993	v ₀₋₀ +v ₃ +v _L *		39160		768	v ₀₋₀
18850			v ₀₋₀ +2v ₃ +v _L *		39940			v ₀₋₀ +v ₁
19830			v ₀₋₀ +3v ₃ +v _L *		40650			v ₀₋₀ +2v ₁
20740			v ₀₋₀ +4v ₃ +v _L *		41410			v ₀₋₀ +3v ₁
21740			v ₀₋₀ +5v ₃ +v _L *		42150			v ₀₋₀ +4v ₁
22800			v ₀₋₀ +6v ₃ +v _L *		42930			v ₀₋₀ +5v ₁
III	t ₁ →2e		¹ A ₁ → ¹ T ₁		43710			v ₀₋₀ +6v ₁
23660		670	v ₀₋₀		44500			v ₀₋₀ +7v ₁
24340			v ₀₋₀ +v ₁		45300			
25040			v ₀₋₀ +2v ₁					
25640			v ₀₋₀ +3v ₁					
IV	t ₁ →2e		¹ A ₁ → ¹ T ₂	VIII		t ₁ →5t ₂		¹ A ₁ → ¹ T ₂
26410		775	v ₀₋₀		46185		989	v ₀₋₀
27210			v ₀₋₀ +v ₁		47160			v ₀₋₀ +v ₁ +
28750			v ₀₋₀ +2v ₁		48160			v ₀₋₀ +2v ₁ +
29520			v ₀₋₀ +3v ₁					
30300			v ₀₋₀ +4v ₁					
31070			v ₀₋₀ +4v ₁					
31840			v ₀₋₀ +5v ₁					
Wartości średnie (cm ⁻¹)								
V	4t ₂ →2e		¹ A ₁ → ¹ T ₁					
31830		761	v ₀₋₀			v ₁ ≈ 764		
32605			v ₀₋₀ +v ₁			v ₃ ≈ 792		
33400			v ₀₋₀ +2v ₁			v _L * ≈ 204		
34110			v ₀₋₀ +3v ₁					

* drgania sieci

6. 2. 2. WIDMA ELEKTRONOWE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

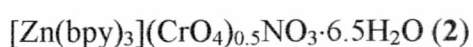
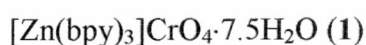
Widma elektronowe wszystkich otrzymanych związków kompleksowych zostały podzielone na trzy obszary:

- (1) 5000-20000 cm^{-1} niskoenergetyczne przejścia $d-d$ w jonach metali (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}) oraz wzbronione przejścia $CT\ O \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$;
- (2) 20000-30000 cm^{-1} przejścia $CT\ O \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$ oraz wysokoenergetyczne przejścia $d-d$ przykryte przez te pasma;
- (2) 30000-50000 cm^{-1} przejścia $ILCT\ \pi \rightarrow \pi^*$ w 2,2'-dipirydyli.

Ze względu na występowanie w obszarze światła widzialnego (w którym występują przejścia $d-d$) pasm pochodzących od przejść chromianowych analizę widm elektronowych otrzymanych związków przeprowadzono w kolejności odwrotnej do konfiguracji elektronowej użytych w pracy metali (tzn.: od d^{10} do d^7). Na początku omówiono widma $\text{K}_2\text{CrO}_4-d^0$ (*vide supra*) a następnie kompleksów Zn^{II} (d^{10}) oraz w kolejności Cu^{II} (d^9), Ni^{II} (d^8) i Co^{II} (d^7).

6. 2. 2. 1. Analiza widm elektronowych związków kompleksowych cynku(II)-konfiguracja d^{10}

W Tabeli 6.2.2. przedstawiono wyniki analizy widm elektronowych dla K_2CrO_4 oraz trzech związków kompleksowych Zn^{II} :



W obszarze 13000-20000 cm^{-1} w widmach elektronowych związków kompleksowych Zn^{II} (**1-3**), podobnie jak dla K_2CrO_4 , zaobserwowane zostały niskoenergetyczne i mało intensywne pasma odpowiadające przejściom w grupie chromianowej. Jak wykazały wyniki badań krystalograficznych oraz wyniki spektroskopii oscylacyjnej jon chromianowy w związkach cynku(II) (**1 i 2**, Rozdział 5.1 oraz 5.2) (**1-3**, Rozdział 6.1) wykazuje dwie pozycje: anionową (**1 i 2**) oraz mostkową (**3**). W obszarze 13000-20000 cm^{-1} , podobnie jak w K_2CrO_4 (Rozdział 6.2.1) widoczne są mało intensywne pasma pochodzące od przejść spinowo i symetrycznie wzbronionych $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ ($\sim 16000\ \text{cm}^{-1}$) oraz $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ ($\sim 18000\ \text{cm}^{-1}$) w grupie chromianowej (Rys.6.2.3 oraz 6.2.4, Tabela 6.2.2). W widmach związków Zn^{II} , analiza

gaussowska ujawniła obecność czterech równo oddalonych od siebie pasm obserwowanych w obszarze przejścia $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$. Stała różnica w położeniach pasm ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$) sugeruje ich wibronowe pochodzenie. Wielkość energii kwantu odpowiada niecałkowicie symetrycznemu drganiu oscylacyjnemu $\nu_3(F_2)$ Cr-O, które w stanie podstawowym posiada energię 880 cm^{-1} .

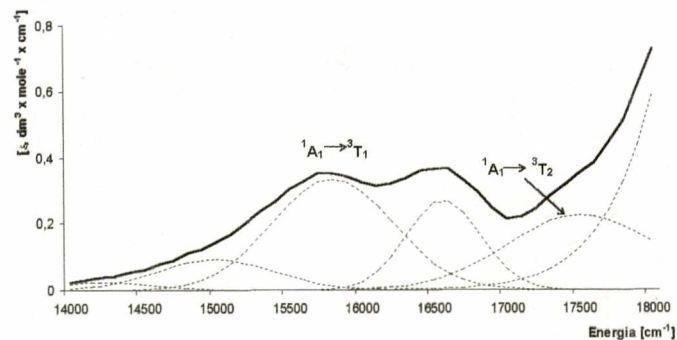
W literaturze istnieje doniesienie, iż w obszarze tym może być obserwowane rozszczepienie pod wpływem obniżenia symetrii pasma pochodzącego od przejścia $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ ($\Delta 100 \text{ cm}^{-1}$) [157]. O ile uzasadniony wydaje się brak efektu rozszczepienia w związkach **1** i **2**, w których jon chromianowy jest prawie tetraedryczny (Rozdział 5.1 oraz 5.2), to zastanawiający jest jego brak w widmach związku **3** o symetrii chromianu C_{2v} . Może to wynikać z faktu, iż mała wielkość rozszczepienia jest trudna do zaobserwowania przy szerokich pasmach.

Na podstawie analizy gaussowskiej w widmach związków **1** i **2** stwierdzono obecność dwóch pasm w regionie $17000\text{--}19500 \text{ cm}^{-1}$. Pasma pochodzące od przejścia $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ jest zazwyczaj nie rozszczepione (Rozdział 6.2.1) [157,209] choć możliwe jest jego rozszczepienie pod wpływem obniżenia symetrii bądź efektu Jahn Tellera. Pasma 3T_2 (T_d) może się rozszczepiać na składowe A_1+E (C_{3v}) oraz $B_1+B_2+A_2$ (C_{2v}) (Rozdział 3.3.5.2, Tabela 3.3.5). Pasma 18200, 19460 (**1**) oraz 17690, 18975 (**2**) (4K) można uznać za wynik rozszczepienia pod wpływem obniżenia symetrii. Ponadto, w widmie związku **2** (4K) na wyżej energetycznym paśmie obserwuje się cztery składowe o różnicy $\Delta \sim 340 \text{ cm}^{-1}$. Wielkość Δ odpowiada zredukowanemu o $\sim 10\%$ drganiu niecałkowicie symetrycznemu $\nu_4(F_2)$ Cr-O. Jednak, możliwa jest również druga interpretacja. Pasma, na którym obserwuje się strukturę wibronową o energii kwantu $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ może być wynikiem kilkakrotnie wzbronionego przejścia $CT L \rightarrow M^{II}$ ($N \rightarrow Zn^{II}$). Dzięki zastosowaniu filtra o wysokiej wartości α (np.: 240) i niskiej N (7-5) pojawia się nowy kwant drgania o wielkość $\Delta = 180 \text{ cm}^{-1}$, który można przypisać drganiu pochodzącemu od N-Zn-N sprzężonemu z przejściem elektronowym. Pasma o takim położeniu zostało zaobserwowane również w innych związkach typu $[M(bpy)_3]^{2+}$ (dyskusja w dalszej części pracy).

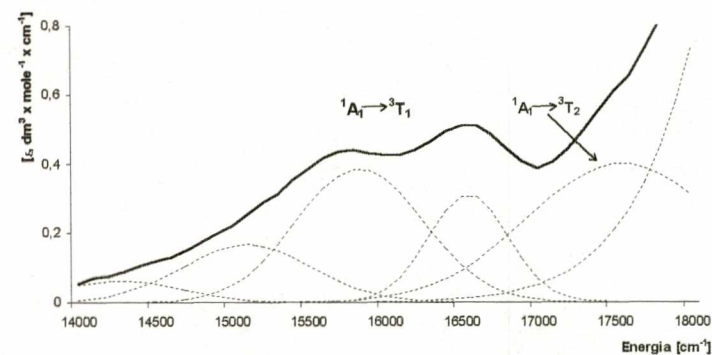
Pasma położone $\sim 20270 \text{ cm}^{-1}$ może odpowiadać czysto elektronowemu przejściu ν_{0-0} ($^1A_1 \rightarrow ^1T_1$). Położenie tego przejścia zostało określone po raz pierwszy w tej pracy [157].

Reasumując, analiza widm elektronowych związków kompleksowych Zn^{II} pozwoliła na potwierdzenie obecności przejść spinowo wzbronionych w anionie chromianowym. Ponadto, szerokie pasmo o małej intensywności znalezione w związku, w którym jon chromianowy jest skoordynowany przypisano (ostrożnie) kilkukrotnie wzbronionemu przejściu w mostku $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ (szczegółowe omówienie w Rozdziale 6.2.2.5) [158].

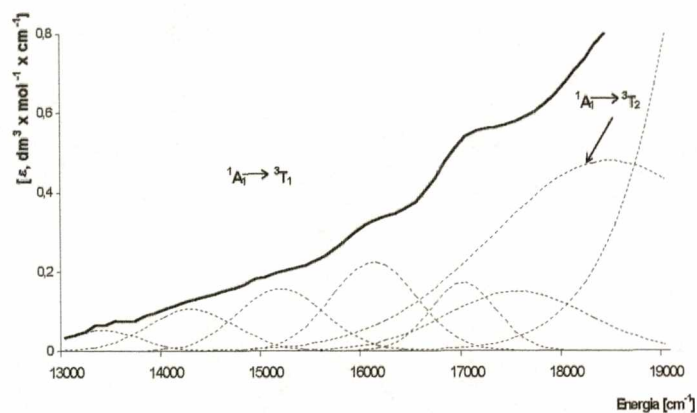
(a)



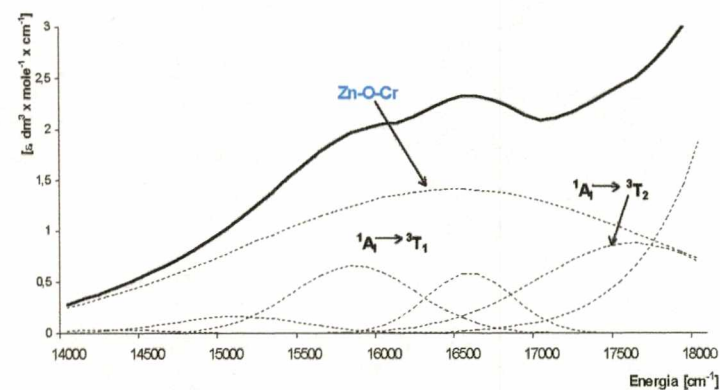
(b)



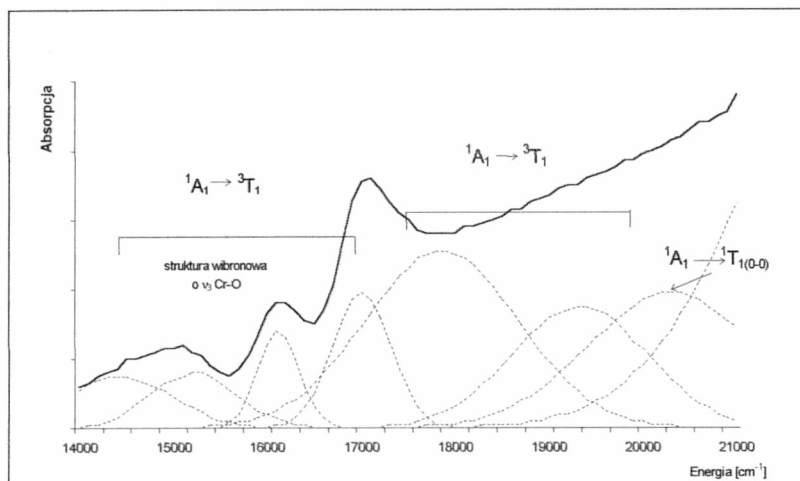
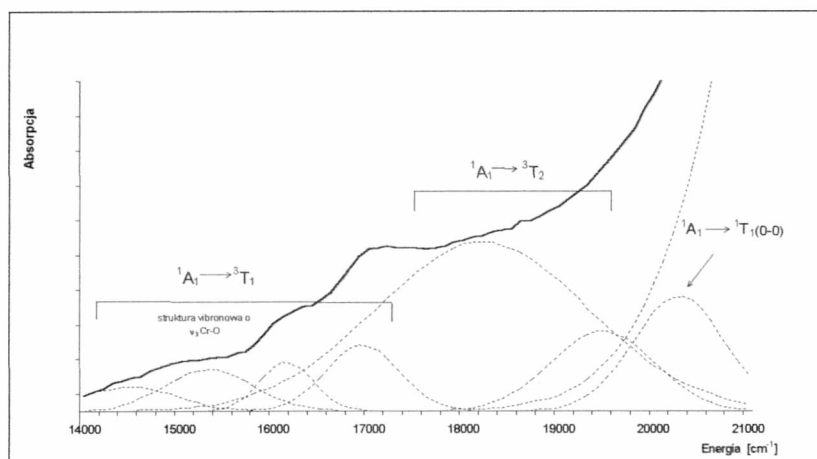
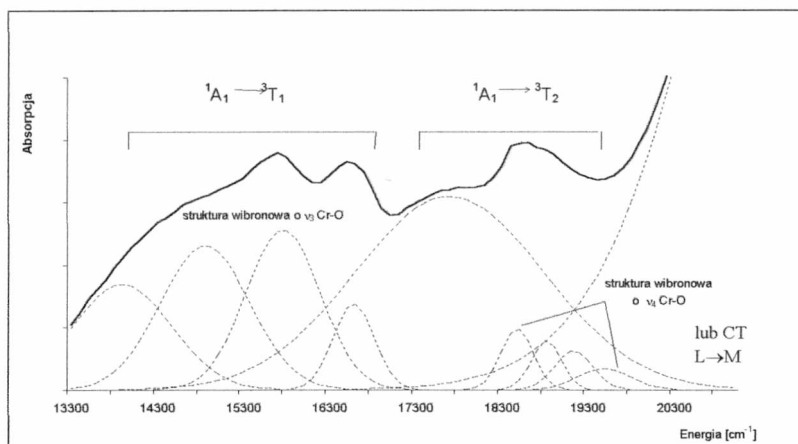
(c)



(d)



Rys.6.2.3. Widma elektronowe (13000-18000 cm^{-1}) w roztworach wraz z przypisaniem przejść dla K_2CrO_4 (formamid) (b) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1) (formamid) (c) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) (woda), (d) *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) (formamid) oraz ich analiza gaussowska.

(a) K_2CrO_4 (b) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1)(c) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2)

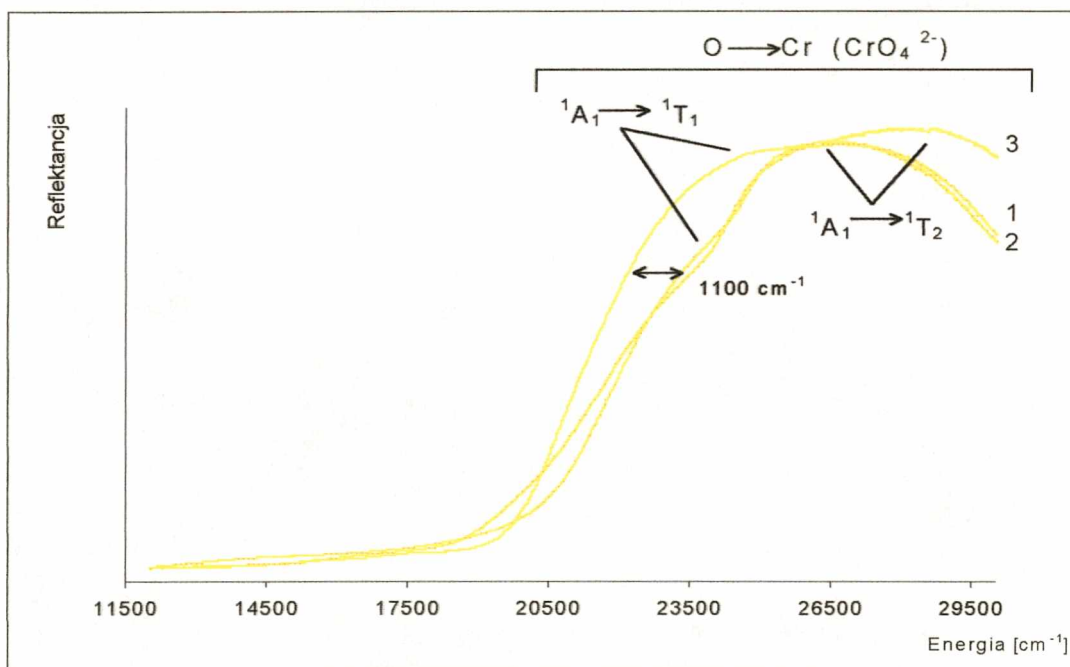
Rys.6.2.4. Niskotemperaturowe (4K) widma elektronowe (13000-210000 cm^{-1}) pojedynczych kryształów (a) K_2CrO_4 (b) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1), (c) $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) oraz ich analiza gaussowska.

Tabela 6.2.2. Położenia pasm (cm^{-1}) oraz ich przypisanie w widmach związków K_2CrO_4 , $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) oraz *katena*-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Molowe współczynniki absorpcji ($\epsilon \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

Przejście	Warunki pomiarowe	$\text{K}_2\text{CrO}_4^{(1)}$	1 ⁽²⁾	2 ⁽¹⁾	3 ⁽²⁾
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ struktura wibronowa ν_3	4K	14435, 15220, 16120, 17005	14470, 15320, 16140, 16930	13890, 14855, 15757, 16575	
	Refl	~13800*, 14570, 15300, 16200	14035, 14820, 15615, 16410		14105, 14855, 15710, 16490
	Sn.	14235(0.025), 14990(0.09), 15790(0.33), 16560(0.27)	14280(0.064), 15100(0.16), 15840(0.38), 16550(0.31)	14260(0.106), 151570(0.16), 16080(0.22), 16970(0.17), 17517(0.149),	14340(0.04), 15080(0.16), 15825(0.65), 16550(0.59)
Zn-O-Cr	Refl.				17015
	Sn.				16460(1.40)
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_2$	4K	17850, 19350	18200, 19460	17687, **[18475, 18820, 19130, 19480]	
	Refl	17010	17245		17270
	Sn	17515(0.22)	17550(0.4)	18450(0.478)	17590(0.88)
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1 (\nu_{0-0})$	4K	20210	20270		

⁽¹⁾- woda; ⁽²⁾- formamid * pasmo poza zakresem pomiarowym, ** struktura wibronowa na (ewentualnej) drugiej składowej przejścia $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_2$.

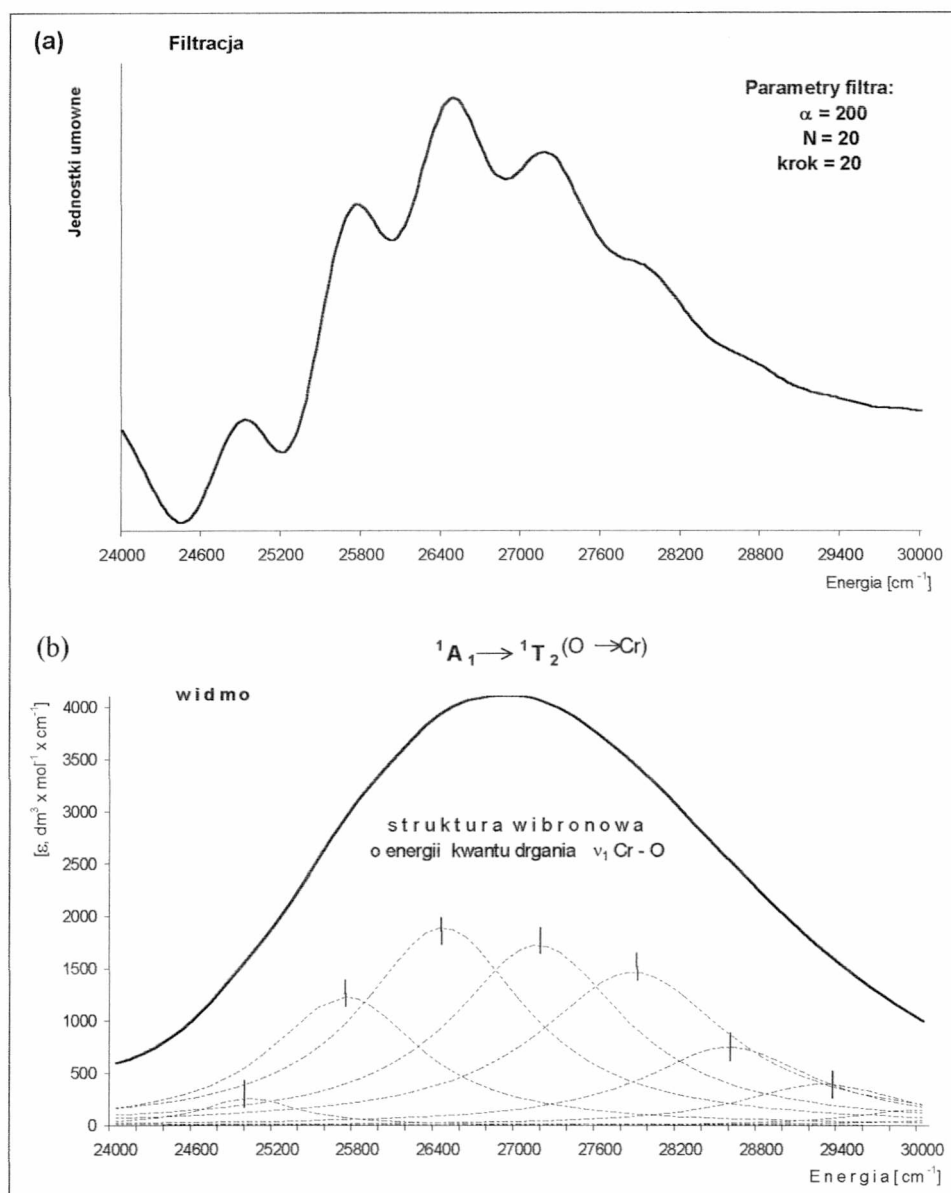
W widmach refleksyjnych występują wyraźne różnice w obszarze 20000-24000 cm^{-1} , gdzie obserwowane jest pasmo pochodzące przejścia $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ (wzbudzenie $t_1 \rightarrow 2e$, Rys.6.2.5, Rys.6.2.6, Tabela. 6.2.3). Różnica $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ w położeniu pasma dla związków **1**, **2** w porównaniu z **3** potwierdza wcześniejsze obserwacje różnej geometrii jonu chromianowego w tych związkach. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [195,200,203] wraz z obniżeniem symetrii $T_d \rightarrow C_{2v}$ pasmo to powinno być rozszczepione ($^1A_2 + E_1$). Niestety nawet analiza gaussowska nie ujawniła oczekiwanego rozszczepienia. Szerokość połówkowa pasma wynosi $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ a wielkość prawdopodobnego rozszczepienia szacowana jest na 300-500 cm^{-1} . Obserwacja rozszczepienia jest więc utrudniona, ponadto składowa 1A_2 jest widoczna w świetle spolaryzowanym [203]. Jednak nie znaczy to, że pasmo to nie jest rozszczepione. Analiza filtracyjna zarówno widm refleksyjnych jak i w roztworze ujawniła istnienie w zakresie 20000-23000 cm^{-1} trzech równo oddalonych od siebie pasm, które mogą być elementami struktury wibronowej obserwowanej w tym obszarze dla K_2CrO_4 (Rozdział 3.3.5.2). Położenia składowych pasm zamieszczone zostały w Tabeli 6.2.3.



Rys.6.2.5. Elektronowe widma refleksyjne (11500-30000 cm^{-1}) związków kompleksowych $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1**), $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) oraz *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**).**

Pasmo odpowiadające przejściu $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ położone jest przy $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$. W literaturze znana jest struktura wibronowa, która wynika ze sprzężenia drgania ν_1 Cr-O z przejściem elektronowym $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ (Rozdział 3.3.5.2, Rys.6.2.6).

Struktura widoczna jest po procesie filtracji a położenia składowych zamieszczone zostały w Tabeli 6.2.3. Rozkład gaussowski pozwolił na określenie położenia składowych struktury na widmie w protycznym rozpuszczalniku (woda) dla związku kompleksowego $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).



Rys.6.2.6. Elektronowe widmo absorpcyjne (24000-30000 cm⁻¹) w roztworze (woda) związku kompleksowego $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) wraz z (a) rozkładem na pasma składowe oraz (b) efekt jego filtracji.

Wydaje się być regułą, że z przejściami spinowo-dozwolonymi $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_{1,2}$ sprzęgają się drgania symetryczne (ν_1), natomiast z przejściami spinowo-wzbronionymi drgania niecałkowicie symetryczne (ν_3 i ν_2) [197,220].

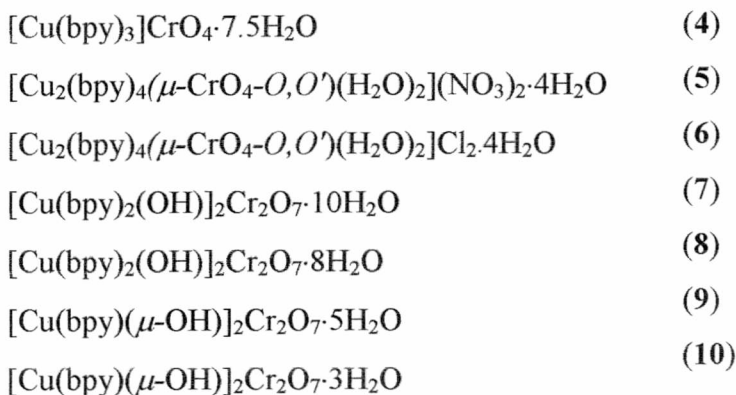
Tabela 6.2.3. Energie dozwolonych przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie CrO_4^{2-} ($20000\text{--}30000 \text{ cm}^{-1}$) dla związków: K_2CrO_4 , $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2) oraz *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

Przejście	Warunki pomiarowe	K_2CrO_4			1		2		3	
		*	**		*	**	*	**	*	**
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$	Refl.	23500	21500, 22730, 23810	22600	21200, 22100, 22800, 23640	22530	21600, 22400, 23200, 24050	22000	21300, 22800, 23600,	
	Sn	22900	22900	22900	22900	23000	23000	23000	23000	
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$	Refl.	29000	24800	25240	24660	25480	25060	28050	25100	
			25760		25400		25900		25900	
			26600		26250		26860		26600	
			27500		27050		27280		27400	
			28310		27840		27950		28100	
			29000		28600		28740		28760	
			29700		29400		29280		29360	
	Sn.	⁽¹⁾ 26740	⁽¹⁾ 24900	⁽²⁾ 26140	⁽²⁾ 24600	⁽¹⁾ 26200	24995 (257)	⁽²⁾ 26170	⁽²⁾ 24600	
			25760		25660		25710 (1229)		25360	
			26500		26140		26430 (1886)		26120	
			27240		26920		27135 (1721)		26920	
			28000		27700		27840 (1463)		27680	
			28800		28480		28560 (743)		28460	
			29600		29240		29255 (396)		29200	
			30400		29900		29960 (147)		29960	

* parametry filtra krok= 30 cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=40$; **parametry filtra: krok= 20 cm^{-1} , $\alpha=210$, $N=15$; ⁽¹⁾ woda; ⁽²⁾ formamid.

6. 2. 2. 2. Analiza widm elektronowych związków kompleksowych miedzi(II)-konfiguracja d^9

Otrzymano siedem związków kompleksowych Cu^{II} :



Dla związku **4** wykonane zostały badania krystalograficzne (Rozdział 5.1, dla krystalicznych związków **5** i **6** struktura będzie rozwiązana) natomiast dla związków amorficznych **7-10** wykonano dodatkowo widma masowe (Tabela 6.3).

Ze względu na otoczenie jonu Cu^{II} (analiza kształtu konturu widm elektronowych, Rys.6.2.7-6.2.14) [243-254] siedem otrzymanych związków mogło zostać podzielonych na:

1. sześciokoordynacyjne (**4-6**);
2. pięciokoordynacyjne (**7-8**);
3. czteroordynacyjne (**9-10**).

o chromoforach odpowiednio N_6 (**4**), N_4O_2 (**5-6**), N_4O (**7-8**) oraz N_2O_2 (**9-10**) (w całej pracy konsekwentnie jako chromofory podano tylko atomy donorowe sfery koordynacyjnej jonu metalu(II)). W analizie widm elektronowych nie uwzględniony został wpływ efektu Jahn-Tellera, który występuje dla kompleksów miedzi(II)- d^9 niezależnie od natężenia pola ligandów. Dla konfiguracji d^9 degeneracja spowodowana niesymetrycznym zapelnieniem przez elektrony poziomu e_g , występuje niezależnie od tego czy ligandy wytwarzają silne, czy słabe pole [75,193,244]. Rozszczepienia termu 2D jonu Cu^{II} (d^9) w polach o różnych symetriach przedstawia Schemat 6.2.1.

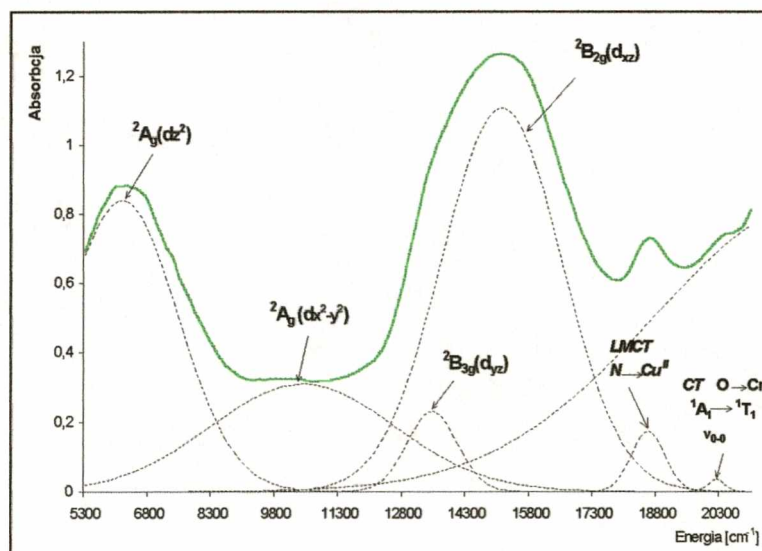
Informacje uzyskane z wcześniejszych badań (analizy składów, pomiary rentgenograficzne, widma oscylacyjne) jednoznacznie pozwoliły na stwierdzenie obecności dwóch rodzajów anionów Cr^{VI} w otrzymanych związkach Cu^{II} . W związkach kompleksowych (**4-6**) występuje jon CrO_4^{2-} - jako anion (**4**) oraz skoordynowany mostkowo (**5-6**) natomiast w związkach **7** i **10** są to jony $Cr_2O_7^{2-}$.

6. 2. 2. 2. 1. Sześciokoordynacyjne związki kompleksowe Cu^{II} zawierające grupę CrO_4^{2-} 

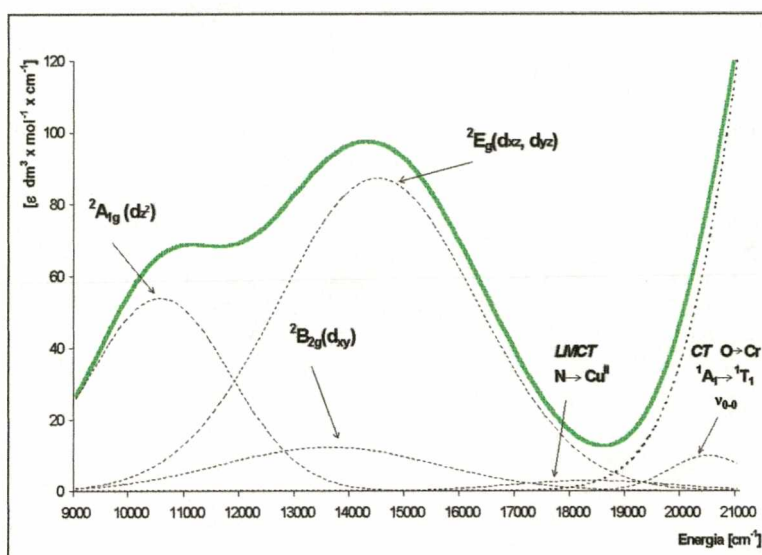
Związki kompleksowe **4-6** posiadają dwa typy chromoforów N_6 i N_4O_2 odpowiednio dla kompleksów **4** oraz **5-6** (Rys.6.2.7 oraz 6.2.8). Wyniki analizy widm związków **4-6** przedstawia Tabela 6.2.4.

Otoczenie jonu Cu^{II} w związku $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) ze względu na obecność trzech chelatujących cząsteczek 2,2'-bpy wykazuje, podobnie jak dla innych związków izomorficznych (Rozdział 5, Rozdział 6.2.1 oraz rozdziały w dalszej części pracy), typowe odkształcenie trygonalne (D_{3d}) [83,244-245]. Efekt chelatowy w związku $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) przeciwdziała wystąpieniu efektu Jahn-Tellera [193]. Na widmie elektronowym związków kompleksowych o trygonalnym odkształceniu wokół jonu Cu^{II} obserwuje się dwa odseparowane od siebie pasma w obszarze bliskiej podczerwieni i światła widzialnego (Rys.6.2.7(a) i 6.2.9). Interpretacja widm elektronowych tego typu związków przy założeniu symetrii D_{3d} jest niejednoznaczna [83,245a-b], dlatego też istnieje w literaturze interpretacja widm dla symetrii D_{2h} [245a,245c]. Analiza widm (293K,4K,refl.) związku $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) przeprowadzona została dla symetrii D_{2h} (Rys.6.2.7). W widmie w roztworze (formamid) obserwuje się rozszczepienie pasma $\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ tylko na dwie składowe, co sugeruje podwyższenie symetrii D_{2h} do D_{4h} .

(a)



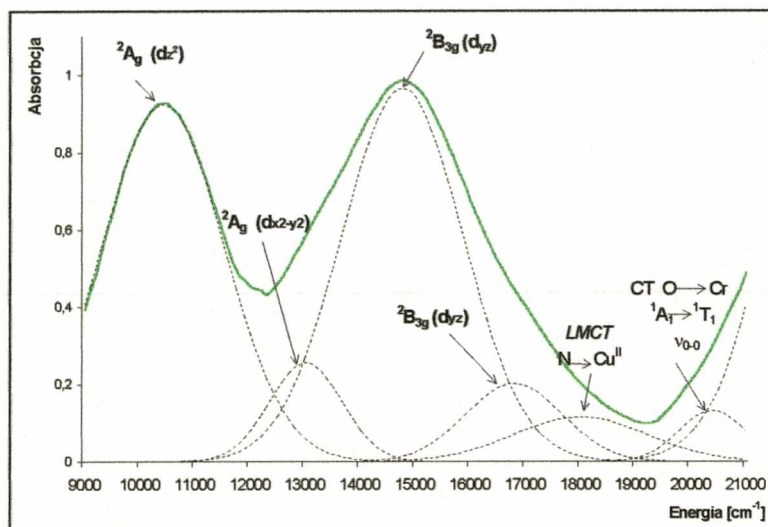
(b)



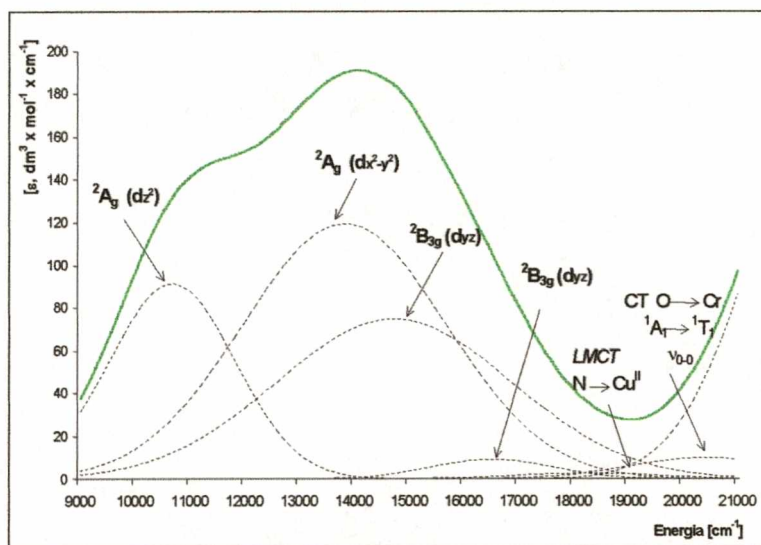
Rys.6.2.7. Elektronowe widma związku $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4) (a) niskotemperaturowe (4K) (b) w formamidzie oraz ich rozkłady na pasma składowe.

W związkach $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6) jon Cu^{II} jest skoordynowany z dwiema cząsteczkami 2,2'-bpy a sferę koordynacyjną uzupełniają cząsteczki wody oraz jon chromianowy skoordynowany mostkowo (analizy składow, widm w podczerwieni, Rozdział 6.1). W celu analizy widm elektronowych związków 5 i 6 przyjęto grupę punktową D_{2h} jonu Cu^{II} (Rys.6.2.8). W analizie widm elektronowych związków kompleksowych $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) oraz $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6) nie zostały uwzględnione pasma pochodzące od przejścia w mostku $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ (pasmo odpowiadające przejściu $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ zostało scharakteryzowane dla związku kompleksowego *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}'$)[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) (Rys 6.2.3, Tabela 6.2.2, Rozdział 6.2.2.5)). Ze względu na małą intensywność prawdopodobnie zostało ono w widmach związków 5 i 6 przykryte przez bardziej intensywne pasma odpowiadające przejściom w jonie Cu^{II} .

(a)



(b)



Rys.6.2.8. Elektronowe widma związku kompleksowego $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5) (a) niskotemperaturowe (4K) (b) w formamidzie oraz ich rozkłady na pasma składowe.

Tabela 6.2.4. Energie przejść elektronowych (cm⁻¹) w jonie Cu^{II} dla związków kompleksowych [Cu(bpy)₃][CrO₄·7.5H₂O] (**4**), [Cu₂(bpy)₄(μ-CrO₄-O,O')(H₂O)₂](NO₃)₂·4H₂O (**5**), [Cu₂(bpy)₄(μ-CrO₄-O,O')(H₂O)₂]Cl₂·4H₂O (**6**) uzyskane z rozkładów widm na pasma składowe. Molowe współczynniki absorpcji ε (dm³·mol⁻¹·cm⁻¹) umieszczone zostały w nawiasach.

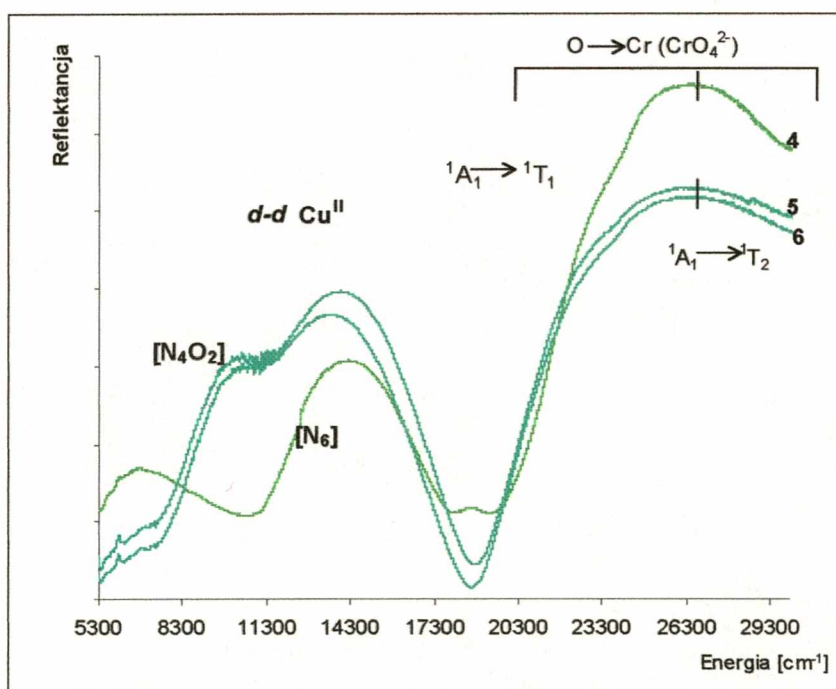
Nr związku	Warunki Pomiarowe	[chromofor]	Symetria	Przejście							
4.	Sn. ^x	[N ₆]	D _{4h}	² A _g (dz ²)	² B _{2g} (d _{xy})	² E _g (d _{xz} , d _{yz})	LMCT N→Cu ^{II}	CT O→Cr ¹ A ₁ → ¹ T ₁ (v ₀₋₀)			
				10530 (53.90)	13585 (12.25)	14470 (87.2)	18330(2.94)	20472(9.88)			
				² A _g (dz ²)	² A _g (dx ² -y ²)	² B _{3g} (d _{yz})	² B _{2g} (d _{xz})				
				293K	D _{2h}	6270	10660	13680	14700	18100	20290
				4K		6150	10425	13480	15115	18580	20200
	Refl.			6660	9300	13780	14940	18670	20050		
5.	293K	[N ₄ O ₂]	D _{2h}								
				10615	12400	14440	16230	17380	20600		
				4K	10415	13010	14760	16790	18000	20400	
				Refl	9970	12670	14010	15700	17100	20600	
				Sn. ^x	10670 (91.3)	13820 (120)	14730 (74.80)	16510 (9.2)	18270 (2.79)	20430 (9.93)	
6.	293K	[N ₄ O ₂]	D _{2h}								
				10560	11870	14250	16960	19020	20680		
				4K	10360	11560	14225	16900	18780	20500	
				Refl	9875	12580	13860	15700	17040	20540	
				Sn. ^x	10600 (78.4)	13660 (113.51)	14710 (70.9)	17040 (11.2)	18400 (2.0)	20380 (9.07)	

^x- formamid; * term podstawowy ²B_{1g}(d_{xy}) dla symetrii D_{2h}; ** term podstawowy ²B_{1g}(dx²-y²) dla symetrii D_{4h}.

⇒ Przejścia $O \rightarrow Cr$ w grupie CrO_4^{2-}

Pasma obserwowane w obszarze $20000-30000\text{ cm}^{-1}$, podobnie jak dla innych związków, pochodzą od przejść $CT\ O \rightarrow Cr$ w jonie CrO_4^{2-} i zostały przypisane odpowiednio przejściom $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ ($\sim 22000\text{ cm}^{-1}$) oraz $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ ($\sim 26000\text{ cm}^{-1}$). W związku 4 jon chromianowy jest nieskoordynowany do jonu Cu^{II} , natomiast w związkach 5 i 6 występuje jako mostek łączący dwa atomy Cu^{II} (Rozdział 5.4). Na widmach (Rys.6.2.9) nie obserwuje się charakterystycznego przesunięcia położenia pasma pochodzącego od przejścia $^1A_1 \rightarrow ^1T_1\ O \rightarrow Cr$ pod wpływem koordynacji. Przesunięcie takie widoczne jest w widmach związków Zn^{II} (Rozdział 6.2.2, Rys.6.2.5). Trudno jest więc wnioskować o obniżeniu symetrii jonu CrO_4^{2-} tylko i wyłącznie na podstawie widm elektronowych.

Na pasmach odpowiadających przejściom $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ oraz $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$, podobnie jak dla innych związków, obserwowana jest struktura wibronowa (po procesie filtracji), której kwant energii $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ świadczy o sprzęganiu się drgania symetrycznego $\nu_1\ Cr-O$ (850 cm^{-1} w stanie podstawowym) z przejściami elektronowymi (Tabela 6.2.5). Położenia czysto elektronowego przejścia ν_{0-0} umieszczone zostały w Tabeli 6.2.4.



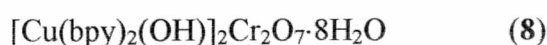
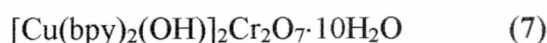
Rys.6.2.9. Elektronowe widma refleksyjne ($5000-30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[Cu(bpy)_3]CrO_4 \cdot 7.5H_2O$ (4), $[Cu_2(bpy)_4(\mu-CrO_4-O,O')(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (5) oraz $[Cu_2(bpy)_4(\mu-CrO_4-O,O')(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (6).

Tabela 6.2.5. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie CrO_4^{2-} dla związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O}')(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6) uzyskane w procesie filtracji.

Przejście	Warunki pomiarowe	4.		5.		6.	
		*	**	*	**	*	**
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$	Refl.	22520	21500	21850	21400	21900	21500
			22500		22400		22500
			23400		23300		23400
	Sn. ^x	22400	22400	22350	22350	22300	22300
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$	Refl.	26990	24620	26500	24460	26600	24400
			25300		25350		25300
			26000		26100		26050
			26900		26900		26840
			27600		27600		27600
			28200		28160		28200
	Sn. ^x	27700	24600	27200	24950	27200	25080
			25380		25860		28880
			36160		26640		26640
			26940		27300		27400
			27720		27950		27980
			28500		28600		28600
			29240		29400		29400

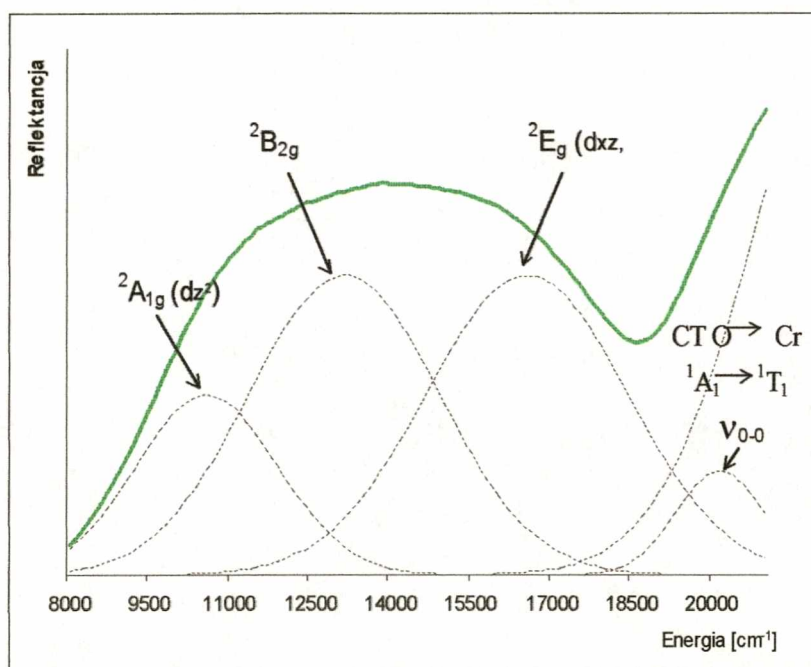
^x- formamid *parametry filtra: krok= 30 cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=40$; ** parametry filtra: krok= 20 cm^{-1} , $\alpha=210$, $N=15$.

6.2.2.2.2. Pięciokoordynacyjne związki kompleksowe Cu^{II} zawierające aniony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

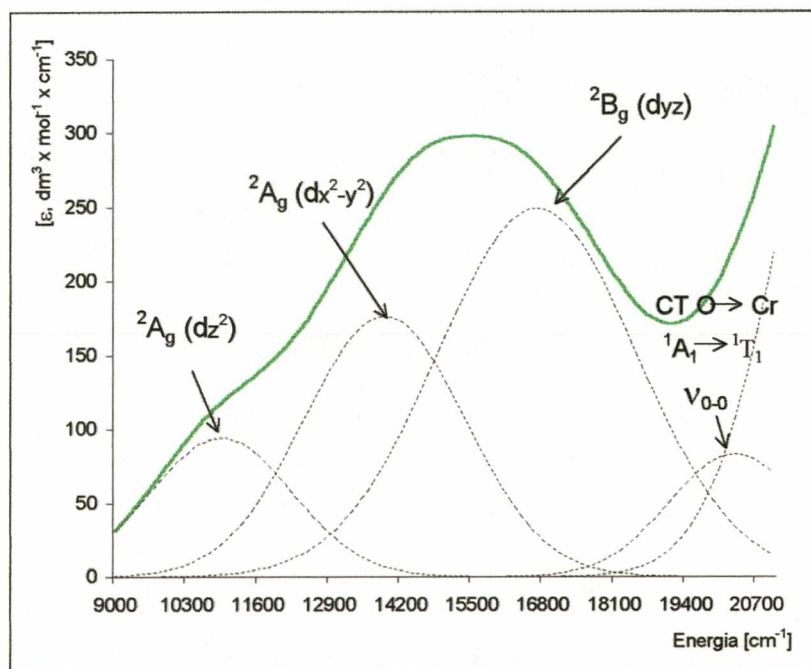


Analiza elektronowych widm refleksyjnych związków $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) wskazuje na pięciokoordynacyjne otoczenie jonu Cu^{II} . Otoczenie takie jest znane w literaturze w związkach $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{OH}_2)][\text{Y}]_2$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$) oraz $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{PF}_6^-, \text{BPh}_4$) [246-250]. Opisane wcześniej w tej pracy badania fizykochemiczne wykazały, iż

na jeden atom Cu przypadają dwie cząsteczki 2,2'-dipirydyli a Cr^{VI} jest obecny w postaci anionu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Rozdział 6.1). Pierwszą sferę koordynacyjną jonu miedzi(II) uzupełnia grupa hydroksylowa -OH a chromofor jonu Cu^{II} to N_4O . Do szczegółowej analizy elektronowych widm refleksyjnych przyjęto grupę punktową C_{4v} otoczenia jonu Cu^{II} a pasma przypisano przejściom zgodnie ze Schematem 6.2.1 (Rys.6.2.10). Jednak, jak wykazały badania, sfera koordynacyjna jonu Cu^{II} ulega zmianie pod wpływem rozpuszczalnika. Widma w roztworze różnią się od widm w ciele stałym i wskazują na czterokoordynacyjne otoczenie jonu Cu^{II} , czyli obecność chromoforu N_4 (Rys.6.2.11) [248b,249,251-253]. W fazie ciekłej (formamid) obniża się symetria otoczenia jonu Cu^{II} najprawdopodobniej pod wpływem odszczepienia grupy -OH. Kształt oraz położenia pasm (przesunięcie w kierunku wyższych energii w porównaniu z widmami refleksyjnymi) wskazują na zmianę liczby koordynacyjnej $5 \rightarrow 4$ oraz zmianę otoczenia jonu Cu^{II} $\text{N}_4\text{O} \rightarrow \text{N}_4$ []. Widma w roztworze związków **7** i **8** zostały zanalizowane przy założeniu symetrii punktowej C_{2h} otoczenia jonu Cu^{II} [232].



Rys.6.2.10. Elektronowe widmo refleksyjne (8000-20000 cm^{-1}) związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8**) oraz jego analiza gaussowska.**



Rys.6.2.11. Elektronowe widmo absorpcyjne w roztworze (formamid) związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) oraz jego analiza gaussowska.

Tabela 6.2.6. Energie (cm^{-1}) przejść elektronowych w jonie Cu^{II} oraz ich przyporządkowanie w związkach $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8).

Przejście	Refl. $[\text{N}_4\text{O}]^*$		Przejście	Sn. $[\text{N}_4]^{**}$	
	7.	8.		7.	8.
${}^2\text{A}_{1g}(\text{d}_{z^2})$	10411	10565	${}^2\text{A}_g(\text{d}_{z^2})$	10680 (20.4)	10925 (94.1)
${}^2\text{B}_{2g}(\text{d}_{xy})$	13105	13130	${}^2\text{A}_g(\text{d}_{x^2-y^2})$	13870 (130.0)	13900 (175.5)
${}^2\text{E}_g(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$	16485	16530	${}^2\text{B}_g(\text{d}_{yz})$	16120 (173.8)	16680 (249.2)

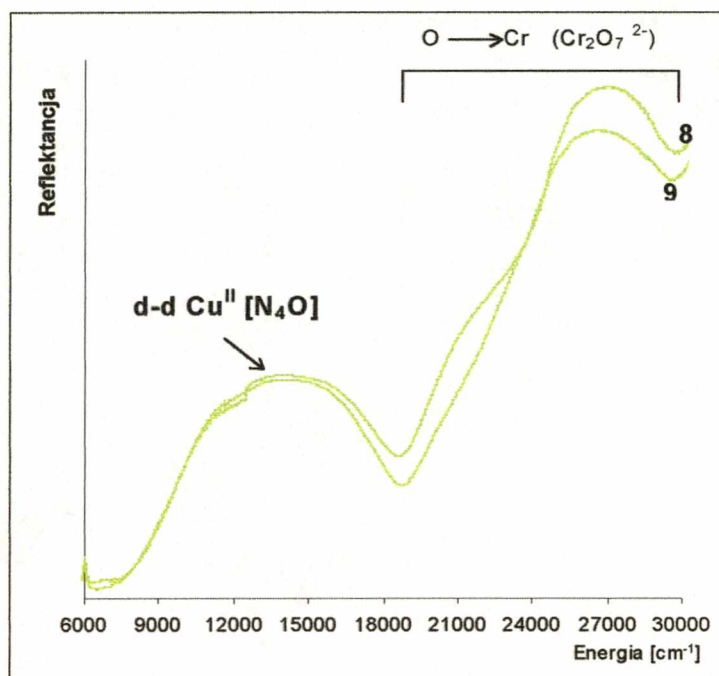
*- pięciokoordynacyjne otoczenie jonu Cu^{II} , symetria punktowa C_{4v} , term podstawowy ${}^2\text{B}_g(\text{d}_{x^2-y^2})$;

** - czteroordynacyjne otoczenie jonu Cu^{II} , symetria punktowa C_{2h} , term podstawowy ${}^2\text{A}_g(\text{d}_{xy})$.

$\Rightarrow$ Przejścia $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

W widmach elektronowych w zakresie $20000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$ obserwowane są dwa pasma pochodzące od przejść $\text{CT O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Pasma te zostały przypisane przejściom ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^a$ ($\sim 22000\text{ cm}^{-1}$) oraz ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^b$ ($\sim 26000\text{ cm}^{-1}$) przy założeniu symetrii C_{2v} (Rys.6.2.12) (Rozdział 3.3.5.2). Stan T (T_d) po wpływie obniżenia symetrii ulega rozszczepieniu na A+E, jednak w widmie elektronowym obserwowana

jest tylko składowa E. Na obu pasmach obserwowana jest struktura wibronowa, która ujawniła się po procesie filtracji. Położenia składowych struktury wibronowej zawiera Tabela 6.2.7. Różnica Δ położień składowych struktury wskazuje na sprzęganie się drgania symetrycznego $\nu_1(A)$ Cr-O grupy $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ z tymi przejściami. Położenie przejścia ν_{0-0} określono na podstawie analizy gaussowskiej odpowiednio na: 20306 cm^{-1} ($\epsilon = 45.2$) (7), 20290 cm^{-1} ($\epsilon = 83.2$) (8) (roztwór), natomiast w widmach refleksyjnych 20135 cm^{-1} (7) oraz 20150 cm^{-1} (8) (Rys.6.2.11).



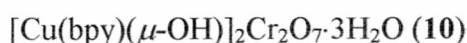
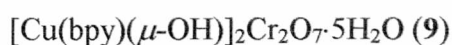
Rys.6.2.12. Elektronowe widma refleksyjne ($6000\text{-}30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) i $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8).

Tabela 6.2.7. Energie (cm^{-1}) przejść $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dla związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7) i $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (8) otrzymane w efekcie analizy filtracyjnej.

Przejście	Warunki pomiarowe	*	7. **	*	8. **
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}^a$	Refl	22200	20920	21100	20160
			21640		20940
			22540		21780
			23240		22540
			23940		23320
	Sn. ^x	?		?	
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}^b$	Refl.	25480	24840	25240	24240
			25580		24900
			26300		25760
			27100		26600
			27800		27200
			28500		28000
	Sn. ^x	26700	29100	26620	28900
			25250		25200
			25980		25920
			26700		26680
			27400		27400
			28160		28120
			28800		28820
			29400		29400

^x formamid; * parametru filtra: krok=30 cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=40$; ** parametry filtru: krok=20 cm^{-1} , $\alpha=210$, $N=15$.

6. 2.2.2.3. Czterokoordynacyjne związki kompleksowe Cu^{II} zawierające aniony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Dla związków $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) kształt widma oraz położenie pasm $d-d$ są charakterystyczne dla zdeformowanego kwadratowego otoczeniu jonu Cu^{II} [248b,249,

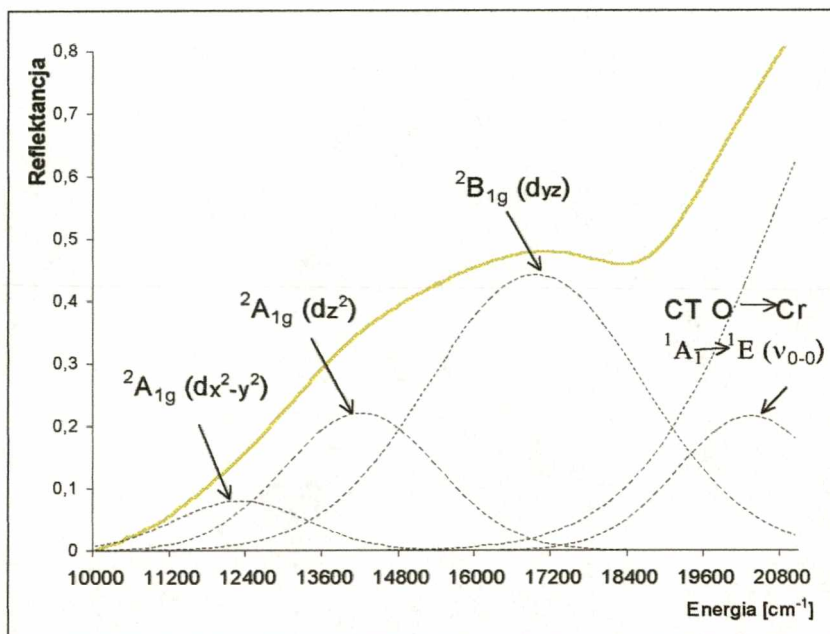
251-253] (Rys.6.2.13, Rys.6.2.14). Na podstawie wcześniejszych badań fizykochemicznych (ICP, CHN, widma masowe, FIR-IR) wynika, iż na jeden atom Cu^{II} przypada jedna cząsteczka 2,2'-dipirydyłu a grupa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nie jest skoordynowana do jonów Cu^{II} . Wolne miejsca w sferze koordynacyjnej są uzupełniane przez atomy tlenu pochodzące od grup hydroksylowych -OH, które tworzą podwójny mostek $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OH-Cu}^{\text{II}}$ (Rozdział 6.1.2) [184,240]. Długości wiązań Cu-N oraz Cu-O różnią się od siebie [255], dlatego też ograniczając się tylko do wewnętrznej sfery koordynacyjnej jonu Cu^{II} do analizy widm elektronowych związków $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9**) i $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) przyjęto symetrię C_{2v} o chromoforze N_2O_2 .

Z diagramu rozszczepień (Schemat 6.2.1), wynika iż dla symetrii C_{2v} przewiduje się trzy przejścia z termu podstawowego ${}^2\text{B}_{2g}(\text{d}_{xy}) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}(\text{dx}^2\text{-y}^2)$, ${}^2\text{A}_{1g}(\text{dz}^2) \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}(\text{d}_{yz})$, ${}^2\text{A}_{2g}(\text{d}_{xz})$. Taka liczba pasm została założona w analizie gaussowskiej (Tabela 6.2.8, Rys.6.2.13).

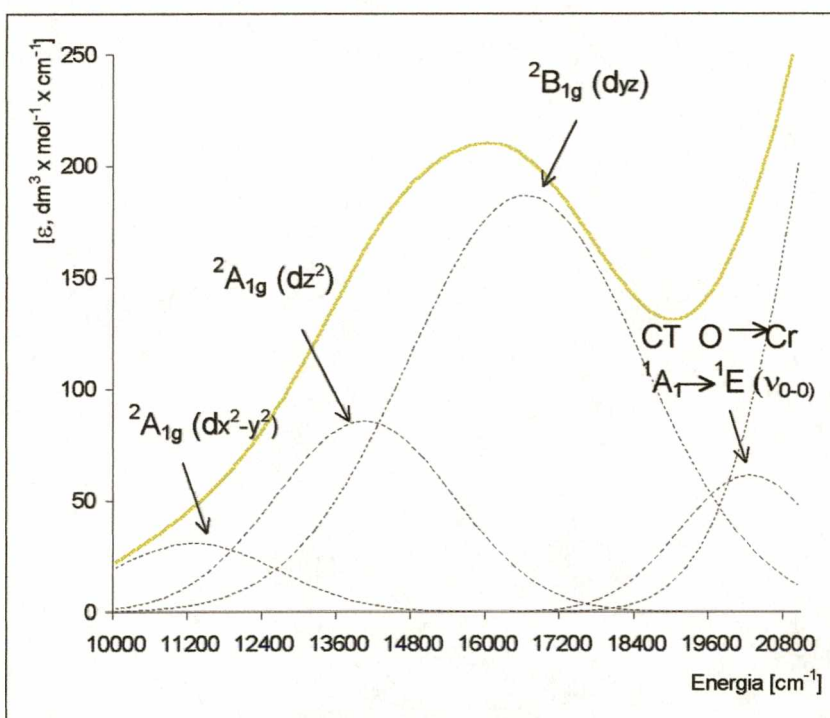
Tabela 6. 2. 8. Energie (cm^{-1}) przejść w jonie Cu^{II} oraz ich przyporządkowanie w kompleksach $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**9**) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**10**) uzyskane z rozkładów na składowe gaussowskie (term podstawowy ${}^2\text{B}_{2g}(\text{d}_{xy})$). Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

Przejście	Warunki pomiarowe	[chromofor]	9.	10.
[N₂O₂]				
${}^2\text{A}_{1g}(\text{dx}^2\text{-y}^2)$	Refl.		11850	12278
	Sn.		11110 (28.175)	11265 (30.9)
[N₂O₂]				
${}^2\text{A}_{1g}(\text{dz}^2)$	Refl.		14260	14170
	Sn.		13945 (68.70)	14010 (85.6)
${}^2\text{B}_{1g}(\text{d}_{yz}), {}^2\text{A}_{2g}(\text{d}_{xz})$	Refl.		17060	16917
	Sn.		16500 (196.7)	16600(186.7)

(a)



(b)

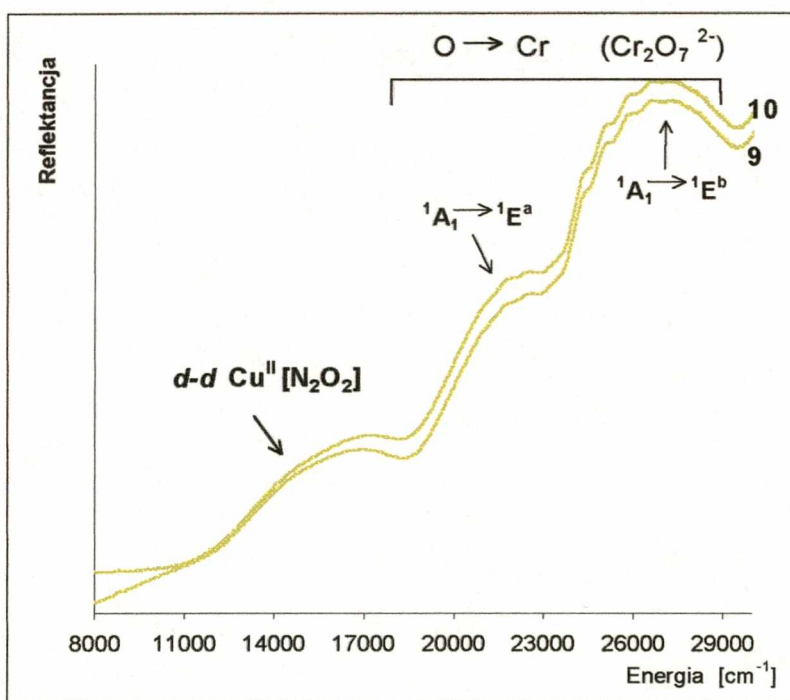


Rys.6.2.13. Elektronowe widmo ($10000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$) związku kompleksowego $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (10) (a) refleksyjne (b) absorpcyjne w formamidzie oraz ich rozkład na pasma składowe.

$\Rightarrow$ Przejścia $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Na widmach elektronowych związków **9** i **10** w obszarze $20000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$ widoczne są pasma pochodzące od przejść $\text{CT O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Obecność ugrupowania $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ została wcześniej stwierdzona w widmach oscylacyjnych

(Rozdział 6.1.1). Pasma pochodzące od przejść CT $O \rightarrow Cr$ w grupie $Cr_2O_7^{2-}$ na widmach elektronowych są dużo lepiej wykształcone od podobnych pasm w grupie CrO_4^{2-} (Rozdział 6.2.2.2.1). W omawianym obszarze ($20000-30000\text{ cm}^{-1}$) widoczne są dwa wyraźnie odseparowane od siebie ($\Delta \sim 5000\text{ cm}^{-1}$) pasma, które przypisano w literaturze przejściom ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E^a$, ${}^1E^b$. Na obu pasmach obserwowana jest struktura wibronowa, szczególnie dobrze wykształcona w widmie refleksyjnym (Rys.6.2.14, Tabela 6.2.9). Wielkość energii kwantu drgania ($\sim 830\text{ cm}^{-1}$) wskazuje na sprzężanie się z przejściami elektronowymi drgania oscylacyjnego symetrycznego $Cr-O$ $\nu_1(A)$ grupy dwuchromianowej (w stanie podstawowym wynosi $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ [184]). Na widmie elektronowym obserwuje się redukcję kwantu drgania o $\sim 10\%$. Położenie pasma odpowiadającego przejściu ν_{0-0} zostało określone odpowiednio: 20280 cm^{-1} ($\epsilon=55.0$) (w formamidzie) 20300 cm^{-1} (refl.) (9), 20220 cm^{-1} ($\epsilon=61.1$) (roztwór) 20300 cm^{-1} (refl.) (10). Widmo absorpcyjne w formamidzie nie posiada wyraźnych śladów struktury wibronowej, jednak proces filtracji pozwolił na uzyskanie położenia składowych struktury (Tabela 6.2.9).



Rys.6.2.14. Elektronowe widma refleksyjne ($8000-30000\text{ cm}^{-1}$) związków kompleksowych $[Cu(bpy)(\mu-OH)]_2Cr_2O_7 \cdot 5H_2O$ (9) oraz $[Cu(bpy)(\mu-OH)]_2Cr_2O_7 \cdot 3H_2O$ (10).

Tabela 6.2.9. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dla związków kompleksowych $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) oraz $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10) uzyskane w procesie filtracji.

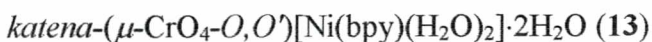
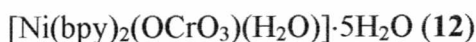
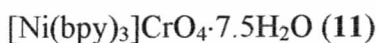
Przejście	Warunki pomiarowe	9.		10.	
		*	**	*	**
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}^{\text{a}}$	Refl.	21200	20920	21300	20940
			21760		21750
			22540		22560
	Sn.		23320		23320
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}^{\text{b}}$	Refl.	27500	24240	27400	24300
			25000		25000
			25800		25780
			26560		26580
			27400		27420
			28100		28080
	Sn.	26480	28960	26500	29000
			25280		25200
			26000		25980
			26760		26700
			27500		27400
			28200		28180
			29100		29060
			29820		29800

*parametry filtra: krok= 30 cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=40$; ** parametry filtra: krok= 20 cm^{-1} , $\alpha=210$, $N=15$.

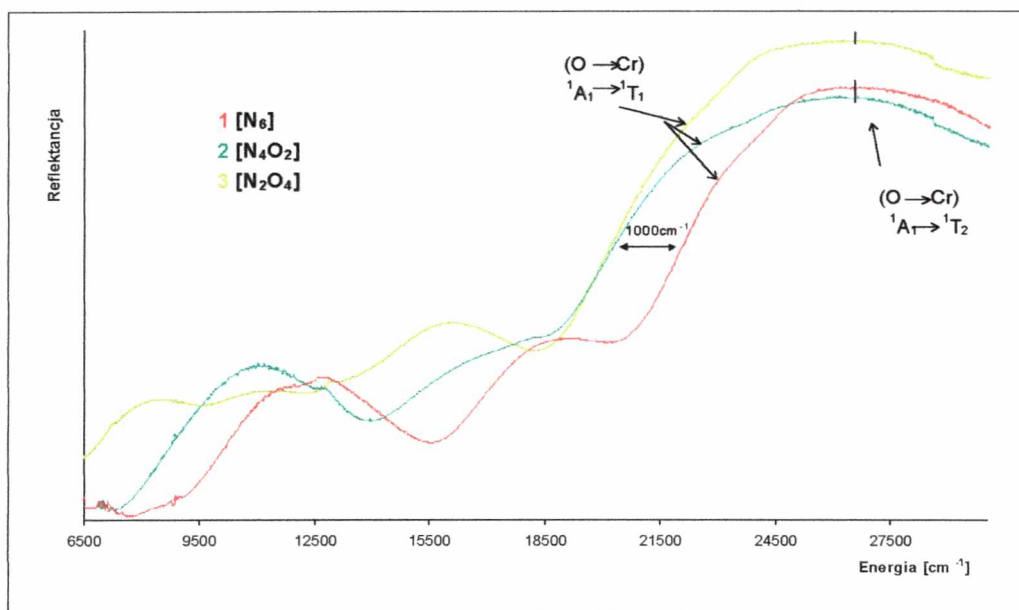
Analiza widm elektronowych kompleksów $\text{Cu}(\text{II})$ pozwoliła na potwierdzenie obecności dwóch rodzajów anionów Cr^{VI} : CrO_4^{2-} oraz $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Pole ligandów wokół jonu Cu^{II} w przypadku chromianowych związków kompleksowych (4-6) o dwóch ułożeniach grupy CrO_4^{2-} jest zawsze 6-koordynacyjne, choć o innych typach chromoforów. Analiza widm dla związków pięciokoordynacyjnych (7-8) wykazała, że w roztworach liczba koordynacyjna Cu^{II} obniża się do 4. Widma związków o wzorze $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9) i $3\text{H}_2\text{O}$ (10) potwierdziły obecność odkształconego kwadratowego otoczenia wokół jonu Cu^{II} , zarówno w fazie stałej jak i w roztworze. W analizie widm związków 9-10 ze względu na bardzo małą intensywność w porównaniu z przejściami $d-d$ nie zostały uwzględnione pasma mostka $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ oraz pasma przejść singlet-tryplet w jonach CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

6. 2. 2. 3. Analiza widm elektronowych związków kompleksowych niklu(II)- konfiguracja d^8

Otrzymano trzy związki kompleksowe Ni^{II} :



Dla związków **11** i **12** została określona struktura krystaliczna (Rozdziały 5.1 i 5.4), natomiast dla związku **13** wykonano dodatkowo widma masowe. Na widmach elektronowych związków Ni^{II} obserwuje się systematyczne przesunięcia położenia pasm $d-d$, które jest związane z trzema różnymi sferami koordynacyjnymi wokół jonu niklu(II) (Rys.6.2.15). Związki kompleksowe **11-13** posiadają trzy typy chromoforów: N_6 (**11**), N_4O_2 (**12**) oraz N_2O_4 (**13**) (przyjęto, iż atomy tlenu od H_2O oraz CrO_4^{2-} są równocenne). Najniżej energetycznie położone są pasma $d-d$ związku o chromoforze N_2O_4 (**13**), a najwyżej N_6 (**11**) co jest zgodne ze zmianą siły pola ligandów wokół jonu Ni^{II} (Rys.6.2.15) [244].



Rys.6.2.15. Elektronowe widma refleksyjne (8500-30000 cm^{-1}) związków kompleksowych $[Ni(bpy)_3]CrO_4 \cdot 7.5H_2O$ (**11**), $[Ni(bpy)_2(OCrO_3)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ (**12**) oraz $katena-(\mu-CrO_4-O,O')[Ni(bpy)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**13**).

Widma elektronowe związków kompleksowych Ni^{II} (**11**, **12**, **13**) zarejestrowane w różnych warunkach eksperymentalnych zostały rozłożone na pasma składowe w liczbie odpowiedniej dla konfiguracji elektronowej d^8 wynikającej z diagramu

jednak w przypadku badanych związków jest ono przykryte intensywnym pasmem ($\sim 27000\text{ cm}^{-1}$) pochodzącym od przeniesienia elektronu $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie chromianowej. Pasma to także częściowo przykrywa drugie pasmo $d-d$ jonu Ni^{II} (Rys.6.2.15).

Kationowa część związku **11** tzn. $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ wykazuje trygonalne odkształcenie oktaedryczne (D_{3d}) [83,244], podczas gdy otoczenie w związku **12** $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ przyjmuje geometrię tetragonalnie odkształconego oktaedru (D_{4h}). Widmo związku **13** $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ wskazuje na symetrię punktową C_{2v} otoczenia jonu Ni^{II} [256]. Ze względu na niekryształiczną postać związku **13** symetria C_{2v} została zaproponowana na podstawie szczegółowej analizy widm w podczerwieni oraz na podstawie podobnych struktur związków zawierających mostkowo ułożony jon CrO_4^{2-} [140-143,148,154].

Na pierwszym paśmie $d-d$, dla związku **11**, obserwowana jest struktura wibronowa, szczególnie dobrze wykształcona w widmie kryształu (4K) (Rys.6.2.16). Dla związków **12** i **13** struktura ujawnia się dopiero podczas procesu filtracji. Regularna progresja o energii kwantu $\sim 250\text{ cm}^{-1}$ świadczy o sprzężeniu przejścia elektronowego z rozciągającym drganiem $\nu(\text{Ni-N})$ (w stanie podstawowym $282\text{-}264\text{ cm}^{-1}$ [184]) zredukowanym o 10%.

Ze względu na niską rozpuszczalność związku *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) zanalizowane zostało jedynie jego widmo refleksyjne. Analiza widma tego związku odbywała się poprzez analogię do widma związku $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ o analogicznym chromoforze N_2O_4 i znanej strukturze kryształicznej [120,236]. Dla obydwu związków kompleksowych obserwuje się rozszczepienie $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ pierwszego pasma $d-d$, świadczące o obniżonej symetrii otoczenia jonu niklu(II). Natomiast na drugim paśmie $d-d$ w widmie $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ brak jest rozszczepienia charakterystycznego dla symetrii C_{2v} , obserwowana jest natomiast struktura wibronowa o energii kwantu $\sim 540\text{ cm}^{-1}$. Wiarygodne wartości parametrów pola kryształicznego dla $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (szczególnie parametru Racaha B) uzyskuje się, gdy za położenie drugiego pasma $d-d$ (które składa się dla z przejść $^3\text{A}_{2g}$ i $^3\text{E}_g$) przyjmie się wartość energii przejścia ν_{0-0} (15150 cm^{-1}). Ze względu na fakt, iż analizowano tylko widmo refleksyjne związku *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**), w którym struktura wibronowa na drugim paśmie $d-d$ jest bardzo słabo wykształcona,

położenie pasma ν_{0-0} zostało oszacowane względem położenia pasm w widmie kompleksu z 1,10-fenantroliną. W porównaniu z $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, położenia wszystkich pasm w widmie związku

katena-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) przesunięte są w kierunku wyższych energii o $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Dlatego, jako położenie pasma ν_{0-0} dla związku **13**, a tym samym położenie drugiego pasma $d-d$, przyjęto wartość 14550 cm^{-1} . Na widmach kompleksów $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) oraz *katena*-(μ - CrO_4 - O, O')[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) nie obserwuje się rozszczepienia drugiego pasma $d-d$ na trzy składowe, dlatego do analizy gaussowskiej widma została założona symetria D_{4h} , mimo rzeczywistej symetrii C_{2v} .

Do obliczenia parametrów pola krystalicznego w otrzymanych związkach Ni^{II} zostały zastosowane programy dla symetrii: O_h - związek **11** (N_6) oraz D_{4h} - związki **12** (N_4O_2) i **13** (N_2O_4).

Przypisanie pasm odpowiednim przejściom dla związków kompleksowych Ni^{II} (**11-13**) zawarte zostały w Tabeli 6. 2. 10. Wartości parametrów Dq , B , Ds oraz Dt [244] dla szeregu chromoforów $N_6 \rightarrow N_4O_2 \rightarrow N_4O_2 \rightarrow O_6$ umieszczone zostały w Tabeli 6.2.11.

Wartym podkreślenia jest fakt, iż z matematycznego punktu widzenia, przy uwzględnieniu w obliczeniach pierwszych czterech energii przejść odpowiadających pierwszym czterem pasmom $d-d$ (w symetrii D_{4h}) istnieją dwa zestawy możliwych wartości parametrów pola krystalicznego. Na przykład, dla związku **12**, po analizie widma w roztworze można otrzymać dwa następujące rozwiązania:

	3E_g	${}^3B_{2g}$	${}^3A_{2g}$	3E_g	Dq	B	Ds	Dt
(i)	10630	11870	17630	16110	1187	632	425	-140
(ii)	10630	11870	16110	17630	1187	703	-365	-130

Jak widać, dla obydwu rozwiązań parametr Dq jest identyczny, wartość parametru Dt jest do zaakceptowania, natomiast wartość parametru Ds nie wnosi ważnych informacji. Dlatego też, tylko parametr B może być uznany jako główne kryterium wyboru rozwiązania. W przypadku pierwszego rozwiązania, wartość parametru B wynosi 632 cm^{-1} i jest zbliżona do wartości B dla związku **11** o chromoforze N_6 (Tabela 6.2.11). Wartość $B = 632 \text{ cm}^{-1}$ jest wobec tego nie do zaakceptowania w symetrii D_{4h}

o chromoforze N_4O_2 . Stąd, tylko rozwiązanie (ii) prawidłowo opisuje zmiany parametrów pola krystalicznego w sekwencji chromoforów N_6 (**11**), N_4O_2 (**12**), N_2O_4 (**13**) oraz O_6 ($[Ni(H_2O)_6]^{2+}$). Podobne założenia zastosowano do analizy widm pozostałych związków jonu Ni^{II} (Tabela 6.2.11).

Z analizy widm elektronowych K_2CrO_4 i związków Zn^{II} (Rozdział 6.2.2.1) wiadomo, iż w obszarze $14000-20000\text{ cm}^{-1}$ występują bardzo słabe pasma pochodzące od przejść spinowo-wzbronionych w jonie CrO_4^{2-} . Przejścia te posiadają bardzo małą intensywność i są przykryte przez pasma d-d, dlatego podobnie jak dla związków Cu^{II} nie zostały one uwzględnione w analizie widm związków kompleksowych Ni^{II} .

Tabela 6.2.10. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) w jonie Ni^{II} uzyskane z rozkładów widm ($7000\text{--}23000\text{ cm}^{-1}$) na pasma składowe oraz ich przypisanie w widmach elektronowych związków kompleksowych: $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) i *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[$\text{Ni}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**). Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

Warunki		Związek [chromofor]				
pomiarowe		11 [N ₆] ^a	12 [N ₄ O ₂] ^b		13 [N ₂ O ₄] ^b	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺ [O ₆] ^a
¹ E _g	293K	10045	12770		13000	14355(0.18)
	4K	9670	12810			
	Refl.	10103	12850			
	Sn.	9610(0.31)	12940(0.98)			
³ T _{2g} (F)	293K	12705	10700 ^c	11680 ^d	8040 ^c 10900 ^d	8560(6.07)
	4K	13230	10880 ^c	11530 ^d		
	Refl.	13130	10700 ^c	11740 ^d		
	Sn.	12705(9.14)	10630 ^c (6.82)	11870 ^d (2.22)		
Ni-O-Cr	293K		14750		14000	
	4K		14250			
	Refl.		15220			
	Sn.		15790 (0.88)			
³ T _{1g} (F)	293K	18640	16020 ^e	17575 ^f	14550 [*] 14550 [*]	14170(2.87)
	4K	19080	16140 ^e	17570 ^f		
	Refl.	18918	16120 ^e	17710 ^f		
	Sn.	18355(6.17)	16110 ^e (2.67)	17630 ^f (5.69)		
¹ T _{2g}	293K	20470 ^{**}	20520 ^{**}		21150 ^{**}	22450(0.27)
	4K	20570 ^{**}	20740 ^{**}			
	Refl.	20780 ^{**}	20980 ^{**}			
	Sn.	20050 ^{**}	21050 ^{**}			

^a symetria O_h ; ^b symetria D_{4h} ; ^c $^3\text{E}_g$; ^d $^3\text{B}_{2g}$; ^e $^3\text{A}_{2g}$; ^f $^3\text{E}_g$; * przejście ν_{0-0} ; ** położenie pasma wzięte tylko z procesu filtracji (parametry filtra : $\alpha = 80$, $N = 10$ oraz krok = 30 cm^{-1}).

Tabela 6.2.11. Wartości parametrów pola ligandów dla związków kompleksowych Ni^{II} (cm^{-1}).

Warunki		Związek [chromofor]			
Pomiarowe		11 [N_6]	12 [N_4O_2]	13 [N_2O_4]	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}[\text{O}_6]$
Dq	293K	1270	1168		
	4K	1323	1153		
	Refl.	1313	1174	1090	
	Sn.	1271	1186		856
B	293K	634	697		
	4K	609	693		
	Refl.	601	718	820	
	Sn.	589	703		892
Ds	293K		-375		
	4K		-350		
	Refl.		-380	282	
	Sn.		-365		
Dt	293K		-100		
	4K		-70		
	Refl.		-110	-326	
	Sn.		-130		

Z danych (Tabela 6.2.10, Tabela 6.2.11) wynika, że dla różnych warunków pomiarowych obserwowane są regularne zmiany w położeniach pasm oraz obliczonych wartościach parametrów pola krystalicznego w zależności od chromoforu. Wartość parametru Dq (Tabela 6.2. 11) regularnie maleje w sekwencji chromoforów: N_6 , N_4O_2 , N_2O_4 , O_6 , a wartość parametru B rośnie.

$\Rightarrow$ Sprzężenie spinowo-orbitalne w jonie Ni^{II}

Cechą charakterystyczną widm elektronowych jonu Ni^{II} w regionie niskoenergetycznych przejść $d-d$ ($10000\text{-}16000\text{ cm}^{-1}$) jest obecność na jednym z pasm tzw. „garbu”, powodującego asymetrię tego pasma (Rys.6.2.16). Dla oktaedrycznego i pseudooktaedrycznego otoczenia jonu metalu asymetria obserwowana jest na paśmie odpowiadającym przejściu ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (pierwsze dozwolone przejście np.: $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$) [242a,258-263] lub na paśmie pochodzącym od przejścia ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (drugie dozwolone przejście np.: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) [257]. Uważa się, że przyczyną asymetrii pasma jest wystąpienie sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy termami ${}^1\text{E}_g$ i ${}^3\text{T}_{1g}$ lub ${}^3\text{T}_{2g}$ [262-265]. Term ${}^3\text{T}_{2g}$ zawiera spinowo-orbitalne poziomy $\text{E}+\text{T}_1+\text{T}_2+\text{A}_2$, a term ${}^3\text{T}_{1g}$ - $\text{A}_1+\text{T}_1+\text{T}_2+\text{E}$, podczas gdy spinowo-wzbronione przejście ${}^1\text{E}_g$ zawiera tylko jeden poziom spinowo-orbitalny E (Tabela 6.2.12).

Tabela 6. 2. 12. Składowe spinowo-orbitalne przejść ${}^3T_{2g}$ oraz ${}^3T_{1g}$ w symetrii O_h .

O_h	I d-d		II d-d
	1E_g	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g}$
Poziomy spinowo-orbitalne	E	$(E+T_1+T_2+A_2)$	$(A_1+T_1+T_2+E)$

Spinowo-orbitalne poziomy E, pochodzące od ${}^3T_{2g}$ lub ${}^3T_{1g}$, mogą oddziaływać z poziomem spinowo-orbitalnym E pochodzącym od 1E_g [262-263]. Pasma pochodzące od przejść spinowo-wzbronionych są bardzo słabe i ostre (Rys.6.2.16). Rezultatem oddziaływania spinowo-orbitalnego jest zwiększenie intensywności oraz poszerzenie konturu pasma przypisanego przejściu spinowo-wzbronionemu. Natomiast, pasma odpowiadające przejściu spinowo-orbitalnemu E, pochodzące od przejść spinowo-dozwolonych tracą intensywność i stają się bardziej ostre. Zwężone pasma pojawiają się na konturze widma jako nowe pasma. W badanych związkach takie pasma zostały znalezione przy $\sim 11700\text{ cm}^{-1}$ (**11**) (${}^3T_{2g}(E)$) i $\sim 15050\text{ cm}^{-1}$ ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) (${}^3T_{1g}(E)$) (Rys.6.2.16, Tabela 6.2.10).

Zanikanie składowych spinowo-orbitalnych powoduje asymetrię pasm przypisanych przejściom spinowo-dozwolonym (${}^3T_{2g}$ (**11**), ${}^3T_{1g}$ w $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Konsekwencją asymetrii jednego z pasm *d-d* może być błędne określenie położenia tego pasma, a co za tym idzie błędne obliczenie wartości parametrów pola krystalicznego. W celu rozwiązania tego problemu zostały zastosowane następujące kroki:

- ⇒ dokonano rozkładu pasm odpowiadających przejściom spinowo-dozwolonym na składowe spinowo-orbitalne po wcześniejszym podzieleniu ich na dwie grupy. Pierwsza grupa reprezentowana jest przez szerokie spinowo-orbitalne składowe T_1 i T_2 (Rys.6.2.16). Do drugiej grupy zakwalifikowane zostały wąskie składowe A_1 lub A_2 . W tym przypadku T_1 i T_2 pochodzą odpowiednio od ${}^3T_{2g}$ i ${}^3T_{1g}$, A_2 od ${}^3T_{2g}$ a A_1 od ${}^3T_{1g}$ (Rys.6.2.16).
- ⇒ rzeczywiste położenie pasma, odpowiadające przejściom spinowo-dozwolonym obliczone zostało jako średnia ważona położen szeroki i wąskich składowych z wagą pola pod krzywą pasma (proporcjonalną do siły oscylatora).

Prawidłowość takiej propozycji rozwiązania problemu potwierdzają wiarygodne wartości parametrów pola krystalicznego uzyskane dla związku **11** oraz $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Tabela 6.2.11).

Podjęta została także próba prześledzenia efektu sprzężenia spinowo-orbitalnego dla symetrii D_{4h} (**12**). Dla symetrii D_{4h} , pasmo odpowiadające przejściu spinowo-

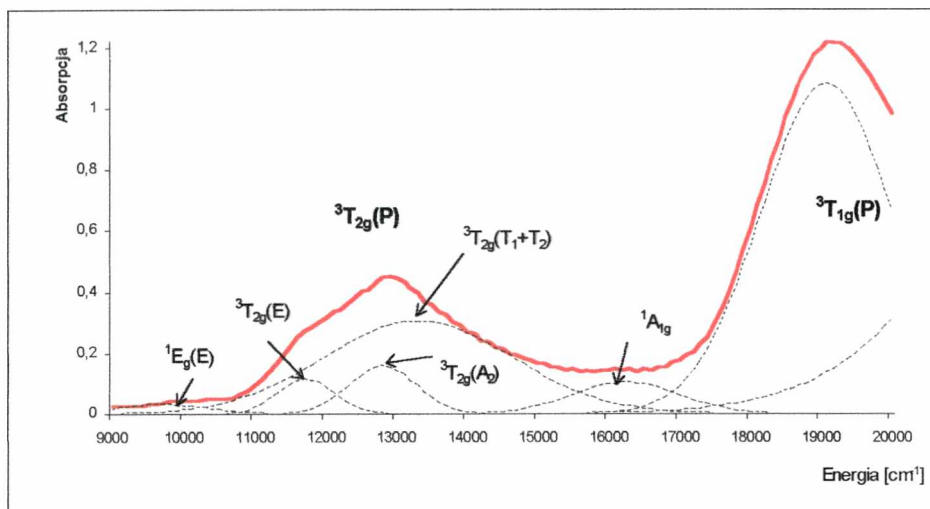
dozwołonemu ${}^3T_{2g}$ rozszczepia się na składowe 3E_g i ${}^3B_{2g}$, natomiast, spinowo wzbronione przejście 1E_g rozszczepia się na ${}^1A_{1g}$ i ${}^1B_{1g}$. Stan 3E_g zawiera pięć poziomów spinowo-orbitalnych $A_1+A_2+E+B_1+B_2$, podczas gdy stan ${}^3B_{2g}$ posiada $E+B_1$ [265]. Przejścia spinowo-wzbronione ${}^1B_{1g}$ i ${}^1A_{1g}$ zawierają odpowiednio poziomy spinowo-orbitalne B_1 i A_1 (Tabela 6.2.13).

Tabela 6.2.13. Składowe spinowo-orbitalne pierwszego przejścia $d-d$ w jonie Ni^{II} dla symetrii D_{4h} .

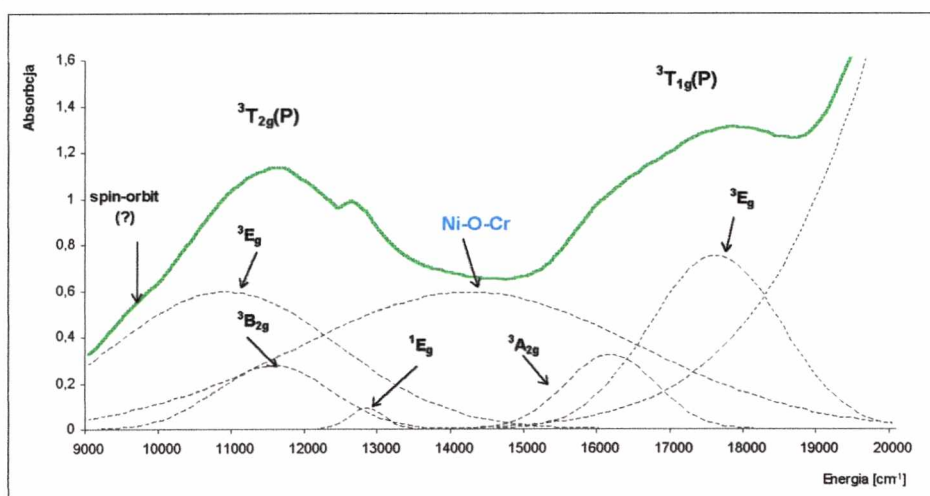
	I d -d			
Symetria O_h	${}^3T_{2g}$		1E_g	
Symetria D_{4h}	3E_g	${}^3B_{2g}$	${}^1A_{1g}$	${}^1B_{1g}$
Poziomy spinowo-orbitalne	$(A_1+A_2+E+B_1+B_2)$	$(E+B_1)$	A_1	B_1

Poziom spinowo-orbitalny B_1 przejścia wzbronionego ${}^1B_{1g}$ może oddziaływać z B_1 , pochodzącym od przejść dozwolonych 3E_g (${}^3T_{2g}$) i ${}^3B_{2g}$ (${}^3T_{2g}$). Natomiast A_1 z ${}^1A_{1g}$ (1E_g) może oddziaływać z A_1 (3E_g). Dokładna analiza widma niskotemperaturowego związku **12** pozwoliła na znalezienie najbardziej prawdopodobnego pasma, wynikającego z efektu sprzężenia spinowo-orbitalnego. Pasma to położone jest $\sim 9500\text{ cm}^{-1}$ (Rys.6.2.16) i może być przypisane przejściu, zgodnie z dyskusją przeprowadzoną powyżej, jako ${}^3E_g(A_1)$. Dokładne określenie położenia tego pasma jest jednak bardzo ryzykowne, ponieważ kontur widma nie jest dobrze wykształcony, a propozycja położenia pasma wynika raczej z przesłanek teoretycznych. Pasma to w procesie rozkładu nie zostało wzięte pod uwagę. Mimo, iż nie został uwzględniony efekt sprzężenia spinowo-orbitalnego położenia pasm po analizie gaussowskiej widm związków **12** i **13** oraz policzone na tej podstawie parametry pola krystalicznego (Tabela 6.2.11) dobrze odzwierciedlają stałe zmiany siły ligandów w układzie $[Ni^{II} - 2,2'\text{-bpy} - CrO_4^{2-}]$.

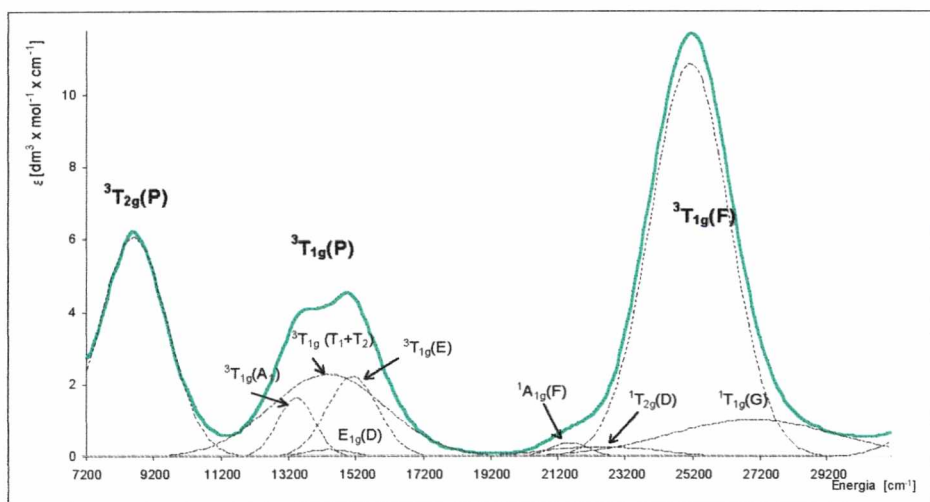
(a)



(b)



(c)



Rys.6.2.16. Elektronowe widma absorpcyjne (a) $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4K) (11), (b) $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4K) (12) oraz (c) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ w formamidzie.

⇒ Pasma przejść $O \rightarrow Cr$ w grupie CrO_4^{2-}

W widmach refleksyjnych jak i absorpcyjnych, w obszarze $20000-30000\text{ cm}^{-1}$, dla wszystkich związków Ni^{II} obserwowane są intensywne pasma pochodzące od wzbudzenia elektronowego $t_1 \rightarrow 2e$ w grupie chromianowej. W obszarze tym istnieje również pasmo odpowiadające trzeciemu przejściu $d-d$ w jonie Ni^{II} (d^8) $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$, jednak ze względu na bardzo małą intensywność [241,257-263] w porównaniu z przejściami $CT\ O \rightarrow Cr$ jest ono całkowicie przykryte przez te pasma. W omawianym regionie energetycznym obserwuje się dwa pasma pochodzące od przejść $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ oraz $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ ($O \rightarrow Cr$) o energiach odpowiednio $\sim 23000\text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 27000\text{ cm}^{-1}$ (Rys.6.2.15). Położenia tych pasm zostały zawarte w Tabeli 6.2.14. Przejście o niższej energii w symetrii T_d jest symetrycznie wzbronione, podczas gdy w symetriach C_{3v} i C_{2v} jest składnikiem wynikającym z obniżenia symetrii od $T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v}$ (1E). W widmach związków $[Ni(bpy)_2(OCrO_3)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ (**12**) oraz *katena*-(μ - CrO_4-O,O')[$Ni(bpy)(H_2O)_2$] $\cdot 2H_2O$ (**13**) pasmo to może być wynikiem obniżenia symetrii, natomiast w $[Ni(bpy)_3]CrO_4 \cdot 7.5H_2O$ (**11**) jest pasmem przejścia symetrycznie wzbronionego. Wyraźne różnice w położeniach pasma ($\Delta \sim 1000\text{ cm}^{-1}$) obserwuje się w widmach refleksyjnych między związkiem **11** a związkami **12** i **13**, co świadczy o różnicy w symetrii jonu chromianowego (Rys.6.2.14). Jak wcześniej wspomniano, koordynacja jonu chromianowego do metalu jest jedną z przyczyn obniżenia symetrii grupy CrO_4^{2-} . W roztworze nie obserwuje się znaczących różnic w energii omawianego przejścia. Wynika więc, iż mimo koordynacji chromianu do jonu niklu(II), jony CrO_4^{2-} przyjmują w roztworach symetrię T_d , co jest związane z prawdopodobnym rozluźnieniem sieci krystalicznej związków pod wpływem rozpuszczalnika.

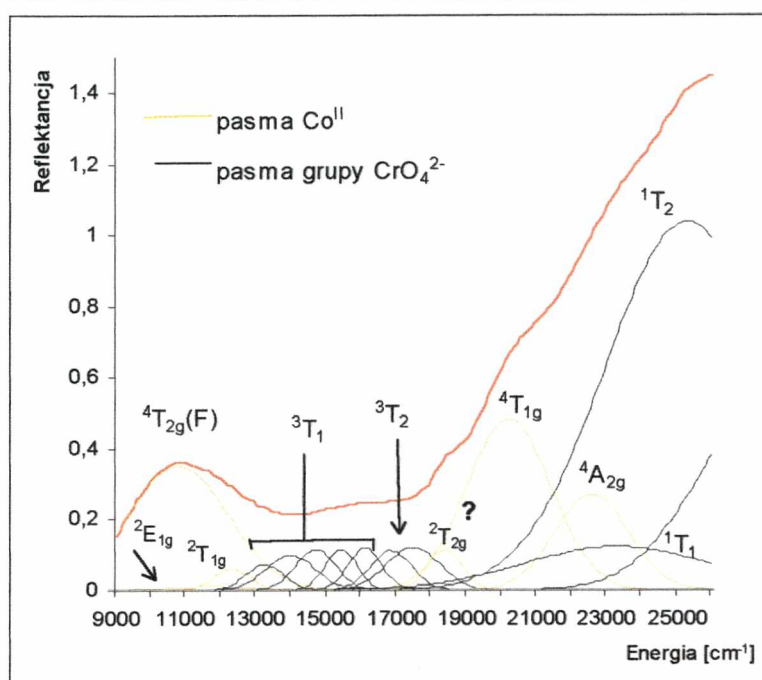
Szerokie pasmo położone $\sim 27000\text{ cm}^{-1}$ pochodzi od przejścia elektronowego $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ [195-198, 210-211,215]. Podobnie jak to ma miejsce w przypadku K_2CrO_4 i związków kompleksowych Zn^{II} oraz Cu^{II} omawianych wcześniej (Rozdziały 6.2.2.2.1 i 6.2.2.2) obserwowana jest struktura wibronowa na tym paśmie, którą przypisuje się sprzężeniu drgania ν_1 Cr-O z przejściem elektronowym $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ [195,210,215]. Struktura jest wyraźnie widoczna w widmach w formamidzie po filtracji. W widmach refleksyjnych jest nieregularna, aczkolwiek zastosowanie filtracji o silnych parametrach filtra pozwoliło na określenie położenia składowych struktury (Tabela 6.2.14).

Tabela 6.2.14. Energie przejść elektronowych (cm^{-1}) $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$ w grupie CrO_4^{2-} uzyskane w wyniku filtracji oraz rozkładu widm elektronowych na pasma składowe. Molowe współczynniki absorpcji ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

Przejścia	Warunki	11.	12.	13.			
	pomiarowe						
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$	Refl.	22350	21200	21450			
		23120	21960	21450			
		23700	22900	22700			
	Sn.	21460(110)	21560(95)	21640(140)			
		22540(130)	22610(120)	22730(140)			
		23320(71)	23350(60)	23380(65)			
	*	*	*				
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$	Refl.	26950	25020	25150	24480	26100	24000
			25940		25280		25200
			27000		26080		26000
			27600		26800		26800
			28200		27420		27500
			28900		28420		28400
			29550		29200		29200
	Sn.	27250 (1480)	24600	27290(1680)	24600	27310(1770)	24300
			25360		25380		25380
			26120		26120		26140
			26900		26900		26900
			27700		27700		27680
			28480		28460		28460
			29200		29200		29200

* położenia składowych struktury wibronowej określone po procesie filtracji, parametry filtra: $\text{krok} = 20\text{cm}^{-1}$, $\alpha = 210$, $N = 15$.

Analiza widm elektronowych związków Ni^{II} pozwoliła na stwierdzenie, iż w związkach ze skoordynowaną grupą chromianową, obecność pasma w obszarze $14000\text{--}15000\text{ cm}^{-1}$, można (z pewną ostrożnością) przypisać wzbronionemu przejściu w mostku tlenowym. Ponadto, stwierdzono regularność w zmianie parametrów 10Dq i B wraz ze zmianą chromoforów $\text{N}_6 \rightarrow \text{N}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{O}_6$.



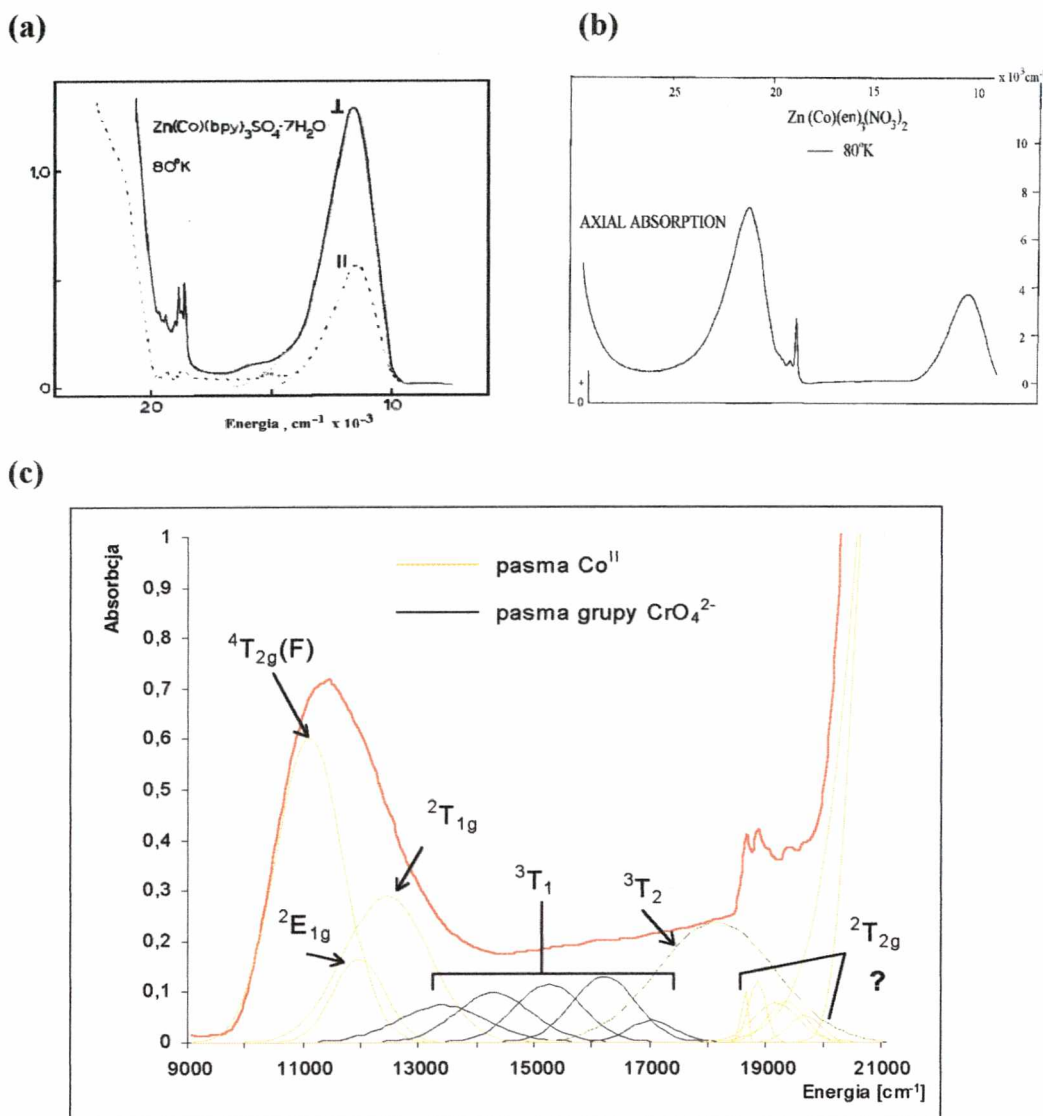
Rys.6.2.17. Elektronowe widmo refleksyjne (9000-26000 cm⁻¹) związku kompleksowego [Co(bpy)₃](CrO₄)_{0.5}NO₃·7H₂O (14) oraz jego rozkład na pasma składowe.

Parametry pola krystalicznego obliczono na podstawie położenia trzech (widmo refleksyjne) oraz dwóch (widmo refleksyjne i 4K) pierwszych pasm odpowiadającym spinowo-dozwolonym przejściom *d-d* (Tabela 6.2.15). Wartości *Dq* i parametru *B* obliczone na podstawie położenia dwóch i trzech pasm dla widma refleksyjnego są podobne (Tabela 6.2.15).

W widmie elektronowym związku **14** obserwowane są dwa rodzaje struktur wibronowych: związana z przejściami *d-d* w jonie Co^{II} oraz z przejściami *CT* w anionie chromianowym.

Dla widma niskotemperaturowego (Rys.6.2.18(c)) na paśmie odpowiadającym przejściu spinowo-wzbronionemu $4T_{1g} \rightarrow 2T_{2g}$ ujawniła się struktura wibronowa, podobnie jak to ma miejsce w przypadku znanych w literaturze związków Zn(Co)(bpy)₃SO₄·7H₂O [83] oraz Zn(Co)(en)₃(NO₃)₂ [266] (Rys.6.2.18(a)-(b)). Strukturę wibronową w regionie 18000-19000 cm⁻¹ obserwuje się niezależnie od występującego w kompleksie anionu [83,266]. Świadczy to, iż jej źródłem jest przejście elektronowe oraz sprzężone z nim drganie związane z jonem Co^{II}. Kwant drgania, aczkolwiek nieregularny (~230 cm⁻¹) może być wynikiem sprzężenia przejścia elektronowego $4T_{1g} \rightarrow 2T_{2g}$ z drganiem $\nu(\text{Co-N})$ (drganie w stanie podstawowym 263 cm⁻¹) (Tabela 6.2.15). Nieregularność progresji oraz zwiększająca się szerokość połówkowa pasm sugerować może, iż prawdopodobne jest istnienie struktury wibronowej na dwóch różnych pasmach elektronowych, wynikających z rozszczepienia $2T_{2g}$ na składowe *A*₁+*E* w wyniku obniżenia symetrii *O_h*→*D*_{3d}. Dla kompleksu [Co(en)₃]²⁺ obserwuje się rozszczepienie wielkości 700 cm⁻¹ między składowymi *A*₁ i *E* [267]. Jednak jak wspomniano na wstępie, do obliczeń parametrów pola krystalicznego

założona została symetria O_h , ponieważ rozszczepienie pasma odpowiadającego przejściu ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ nie zostało zaobserwowane, co jednak nie wyklucza jego obecności.



Rys.6.2.18. Widma elektronowe związków (a) $[Zn(Co)(bipy)_3]SO_4 \cdot 7H_2O$ [83] (b) $[Zn(Co)(en)_3](NO_3)_2$ [266] oraz (c) $[Co(bpy)_3](CrO_4)_{0.5}NO_3 \cdot 7H_2O$ (14) .

Pasmo $\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$ za Yangiem i współpracownikami [267] zostało przypisane przejściu elektronowemu ${}^2T_{2g}$, ale możliwa jest inna jego interpretacja. Pasma takie obserwowane jest dla wszystkich badanych związków typu $[M(bpy)_3]^{2+}$ ($M = Zn^{II}, Cu^{II}, Co^{II}$, Rozdział 6.2.1, Rozdział 6.2.3) lub $[M(en)_3]^{2+}$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}$) [242], dlatego też może być wynikiem przejścia $CT \text{ N} \rightarrow M$ kilkukrotnie wzbronionego, o charakterze wibronowym.

$\Rightarrow$ Pasma przejść $O \rightarrow Cr$ w grupie CrO_4^{2-}

W widmach związku $[Co(bpy)_3](CrO_4)_{0.5}NO_3 \cdot 7H_2O$ (**14**), oprócz pasm pochodzących od przejść w jonie Co^{II} , obserwowane są pasma wynikające z przejść w grupie chromianowej. Mimo obecności pasm $d-d$ jonu Co^{II} , analiza widm podparta rozkładami gaussowskimi pozwoliła określić położenia pasm odpowiadających przejściom wzbronionym singlet-tryplet (3T_1 oraz 3T_2) w chromianie. W obszarze przejścia $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ ($13000-17000\text{ cm}^{-1}$) obserwowane są składowe struktury wibronowej o kwancie energii $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ (widmo w 4.2K) oraz $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ (widmo refleksyjne) (Rys.6.2.17, Rys.6.2.18). Sprzęgające się z przejściami elektronowymi kwanty drgań można przypisać, jak to wcześniej uczyniono dla analizowanych kompleksów Zn^{II} (Rozdział 6.2.2), niecałkowicie symetrycznemu drganiu ν_3 Cr-O. Struktura wibronowa zaobserwowana na widmie jest bardzo nieregularna. Wynikać to może z obecności w tym obszarze wzbronionego przejścia $d-d$ jonu Co^{II} , które nie zostało ujęte w analizie gaussowskiej widm. Drugie przejście $CT\ O \rightarrow Cr\ ^1A_1 \rightarrow ^3T_2$, obserwowane w postaci jednego pasma, znajduje się obok (przy niższych energiach) pasma przypisanego przejściu wzbronionemu $^2T_{2g}$ w jonie Co^{II} ($\sim 18350\text{ cm}^{-1}$).

Analogicznie do wcześniej analizowanych związków kompleksowych Zn^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} pasma pochodzące od przejść $O \rightarrow Cr$: $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ oraz $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ położone są odpowiednio w obszarach $\sim 23000\text{ cm}^{-1}$ oraz $\sim 26000\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 6.2.15, Rys.6.2.17). Po procesie filtracji na widmach obserwowana jest struktura wibronowa o energii kwantu związanego z drganiem ν_1 Cr-O (Tabela 6.2.15). Mimo, iż widmo związku **14** w roztworze wykonane zostało w rozpuszczalniku protycznym (woda), to przy zastosowaniu metody filtrów cyfrowych określono położenia poszczególnych składowych struktur wibronowych na obu pasmach (Tabeli 6.2.15).

W kompleksie $[Co(bpy)_3](CrO_4)_{0.5}NO_3 \cdot 7H_2O$ (13**) jako jedynym spośród jonów metali(II) przejściowych można było stwierdzić obok pasm $d-d$ jonu kobaltu(II) również wzbronione przejścia CT w anionie chromianowym.**

Tabela 6.2.15. Energie przejść elektronowych (cm⁻¹) w jonie Co^{II}, ich przypisanie oraz obliczone wartości parametrów pola krystalicznego dla związku kompleksowego [Co(bpy)₃](CrO₄)_{0.5}NO₃·7H₂O (**14**).

Warunki pomiaru	<i>d-d Co^{II}</i>						Parametry pola krystalicznego		
	⁴ T _{2g} (F)	² E _{1g}	² T _{1g}	² T _{2g}	⁴ T _{1g}	⁴ A _{2g}	D _q	B	C/B
4K	11060	11920	12400	18560, 18790, 19120, 19295, 19630	20790		1228 ^a	730 ^a	3.10 ^a
Refl.	10780	11675	12310	18365	20190	22555	1196 ^a 1189 ^b	706 ^a 711 ^b	3. 15 ^a 3.12 ^b
Sn. ^{X,*}	10690	11590 _{sh}	12080 _{sh}	18350	19830				
<i>O→Cr w CrO₄²⁻</i>									
	¹ A ₁ → ³ T ₁		¹ A ₁ → ³ T ₂	¹ A ₁ → ¹ T ₁	¹ A ₁ → ¹ T ₂				
4K	13370, 14255, 15210, 16155, 16990		18100						
Refl.	13240, 13970, 14680, 15415 16095, 16835		17465	23280	25280				
				*22800, 23450, 23850	*25190, 25940, 27680, 28430, 29030, 29780				
Sn. ^{X,*}	15700		17400	*22900	*24900, 25760, 26500, 27180, 28000, 28800				

^X - woda; ^a parametry pola krystalicznego obliczone z uwzględnieniem pierwszych dwóch spinowo-dozwolonych pasm *d-d*; ^b parametry pola krystalicznego obliczone z uwzględnieniem pierwszych trzech spinowo-dozwolonych pasm *d-d*; *energie otrzymane z procesu filtracji o parametrach filtra: krok = 20 cm⁻¹, α= 200, N= 20.

6. 2. 2. 5. Spektroskopia elektronowa układu mostkowego $M^{II}\text{-O-Cr}^{VI}$

Analiza gaussowska widm elektronowych związków, w obszarze 14000-19000 cm^{-1} , *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[Zn(bpy)(H_2O)₂] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), [Ni(bpy)₂(OCrO₃)(H_2O)] $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**) oraz *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[Ni(bpy)(H_2O)₂] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) ujawniła obecność szerokiego ($\Delta_{1/2}$ 1570 cm^{-1} (**3**), $\Delta_{1/2}$ 3000 cm^{-1} (**12**) (4K), a zarazem mało intensywnego pasma ($\epsilon = 1.40 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**3**), $\epsilon = 0.805 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**12**), Tabele 6.2.2 i 6.2.10, Rys.6.2.3 oraz 6.2.16). Ponadto, uwzględnienie tego pasma okazało się niezbędne w analizie widm związków kompleksowych jonu Ni^{II} (**12-13**) w celu uzyskania wiarygodnych położenia innych pasm, na podstawie których obliczone zostały parametry pola krystalicznego. Pasma to obserwowane jest tylko dla związków, w których jon chromianowy jest skoordynowany do metalu. Dlatego też, pasmo to przypisane zostało przejściu związanemu z połączeniem mostkowym $M^{II}\text{-O-Cr}^{VI}$. Pasma te nie zostały uwzględnione w analizie widm elektronowych związków

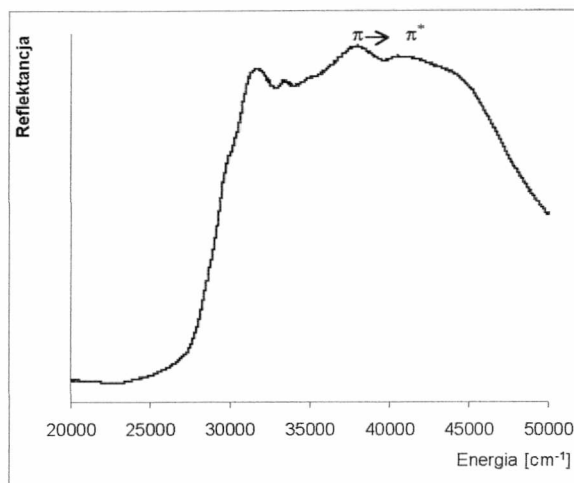
[Cu₂(bpy)₂($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)(H_2O)₂](NO₃)₂ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**) [Cu₂(bpy)₂($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)(H_2O)₂]Cl₂ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**) ze względu na małą intensywność przejść w mostku w porównaniu z przejściami *d-d* w jonie Cu^{II} .

W przeciwieństwie do badań widm oscylacyjnych, widma elektronowe pod względem poszukiwań efektów na widmie związanych z przejściami w mostkach heterometalicznych, analizowane były bardzo rzadko [143]. Istnieją tylko nieliczne prace w których omawiane są właściwości spektroskopowe mostków międzymetalicznych. Próbę określenia położenia „pasma mostka” podjął Oshio i współpracownicy [143], jednak wydaje się, że autorom nie udało się poprawnie rozwiązać problemu. W chromianowym związku kompleksowym Ni^{II} *katena*-($\mu\text{-CrO}_4\text{-O, O'}$)[Ni(cyclam)] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zaobserwowali oni silne pasmo przy ~24000 cm^{-1} z przegięciem przy ~19600 cm^{-1} . Wyżej energetyczne pasmo zostało przypisane przejściu $CT\text{ O} \rightarrow \text{Cr}$, podczas gdy niżej energetyczne jako $CT\text{ O} \rightarrow \text{Ni}$ w mostku $\text{Ni}^{II}\text{-O-Cr}^{VI}$. Różnica energii między pasmami odpowiada różnicy przejścia między „głównym” pasmem chromianowym $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$, a składową rozszczepienia wynikającą z obniżenia symetrii. Pasma ~24000 cm^{-1} przypisane zostało w tej pracy przejściu $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$, natomiast pasmo ~19600 cm^{-1} pochodzi raczej od przejścia $^1A_1 \rightarrow ^1E$ ($^1A \rightarrow ^1T_1$) powstałego w wyniku obniżenia symetrii spowodowanej koordynacją chromianu do metalu.

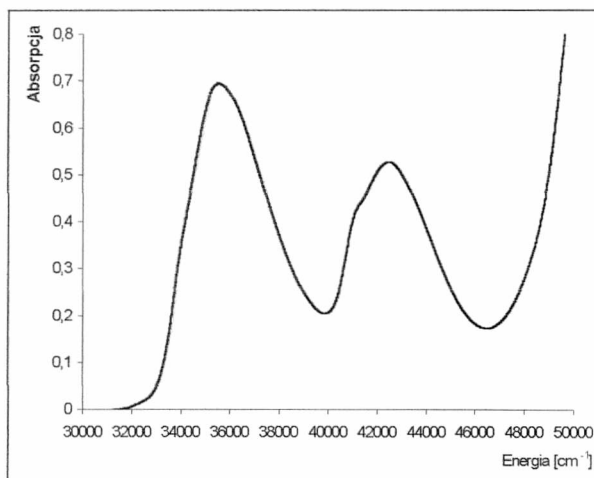
W literaturze pochodzenie „pasm mostkowych” wyjaśnia się na ogół w symbolice teorii orbitali molekularnych (TOM) tzn.: kombinacją e_u orbitali tlenu z e_u orbitalami metalu [244]. Pasma o takim pochodzenia powinny wykazywać (i wykazują) znaczną intensywność ($\epsilon \approx 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i generalnie położone są w wyżej energetycznych regionach widma elektronowego [244]. Duże szerokości połówkowe pasm znalezionych w widmach analizowanych związków (**3**, **12**) przemawiają za tym, iż mogą to być jednak pasma związane z mostkami $\text{M}^{\text{II}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$. Dyskusyjna jednak jest ich niska intensywność, która może sugerować, że przejścia w mostku typu $\text{M}^{\text{II}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ są kilkukrotnie wzbronione. Jednym z wyjaśnień może być tzw.: „efekt frustracji” atomu tlenu położonego pomiędzy dwoma konkurującymi ze sobą centrami akceptorowymi.

6. 2. 2. 2. PASMA PRZEJŚĆ $\pi \rightarrow \pi^*$

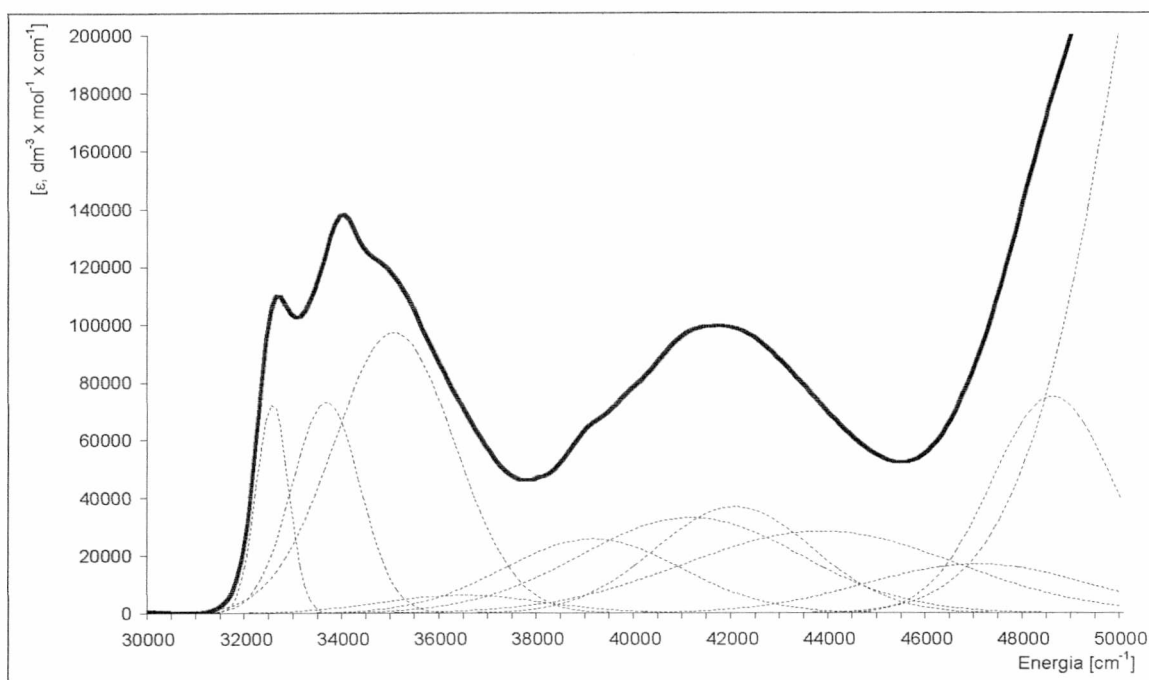
Obserwowane w regionie 20000-50000 cm^{-1} pasma są bardzo intensywne (Rys.6.2.19- 6.2.22 Tabela 6.2.15, Tabela 6.2.16) i wynikają z wewnątrz-dipirydylowych *ILCT* przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ [83]. 2,2'-dipirydył jest bardzo dobrze rozpuszczalny w metanolu, dlatego też dokonano analizy widma czystego liganda. Widma wszystkich związków w obszarze 30000-50000 cm^{-1} posiadają identyczny kształt. Rysunek 6.2.21 przedstawia przykładową analizę widma elektronowego w roztworze w obszarze 30000-50000 cm^{-1} . Porównanie położenia pasm dla czystego liganda oraz położenia pasm w widmach kompleksów wskazują na efekt batochromowy kompleksowania (przesunięcie o około 1200-1300 cm^{-1}) [83], bez zmiany szerokości połówkowych pasm. Widać również silny efekt hiperchromowy spowodowany koordynacją [83]. W omawianym obszarze spektralnym udokumentowana jest literaturowo obecność pasm pochodzących od przejść w grupie CrO_4^{2-} i NO_3^- [210,244,266]. Duże intensywności przejść własnych 2,2'-dipirydyłu ($\epsilon \approx 6000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) w porównaniu z innymi składnikami związków powodują, iż pasma pochodzące od grupy CrO_4^{2-} i NO_3^- są całkowicie przykryte.



Rys.6.2.19. Elektronowe widmo refleksyjne (20000-50000 cm^{-1}) 2,2'-dipirydyłu.



Rys.6.2.20. Elektronowe widmo absorpcyjne (30000-50000 cm^{-1}) 2,2'-dipirydyłu w metanolu ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).



Rys.6.2.21. Elektronowe widmo $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (3) w roztworze (woda) oraz jego analiza gaussowska.

W omawianym obszarze na widmach w roztworze wszystkich związków kompleksowych, na najniższym energetycznym paśmie ($\sim 34000 \text{ cm}^{-1}$) filtracja ujawniła obecność struktury wibronowej o progresji ($\sim 150 \text{ cm}^{-1}$). Struktura ta nie została zaobserwowana w widmie czystego 2,2'-dipirydyłu. Wielkość progresji przemawia za sprzężaniem się drgania N-M-N (w stanie podstawowym $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ [184,238b]) z przejściem elektronowym liganda organicznego.

Na widmach refleksyjnych w obszarze $30000\text{--}50000 \text{ cm}^{-1}$ pasma odpowiadające przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ są słabo wykształcone. Analiza filtracyjna pozwoliła na określenie położenia pasm, które zawarte są w Tabeli 6.2.16.

Tabela 6.2.16. Energie przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ (cm^{-1}) w widmach refleksyjnych 2,2'-dipirydyli oraz związków kompleksowych **1-14**.

Nr związku										
Bpy	29700	31300	34440	34880	36100 _{sh}	40600	-	41800	45000	47500
1.	31160	33560	35500	-	38000	-	40500	42800	-	48000
2.	32400	33500	-	35500	38300	40400	41400	42100	-	47800
3.	32200	33800	34800	35700 _{sh}	37990	38900	40	43100	-	47500
4.	32300	33600	34700	35600	38800	-	40800	42000	4640	47500
5.	32000	33400	34800	-	3800	-	41800	43600	46400	48000
6.	31900	33400	34800	-	38800	-	41800	43800	46100	47200
7.	31100	33400	34400	-	38100	39700	41900	43800	45800	48400
8.	31100	32900	33800	-	37900	39500	41800	43600	45600	4800
9.	30560	33200	34300	-	37800	40200	41800	43800	45400	48100
10.	30500	33000	34100	35100 _{sh}	37900	39800	41400	43900	45800	48200
11.	32100*	32900*	33960 _{sh} *	35400	-	39400	41200	-	45400	47700
12.	32150*	33100*	34400*	-	37850	39750	41300	-	45500	-
13.	32400*	33150*	34450	-	37800	39800 _{sh}	41900	43400	45600	-
14.	32400	33820	35000	35800	38800		41600	43200	46200	47600

* położenia pasm uzyskane z rozkładu widma na składowe; ** parametry filtra dla ^a (2,2'-bpy, **3, 5-8, 11-13**): krok= 20cm⁻¹, α = 200, N= 40; ^b (**1-2**): krok= 20cm⁻¹, α = 200, N= 30; ^c **4** krok= 20cm⁻¹, α = 200, N= 35; ^d krok= 20cm⁻¹, α = 200, N= 35.

Tabela 6.2.17. Energie przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach związków kompleksowych **1-14** w roztworze. Molowe współczynniki absorpcji ε ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) umieszczone zostały w nawiasach.

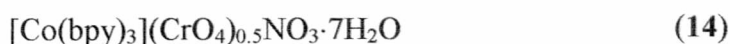
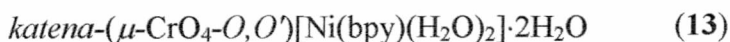
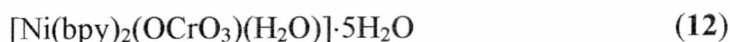
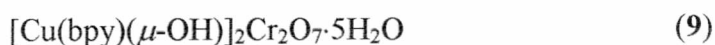
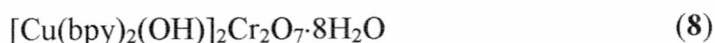
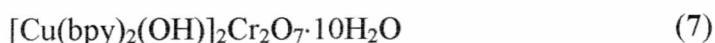
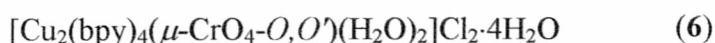
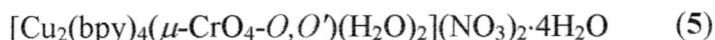
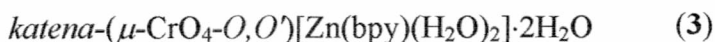
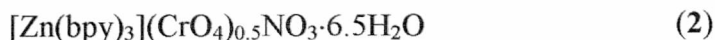
Nr związku									
Bpy^a	33690 (2660)	34580 (3150)	35120 (4750)	36140 (8150)					
1⁽¹⁾	32333	33700	34940	36120					
2^{(2), *}	32540 (76820)	33830 (123520)	35150 (36990)	36000 (64620)	39000 (10720)	41970 (62520)	43460 (32210)	46680 (12340)	48630 (81200)
3⁽¹⁾	32290	33650	34890	36160					
4⁽¹⁾	31860	33520	34880	36160	38350				
5⁽¹⁾	32000	33500	34820	36220	38400				
6⁽¹⁾	32000	33540	34800	36100	38400				
7⁽¹⁾	31800	33200	34500	35800	38400				
8⁽¹⁾	31860	33260	34520	35900	38400				
9⁽¹⁾	31760	33200	34540	36200 _{sh}	38400				
10⁽¹⁾	31760	33200	34580	3600 _{sh}	38400				
11^{(1), *}	32210 (25780)	32300 (17150)	33680 (19180)	34690 (16410)					
12^{(1), *}	32300 (17160)	33240 (12270)	33860 (12620)	34900 (9650)					
13⁽¹⁾	32360 (9810)	33290 (7817)	34050 (6560)	35180 (5030)					
14⁽²⁾	32660	34040	35000	36200	-	42050	45050	47100	48500

* położenia pasm uzyskane z rozkładu widma na składowe; ⁽¹⁾ formamid; ⁽²⁾ woda; ^a parametry filtra **1, 3-6**) krok= 20cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=30$; ^b **7-10** krok= 20cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=20$ ° krok= 20cm^{-1} , $\alpha=200$, $N=15$.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przy użyciu trzech soli wyjściowych czterech różnych jonów metali 3d elektronowych, 2,2'-dipirydyłu oraz K_2CrO_4 zostało wyizolowanych czternaście następujących związków kompleksowych zawierających Cr^{VI} :



Związki **4-6**, **11** oraz **13** otrzymane zostały już wcześniej [129,131]. Niestety, klasa dyfraktometrów rentgenowskich na początku lat 90-tych ubiegłego wieku nie pozwalała na wykonanie pomiarów strukturalnych tych związków. Wobec tego w tej pracy w kilku przypadkach poprawiono skład, wykonane zostały badania strukturalne oraz przeprowadzono szczegółową analizę spektroskopową tych związków. Dziewięć związków kompleksowych (**1-3**, **7-10**, **12**, **14**) otrzymano po raz pierwszy.

Składy chemiczne oraz wzory strukturalne zostały zaproponowane na podstawie:

⇒ analizy elementarnej;

⇒ widm w podczerwieni;

⇒ widm elektronowych.

Dodatkowo, dla związków tj.: **1-2**, **4**, **11-12**, **14** można było wykonać badania strukturalne, a dla związków **3**, **7-10** oraz **13** widma masowe.

Na podstawie szczegółowej analizy fizykochemicznej badanych związków stałych produktów układu $[M^{II}\text{-L-CrO}_4^{2-}]$ stwierdzono, że w kompleksach występują formy chromianowe i dwuchromianowe. Ugrupowanie CrO_4^{2-} przybiera zróżnicowaną geometrię tworząc przeciwjon bądź ligand skoordynowany jednomiejscowo lub mostkowo.

Na podstawie analizy widm w podczerwieni wykazano, że tzw. kryterium rozszczepienia pasm i zniesienie degeneracji stanów na skutek obniżenia symetrii, dobrze znane i często stosowane w literaturze, należy stosować z dużą ostrożnością.

Widma elektronowe, a w szczególności niskotemperaturowe badania na pojedynczych kryształach, pozwoliły na potwierdzenie charakterystyki spektroskopowej znanych w literaturze fragmentów otrzymanych związków tj.: układu M-ligand organiczny. Jednakże całkowicie oryginalnym jest znalezienie w widmie absorpcyjnym pasm odpowiadających niskoenergetycznym i bardzo słabym ($\epsilon \approx 0.3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) przejściom w anionie chromianowym. Ponadto, szczegółowa analiza spektroskopowa wykazała, iż w widmie elektronowym jonu CrO_4^{2-} cały zakres a nie tylko jedno przejście, jest zbudowane z progresji o różnych energiach kwantu. Świadczy to o przesunięciu krzywych stanów wzbudzonych dla wszystkich konfiguracji w stosunku do stanu podstawowego.

Szczegółowa analiza widm elektronowych pozwoliła na znalezienie szerokiego pasma w części widzialnej widma, które jest obecne jedynie w związkach zawierających skoordynowany jon chromianowy. Jeśli są to pasma związane z obecnością mostka $M^{II}\text{-O-Cr}^{VI}$, to ich bardzo niska intensywność sugeruje, że muszą to być pasma (kilkukrotnie) wzbronione.

Z punktu widzenia założeń *modelu koordynacyjnego* istotne są odpowiedzi na pytania postawione na początku pracy: jak na koordynację jonu chromianowego do metalu(II) wpływa :

1. jon centralny;
2. stosunek molowy reagentów;
3. anion soli wyjściowej.

Analiza danych zawartych w Tabeli 6.2 dostarcza odpowiedzi na te pytania. Jednak ze względu na to, że nie otrzymano dostatecznie pełnych informacji dla jonu kobaltu(II), pod uwagę wzięto tylko kompleksy Zn^{II} , Cu^{II} i Ni^{II} .

◆ wpływ jonu centralnego

- (a) Zn^{II} - wystąpienie koordynacji chromianu do jonu Zn^{II} (tylko mostkowej) nie zależy od stężenia 2,2'-dipirydyłu, ale zależy od rodzaju anionu soli wyjściowej;
- (b) Cu^{II} - koordynacja chromianu (mostkowa) zależy zarówno od stężenia 2,2'-dipirydyłu, jak i rodzaju anionu soli wyjściowej;
- (c) Ni^{II} - koordynacja jonu chromianowego (monodentatna i mostkowa) zależy od stężenia 2,2'-dipirydyłu, natomiast nie zależy od rodzaju przeciwjonu.

◆ stosunek reagentów

- (a) jony Zn^{II} koordynują chromian niezależnie od stosunku reagentów (tzn. stężenia 2,2'-dipirydyłu);
- (b) jony Cu^{II} tworzą kompleksy chromianowe tylko przy dużym stężeniu liganda organicznego;
- (c) jony Ni^{II} tworzą kompleksy tylko przy małym stężeniu liganda organicznego.

◆ anion soli wyjściowej

- (a) jon Zn^{II} uzależnia koordynację CrO_4^{2-} od anionu soli wyjściowej, jednak tylko w powiązaniu ze stężeniem 2,2'-dipirydyłu. Przy dużym stężeniu liganda organicznego, sole ZnSO_4 oraz ZnCl_2 dają chromianowy związek kompleksowy *katena*-(μ - CrO_4 -O,O')[$\text{Zn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2$] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Jony NO_3^- nie wpływają na koordynację chromianu, jednak wchodzi w skład soli podwójnej [$\text{Zn}(\text{bpy})_3$](CrO_4) $_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**).
- (b) jon Cu^{II} również uzależnia koordynację chromianu od rodzaju anionu w powiązaniu ze stężeniem 2,2'-dipirydyłu. Przy dużym stężeniu liganda organicznego, sole $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i CuCl_2 tworzą chromianowe związki kompleksowe. Przy małych stężeniach 2,2'-dipirydyłu jon Cu^{II} nie tworzy związków kompleksowych, lecz jedynie sole z anionem dwuchromianowym.
- c) dla jonu Ni^{II} anion soli wyjściowej nie wpływa na koordynację chromianu.

Reasumując, wszystkie badane jony metali tzn.: Zn^{II} , Cu^{II} oraz Ni^{II} koordynują jony chromianowe na różne sposoby w zależności od jonu metalu, stężenia liganda organicznego i anionu soli wyjściowej metalu(II).

Przy założeniu, że :

⇒ sytuacja w roztworze jest analogiczna do fazy stałej;

⇒ 2,2'-dipirydył reprezentuje ligand naturalny, co można dopuścić w warunkach modelowych;

można wyciągnąć wniosek, że koordynacja jonu chromianowego jako warunek obniżenia genotoksyczności Cr^{VI} jest jednocześnie zależna od jonu metalu(II), przeciwjonu oraz stężenia liganda organicznego. Wskazuje to na nieanalizowany dotąd w literaturze a istotny wpływ otoczenia na reaktywność chromu(VI) w układach biologicznych.

Otrzymano bogaty materiał doświadczalny wskazujący na to, że koordynacja jonu chromianowego- warunek obniżenia genotoksyczności, zachodzi w skomplikowanych i różnorodnych warunkach a parametry układu [M^{II} - ligand organiczny - jon chromianowy] są ze sobą ściśle powiązane.

8. LITERATURA

8. LITERATURA

- [1] D. Newman, *Glasgow Med. Journal* 33, **1890**, 469.
- [2] M. Cieślak-Golonka, *Wiad. Chem.* 49, **1995**, 526.
- [3] (a) M. Cieślak-Golonka *Wiad. Chem.* 45, **1991**, 403; (b) A. K. Furr, *Laboratory Safety*, 5-th edition, CRC Press **2000**, New York; (c) J. Kocur, W. Lewandowski, M. Strzelczyk, *Niebezpieczne Substancje, praktyczny poradnik*, Wydawnictwo Informacji Zawodowej, AlfaWeka **1998**; (d) D. Koradecka i inni, *Karty Substancji Niebezpiecznych*, Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa **1993**.
- [4] P. H. Connett, K. E. Wetterhahn, *Struct. Bond.* 54, **1983**, 93.
- [5] M. Costa, *Crit. Rev. Toxicol.* 27, **1997**, 431.
- [6] J. F. Perez-Benito, C. Arias, *J. Phys. Chem.* A102, **1998**, 5837.
- [7] T. Kada, I. Sadaie, *Bacillus subtilis-report test, Handbook of Mutagenic Test- procedure*, John Wiley & Sons Ltd. **1984**.
- [8] K. Szyba, M. Cieślak-Golonka, K. Gąsiorowski, *BioMetals* 5, **1992**, 157.
- [9] K. Gąsiorowski, K. Szyba, D. Woźniak, M. Cieślak-Golonka, M. Rzepka-Materny, *BioMetals* 11, **1998**, 175.
- [10] M. Cieślak-Golonka, *Polyhedron Report* 15, **1996**, 3667.
- [11] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Podstawy Chemii Bionieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1998**.
- [12] M. J. Kendrick, M. T. May, M. J. Plishka, K. D. Robinson, *Metals in Biological Systems*, Ellis Horwood Limited, West Sussex, **1992**.
- [13] D. M. Taylor, D. R. Williams, *Trace Element Medicine and Chelation Therapy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1995**.
- [14] R. W. Hay, *Chemia Bionieorganiczna*, PWN, Warszawa **1990**.
- [15] H. Kozłowski, *Wiad. Chem.* 48, **1994**, 23.
- [16] D. H. Hamer, D. R. Winge (red.), *Metal-Ion Homeostasis: Molecular Biology and Chemistry: UCLA Symposium on Molecular and Cellular Biology*, vol. 98, Alan R. Liss, New York **1989**.
- [17] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry-Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons Ltd., **1994**.
- [18] R. R. Crichton, R. J. Ward, C. Henry, R. Legssyer, International Symposium on Metals in Environmental Medicine, Lectures, 18-21 October, Wrocław **2000**.
- [19] W. Seńczuk, *Toksykologia*, PZWL, Warszawa **1994**.
- [20] R. Cammach, M. Huges, *Nickel Enzymes and Cofactors, Encyklopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, **1994**.
- [21] L. Streyer, *Biochemia*, PWN, Warszawa **1986**.
-

-
- [22] H. Holm, P. Kennepohl E., Solomon, *Chem. Rev.* 96, **1996**, 2244.
- [23] M. Costa, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 49, Amsterdam B. V. Gordon and Beach Science Publishers S.A., **1995**.
- [24] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2665.
- [25] E. I. Solomon, M. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 521.
- [26] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* 94, **1994**, 737.
- [27] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* 96, **1996**, 2563.
- [28] M. Akita, Fujisawa K., Hikichi S., Moro-oka Y., *Res. Chem. Intermed.* 24, **1998**, 291.
- [29] Akita M., Moro-oka Y., *Catalysis Today* 44, **1998**, 183.
- [30] S. Mahapatra, J. Halfen, E. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. Young, Ch. Cramer, L. Que, W. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 11555.
- [31] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 8975.
- [32] J. Halfen, V. Young, W. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 10920.
- [33] S. Mahapatra, J. Halfen, W. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 11575.
- [34] L. Rossi, E. Marchese, A. Martino, G. Rotilio, M. R. Ciriolo, *BioMetals* 10, **1997**, 257.
- [35] A. Myari, G. Malandrinos, J. Plakatouras, N. Hadjiliadis, Z. Nagy, I. Sovago, International Symposium on Metals in Environmental Medicine, COST Symposium Lecture, 18-21 October, Wroclaw **2000**.
- [36] J. Starosta, *Wiad. Chem.* 48, **1994**, 71.
- [37] B. J. Hathaway, in: *Compreh. Coord. Chem.* Pergamon Press, Oxford **1987**. Vol. 2.
- [38] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 263, **1963**, 2397.
- [39] (a) Ch. Kaes, A. Katz, M. Hosseini, *Chem. Rev.* 100, **2000**, 3553; (b) A. Blake, S. Hill, P. Hubberstey, W. Li, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 913; (c) Y. Zhang, G. Enright, S. Breeze, S. Wang, *New J. Chem.* 23, **1999**, 625.
- [40] (a) M. J. Plater, M. R. Foreman, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, A. M. Slawin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4209; (b) J. Lu, C. Yu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 37, **1998**, 4637.
- [41] (a) B. H. Ye, X. M. Chen, F. Xue, L. Ji, T. Mak, *Inorg. Chim. Acta* 299, **2000**, 1; (b) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Minakoshi, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **1999**, 285.
- [42] N. Stanica, C. V. Stager, M. Cimpoesu, M. Andruh, *Polyhedron* 17, **1998**, 1787.
- [43] S. L. Ma, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, G. L. Wang, *Polyhedron* 12, **1993**, 1523.
- [44] Y. Xu, J. Q. Xu, K. L. Zhang, Y. Zhang, X. Z. You, *Chem. Commun.* **2000**, 153.
- [45] S. K. Lee, Y. Kumasaka, J. Otsuki, K. Araki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69, **1996**, 1213.
- [46] A. D. Garnovskii, A. S. Burov, D. A. Garnovskii, I. S. Vasilchenko, A. S. Antsichkina, G. G. Sadikov, A. Sousa, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, M. L. Duran, A. Sousa-Pedrares, C. Gomez, *Polyhedron* 18, **1999**, 863.
-

-
- [47] I. Unamuno, J. Gutierrez-Zorrilla, A. Luque, P. Roman, L. Lezama, R. Calvo, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 37, **1998**, 6452.
- [48] T. Fukumoto, A. Kikuchi, K. Umakoshi, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* 283, **1998**, 151.
- [49] F. Pruchnik, E. Galdecka, Z. Galdecki, A. Kowalski, *Polyhedron* 18, **1999**, 2091.
- [50] E. Garribba, G. Micera, D. Sanna, L. Strinna-Erre, *Inorg. Chim. Acta* 299, **2000**, 253.
- [51] A. Muller-Hartmann, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2355.
- [52] M. Koide, H. Suzuki, S. Ishiguro, *J. Sol. Chem.*, 25, **1996**, 1261.
- [53] S. Ishiguro, L. Nagy, H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, **1987**, 2865.
- [54] S. Thirumaran, K. Ramaligam, G. Bocelli, A. Cantoni, *Polyhedron* 18, **1999**, 925.
- [55] N. J. Brownless, D. Edwards, M. Mahon, *Inorg. Chim. Acta* 287, **1999**, 89.
- [56] S. Sen, S. Mitra, P. Kundu, M. Saha, C. Kruger, J. Bruckmann, *Polyhedron* 16, **1997**, 2475.
- [57] X. Shen, X. Shi, B. Kang, Y. Liu, Y. Tong, H. Jiang, K. Chen, *Polyhedron* 17, **1998**, 4049.
- [58] B. Ye, F. Xue, G. Xue, L. Ji, T. Mak, *Polyhedron*, 18, **1999**, 1785.
- [59] R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2747.
- [60] Z. Liu, Z. Jiang, D. Liao, X. Yao, H. Wang, *Polyhedron* 10, **1991**, 101.
- [61] A. Garoufis, A. Koutsodimou, N. Katsaros, Ch. Mitsopoulou, N. Hadjiliadis, *Polyhedron* 18, **1998**, 361.
- [62] M. Hernandez-Molina, J. Gonzalez-Platas, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 284, **1999**, 258.
- [63] M. Brophy, G. Murphy, C. O'Sullivan, B. Hathaway, B. Murphy, *Polyhedron* 18, **1999**, 611.
- [64] Ch. Pilouze, M. Henry, N. Auger, D. Vignier, M. Lance, M. Nierlich, J. Girerd, *Inorg. Chem.* 38, **1999**, 4.
- [65] P. Lemoine, D. Nguyen-Huy, B. Viossat, J. Leger, A. Tomas, *Acta Cryst. C* 55, **1999**, 2068.
- [66] D. J. Chesnut, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 1707.
- [67] F. D. Rochon, R. Melanson, M. Andruch, *Inorg. Chem.* 35, **1996**, 6086.
- [68] C. Zhang, K. Yu, D. Wu, Ch. Zhao, *Acta Cryst. C* 55, **1999**, 1470.
- [69] R. C. Finn, E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.* 18, **2001**, 1853.
- [70] Z. Hegen, Z. Chi, Ch. Yi, X. Xinquan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 30, **2000**, 349.
- [71] Y. Sunatsuki, H. Shimada, T. Matsuo, M. Nakamura, F. Kai, N. Matsumoto, N. Re, *Inorg. Chem.* 37, **1998**, 5566.
- [72] C. Gosmini, S. Lasry, J. Nedelec, J. Perichon, *Tetrahedron*, 54, **1998**, 1289.
- [73] C. Bolm, M. Ewald, *Tetrahedron Lett.* 3A, **1990**, 5011.
- [74] H. Kwong, K. Lau, W. Lee, W. Wong, *New J. Chem.* 23, **1999**, 629.
- [75] E. I. Solomon, A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, A Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc, **1999**.
-

-
- [76] A. Bartecki, *Chemia Pierwiastków Przejściowych*, wyd. II, WNT, Wrocław 1996.
- [77] W. R. Mcwinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12, 1969, 135.
- [78] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* 2, 1967, 173.
- [79] E. D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* 6, 1971, 187.
- [80] Ch. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* 9, 1955, 1362.
- [81] J. N. Schumacher, C. R. Green, F. W. Best, M. P. Newell, *J. Agric. Food Chem.* 25, 1977, 310.
- [82] P. Jacob, N. Benowitz, L. Yu, M. Duan, G. Liang, *Addiction* 92, 1997, 626.
- [83] R. A. Palmer, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, 864.
- [84] I. Kuźniarska-Biernacka, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2001.
- [85] S. K. Więckowska, *Ekologiczne Kierunki w Medycynie Naturalnej*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [86] I. Maślanka, praca magisterska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1996.
- [87] J. A. Indulski, *Kryterium Zdrowotne Środowiska*, Ministerstwo Zdrowia i Opieki Medycyny Pracy, Łódź 1992.
- [88] G. Gałuszka, M. Cieślak-Golonka, A. Szelać, J. Starosta, A. Wojciechowska, *Polyhedron* 17, 1998, 21.
- [89] G. Gałuszka, M. Cieślak-Golonka, *Wiad. Chem.* 53, 1999, 5.
- [90] W. Mertz, *Nutr. Rev.* 33, 1975, 129.
- [91] W. Mertz, *Biol. Trace Elem. Res.* 32, 1992, 3.
- [92] W. Mertz, „Materiały konferencyjne” Int. Symp. Health Effects of Dietary Chromium, 1-2 V, 1998 USA, a także zawarte tam odnośniki.
- [93] P. R. Shephard, C. Elwood, P. D. Buckley, L. F. Blackwell, *Biol. Elem. Res.* 32, 1992, 109.
- [94] (a) B. Gulanowski, J. Świątek, H. Kozłowski, *J. Inorg. Biochem.* 48, 1992, 289; (b) A. Kortenkamp, P. O'Brien, D. Beyersman, *Toxic. Environm. Chem.* 35, 1992, 149.
- [95] N. D. Hadjiladis ed., *Cytotoxic, Mutagenic and Carcinogenic Potential of Heavy Metals Related to Human Environment*, NATO ASI Series, Przesiecka 1996.
- [96] F. L. Petrilli, S. Fora, *Mutat. Res.* 54, 1978, 139.
- [97] S. Flora, R. Coppola, A. Camoirano, M. A. Battaglia, C. Bennicelli, *Carcinogenesis* 1, 1980, 583.
- [98] T. Norseth, *Env. Health Perspect.* 40, 1981, 121.
- [99] S. Rossi, N. Gorman, K. E. Wetterhahn, *Chem. Res. Toxicol.* 1, 1988, 101.
- [100] T. Norseth, *British J. Industr. Med.* 43, 1986, 649;
- [101] D. Beyersmann, A. Koster, *Toxic. Environ. Chem.* 14, 1987, 11.
- [102] A. M. Standeven, K. E. Wetterhahn, *Chem. Res. Toxicol.* 4, 1991, 616.
-

-
- [103] J. A. Alcedo, M. Mistra, J. W. Hamilton, K. E. Wetterhahn, *Carcinogenesis* 15, **1994**, 1089.
- [104] L. J. Blankenship, F. C. R. Manning, J. M. Orenstein, S. R. Patierno, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 126, **1994**, 75.
- [105] A. Zhitkovich, V. Voikun, M. Costa, *Carcinogenesis* 16, **1995**, 907.
- [106] K. E. Wetterhahn, E. J. Dudek, *New J. Chem.* 20, **1996**, 199.
- [107] D. E. Stearns, K. E. Wetterhahn, NATO ASI **1997** Series 26/15.
- [108] P. A. Lay, A. Levina, *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 6704.
- [109] R. Codd, P. A. Lay, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 7864.
- [110] S. A. Katz, *Environm. Health Perspectives*, 92, **1991**, 1.
- [111] R. M. Stern, in S. Langard (Ed.), *Biological and Environmental Aspects of Chromium*, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, **1982**.
- [112] J. M. Hamilton, K. E. Wetterhahn, *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, H. G. Seiler, H. Sigel (wyd) Marcel Dekker., NY, Basel **1987**.
- [113] D. Ryberg, J. Alexander, *Chem. Biol. Interactions* 75, **1990**, 141.
- [114] S. Flora, D. Serra, C. Basso, P. Zanicchi, *Arch. Toxicol. Suppl.* 13, **1989**, 28.
- [115] P. A. Lay, 34-th *International Conference on Coordination Chemistry*, Edinburgch **2000**, Oral presentation No. 1113.
- [116] R. Cood, C. T. Dillon, A. Levina, P. A. Lay, *Coord. Chem. Rev.* 216-217, **2001**, 537.
- [117] P. H. Connett, K. E. Wetterhahan, *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 4282.
- [118] V. G. Pouloupoulou, E. Vrachnou, S. Konis, D. Katakis, *Polyhedron* 16, **1997**, 521.
- [119] G. Buxton, F. Djouider, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, **1996**, 21.
- [120] M. Daszkiewicz, praca magisterska, Politechnika Wroclawska **2001**.
- [121] N. E. Brasch, D. A. Buckingham, A. B. Evans, C. R. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 118, **1996**, 7969.
- [122] F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernandez, L. Araujo, P. Gili, P. Martin-Zarza, S. Dominguez, A. Medros, *Polyhedron* 16, **1997**, 3835.
- [123] R. Costa, M. Rodrigues, J. Ferreira, *Sep. Sci. Technol.* 33, **1998**, 1135.
- [124] D. Stearns, L. Kennedy, K. Courtney, P. Giangrande, L. Phieffer, K. E. Wetterhahn, *Biochemistry* 34, **1995**, 910.
- [125] Y. Suzuki, K. Fukuda, *Arch. Toxicol.* 64, **1990**, 169.
- [126] A. Adach, J. Janyst, M. Cieślak-Golonka, *Spectr. Lett.* 28, **1995**, 1259.
- [127] B. Gammelgaard, K. Jensen, B. Steffansen, *J. Trace Elements Med. Biol.* 13, **1999**, 32.
- [128] M. Cieślak-Golonka, M. Rzepka-Matery, K. Gielzak-Koćwin, B. Wieczorek, *Spectrosc. Lett.*, **31**, **1998**, 1.
- [129] M. Cieślak-Golonka, A. Bartecki, J. Jezierska, *Polyhedron* 18, **1991**, 1785.
- [130] M. Cieślak-Golonka, *Wiad. Chem.* 48, **1994**, 59.
-

-
- [131] A. Repka, M. Cieślak-Golonka, W. Surga, K. Żurowski, *Thermochim. Acta* 313, **1998**, 9.
- [132] W. Bronowska, M. Cieślak-Golonka, A. Pietraszko, A. Wojciechowska, materiały XLI Konwersatorium Krystalograficznego, Wrocław **1999**.
- [133] K. Szyba, D. Woźniak, doniesienie prywatne.
- [134] A. Repka, M. Cieślak-Golonka, materiały XXXVII Zjazdu PTChem, Lublin **1995**.
- [135] A. Wojciechowska, praca magisterska, Politechnika Wrocławska **1997**.
- [136] A. Wojciechowska, M. Cieślak-Golonka, Materiały XLI Zjazdu PTChem, Wrocław **1998**.
- [137] P. Tedenac, E. Philippot, *Acta Cryst.* B30, **1974**, 2286.
- [138] B. M. Gatehouse, L. W. Guddat, *Acta Cryst.* C45, **1987**, 1445.
- [139] W. Bensch, N. Seferiadis, H. Oswald, *Inorg. Chim. Acta*, 126, **1987**, 113.
- [140] H. Oshio, T. Kikuchi, T. Ito, *Inorg. Chem.* 35, **1996**, 4938.
- [141] H. Oshio, T. Kikuchi, K. Kikuchi, T. Ito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 305, **1997**, 239.
- [142] P. Chaudhuri, M. Winter, K. Wiegardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 27, **1988**, 1564.
- [143] H. Oshio, H. Okamoto, T. Kikuchi, T. Ito, *Inorg. Chem.* 36, **1997**, 3201.
- [144] K. Y. Choi, J. R. Park, *Polyhedron* 18, **1997**, 3201.
- [145] I. Bueno, C. Parada, R. Puche, *J. Alloy. Comp.* 204, **1994**, 89.
- [146] F. Benetollo, G. Bombici, P. Gilli, P. M. Harlow, A. Polo, L. M. Vallarino, *Polyhedron* 15, **1995**, 2255.
- [147] S. Druke, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, H. Fleischhauer, S. Gehring, W. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 8622.
- [148] J. Leppä-aho, *Acta Cryst.* C50, **1994**, 663.
- [149] K. Y. Choi, J. R. Park, I. H. Suh, *Polyhedron* 18, **1998**, 497.
- [150] M. Harel, C. Knobler, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* 8, **1969**, 11.
- [151] P. Gili, P. A. Lorenzo-Luis, *Coord. Chem. Rev.* 193-195, **1999**, 747.
- [152] I. Buena, C. Parada, O. Garcia, E. Puebla, A. Monge, C. Ruiz-Valero, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1911.
- [153] Y. Cudennec, Y. Gerault, A. Riou, A. Lecerf, *Solid State Chem. Crystal Chem.* 1, **1998**, 247.
- [154] R. Bruggemann, U. Thewalt, *Z. Naturforsch.* 49b, **1994**, 1531.
- [155] K. Y. Choi, H. Ryu, I. H. Suh, *Inorg. Chim. Acta* 299, **2000**, 268.
- [156] K. Y. Choi, I. H. Suh, Ch. Hong, *Inorg. Chem. Comm.* 2, **1999**, 604.
- [157] A. Wojciechowska, Z. Staszak, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Cieślak-Golonka, *Polis. J. Chem.* 76, **2002**, 00 (zeszyt dedykowany pamięci prof. K. Pigonia)
- [158] A. Wojciechowska, Z. Staszak, A. Pietraszko, W. Bronowska, M. Cieślak-Golonka, *Polyhedron* 21, **2001**, 2063.
-

-
- [159] B. Ali, I. G. Dance, D. C. Craig, M. L. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1661.
- [160] C. Zhang, K. Yu, D. Wu, Ch. Zhao, *Acta Cryst.* C55, **1999**, 1815.
- [161] M. Harvey, S. Baggio, A. Mombru, R. Baggio, *Acta Cryst.* C56, **2000**, 771.
- [162] C. Pifferi, M. Picchi, R. Cini, *Polyhedron*, **2000**, 69.
- [163] H. L. Shyu, H. H. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chem.* 290, **1999**, 8.
- [164] Z. Liu, Z. Jiang, D. Liao, X. Yao, H. Wang, X. Ray, *Polyhedron* 10, **1991**, 101.
- [165] S. H. Lin, Z. K. Wang, B. H. Zhang, H. M. Hu, J. S. Huang, *Chin. J. Struct. Chem.* 19, **2000**, 95.
- [166] R. Cortes, K. Urtiaga, L. Lezama, J. Pizarro, A. Goni, M. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 33, **1994**, 4009.
- [167] Y. Rodriguez-Martin, J. Gonzalez-Platas, C. Ruiz-Perez, *Acta Cryst.* C55, **1999**, 1087.
- [168] O. M. Yaghi, H. Li, T. Groy, *Inorg. Chem.* 36, **1997**, 4292.
- [169] G. Yang, S. Zheng, X. Chen, H. Lee, Z. Zhou, T. Mak, *Inorg. Chim. Acta* 303, **2000**, 86.
- [170] C. Jubert, A. Mohamadou, E. Guillon, J. Barbier, *Polyhedron* 19, **2000**, 1447.
- [171] K. Choi, I. Suh, D. Kim, *Inorg. Chim. Acta* 293, **1999**, 100.
- [172] Y. Hayashi, H. Mano, A. Uehara, *Chem. Lett.* **1998**, 899.
- [173] B. Dave, S. Czernuszewicz, *Inorg. Chem.* 33, **1994**, 847.
- [174] S. Lorenzo, D. Craig, M. Scudder, I. Dance, *Polyhedron* 18, **1999**, 3181.
- [175] P. Martin-Zarza, P. Gili, F. Rodriguez-Romero, C. Ruiz-Perez, X. Solans, *Polyhedron* 14, **1995**, 2907.
- [176] J. A. McGinnety, *Acta Cryst.* B28, **1972**, 2845.
- [177] P. A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Cryst.* B34, **1978**, 3333.
- [178] N. Weinstock, H. Schulze, A. Muller, *J. Chem. Phys.* 59, **1973**, 5063.
- [179] C. G. Barraclough, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1993.
- [180] R. Eskenazi, J. Rasovan, R. Levitus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, **1966**, 521.
- [181] A. Bystrom, K. A. Wilhelmi, *Acta Chem. Scand.* 5, **1951**, 1003.
- [182] Luu Dang Vinh, C. Clement, R. Lafont, *Compt. Rend.* 263B, **1966**, 192.
- [183] R. G. Brown, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta* 28A, **1972**, 1263.
- [184] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A Wiley-interscience John Wiley&Sons, Inc, 5th ed. **1997**.
- [185] S. Montero, R. Schmolz, S. Haussuhl, *J. Raman Spectr.* 2, **1974**, 101.
- [186] I. L. Botto, *Spectrochim. Acta* 43, **1987**, 119.
- [187] J. M. Alia, H. G. Edwards, A. Fernandez, M. Prieto, *J. Raman Spectr.* 30, **1999**, 105.
- [188] J. M. Bruke, J. R. Kincaid, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, **1978**, 6077.
- [189] D. J. Liston, B. O. West, *Inorg. Chem.* 24, **1985**, 1568.
- [190] D. J. Liston, B. J. Kennedy, K. Murray, B. O. West, *Inorg. Chem.* 24, **1985**, 1561.
-

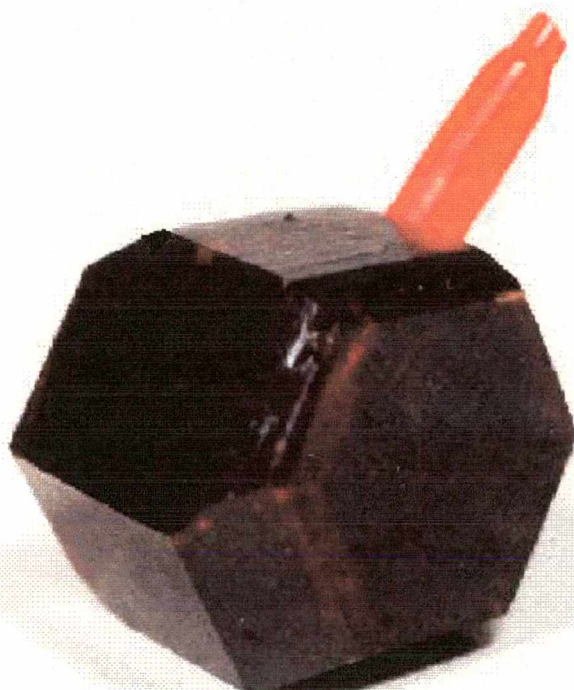
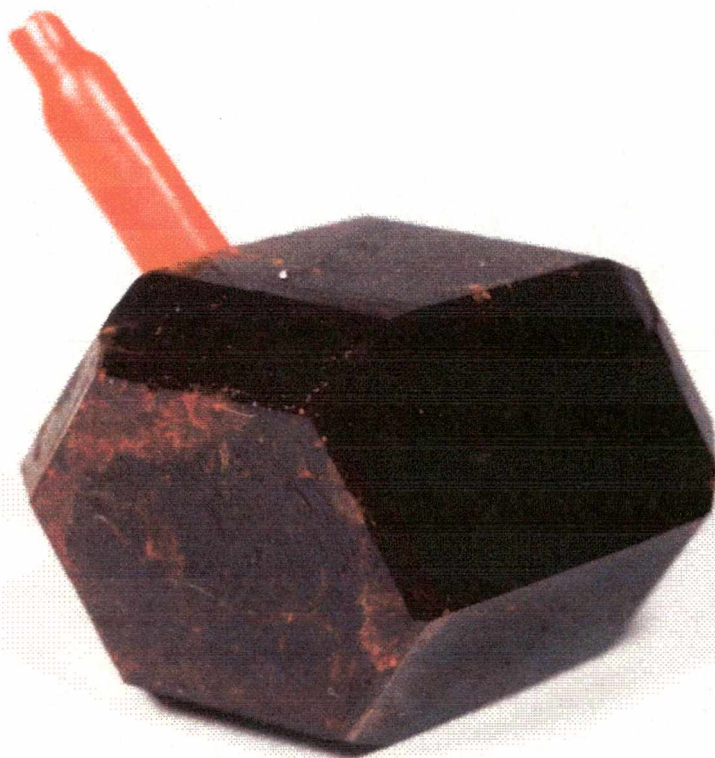
-
- [191] K. S. K. Shin, R. J. H. Clark, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 112, **1990**, 3754.
- [192] M. Cieślak-Golonka, *Polish. J. Chem.* 64, **1990**, 443.
- [193] M. Wasielewski, *Podstawy Chemii Koordynacyjnej Metali Przejściowych*, wyd. skryptowe, Opole **1992**.
- [194] B. Jeżowska-Trzebiatowska, W. Wojciechowski, *Problemy Teoretyczne Chemii Koordynacyjnej*, PWN Warszawa **1970**.
- [195] M. Cieślak-Golonka, *Coord. Chem. Rev.* 109, **1991**, 223.
- [196] T. Tłaczala, M. Cieślak-Golonka, A. Bartecki, M. Raczko, *Appl. Spectr.* 47, **1993**, 1704.
- [197] (a) A. Bartecki, J. Myrczek, M. Raczko, M. Cieślak-Golonka, *Bull. Pol. Acad. Sci.* 36, **1988**, 479; (b) M. Sowińska, J. Myrczek, A. Bartecki, *J. Mol. Struct.* 218, **1990**, 267.
- [198] Z. G. Szabo, K. Kamaras, I. Ruff, *Spectrochim. Acta* 34A, **1978**, 607.
- [199] R. M. Miller, D. S. Tinti, D. A. Case, *Inorg. Chem.* 28, **1989**, 2738.
- [200] J. H. Hog, C. J. Ballhausen, E. I. Solomon, *Mol. Phys.* 37, **1976**, 807.
- [201] G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* 63, **1979**, 441.
- [202] C. J. Coremans, J. H. Van Der Waals, J. Konijnenberg, A. H. Huizer, C. A. Varma, *Chem. Phys. Lett.* 125, **1986**, 514.
- [203] V. Miskowski, H. B. Gray, C. J. Ballhausen, *Mol. Phys.* 28, **1974**, 729.
- [204] G. A. M. Dalhoeven, G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* 76, **1980**, 27.
- [205] T. Ziegler, A. Rauk, E. J. Barends, *Chem. Phys.*, 16, **1976**, 209.
- [206] C. L. Lasko, R. M. Miller, D. S. Tinti, *Chem. Phys. Lett.* 130, **1986**, 359.
- [207] R. M. Miller, D. S. Tinti, *Chem. Phys. Lett.* 130, **1986**, 352.
- [208] I. R. Beattie, J. B. Brown, S. Firth, R. D. Gordon, T. R. Gilson, P. J. Jones, M. R. Levy, K. R. Millington, S. J. Williams, *Chem. Phys. Lett.* 108, **1984**, 138.
- [209] M. U. Belyj, Tu. D. Glinka, I. Ya, Kushnirenko, W. R. Kumeskij, *Optics and Spectrosc.* 63, **1987**, 1065.
- [210] L. W. Johnson, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* 7, **1970**, 618.
- [211] J. Teltow, *Z. Physik. Chem.* B40, **1938**, 397.
- [212] G. Blasse, *Struct. Bond.* 42, **1980**, 1.
- [213] W. Barendswaard, J. Van Tol, J. H. Van Der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 121, **1985**, 361.
- [214] W. A. Van der Poel, J. Herbbich, J. H. Van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 103, **1984**, 253.
- [215] Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, A. Wojciechowska, *Spectrochim. Acta* (wyslane).
- [216] W. A. Van der Poel, M. Noort, J. Herbbich, C. J. Coremans, J. H. Van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* 103, **1984**, 245.
- [217] M. Miller, D. S. Tinti, *Mol. Phys.* 56, **1985**, 923.
- [218] R. M. Wing, K. P. Callahan, *Inorg. Chem.* 8, **1963**, 871.
- [219] J. Myrczek, *Praca doktorska, Politechnika Wroclawska* **1984**.
- [220] C. D. Flint, *Coord. Chem. Rev.* 14, **1974**, 47.
-

-
- [221] D. Harris, M. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, N. Y. University Oxford Press 1978.
- [222] A. Bartecki, M. Cieślak-Golonka, Struktura oscylacyjna w widmach elektronowych związków kompleksowych, *Problemy i Metody Chemii Koordynacyjnej* pod redakcją J. Kalecińskiego, T. Mikulskiego, M. Rudolfa, J. Ziółkowskiego, Warszawa PWN, 1981.
- [223] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 Programs for the Solution and the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, University of Gottingen, 1997.
- [224] G. Bierman, H. Ziegler, *Anal. Chem.* 58, 1986, 536.
- [225] J. Myrczek, *Spectr. Lett.* 20, 1987, 927.
- [226] J. Myrczek, *Spectr. Lett.* 23, 1990, 1027.
- [227] M. Cieślak-Golonka, M. Raczko, Z. Staszak, *Polyhedron* 11, 1992, 2549.
- [228] I. A. Slavic, *Nucl. Instr. Meth.* 134, 1976, 285.
- [229] A. Bartecki, Z. Staszak, *Comp. Enh. Spectr.* 2, 1984, 129.
- [230] D. Miernik, A. Arkowska, E. Grażyńska, Z. Staszak, *Spectr. Lett.* 24, 1991, 371.
- [231] A. Bartecki, *Widma Elektronowe Związków Kompleksowych*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987.
- [232] (a) Z. H. Liu, Z. H. Jaing, D. Z. Liao, X. K. Yao, H. G. Wang, *Polyhedron* 10, 1991, 101; (b) D. J. Szalda, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin, *Inorg. Chem.* 22, 1983, 2372.
- [233] (a) S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* 35, 1996, 1451; (b) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gutlich, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1994, 9521; (c) T. Tada, *J. Sci. Hiroshima Univ A.* 46, 1982, 73.
- [234] A. Wada, N. Sakebe, J. Tanak, *Acta. Cryst.* B32, 1976, 1121.
- [235] Y. Xu, J. Q. Xu, K. L. Zhang, Y. Zhang, X. Z. You, *Chem. Commun.* 2000, 53.
- [236] W. Bronowska, Z. Staszak, M. Daszkiewicz, M. Cieślak-Golonka, A. Wojciechowska, *Polyhedron*, wysłane do druku.
- [237] J. K. Tang, E. Q. Gao, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, *Pol. J. Chem.*, 74, 2000, 137.
- [238] (a) B. Hutchinson, J. Takemoto, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 11, 1970, 3335; (b) Y. Saito, J. Takemoto, B. Hutchinson, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* 11, 1972, 2003.
- [239] (a) I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, 429; (b) D. M. Adams, P. J. Lock, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2801; (c) V. Stefov, V. M. Petrusevski, B. Soptrajanov, *J. Mol. Struct.* 293, 1993, 429.
- [240] (a) J. Ferraro, W. R. Walker, *Inorg. Chem.* 4, 1965, 1382; (b) G. Christou, S. P. Perlepes, E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 29, 1990, 3657.
-

-
- [241] (a) I. Nakagawa, J. L. Walter, *J. Chem. Phys.* 51, **1969**, 1389; (b) D. Smith, D. W. James, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.* 54, **1971**, 4437; (c) P. Thirugnanasambandam, G. J. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* 50, **1969**, 2467; (d) F. A. Mautner, M. A. Goher, *Polyhedron* 12, **1993**, 2823.
- [242] A. Wojciechowska, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, *J. Mol. Struct.* **2002** (w druku).
- [243] B. J. Hathaway, A. A. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.* 5, **1970**, 1.
- [244] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier Press: New York, **1984**.
- [245] (a) B. J. Hathaway, P. G. Hodgson, P. C. Power, *Inorg. Chem.* 13, **1974**, 2009; (b) G. Kokoszka, C. Reimann, H. Allen, G. Gordon, *Inorg. Chem.* 6, **1967**, 1657; (c) D. E. Billing, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1516.
- [246] (a) C. O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1835; (b) G. Murphy, C. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2653.
- [247] G. Murphy, P. Nagle, B. Murphy, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2647.
- [248] (a) M. A. Goher, *Inorg. Chim. Acta* 85, **1984**, 117; (b) T. C. W. Mak, M. A. Goher, *Inorg. Chim. Acta* 115, **1986**, 17.
- [249] (a) G. A. van Albada, M. T. Lakin, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 34, **1995**, 4910; (b) Z. Chen, H. Zhang, K. Yu, B. Kang, H. Cai, Ch. Su, T. Wang, Z. Lu, *Inorg. Chem.* 37, **1998**, 4775.
- [250] (a) P. Bush, J. Whitehead, C. Pink, E. C. Gramm, J. Eglin, S. P. Watton, L. E. Pence, *Inorg. Chem.* 40, **2001**, 1871; (b) E. Gao, Q. Zhao, J. Tang, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1537.
- [251] (a) S. Kida, Y. Nishida, M. Sakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 46, **1973**, 2728; (b) H. Yokoi, *Inorg. Chem.* 17, **1978**, 538.
- [252] (a) M. Yamashita, H. Ito, T. Ito, *Inorg. Chem.* 22, **1983**, 2102; (b) J. Pate, P. Ross, T. J. Thamann, Ch. Reed, K. Karlin, T. Sorrell, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 111, **1989**, 5198.
- [253] (a) G. A. van Albada, W. J. Smeets, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 260, **1997**, 151; (b) S. A. Komaci, G. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Polyhedron* 18, **1999**, 1991.
- [254] (a) L. Gutierrez, G. Alzuet, J. Borrás, M. Liu-Gonzalez, F. Sanz, A. Castineiras, *Polyhedron* 20, **2001**, 703; (b) A. Hori, M. Yonemura, M. Ohba, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74, **2001**, 495.
- [255] (a) K. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* 100, **1978**, 7106; (b) L. Antolini, G. Marcotigiano, L. Menabue, G. Pellacani, *Inorg. Chem.* 22, **1983**, 141.
-

-
- [256] S. Bunel, L. Gil, E. Moraga, H. Bobadilla, *Inorg. Chim. Acta.* 4:3, **1970**, 415.
- [257] E. I. Solomon, C. Ballhausen, *J. Mol. Phys.* 29, **1975**, 279.
- [258] R. Dingle, R. A. Palmer, *Theor. Chim. Acta* 6, **1966**, 249.
- [259] L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* 17, **1978**, 2531.
- [260] S. M. Hart, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* 22, **1983**, 982.
- [261] L. L. Martin, R. L. Martin, K. S. Murray, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* 29, **1990**, 1387.
- [262] R. Stranger, S. C. Wallis, L. R. Gahan, C. H. Kennard, K.A. Byriel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 297.
- [263] R. Stranger, K. L. McMahon, L. R. Gahan, J. I. Bruce, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* 36, **1997**, 3466 i zawarte tam odnośniki.
- [264] J. R. Perumareddi, *J. Phys. Chem.* 76, **1972**, 3401.
- [265] J. S. Merriam, J. R. Perumareddi, *J. Phys. Chem.* 79, **1975**, 142.
- [266] R. Palmer, M. Yang, *Chem. Phys. Lett.* 31, **1975**, 492.
- [267] M. Yang, R. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 97:19, **1975**.
-

9. ZAŁĄCZNIK



Rys.9.1. Zdjęcie fotograficzne kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (11) wyhodowanego przez Dr J. Dzedzica (Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej (skala 2:1).

Tabela 9.1. Dane krystalograficzne struktury oraz dane pomiarowe dla kryształów $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1) i $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

	1	2
Wzór związku	$[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5} \text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
Wzór empiryczny	$\text{C}_{30} \text{H}_{39} \text{Cr} \text{N}_6 \text{O}_{11.5} \text{Zn}$	$\text{C}_{30} \text{H}_{37} \text{Cr}_{0.50} \text{N}_7 \text{O}_{11.50} \text{Zn}$
Masa	785.04	771.04
T(K)	293(2) K	293(2) K
Długość fali (Å)	0.71073	0.71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	rombowy
Grupa przestrzenna	C2/c	Ccc2
a(Å)	13.737(3)	13.992(3) Å
b(Å)	23.111(5)	24.483(5) Å
c(Å)	23.369(5)	21.556(4) Å
$\alpha (^{\circ})$	90	90
$\beta (^{\circ})$	104.68(3)	90
$\gamma (^{\circ})$	90	90
Objętość (Å ³)	7177(3)	7384(3)
Z	8	8
Gęstość obliczona (Mg/m ³)	1.453	1.387
Molowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	1.037	0.870
F(000)	3256	3200
Wielkość kryształu (mm)	0.36 x 0.27 x 0.18	0.24 x 0.26 x 0.18
$h_{\min}, h_{\max}$	-15, 15	-19, 17
$k_{\min}, k_{\max}$	-25, 25	-33, 32
$l_{\min}, l_{\max}$	-21, 25	-29, 29
Refleksy zmierzone / niezależne	15253 / 4927 [R(int) = 0.0509]	21849 / 7220 [R(int) = 0.0458]
S	1.141	1.088
$R_{\text{obs}} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0798, wR_2 = 0.1216$	$R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.0730$
$R_{\text{all}}, R_1, wR_2$	$R_1 = 0.1120, wR_2 = 0.1387$	$R_1 = 0.1551, wR_2 = 0.0878$
Współczynnik ekstynkcji	0.000000(15)	0.000042(12)
$(\Delta\rho)_{\text{max}}/(\Delta\rho)_{\text{min}} (\text{e}/\text{\AA}^3)$	0.458 / -0.428	0.230 / -0.293

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Tabela 9.2. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1). $U(\text{eq})$ jest definiowane jako 1/3 ortogonalizowanego tensora U_{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr (1)	738 (1)	3438 (1)	-846 (1)	122 (1)
O (1A)	1146 (2)	4029 (1)	-487 (1)	153 (1)
O (2A)	-189 (1)	3195 (1)	-619 (1)	209 (1)
O (3A)	782 (4)	3532 (2)	-1536 (2)	159 (2)
O (3B)	93 (2)	3611 (1)	-1485 (1)	125 (1)
O (4A)	1625 (1)	2960 (1)	-720 (1)	142 (1)
Zn (1)	0	-9 (1)	2500	82 (1)
Zn (2)	0	3338 (1)	2500	81 (1)
N (1A)	597 (1)	620 (1)	1994 (1)	83 (1)
C (1A)	90 (2)	865 (1)	1487 (1)	103 (1)
C (2A)	518 (2)	1247 (1)	1170 (1)	117 (1)
C (3A)	1491 (2)	1381 (1)	1385 (1)	112 (1)
C (4A)	2022 (2)	1144 (1)	1901 (1)	106 (1)
C (5A)	1566 (1)	757 (1)	2213 (1)	82 (1)
N (1B)	-1555 (1)	96 (1)	1999 (1)	83 (1)
C (1B)	-2093 (1)	483 (1)	2223 (1)	79 (1)
C (2B)	3068 (2)	-609 (1)	-1931 (1)	100 (1)
C (3B)	3504 (2)	-354 (1)	-1413 (1)	113 (1)
C (4B)	2967 (2)	42 (1)	-1182 (1)	107 (1)
C (5B)	-2004 (2)	-161 (1)	1483 (1)	95 (1)
N (1C)	243 (1)	-744 (1)	1985 (1)	81 (1)
C (1C)	443 (2)	-719 (1)	1446 (1)	92 (1)
C (2C)	492 (2)	-1208 (1)	1122 (1)	100 (1)
C (3C)	358 (2)	-1724 (1)	1342 (1)	102 (1)
C (4C)	151 (2)	-1755 (1)	1884 (1)	94 (1)
C (5C)	112 (1)	-1265 (1)	2209 (1)	78 (1)
N (1D)	-820 (1)	4074 (1)	2045 (1)	82 (1)
C (1D)	-1607 (2)	4049 (1)	1573 (1)	102 (1)
C (2D)	-2030 (2)	4528 (1)	1258 (1)	111 (1)
C (3D)	-1622 (2)	5039 (1)	1438 (1)	116 (1)
C (4D)	-827 (2)	5087 (1)	1926 (1)	106 (1)
C (5D)	-422 (1)	4592 (1)	2238 (1)	79 (1)
N (1E)	-1099 (1)	2726 (1)	2075 (1)	90 (1)
C (1E)	-1151 (2)	2471 (1)	1552 (1)	112 (1)
C (2E)	-1914 (2)	2120 (1)	1271 (1)	135 (1)
C (3E)	-2674 (2)	2030 (1)	1525 (1)	131 (1)
C (4E)	-2660 (2)	2282 (1)	2048 (1)	104 (1)
C (5E)	-1859 (1)	2632 (1)	2325 (1)	84 (1)
N (1F)	955 (1)	3250 (1)	1898 (1)	83 (1)
C (1F)	1759 (1)	2914 (1)	2092 (1)	79 (1)
C (2F)	2451 (2)	2837 (1)	1758 (1)	105 (1)
C (3F)	2291 (2)	3104 (1)	1231 (1)	118 (1)
C (4F)	1474 (2)	3439 (1)	1028 (1)	115 (1)
C (5F)	804 (2)	3514 (1)	1373 (1)	99 (1)
O (1)	3596 (1)	2968 (1)	-21 (1)	122 (1)
O (2)	3088 (1)	4128 (1)	205 (1)	141 (1)
O (3)	5957 (2)	4845 (1)	-33 (1)	192 (1)
O (4)	-518 (2)	2290 (1)	154 (1)	193 (1)
O (5)	-1754 (2)	1234 (1)	70 (1)	231 (1)
O (6)	5455 (2)	187 (2)	-353 (2)	331 (2)
O (7)	-1191 (2)	3761 (2)	101 (1)	255 (2)
O (8)	434 (2)	3123 (2)	-2445 (1)	136 (2)

Tabela 9.3. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w kryształach $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

Długości wiązań			
Cr(1)–O(3B)	1.583(3)	C(3B)–H(3B)	0.961(15)
Cr(1)–O(2A)	1.600(3)	C(4B)–C(5B) #5	1.360(3)
Cr(1)–O(4A)	1.6151(19)	C(4B)–H(4B)	0.963(16)
Cr(1)–O(1A)	1.6256(19)	C(5B)–C(4B) #5	1.360(3)
Cr(1)–O(3A)	1.642(4)	C(5B)–H(5B)	0.912(15)
O(1A)–O(3B)	2.599(3)	N(1C)–C(5C)	1.344(2)
O(1A)–O(2A)	2.623(3)	N(1C)–C(1C)	1.357(3)
O(1A)–O(3A)	2.636(5)	C(1C)–C(2C)	1.371(3)
O(1A)–O(4A)	2.648(3)	C(1C)–H(1C)	0.927(17)
O(1A)–O(2)	2.757(3)	C(2C)–C(3C)	1.329(3)
O(1A)–O(6) #1	2.884(5)	C(2C)–H(2C)	0.832(18)
O(2A)–O(3B)	2.359(4)	C(3C)–C(4C)	1.368(3)
O(2A)–O(4A)	2.618(3)	C(3C)–H(3C)	0.902(17)
O(2A)–O(7)	2.758(4)	C(4C)–C(5C)	1.371(3)
O(2A)–O(4)	2.874(4)	C(4C)–H(4C)	0.816(16)
O(2A)–O(3A)	2.901(6)	C(5C)–C(5C) #4	1.469(4)
O(3A)–O(3B)	1.001(6)	N(1D)–C(1D)	1.335(2)
O(3A)–O(8)	2.264(5)	N(1D)–C(5D)	1.345(2)
O(3A)–O(4A)	2.366(4)	C(1D)–C(2D)	1.374(3)
O(3A)–O(8) #2	2.709(5)	C(1D)–H(1D)	1.036(17)
O(3A)–H(8)	1.190(16)	C(2D)–C(3D)	1.329(3)
O(3B)–O(8)	2.657(5)	C(2D)–H(2D)	1.000(15)
O(3B)–O(8) #2	2.670(4)	C(3D)–C(4D)	1.369(3)
O(3B)–O(4A)	2.825(3)	C(3D)–H(3D)	0.891(17)
O(4A)–O(1)	2.786(2)	C(4D)–C(5D)	1.395(3)
O(4A)–O(1) #3	2.822(3)	C(4D)–H(4D)	0.896(13)
Zn(1)–N(1C) #4	2.1554(16)	C(5D)–C(5D) #4	1.456(3)
Zn(1)–N(1C)	2.1554(16)	N(1E)–C(5E)	1.338(3)
Zn(1)–N(1A) #4	2.1627(17)	N(1E)–C(1E)	1.341(3)
Zn(1)–N(1A)	2.1627(17)	C(1E)–C(2E)	1.356(3)
Zn(1)–N(1B) #4	2.1742(16)	C(1E)–H(1E)	0.973(18)
Zn(1)–N(1B)	2.1742(16)	C(2E)–C(3E)	1.342(4)
Zn(2)–N(1E)	2.1232(17)	C(2E)–H(2E)	0.845(18)
Zn(2)–N(1E) #4	2.1232(16)	C(3E)–C(4E)	1.349(3)
Zn(2)–N(1F) #4	2.1622(17)	C(3E)–H(3E)	0.768(16)
Zn(2)–N(1F)	2.1622(17)	C(4E)–C(5E)	1.386(3)
Zn(2)–N(1D) #4	2.1643(16)	C(4E)–H(4E)	0.879(15)
Zn(2)–N(1D)	2.1643(16)	C(5E)–C(1F) #4	1.486(3)
N(1A)–C(1A)	1.338(2)	N(1F)–C(1F)	1.332(2)
N(1A)–C(5A)	1.338(2)	N(1F)–C(5F)	1.338(2)
C(1A)–C(2A)	1.377(3)	C(1F)–C(2F)	1.384(3)
C(1A)–H(1A)	0.976(14)	C(1F)–C(5E) #4	1.486(3)
C(2A)–C(3A)	1.339(3)	C(2F)–C(3F)	1.345(3)
C(2A)–H(2A)	0.912(16)	C(2F)–H(2F)	0.879(17)
C(3A)–C(4A)	1.357(3)	C(3F)–C(4F)	1.347(3)
C(3A)–H(3A)	0.884(18)	C(3F)–H(3F)	0.815(19)
C(4A)–C(5A)	1.397(3)	C(4F)–C(5F)	1.380(3)
C(4A)–H(4A)	0.786(13)	C(4F)–H(4F)	0.925(15)
C(5A)–C(1B) #4	1.475(3)	C(5F)–H(5F)	1.019(16)
N(1B)–C(5B)	1.345(2)	O(1)–O(4) #3	2.800(3)
N(1B)–C(1B)	1.348(3)	O(1)–O(4A) #3	2.822(3)
C(1B)–C(2B) #5	1.371(3)	O(1)–O(2)	2.853(3)
C(1B)–C(5A) #4	1.475(3)	O(1)–H(11)	0.895(16)
C(2B)–C(3B)	1.342(3)	O(1)–H(12)	0.826(17)
C(2B)–C(1B) #5	1.371(3)	O(2)–O(3) #6	2.790(3)
C(2B)–H(2B)	0.793(17)	O(2)–H(21)	0.989(16)
C(3B)–C(4B)	1.369(3)	O(2)–H(22)	0.673(18)
O(3)–O(5) #3	2.732(4)	O(6)–O(6) #8	2.464(8)

O(3)-O(3)#6	2.767(5)	O(6)-O(7)#3	2.642(6)
O(3)-O(2)#6	2.790(3)	O(6)-O(1A)#9	2.884(5)
O(3)-H(31)	0.824(16)	O(6)-H(61)	1.253(15)
O(3)-H(32)	0.815(19)	O(6)-H(62)	1.047(14)
O(4)-O(1)#3	2.800(3)	O(7)-O(6)#3	2.642(6)
O(4)-O(5)	2.952(4)	O(7)-O(5)#7	2.750(4)
O(4)-H(41)	1.111(12)	O(7)-H(71)	1.227(14)
O(4)-H(42)	1.061(15)	O(7)-H(72)	0.926(16)
O(5)-O(3)#3	2.732(4)	O(8)-O(8)#2	1.153(6)
O(5)-O(7)#7	2.750(4)	O(8)-O(3B)#2	2.670(4)
O(5)-H(51)	1.273(14)	O(8)-O(3A)#2	2.709(5)
O(5)-H(52)	1.234(13)	O(8)-H(8)	1.129(15)
Kąty			
O(3B)-Cr(1)-O(2A)	95.67(15)	Cr(1)-O(2A)-O(3A)	26.87(10)
O(3B)-Cr(1)-O(4A)	124.13(14)	O(3B)-O(2A)-O(3A)	18.50(11)
O(2A)-Cr(1)-O(4A)	109.06(11)	O(4A)-O(2A)-O(3A)	50.45(11)
O(3B)-Cr(1)-O(1A)	108.18(13)	O(1A)-O(2A)-O(3A)	56.74(11)
O(2A)-Cr(1)-O(1A)	108.81(13)	O(7)-O(2A)-O(3A)	135.82(15)
O(4A)-Cr(1)-O(1A)	109.58(10)	O(4)-O(2A)-O(3A)	146.53(14)
O(3B)-Cr(1)-O(3A)	36.1(2)	O(3B)-O(3A)-Cr(1)	68.7(3)
O(2A)-Cr(1)-O(3A)	127.01(19)	O(3B)-O(3A)-O(8)	101.9(3)
O(4A)-Cr(1)-O(3A)	93.18(18)	Cr(1)-O(3A)-O(8)	144.5(3)
O(1A)-Cr(1)-O(3A)	107.57(17)	O(3B)-O(3A)-O(4A)	107.0(4)
Cr(1)-O(1A)-O(3B)	35.36(8)	Cr(1)-O(3A)-O(4A)	42.97(11)
Cr(1)-O(1A)-O(2A)	35.27(8)	O(8)-O(3A)-O(4A)	117.8(2)
O(3B)-O(1A)-O(2A)	53.71(11)	O(3B)-O(3A)-O(1A)	76.9(3)
Cr(1)-O(1A)-O(3A)	36.42(11)	Cr(1)-O(3A)-O(1A)	36.01(10)
O(3B)-O(1A)-O(3A)	22.02(13)	O(8)-O(3A)-O(1A)	178.4(2)
O(2A)-O(1A)-O(3A)	66.96(13)	O(4A)-O(3A)-O(1A)	63.65(12)
Cr(1)-O(1A)-O(4A)	35.08(6)	O(3B)-O(3A)-O(8)#2	77.1(3)
O(3B)-O(1A)-O(4A)	65.15(9)	Cr(1)-O(3A)-O(8)#2	130.4(3)
O(2A)-O(1A)-O(4A)	59.57(8)	O(8)-O(3A)-O(8)#2	24.80(16)
O(3A)-O(1A)-O(4A)	53.20(11)	O(4A)-O(3A)-O(8)#2	125.4(2)
Cr(1)-O(1A)-O(2)	121.88(11)	O(1A)-O(3A)-O(8)#2	153.9(2)
O(3B)-O(1A)-O(2)	142.51(12)	O(3B)-O(3A)-O(2A)	48.4(3)
O(2A)-O(1A)-O(2)	132.35(10)	Cr(1)-O(3A)-O(2A)	26.13(11)
O(3A)-O(1A)-O(2)	120.59(14)	O(8)-O(3A)-O(2A)	123.6(2)
O(4A)-O(1A)-O(2)	86.81(8)	O(4A)-O(3A)-O(2A)	58.57(12)
Cr(1)-O(1A)-O(6)#1	139.11(12)	O(1A)-O(3A)-O(2A)	56.30(11)
O(3B)-O(1A)-O(6)#1	108.60(11)	O(8)#2-O(3A)-O(2A)	105.01(18)
O(2A)-O(1A)-O(6)#1	117.06(12)	O(3B)-O(3A)-H(8)	112.3(8)
O(3A)-O(1A)-O(6)#1	121.04(13)	Cr(1)-O(3A)-H(8)	140.8(8)
O(4A)-O(1A)-O(6)#1	173.75(10)	O(8)-O(3A)-H(8)	12.1(7)
O(2)-O(1A)-O(6)#1	98.92(9)	O(4A)-O(3A)-H(8)	107.5(8)
Cr(1)-O(2A)-O(3B)	41.89(10)	O(1A)-O(3A)-H(8)	169.5(8)
Cr(1)-O(2A)-O(4A)	35.66(7)	O(8)#2-O(3A)-H(8)	35.7(7)
O(3B)-O(2A)-O(4A)	68.94(11)	O(2A)-O(3A)-H(8)	125.4(8)
Cr(1)-O(2A)-O(1A)	35.92(7)	O(3A)-O(3B)-Cr(1)	75.2(3)
O(3B)-O(2A)-O(1A)	62.62(10)	O(3A)-O(3B)-O(2A)	113.1(3)
O(4A)-O(2A)-O(1A)	60.69(8)	Cr(1)-O(3B)-O(2A)	42.45(9)
Cr(1)-O(2A)-O(7)	126.74(14)	O(3A)-O(3B)-O(1A)	81.1(3)
O(3B)-O(2A)-O(7)	123.09(14)	Cr(1)-O(3B)-O(1A)	36.47(8)
O(4A)-O(2A)-O(7)	141.88(12)	O(2A)-O(3B)-O(1A)	63.67(10)
O(1A)-O(2A)-O(7)	91.28(12)	O(3A)-O(3B)-O(8)	56.5(3)
Cr(1)-O(2A)-O(4)	136.80(12)	Cr(1)-O(3B)-O(8)	120.86(17)
O(3B)-O(2A)-O(4)	157.21(15)	O(2A)-O(3B)-O(8)	130.81(16)
O(4A)-O(2A)-O(4)	102.15(10)	O(1A)-O(3B)-O(8)	137.60(15)
O(1A)-O(2A)-O(4)	132.64(12)	O(3A)-O(3B)-O(8)#2	81.5(3)
O(7)-O(2A)-O(4)	77.23(12)	Cr(1)-O(3B)-O(8)#2	136.92(18)
O(2A)-O(3B)-O(8)#2	124.50(16)	C(1A)-N(1A)-C(5A)	118.84(18)
O(1A)-O(3B)-O(8)#2	162.61(16)	C(1A)-N(1A)-Zn(1)	125.74(13)

O(8)-O(3B)-O(8)#2	25.00(13)	C(5A)-N(1A)-Zn(1)	15.40(12)
O(3A)-O(3B)-O(4A)	53.2(3)	N(1A)-C(1A)-C(2A)	123.40(19)
Cr(1)-O(3B)-O(4A)	28.25(8)	N(1A)-C(1A)-H(1A)	113.2(9)
O(2A)-O(3B)-O(4A)	59.87(9)	C(2A)-C(1A)-H(1A)	123.3(9)
O(1A)-O(3B)-O(4A)	58.27(8)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	117.9(2)
O(8)-O(3B)-O(4A)	92.61(12)	C(3A)-C(2A)-H(2A)	121.3(12)
O(8)#2-O(3B)-O(4A)	110.41(14)	C(1A)-C(2A)-H(2A)	120.8(11)
Cr(1)-O(4A)-O(3A)	43.85(13)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	120.1(2)
Cr(1)-O(4A)-O(2A)	35.27(7)	C(2A)-C(3A)-H(3A)	119.6(10)
O(3A)-O(4A)-O(2A)	70.98(15)	C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.3(10)
Cr(1)-O(4A)-O(1A)	35.34(6)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	120.70(19)
O(3A)-O(4A)-O(1A)	63.15(12)	C(3A)-C(4A)-H(4A)	123.3(11)
O(2A)-O(4A)-O(1A)	59.74(8)	C(5A)-C(4A)-H(4A)	116.0(10)
Cr(1)-O(4A)-O(1)	132.73(10)	N(1A)-C(5A)-C(4A)	119.09(17)
O(3A)-O(4A)-O(1)	132.31(15)	N(1A)-C(5A)-C(1B)#4	117.05(17)
O(2A)-O(4A)-O(1)	138.71(11)	C(4A)-C(5A)-C(1B)#4	123.87(17)
O(1A)-O(4A)-O(1)	97.39(8)	C(5B)-N(1B)-C(1B)	118.02(16)
Cr(1)-O(4A)-O(1)#3	115.99(11)	C(5B)-N(1B)-Zn(1)	126.72(14)
O(3A)-O(4A)-O(1)#3	144.32(14)	C(1B)-N(1B)-Zn(1)	115.17(11)
O(2A)-O(4A)-O(1)#3	81.35(9)	N(1B)-C(1B)-C(2B)#5	120.51(17)
O(1A)-O(4A)-O(1)#3	120.78(10)	N(1B)-C(1B)-C(5A)#4	116.07(15)
O(1)-O(4A)-O(1)#3	83.37(7)	C(2B)#5-C(1B)-C(5A)#4	123.42(19)
Cr(1)-O(4A)-O(3B)	27.63(8)	C(3B)-C(2B)-C(1B)#5	120.9(2)
O(3A)-O(4A)-O(3B)	19.80(14)	C(3B)-C(2B)-H(2B)	123.6(11)
O(2A)-O(4A)-O(3B)	51.19(10)	C(1B)#5-C(2B)-H(2B)	115.4(10)
O(1A)-O(4A)-O(3B)	56.58(8)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	119.1(2)
O(1)-O(4A)-O(3B)	145.61(10)	C(2B)-C(3B)-H(3B)	119.1(10)
O(1)#3-O(4A)-O(3B)	127.92(10)	C(4B)-C(3B)-H(3B)	121.7(10)
N(1C)#4-Zn(1)-N(1C)	76.06(9)	C(5B)#5-C(4B)-C(3B)	118.8(2)
N(1C)#4-Zn(1)-N(1A)#4	95.19(6)	C(5B)#5-C(4B)-H(4B)	114.4(10)
N(1C)-Zn(1)-N(1A)#4	165.65(6)	C(3B)-C(4B)-H(4B)	126.2(10)
N(1C)#4-Zn(1)-N(1A)	65.65(6)	N(1B)-C(5B)-C(4B)#5	122.7(2)
N(1C)-Zn(1)-N(1A)	95.19(6)	N(1B)-C(5B)-H(5B)	112.1(8)
N(1A)#4-Zn(1)-N(1A)	95.49(9)	C(4B)#5-C(5B)-H(5B)	124.8(8)
N(1C)#4-Zn(1)-N(1B)#4	93.31(6)	C(5C)-N(1C)-C(1C)	118.57(16)
N(1C)-Zn(1)-N(1B)#4	96.84(6)	C(5C)-N(1C)-Zn(1)	115.70(13)
N(1A)#4-Zn(1)-N(1B)#4	94.99(6)	C(1C)-N(1C)-Zn(1)	125.56(13)
N(1A)-Zn(1)-N(1B)#4	76.24(6)	N(1C)-C(1C)-C(2C)	121.85(19)
N(1C)#4-Zn(1)-N(1B)	96.84(6)	N(1C)-C(1C)-H(1C)	111.6(11)
N(1C)-Zn(1)-N(1B)	93.31(6)	C(2C)-C(1C)-H(1C)	126.6(11)
N(1A)#4-Zn(1)-N(1B)	76.24(6)	C(3C)-C(2C)-C(1C)	119.6(2)
N(1A)-Zn(1)-N(1B)	94.99(6)	C(3C)-C(2C)-H(2C)	123.6(12)
N(1B)#4-Zn(1)-N(1B)	167.11(9)	C(1C)-C(2C)-H(2C)	116.8(12)
N(1E)-Zn(2)-N(1E)#4	96.41(9)	C(2C)-C(3C)-C(4C)	119.2(2)
N(1E)-Zn(2)-N(1F)#4	76.43(6)	C(2C)-C(3C)-H(3C)	123.7(11)
N(1E)#4-Zn(2)-N(1F)#4	96.26(6)	C(4C)-C(3C)-H(3C)	116.8(11)
N(1E)-Zn(2)-N(1F)	96.26(6)	C(3C)-C(4C)-C(5C)	121.0(2)
N(1E)#4-Zn(2)-N(1F)	76.43(6)	C(3C)-C(4C)-H(4C)	122.5(11)
N(1F)#4-Zn(2)-N(1F)	169.18(9)	C(5C)-C(4C)-H(4C)	116.5(11)
N(1E)-Zn(2)-N(1D)#4	166.74(6)	N(1C)-C(5C)-C(4C)	119.76(18)
N(1E)#4-Zn(2)-N(1D)#4	94.25(6)	N(1C)-C(5C)-C(5C)#4	116.17(10)
N(1F)#4-Zn(2)-N(1D)#4	94.61(6)	C(4C)-C(5C)-C(5C)#4	124.02(12)
N(1F)-Zn(2)-N(1D)#4	93.89(6)	C(1D)-N(1D)-C(5D)	119.42(16)
N(1E)-Zn(2)-N(1D)	94.25(6)	C(1D)-N(1D)-Zn(2)	125.66(14)
N(1E)#4-Zn(2)-N(1D)	166.74(6)	C(5D)-N(1D)-Zn(2)	114.66(11)
N(1F)#4-Zn(2)-N(1D)	93.89(6)	N(1D)-C(1D)-C(2D)	123.5(2)
N(1F)-Zn(2)-N(1D)	94.61(6)	N(1D)-C(1D)-H(1D)	112.3(8)
N(1D)#4-Zn(2)-N(1D)	76.41(8)	C(2D)-C(1D)-H(1D)	124.2(8)
C(3D)-C(2D)-C(1D)	117.29(19)	O(4A)#3-O(1)-H(12)	18.1(12)
C(3D)-C(2D)-H(2D)	126.4(10)	O(2)-O(1)-H(12)	121.6(13)
C(1D)-C(2D)-H(2D)	115.9(10)	H(11)-O(1)-H(12)	113.2(17)

C(2D)-C(3D)-C(4D)	121.3(2)	O(1A)-O(2)-O(3)#6	113.98(9)
C(2D)-C(3D)-H(3D)	120.7(10)	O(1A)-O(2)-O(1)	93.37(7)
C(4D)-C(3D)-H(3D)	117.9(10)	O(3)#6-O(2)-O(1)	128.79(10)
C(3D)-C(4D)-C(5D)	119.89(19)	O(1A)-O(2)-H(21)	12.2(10)
C(3D)-C(4D)-H(4D)	128.1(8)	O(3)#6-O(2)-H(21)	102.5(11)
C(5D)-C(4D)-H(4D)	112.1(8)	O(1)-O(2)-H(21)	104.5(10)
N(1D)-C(5D)-C(4D)	118.62(16)	O(1A)-O(2)-H(22)	71.3(14)
N(1D)-C(5D)-C(5D)#4	116.84(9)	O(3)#6-O(2)-H(22)	66.4(15)
C(4D)-C(5D)-C(5D)#4	124.54(11)	O(1)-O(2)-H(22)	84.8(16)
C(5E)-N(1E)-C(1E)	117.32(17)	H(21)-O(2)-H(22)	68.2(18)
C(5E)-N(1E)-Zn(2)	116.38(12)	O(5)#3-O(3)-O(3)#6	129.22(14)
C(1E)-N(1E)-Zn(2)	125.96(15)	O(5)#3-O(3)-O(2)#6	124.36(12)
N(1E)-C(1E)-C(2E)	124.1(2)	O(3)#6-O(3)-O(2)#6	105.99(12)
N(1E)-C(1E)-H(1E)	112.4(10)	O(5)#3-O(3)-H(31)	121.6(13)
C(2E)-C(1E)-H(1E)	123.2(10)	O(3)#6-O(3)-H(31)	64.5(13)
C(3E)-C(2E)-C(1E)	118.0(2)	O(2)#6-O(3)-H(31)	72.9(12)
C(3E)-C(2E)-H(2E)	130.4(12)	O(5)#3-O(3)-H(32)	134.9(13)
C(1E)-C(2E)-H(2E)	111.5(12)	O(3)#6-O(3)-H(32)	93.3(14)
C(2E)-C(3E)-C(4E)	120.0(2)	O(2)#6-O(3)-H(32)	26.6(15)
C(2E)-C(3E)-H(3E)	113.8(15)	H(31)-O(3)-H(32)	87.2(17)
C(4E)-C(3E)-H(3E)	125.5(15)	O(1)#3-O(4)-O(2A)	77.43(9)
C(3E)-C(4E)-C(5E)	120.2(2)	O(1)#3-O(4)-O(5)	111.05(11)
C(3E)-C(4E)-H(4E)	136.3(9)	O(2A)-O(4)-O(5)	137.75(11)
C(5E)-C(4E)-H(4E)	103.5(9)	O(1)#3-O(4)-H(41)	105.1(8)
N(1E)-C(5E)-C(4E)	120.31(19)	O(2A)-O(4)-H(41)	30.6(8)
N(1E)-C(5E)-C(1F)#4	115.42(16)	O(5)-O(4)-H(41)	133.4(7)
C(4E)-C(5E)-C(1F)#4	124.3(2)	O(1)#3-O(4)-H(42)	156.9(10)
C(1F)-N(1F)-C(5F)	119.91(18)	O(2A)-O(4)-H(42)	79.5(10)
C(1F)-N(1F)-Zn(2)	114.97(13)	O(5)-O(4)-H(42)	86.0(9)
C(5F)-N(1F)-Zn(2)	125.10(13)	H(41)-O(4)-H(42)	52.7(12)
N(1F)-C(1F)-C(2F)	120.82(18)	O(3)#3-O(5)-O(7)#7	113.88(13)
N(1F)-C(1F)-C(5E)#4	116.29(18)	O(3)#3-O(5)-O(4)	121.89(11)
C(2F)-C(1F)-C(5E)#4	122.88(17)	O(7)#7-O(5)-O(4)	123.89(13)
C(3F)-C(2F)-C(1F)	118.68(19)	O(3)#3-O(5)-H(51)	145.8(7)
C(3F)-C(2F)-H(2F)	124.7(13)	O(7)#7-O(5)-H(51)	71.5(7)
C(1F)-C(2F)-H(2F)	116.5(13)	O(4)-O(5)-H(51)	59.6(7)
C(2F)-C(3F)-C(4F)	121.0(2)	O(3)#3-O(5)-H(52)	73.5(6)
C(2F)-C(3F)-H(3F)	119.7(12)	O(7)#7-O(5)-H(52)	52.9(5)
C(4F)-C(3F)-H(3F)	119.2(12)	O(4)-O(5)-H(52)	149.9(6)
C(3F)-C(4F)-C(5F)	118.9(2)	H(51)-O(5)-H(52)	124.0(9)
C(3F)-C(4F)-H(4F)	131.1(11)	O(6)#8-O(6)-O(7)#3	113.9(3)
C(5F)-C(4F)-H(4F)	109.9(10)	O(6)#8-O(6)-O(1A)#9	89.1(2)
N(1F)-C(5F)-C(4F)	120.59(19)	O(7)#3-O(6)-O(1A)#9	139.53(15)
N(1F)-C(5F)-H(5F)	120.4(10)	O(6)#8-O(6)-H(61)	47.7(7)
C(4F)-C(5F)-H(5F)	119.0(10)	O(7)#3-O(6)-H(61)	75.2(7)
O(4A)-O(1)-O(4)#3	137.52(9)	O(1A)#9-O(6)-H(61)	136.6(7)
O(4A)-O(1)-O(4A)#3	96.63(7)	O(6)#8-O(6)-H(62)	89.8(10)
O(4)#3-O(1)-O(4A)#3	99.04(8)	O(7)#3-O(6)-H(62)	85.4(9)
O(4A)-O(1)-O(2)	82.40(7)	O(1A)#9-O(6)-H(62)	60.6(9)
O(4)#3-O(1)-O(2)	120.16(9)	H(61)-O(6)-H(62)	114.2(11)
O(4A)#3-O(1)-O(2)	122.07(9)	O(6)#3-O(7)-O(5)#7	110.41(15)
O(4A)-O(1)-H(11)	14.3(13)	O(6)#3-O(7)-O(2A)	110.49(15)
O(4)#3-O(1)-H(11)	124.2(13)	O(5)#7-O(7)-O(2A)	124.51(13)
O(4A)#3-O(1)-H(11)	95.7(12)	O(6)#3-O(7)-H(71)	19.1(8)
O(2)-O(1)-H(11)	95.0(12)	O(5)#7-O(7)-H(71)	127.5(7)
O(4A)-O(1)-H(12)	114.7(12)	O(2A)-O(7)-H(71)	91.9(8)
O(4)#3-O(1)-H(12)	85.1(13)	O(6)#3-O(7)-H(72)	126.3(10)
O(5)#7-O(7)-H(72)	112.1(9)	O(8)#2-O(8)-O(3A)#2	55.5(3)
O(2A)-O(7)-H(72)	15.8(10)	O(3A)-O(8)-O(3A)#2	128.0(2)
H(71)-O(7)-H(72)	107.7(13)	O(3B)-O(8)-O(3A)#2	113.13(17)
O(8)#2-O(8)-O(3A)	99.7(4)	O(3B)#2-O(8)-O(3A)#2	21.43(13)

O(8)#2-O(8)-O(3B)	78.1(3)	O(8)#2-O(8)-H(8)	110.5(9)
O(3A)-O(8)-O(3B)	21.63(14)	O(3A)-O(8)-H(8)	12.8(8)
O(8)#2-O(8)-O(3B)#2	76.9(3)	O(3B)-O(8)-H(8)	33.3(8)
O(3A)-O(8)-O(3B)#2	130.2(2)	O(3B)#2-O(8)-H(8)	137.7(8)
O(3B)-O(8)-O(3B)#2	123.17(18)	O(3A)#2-O(8)-H(8)	139.8(8)

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

Tabela 9.4. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany $:-2\pi^2[h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	114(1)	111(1)	120(1)	16(1)	-6(1)	-9(1)
O(1A)	166(2)	115(1)	155(2)	0(1)	-1(1)	-34(1)
O(2A)	97(1)	191(2)	336(3)	-14(2)	49(2)	-54(1)
O(3A)	177(4)	149(3)	119(3)	-18(3)	-22(3)	-41(3)
O(3B)	109(2)	142(2)	104(2)	18(2)	-7(2)	32(2)
O(4A)	118(1)	145(1)	163(2)	6(1)	36(1)	33(1)
Zn(1)	79(1)	86(1)	79(1)	0	18(1)	0
Zn(2)	82(1)	86(1)	79(1)	0	28(1)	0
N(1A)	92(1)	84(1)	71(1)	9(1)	19(1)	0(1)
C(1A)	106(2)	99(2)	98(2)	13(1)	17(1)	-5(1)
C(2A)	147(2)	115(2)	81(1)	23(1)	12(1)	1(2)
C(3A)	152(2)	98(2)	87(1)	19(1)	30(1)	-13(2)
C(4A)	96(1)	104(2)	119(2)	-5(2)	30(1)	-15(1)
C(5A)	85(1)	75(1)	88(1)	-6(1)	25(1)	-9(1)
N(1B)	77(1)	92(1)	79(1)	-5(1)	17(1)	0(1)
C(1B)	75(1)	84(1)	79(1)	4(1)	19(1)	1(1)
C(2B)	93(1)	109(2)	95(2)	-8(1)	16(1)	6(1)
C(3B)	75(1)	121(2)	135(2)	9(2)	10(1)	14(1)
C(4B)	94(2)	121(2)	92(2)	-6(2)	-3(1)	-5(2)
C(5B)	86(1)	102(2)	92(1)	-10(1)	12(1)	6(1)
N(1C)	76(1)	88(1)	81(1)	-1(1)	21(1)	4(1)
C(1C)	100(1)	92(2)	88(1)	0(1)	30(1)	0(1)
C(2C)	112(2)	115(2)	80(1)	-2(1)	35(1)	1(1)
C(3C)	107(1)	109(2)	96(1)	-13(1)	39(1)	8(1)
C(4C)	98(1)	89(2)	101(1)	3(1)	34(1)	9(1)
C(5C)	73(1)	77(1)	82(1)	-3(1)	17(1)	6(1)
N(1D)	80(1)	92(1)	75(1)	-1(1)	21(1)	1(1)
C(1D)	94(1)	109(2)	100(2)	-1(1)	19(1)	11(1)
C(2D)	104(2)	128(2)	97(2)	9(2)	15(1)	20(2)
C(3D)	129(2)	124(2)	97(2)	40(1)	31(1)	41(2)
C(4D)	129(2)	93(2)	105(2)	-2(1)	45(1)	-2(1)
C(5D)	93(1)	78(1)	76(1)	4(1)	37(1)	6(1)
N(1E)	102(1)	93(1)	82(1)	-11(1)	35(1)	2(1)
C(1E)	115(2)	118(2)	110(2)	-31(1)	38(1)	-21(2)
C(2E)	156(2)	130(2)	123(2)	-37(2)	40(2)	-1(2)
C(3E)	121(2)	114(2)	129(2)	-22(2)	-19(2)	-3(2)
C(4E)	97(2)	103(2)	114(2)	-2(1)	28(1)	0(1)
C(5E)	88(1)	67(1)	94(1)	0(1)	19(1)	7(1)
N(1F)	90(1)	89(1)	77(1)	8(1)	35(1)	1(1)
C(1F)	77(1)	66(1)	99(1)	-10(1)	33(1)	-6(1)
C(2F)	99(1)	99(2)	131(2)	-8(1)	55(1)	-1(1)
C(3F)	131(2)	131(2)	117(1)	-22(1)	75(1)	-19(2)
C(4F)	138(2)	125(2)	88(1)	10(1)	39(1)	-14(2)
C(5F)	97(1)	119(2)	90(1)	8(1)	37(1)	3(1)

Tabela 9.6. Długości wiązań wodorowych (Å) i kątów płaskich (°) dla $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(11)...O(4A)	0.895(16)	1.931(17)	2.786(2)	159.1(18)
O(1)-H(12)...O(4A)#3	0.826(17)	2.053(18)	2.822(3)	154.7(16)
O(2)-H(21)...O(1A)	0.989(16)	1.802(16)	2.757(3)	161.2(16)
O(3)-H(32)...O(2)#6	0.815(19)	2.09(2)	2.790(3)	143.3(19)
O(4)-H(41)...O(2A)	1.111(12)	2.001(15)	2.874(4)	132.9(11)
O(6)-H(62)...O(1A)#9	1.047(14)	2.541(17)	2.884(5)	98.3(10)
O(7)-H(71)...O(6)#3	1.227(14)	1.535(15)	2.642(6)	145.8(13)
O(7)-H(72)...O(2A)	0.926(16)	1.884(17)	2.758(4)	156.5(14)
O(8)-H(8)...O(3B)	1.129(15)	1.822(17)	2.657(5)	126.8(11)

Kody symetrii:

#3 -x+1/2,-y+1/2,-z #6 -x+1,-y+1,-z #9 x+1/2,y-1/2,z.

Tabela 9.7. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2). $U(\text{eq})$ jest definiowane jako 1/3 ortogonalizowanego tensora U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5006(1)	1749(1)	14(1)	60(1)
N(1A)	3775(1)	1659(1)	641(1)	54(1)
C(1A)	3077(1)	1325(1)	443(1)	63(1)
C(2A)	2238(1)	1272(1)	778(1)	94(1)
C(3A)	2170(2)	1492(1)	1371(1)	106(1)
C(4A)	2870(1)	1843(1)	1556(1)	103(1)
C(5A)	3657(1)	1904(1)	1195(1)	75(1)
N(1B)	6181(1)	1659(1)	-595(1)	69(1)
C(1B)	6285(1)	1924(1)	-1135(1)	86(1)
C(2B)	7077(2)	1860(1)	-1510(1)	88(1)
C(3B)	7814(1)	1548(1)	-1284(1)	105(1)
C(4B)	7697(1)	1239(1)	-759(1)	85(1)
C(5B)	6873(1)	1315(1)	-411(1)	59(1)
N(1C)	5886(1)	1131(1)	440(1)	65(1)
C(1C)	6728(1)	1018(1)	157(1)	52(1)
C(2C)	7340(1)	622(1)	381(1)	68(1)
C(3C)	7081(1)	360(1)	917(1)	78(1)
C(4C)	6212(1)	443(1)	1206(1)	81(1)
C(5C)	5654(1)	867(1)	964(1)	87(1)
N(1D)	4118(1)	1164(1)	-456(1)	62(1)
C(1D)	3304(1)	1034(1)	-165(1)	66(1)
C(2D)	2687(1)	648(1)	-403(1)	79(1)
C(3D)	2891(2)	364(1)	-936(1)	109(1)
C(4D)	3719(2)	504(1)	-1236(1)	102(1)
C(5D)	4317(1)	868(1)	-967(1)	77(1)
N(1E)	5593(1)	2419(1)	509(1)	62(1)
C(1E)	6125(1)	2388(1)	1034(1)	72(1)
C(2E)	6331(2)	2851(1)	1359(1)	98(1)
C(3E)	8868(2)	1619(1)	1112(1)	104(1)
C(4E)	-539(2)	1574(1)	581(1)	90(1)
C(5E)	5332(1)	2911(1)	310(1)	70(1)
N(1F)	4451(1)	2482(1)	-485(1)	67(1)
C(1F)	3910(2)	2461(1)	-997(1)	80(1)
C(2F)	3625(1)	2927(1)	-1308(1)	80(1)
C(3F)	1073(2)	1597(1)	-1150(1)	86(1)
C(4F)	566(2)	1596(1)	-600(1)	85(1)
C(5F)	4725(1)	2966(1)	-258(1)	64(1)

Cr (1A)	0	0	25	56(1)
O (1A)	665 (1)	402 (1)	431 (1)	75 (1)
O (2A)	688 (1)	-365 (1)	-443 (1)	99 (1)
O (1)	9973 (1)	1208 (1)	2513 (1)	119 (1)
O (2)	913 (1)	2244 (1)	2529 (2)	109 (1)
O (3)	7676 (1)	-192 (1)	2520 (2)	129 (1)
O (4)	726 (1)	377 (1)	1707 (1)	100 (1)
O (5)	5671 (1)	-469 (1)	2532 (2)	147 (1)
O (6)	8080 (1)	964 (1)	2521 (2)	146 (1)
O (7)	9182 (2)	-419 (1)	3291 (1)	78 (1)
O (81)	4971 (1)	1725 (1)	-2633 (1)	177 (1)
O (82)	3935 (1)	1195 (1)	-2638 (1)	232 (1)
O (83)	3452 (1)	1934 (1)	-2401 (1)	192 (1)
N (1N)	4128 (1)	1640 (1)	-2485 (2)	114 (1)

Tabela 9.8. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w kryształach $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

Długości wiązań			
Zn(1)-N(1B)	2.1149(16)	C(5D)-H(5D)	1.037(14)
Zn(1)-N(1E)	2.1214(14)	N(1E)-C(5E)	1.332(2)
Zn(1)-N(1D)	2.1497(15)	N(1E)-C(1E)	1.357(2)
Zn(1)-N(1C)	2.1560(14)	C(1E)-C(2E)	1.364(3)
Zn(1)-N(1A)	2.2021(14)	C(1E)-H(1E)	1.125(13)
Zn(1)-N(1F)	2.2321(15)	C(2E)-C(3E)#1	1.428(3)
N(1A)-C(1A)	1.344(2)	C(2E)-H(2E)	1.111(14)
N(1A)-C(5A)	1.346(2)	C(3E)-C(4E)#2	1.418(3)
C(1A)-C(2A)	1.384(2)	C(3E)-C(2E)#1	1.428(3)
C(1A)-C(1D)	1.525(2)	C(3E)-H(3E)	1.121(15)
C(2A)-C(3A)	1.390(3)	C(4E)-C(5E)#3	1.418(3)
C(2A)-H(2A)	0.908(14)	C(4E)-C(3E)#4	1.418(3)
C(3A)-C(4A)	1.362(3)	C(4E)-H(4E)	1.090(15)
C(3A)-H(3A)	1.056(15)	C(5E)-C(4E)#3	1.418(3)
C(4A)-C(5A)	1.356(3)	C(5E)-C(5F)	1.495(2)
C(4A)-H(4A)	1.106(15)	N(1F)-C(1F)	1.338(2)
C(5A)-H(5A)	1.009(13)	N(1F)-C(5F)	1.339(2)
N(1B)-C(1B)	1.340(2)	C(1F)-C(2F)	1.383(3)
N(1B)-C(5B)	1.343(2)	C(1F)-H(1F)	1.013(12)
C(1B)-C(2B)	1.381(3)	C(2F)-C(3F)#3	1.285(3)
C(1B)-H(1B)	1.077(14)	C(2F)-H(2F)	0.861(15)
C(2B)-C(3B)	1.372(3)	C(3F)-C(2F)#3	1.285(3)
C(2B)-H(2B)	0.980(16)	C(3F)-C(4F)	1.382(3)
C(3B)-C(4B)	1.370(3)	C(3F)-H(3F)	1.054(17)
C(3B)-H(3B)	0.923(16)	C(4F)-C(5F)#3	1.364(3)
C(4B)-C(5B)	1.388(2)	C(5F)-C(4F)#3	1.364(3)
C(4B)-H(4B)	1.022(12)	Cr(1A)-O(1A)	1.6121(12)
C(5B)-C(1C)	1.439(2)	Cr(1A)-O(1A)#5	1.6121(12)
N(1C)-C(5C)	1.343(2)	Cr(1A)-O(2A)	1.6557(14)
N(1C)-C(1C)	1.3545(19)	Cr(1A)-O(2A)#5	1.6557(14)
C(1C)-C(2C)	1.380(2)	O(1)-H(11)	0.701(11)
C(2C)-C(3C)	1.370(2)	O(1)-H(12)	0.887(13)
C(2C)-H(2C)	1.004(15)	O(2)-H(21)	1.036(12)
C(3C)-C(4C)	1.381(2)	O(2)-H(22)	1.018(13)
C(3C)-H(3C)	0.979(17)	O(3)-H(31)	1.099(13)
C(4C)-C(5C)	1.399(3)	O(3)-H(32)	0.898(11)
C(4C)-H(4C)	0.960(15)	O(4)-H(41)	0.747(16)
C(5C)-H(5C)	0.862(13)	O(4)-H(42)	0.786(13)
N(1D)-C(1D)	1.339(2)	O(5)-H(51)	0.771(9)
N(1D)-C(5D)	1.348(2)	O(5)-H(52)	0.984(12)
C(1D)-C(2D)	1.379(2)	O(6)-H(61)	1.204(10)
C(2D)-C(3D)	1.373(3)	O(6)-H(62)	0.702(12)

C(2D)-H(2D)	1.003(14)	O(7)-H(71)	0.64(3)
C(3D)-C(4D)	1.370(3)	O(7)-H(72)	0.71(3)
C(3D)-H(3D)	0.899(16)	O(81)-N(1N)	1.239(2)
C(4D)-C(5D)	1.352(3)	O(82)-N(1N)	1.170(2)
C(4D)-H(4D)	0.884(14)	O(83)-N(1N)	1.203(2)
Kąty			
N(1B)-Zn(1)-N(1E)	95.27(6)	N(1D)-Zn(1)-N(1A)	76.73(5)
N(1B)-Zn(1)-N(1D)	95.03(6)	N(1C)-Zn(1)-N(1A)	96.61(5)
N(1E)-Zn(1)-N(1D)	167.30(6)	N(1B)-Zn(1)-N(1F)	93.20(6)
N(1B)-Zn(1)-N(1C)	75.35(6)	N(1E)-Zn(1)-N(1F)	75.89(5)
N(1E)-Zn(1)-N(1C)	96.15(6)	N(1D)-Zn(1)-N(1F)	96.13(6)
N(1D)-Zn(1)-N(1C)	93.64(5)	N(1C)-Zn(1)-N(1F)	165.57(5)
N(1B)-Zn(1)-N(1A)	168.28(5)	N(1A)-Zn(1)-N(1F)	95.95(5)
N(1E)-Zn(1)-N(1A)	94.07(6)	C(1A)-N(1A)-C(5A)	117.68(14)
C(1A)-N(1A)-Zn(1)	115.69(10)	C(3D)-C(2D)-C(1D)	121.86(19)
C(5A)-N(1A)-Zn(1)	126.64(11)	C(3D)-C(2D)-H(2D)	110.7(8)
N(1A)-C(1A)-C(2A)	120.47(16)	C(1D)-C(2D)-H(2D)	127.4(8)
N(1A)-C(1A)-C(1D)	114.02(14)	C(4D)-C(3D)-C(2D)	116.3(2)
C(2A)-C(1A)-C(1D)	125.51(15)	C(4D)-C(3D)-H(3D)	110.3(11)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	120.08(17)	C(2D)-C(3D)-H(3D)	133.3(11)
C(1A)-C(2A)-H(2A)	121.3(9)	C(5D)-C(4D)-C(3D)	119.1(2)
C(3A)-C(2A)-H(2A)	117.5(9)	C(5D)-C(4D)-H(4D)	116.5(9)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	117.68(18)	C(3D)-C(4D)-H(4D)	124.4(9)
C(4A)-C(3A)-H(3A)	124.0(8)	N(1D)-C(5D)-C(4D)	125.21(18)
C(2A)-C(3A)-H(3A)	117.5(8)	N(1D)-C(5D)-H(5D)	111.7(7)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	119.03(19)	C(4D)-C(5D)-H(5D)	122.3(8)
C(5A)-C(4A)-H(4A)	113.4(8)	C(5E)-N(1E)-C(1E)	118.02(14)
C(3A)-C(4A)-H(4A)	127.5(8)	C(5E)-N(1E)-Zn(1)	115.55(11)
N(1A)-C(5A)-C(4A)	123.98(17)	C(1E)-N(1E)-Zn(1)	126.12(11)
N(1A)-C(5A)-H(5A)	113.3(8)	N(1E)-C(1E)-C(2E)	119.87(17)
C(4A)-C(5A)-H(5A)	122.5(8)	N(1E)-C(1E)-H(1E)	117.0(7)
C(1B)-N(1B)-C(5B)	118.78(15)	C(2E)-C(1E)-H(1E)	123.0(7)
C(1B)-N(1B)-Zn(1)	124.91(12)	C(1E)-C(2E)-C(3E)#1	121.51(19)
C(5B)-N(1B)-Zn(1)	116.31(11)	C(1E)-C(2E)-H(2E)	106.8(7)
N(1B)-C(1B)-C(2B)	122.66(18)	C(3E)#1-C(2E)-H(2E)	131.7(7)
N(1B)-C(1B)-H(1B)	115.6(8)	C(4E)#2-C(3E)-C(2E)#1	119.02(18)
C(2B)-C(1B)-H(1B)	118.8(8)	C(4E)#2-C(3E)-H(3E)	108.4(8)
C(3B)-C(2B)-C(1B)	117.34(19)	C(2E)#1-C(3E)-H(3E)	132.5(8)
C(3B)-C(2B)-H(2B)	119.9(9)	C(5E)#3-C(4E)-C(3E)#4	112.56(17)
C(1B)-C(2B)-H(2B)	122.3(9)	C(5E)#3-C(4E)-H(4E)	33.7(8)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.70(19)	C(3E)#4-C(4E)-H(4E)	111.9(9)
C(4B)-C(3B)-H(3B)	119.7(10)	N(1E)-C(5E)-C(4E)#3	127.95(16)
C(2B)-C(3B)-H(3B)	119.6(10)	N(1E)-C(5E)-C(5F)	120.06(15)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	118.09(18)	C(4E)#3-C(5E)-C(5F)	111.97(16)
C(3B)-C(4B)-H(4B)	118.8(7)	C(1F)-N(1F)-C(5F)	119.84(16)
C(5B)-C(4B)-H(4B)	123.0(7)	C(1F)-N(1F)-Zn(1)	124.30(13)
N(1B)-C(5B)-C(4B)	121.59(16)	C(5F)-N(1F)-Zn(1)	115.79(11)
N(1B)-C(5B)-C(1C)	117.74(14)	N(1F)-C(1F)-C(2F)	122.13(18)
C(4B)-C(5B)-C(1C)	120.66(15)	N(1F)-C(1F)-H(1F)	109.7(7)
C(5C)-N(1C)-C(1C)	119.40(14)	C(2F)-C(1F)-H(1F)	126.6(7)
C(5C)-N(1C)-Zn(1)	123.99(11)	C(3F)#3-C(2F)-C(1F)	121.67(19)
C(1C)-N(1C)-Zn(1)	116.61(10)	C(3F)#3-C(2F)-H(2F)	121.1(10)
N(1C)-C(1C)-C(2C)	121.68(14)	C(1F)-C(2F)-H(2F)	117.1(10)
N(1C)-C(1C)-C(5B)	113.78(13)	C(2F)#3-C(3F)-C(4F)	113.38(19)
C(2C)-C(1C)-C(5B)	124.36(14)	C(2F)#3-C(3F)-H(3F)	131.8(9)
C(3C)-C(2C)-C(1C)	117.34(15)	C(4F)-C(3F)-H(3F)	112.2(9)
C(3C)-C(2C)-H(2C)	120.8(9)	C(5F)#3-C(4F)-C(3F)	128.02(18)
C(1C)-C(2C)-H(2C)	121.5(9)	N(1F)-C(5F)-C(4F)#3	114.36(16)
C(2C)-C(3C)-C(4C)	123.04(16)	N(1F)-C(5F)-C(5E)	112.55(15)
C(2C)-C(3C)-H(3C)	123.9(10)	C(4F)#3-C(5F)-C(5E)	133.02(16)
C(4C)-C(3C)-H(3C)	112.3(10)	O(1A)-Cr(1A)-O(1A)#5	114.25(9)

C(3C)-C(4C)-C(5C)	115.54(17)	O(1A)-Cr(1A)-O(2A)	108.87(6)
C(3C)-C(4C)-H(4C)	122.8(9)	O(1A)#5-Cr(1A)-O(2A)	109.72(6)
C(5C)-C(4C)-H(4C)	121.4(9)	O(1A)-Cr(1A)-O(2A)#5	109.72(6)
N(1C)-C(5C)-C(4C)	122.43(16)	O(1A)#5-Cr(1A)-O(2A)#5	108.87(6)
N(1C)-C(5C)-H(5C)	117.2(9)	O(2A)-Cr(1A)-O(2A)#5	105.01(10)
C(4C)-C(5C)-H(5C)	120.4(9)	H(11)-O(1)-H(12)	66.7(18)
C(1D)-N(1D)-C(5D)	115.47(15)	H(21)-O(2)-H(22)	83.2(9)
C(1D)-N(1D)-Zn(1)	115.46(11)	H(31)-O(3)-H(32)	102.8(14)
C(5D)-N(1D)-Zn(1)	128.62(12)	H(41)-O(4)-H(42)	69.4(14)
N(1D)-C(1D)-C(2D)	121.47(16)	H(51)-O(5)-H(52)	160(3)
N(1D)-C(1D)-C(1A)	117.93(14)	H(61)-O(6)-H(62)	98.5(18)
C(2D)-C(1D)-C(1A)	120.60(16)	H(71)-O(7)-H(72)	63(3)
O(82)-N(1N)-O(83)	114.81(18)	O(82)-N(1N)-O(81)	107.61(19)
		O(83)-N(1N)-O(81)	133.39(16)

Kody symetrii: #1 -x+3/2,-y+1/2,z #2 x+1,y,z #3 -x+1/2,-y+1/2,z #4 x-1,y,z #5 -x,-y,z

Tabela 9.9. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5} \text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	51(1)	71(1)	58(1)	4(1)	1(1)	10(1)
N(1A)	53(1)	58(1)	51(1)	-6(1)	15(1)	8(1)
C(1A)	68(1)	48(1)	74(1)	-16(1)	-18(1)	-3(1)
C(2A)	34(1)	120(2)	128(2)	27(2)	19(1)	-10(1)
C(3A)	123(2)	125(2)	70(1)	-49(1)	55(1)	-26(1)
C(4A)	100(1)	102(2)	105(2)	-41(1)	48(1)	-35(1)
C(5A)	73(1)	87(1)	65(1)	-47(1)	10(1)	-6(1)
N(1B)	62(1)	82(1)	63(1)	24(1)	-9(1)	11(1)
C(1B)	67(1)	109(2)	83(2)	-12(1)	19(1)	25(1)
C(2B)	96(2)	111(2)	58(1)	33(1)	13(1)	-1(1)
C(3B)	67(1)	144(2)	104(2)	12(2)	46(1)	34(1)
C(4B)	94(1)	92(1)	69(1)	50(1)	21(1)	27(1)
C(5B)	39(1)	81(1)	57(1)	-1(1)	20(1)	3(1)
N(1C)	83(1)	48(1)	63(1)	15(1)	-28(1)	-18(1)
C(1C)	39(1)	64(1)	54(1)	-12(1)	19(1)	11(1)
C(2C)	64(1)	65(1)	74(1)	17(1)	1(1)	23(1)
C(3C)	73(1)	71(1)	90(2)	12(1)	-10(1)	35(1)
C(4C)	87(1)	91(1)	65(1)	44(1)	-18(1)	5(1)
C(5C)	60(1)	79(1)	122(2)	5(1)	21(1)	15(1)
N(1D)	43(1)	95(1)	48(1)	-3(1)	28(1)	-1(1)
C(1D)	62(1)	61(1)	75(1)	-31(1)	-22(1)	16(1)
C(2D)	70(1)	87(1)	81(2)	-5(1)	7(1)	0(1)
C(3D)	132(2)	120(2)	77(2)	-52(1)	-11(2)	14(2)
C(4D)	104(2)	124(2)	78(2)	-27(1)	35(1)	-1(2)
C(5D)	90(2)	117(2)	25(1)	-25(1)	6(1)	8(1)
N(1E)	69(1)	49(1)	68(1)	11(1)	5(1)	4(1)
C(1E)	78(1)	73(1)	66(1)	-11(1)	-1(1)	-37(1)
C(2E)	85(1)	117(2)	91(2)	12(1)	-8(1)	-2(1)
C(3E)	110(2)	100(1)	102(2)	58(1)	-49(1)	-48(1)
C(4E)	118(2)	82(1)	72(1)	22(1)	-15(1)	7(1)
C(5E)	51(1)	101(1)	58(1)	-14(1)	11(1)	-32(1)
N(1F)	44(1)	97(1)	59(1)	10(1)	-2(1)	20(1)
C(1F)	79(1)	85(1)	74(1)	-11(1)	0(1)	-18(1)
C(2F)	67(1)	112(1)	61(1)	33(1)	4(1)	51(1)
C(3F)	92(2)	73(1)	92(2)	16(1)	11(1)	2(1)
C(4F)	92(2)	53(1)	110(2)	5(1)	1(2)	12(1)
C(5F)	79(1)	34(1)	80(1)	-10(1)	18(1)	-22(1)
Cr(1A)	49(1)	64(1)	55(1)	0	0	22(1)

O (1A)	70 (1)	80 (1)	75 (1)	-8 (1)	-4 (1)	-32 (1)
O (2A)	95 (1)	126 (1)	75 (1)	-30 (1)	9 (1)	37 (1)
O (1)	133 (1)	118 (1)	106 (1)	-56 (1)	41 (2)	-1 (1)
O (2)	76 (1)	106 (1)	146 (1)	0 (3)	-22 (2)	1 (1)
O (3)	121 (1)	143 (1)	124 (1)	-41 (2)	-16 (2)	-6 (1)
O (4)	100 (1)	138 (1)	61 (1)	15 (1)	-8 (1)	-10 (1)
O (5)	95 (1)	151 (1)	194 (1)	-36 (3)	43 (2)	-2 (1)
O (6)	100 (1)	168 (1)	169 (1)	59 (2)	-3 (3)	1 (1)
O (7)	80 (2)	98 (2)	57 (2)	-11 (2)	-3 (2)	-4 (2)
O (81)	131 (1)	191 (1)	210 (2)	-35 (2)	26 (2)	-58 (1)
O (82)	248 (2)	135 (1)	313 (2)	-126 (2)	56 (2)	-12 (1)
O (83)	242 (1)	162 (1)	171 (2)	-66 (2)	-15 (2)	99 (1)
N (1N)	168 (1)	82 (1)	91 (1)	4 (2)	80 (2)	3 (1)

Tabela 9.10. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

	x	y	z	U (eq)
H (11)	10213 (7)	969 (4)	2602 (9)	67 (4)
H (12)	10045 (10)	1178 (5)	2920 (6)	74 (5)
H (21)	449 (8)	1929 (4)	2419 (10)	82 (4)
H (22)	345 (8)	2483 (5)	2413 (10)	97 (5)
H (31)	8249 (10)	-288 (6)	2852 (6)	75 (5)
H (32)	7400 (7)	-519 (4)	2457 (13)	76 (4)
H (41)	813 (10)	501 (6)	1395 (7)	70 (5)
H (42)	279 (9)	546 (5)	1599 (6)	45 (4)
H (51)	5177 (6)	-335 (3)	2485 (14)	41 (3)
H (52)	6282 (8)	-650 (5)	2438 (13)	94 (4)
H (61)	7384 (7)	1252 (4)	2492 (17)	76 (3)
H (62)	7974 (9)	830 (5)	2801 (5)	58 (4)
H (71)	9230 (20)	-457 (11)	3585 (14)	37 (10)
H (72)	9631 (18)	-513 (11)	3394 (13)	21 (9)
H (2A)	1690 (10)	1156 (5)	595 (6)	73 (5)
H (4A)	2870 (10)	2110 (6)	1969 (7)	82 (5)
H (3A)	1526 (11)	1428 (6)	1615 (7)	87 (5)
H (5A)	4242 (9)	2107 (5)	1340 (6)	55 (4)
H (1B)	5849 (10)	2283 (6)	-1192 (6)	68 (5)
H (2B)	7155 (11)	2059 (6)	-1900 (8)	81 (5)
H (3B)	8389 (11)	1540 (6)	-1493 (8)	86 (6)
H (4B)	8203 (9)	953 (5)	-652 (6)	46 (4)
H (2D)	2054 (10)	532 (6)	-228 (6)	72 (5)
H (3D)	2606 (12)	83 (7)	-1130 (7)	96 (6)
H (4D)	3908 (10)	361 (6)	-1592 (7)	72 (5)
H (5D)	4941 (11)	998 (5)	-1180 (6)	71 (5)
H (2C)	7980 (11)	554 (6)	185 (7)	83 (5)
H (3C)	7435 (12)	54 (7)	1096 (8)	92 (6)
H (4C)	6020 (10)	246 (6)	1570 (7)	71 (5)
H (5C)	5135 (9)	965 (5)	1148 (6)	59 (5)
H (1E)	6418 (8)	1975 (5)	1162 (6)	52 (4)
H (2E)	6685 (9)	2720 (5)	1795 (6)	61 (4)
H (3E)	8660 (10)	1198 (6)	1264 (7)	85 (5)
H (4E)	-219 (11)	1170 (6)	542 (7)	97 (6)
H (1F)	3893 (9)	2074 (5)	-1161 (5)	35 (4)
H (2F)	3270 (10)	2883 (6)	-1630 (7)	73 (5)
H (3F)	1292 (12)	1201 (7)	-1281 (7)	96 (6)
H (4F)	4618 (9)	3726 (6)	-391 (7)	65 (5)

Tabela 9.11. Długości wiązań wodorowych (Å) i kątów płaskich (°) dla $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (2).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(11)...O(7) #6	0.701(11)	2.177(15)	2.819(3)	153(2)
O(1)-H(11)...O(4) #2	0.701(11)	2.519(16)	2.875(2)	113.9(18)
O(1)-H(11)...O(7) #6	0.701(11)	2.177(15)	2.819(3)	153(2)
O(2)-H(21)...O(1) #4	1.036(12)	1.899(11)	2.8587(15)	152.6(14)
O(2)-H(22)...O(81) #7	1.018(13)	2.013(12)	2.8703(19)	140.3(10)
O(3)-H(31)...O(7)	1.099(13)	1.644(13)	2.740(3)	174.3(12)
O(3)-H(32)...O(5)	0.898(11)	2.428(11)	2.8857(18)	111.9(9)
O(4)-H(41)...O(1A)	0.747(16)	2.102(16)	2.7523(19)	145.7(15)
O(5)-H(51)...O(5) #8	0.771(9)	2.300(8)	2.966(2)	145.0(11)
O(5)-H(52)...O(3)	0.984(12)	2.257(11)	2.8857(18)	120.6(10)
O(6)-H(61)...O(82) #9	1.204(10)	1.872(11)	2.896(2)	139.5(8)

Kody symetrii : #2 x+1,y,z #4 x-1,y,z #6 -x+2,-y,z #7 x-1/2,-y+1/2,z+1/2
 #8 -x+3/2, -y+1/2, z #9 -x+1/2, -y+1/2, z #10 -x, -y, z.

Tabela 9.12. Dane krystalograficzne struktury oraz dane pomiarowe dla kryształu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

	5
Wzór związku	$[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$
Wzór empiryczny	$\text{C}_{30} \text{H}_{39} \text{Cr Cu N}_6 \text{O}_{11.5}$
Masa molowa	783.21
T(K)	293(2)
Długość fali (Å)	0.71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	C2/c
a (Å)	13.671(3)
b (Å)	22.892(5)
c (Å)	23.295(5)
α (°)	90
β (°)	104.45(3)
γ (°)	90
Objętość (Å ³)	7060(3)
Z	8
Gęstość obliczona (Mg/m ³)	1.474
Molowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.977
F(000)	3248
Wymiary kryształu (mm)	0.24 x 0.27 x 0.31
$h_{\min}$, $h_{\max}$	-7, 16
$k_{\min}$, $k_{\max}$	-24, 23
$l_{\min}$, $l_{\max}$	-27, 27
Refleksy zmierzone / niezależne	8558 / 4528 [R(int) = 0.0393]
S	1.104
R_{obs} [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0724$, $wR_2 = 0.1279$
R_{all} , R_1 , wR_2	$R_1 = 0.1059$, $wR_2 = 0.1541$
Współczynnik ekstynkcji	0.00059(2)
$(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min}$ (e/Å ³)	0.661 / -0.729

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Tabela 9.13. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4). $U(\text{eg})$ jest definiowane jako 1/3 ortogonalizowanego tensora U_{ij} .

	x	y	z	U (eq)
Cr (1)	724 (1)	3451 (1)	-836 (1)	103 (1)
O (1A)	1087 (2)	4052 (1)	-468 (1)	148 (1)
O (2A)	-194 (2)	3168 (1)	-605 (2)	186 (1)
O (3A)	822 (4)	3516 (2)	-1555 (3)	140 (3)
O (3B)	102 (2)	3620 (1)	-1485 (1)	92 (1)
O (4A)	1646 (2)	2983 (1)	-713 (1)	126 (1)
Cu (1)	0	-17 (1)	2500	61 (1)
Cu (2)	0	3330 (1)	2500	59 (1)
N (1A)	560 (1)	611 (1)	2009 (1)	69 (1)
C (1A)	62 (2)	859 (1)	1497 (1)	87 (1)
C (2A)	490 (2)	1235 (1)	1177 (1)	97 (1)
C (3A)	1476 (2)	1366 (1)	1378 (1)	92 (1)
C (4A)	2010 (2)	1131 (1)	1904 (1)	80 (1)
C (5A)	1549 (2)	746 (1)	2211 (1)	63 (1)
N (1B)	-1543 (1)	75 (1)	2011 (1)	69 (1)
C (1B)	-2082 (2)	470 (1)	2227 (1)	61 (1)
C (2B)	3064 (2)	-602 (1)	-1929 (1)	79 (1)
C (3B)	3506 (2)	-344 (1)	-1406 (1)	90 (1)
C (4B)	2967 (2)	60 (1)	-1183 (1)	91 (1)
C (5B)	-1999 (2)	-180 (1)	1493 (1)	88 (1)
N (1C)	262 (1)	-734 (1)	1988 (1)	66 (1)
C (1C)	446 (2)	-715 (1)	1446 (1)	81 (1)
C (2C)	506 (2)	-1204 (1)	1123 (1)	81 (1)
C (3C)	344 (2)	-1729 (1)	1338 (1)	80 (1)
C (4C)	151 (2)	-1761 (1)	1888 (1)	73 (1)
C (5C)	103 (2)	-1259 (1)	2205 (1)	60 (1)
N (1D)	-833 (1)	4049 (1)	2059 (1)	67 (1)
C (1D)	-1619 (2)	4028 (1)	1584 (1)	90 (1)
C (2D)	-2004 (2)	4514 (1)	1266 (1)	91 (1)
C (3D)	-1598 (2)	5039 (1)	1431 (1)	97 (1)
C (4D)	-798 (2)	5075 (1)	1925 (1)	82 (1)
C (5D)	-424 (2)	4573 (1)	2235 (1)	61 (1)
N (1E)	-1077 (1)	2718 (1)	2088 (1)	71 (1)
C (1E)	-1120 (2)	2461 (1)	1563 (1)	101 (1)
C (2E)	-1894 (2)	2115 (1)	1283 (1)	114 (1)
C (3E)	-2674 (2)	2030 (1)	1526 (1)	108 (1)
C (4E)	-2656 (2)	2271 (1)	2064 (1)	87 (1)
C (5E)	-1842 (2)	2628 (1)	2338 (1)	64 (1)
N (1F)	931 (1)	3255 (1)	1897 (1)	66 (1)
C (1F)	1742 (1)	2910 (1)	2080 (1)	62 (1)
C (2F)	2430 (2)	2826 (1)	1749 (1)	84 (1)
C (3F)	2277 (2)	3088 (1)	1217 (1)	103 (1)
C (4F)	1448 (2)	3438 (1)	1016 (1)	99 (1)
C (5F)	785 (2)	3517 (1)	1367 (1)	87 (1)
O (1)	3600 (1)	2974 (1)	-24 (1)	99 (1)
O (2)	3069 (2)	4136 (1)	199 (1)	117 (1)
O (3)	5961 (2)	4834 (1)	-29 (2)	173 (1)
O (4)	-549 (2)	2279 (1)	155 (1)	180 (1)
O (5)	-1782 (2)	1238 (1)	61 (1)	179 (1)
O (6)	5353 (4)	250 (2)	-320 (2)	315 (3)
O (7)	-1189 (3)	3769 (2)	104 (2)	243 (2)
O (81)	417 (3)	3129 (2)	-2436 (2)	120 (2)

Tabela 9.14. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w kryształach $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

Długości wiązań			
Cr(1)–O(3B)	1.585(3)	C(4B)–H(4B)	0.95(2)
Cr(1)–O(2A)	1.619(3)	C(5B)–C(4B) #5	1.368(3)
Cr(1)–O(4A)	1.625(2)	C(5B)–H(5B)	0.87(2)
Cr(1)–O(1A)	1.632(2)	N(1C)–C(5C)	1.343(3)
Cr(1)–O(3A)	1.719(6)	N(1C)–C(1C)	1.348(3)
O(1A)–O(3B)	2.609(4)	C(1C)–C(2C)	1.363(3)
O(1A)–O(2A)	2.643(4)	C(1C)–H(1C)	0.92(2)
O(1A)–O(4A)	2.667(4)	C(2C)–C(3C)	1.341(3)
O(1A)–O(3A)	2.755(6)	C(2C)–H(2C)	0.82(2)
O(1A)–O(2)	2.773(3)	C(3C)–C(4C)	1.373(3)
O(1A)–O(6) #1	2.969(6)	C(3C)–H(3C)	0.87(2)
O(2A)–O(3B)	2.418(5)	C(4C)–C(5C)	1.375(3)
O(2A)–O(4A)	2.624(3)	C(4C)–H(4C)	0.82(2)
O(2A)–O(7)	2.756(6)	C(5C)–C(5C) #4	1.472(4)
O(2A)–O(4)	2.817(5)	N(1D)–C(1D)	1.337(3)
O(2A)–O(3A)	2.999(7)	N(1D)–C(5D)	1.341(3)
O(3A)–O(3B)	1.065(6)	C(1D)–C(2D)	1.367(4)
O(3A)–O(81)	2.176(7)	C(1D)–H(1D)	0.97(2)
O(3A)–O(4A)	2.346(6)	C(2D)–C(3D)	1.340(4)
O(3A)–O(81) #2	2.681(6)	C(2D)–H(2D)	1.00(2)
O(3B)–O(81)	2.615(5)	C(3D)–C(4D)	1.379(3)
O(3B)–O(81) #2	2.683(5)	C(3D)–H(3D)	0.87(2)
O(3B)–O(4A)	2.815(4)	C(4D)–C(5D)	1.385(3)
O(4A)–O(1)	2.752(3)	C(4D)–H(4D)	0.892(18)
O(4A)–O(1) #3	2.855(3)	C(5D)–C(5D) #4	1.469(4)
Cu(1)–N(1A) #4	2.098(2)	N(1E)–C(5E)	1.335(3)
Cu(1)–N(1A)	2.098(2)	N(1E)–C(1E)	1.344(3)
Cu(1)–N(1C)	2.1112(19)	C(1E)–C(2E)	1.352(4)
Cu(1)–N(1C) #4	2.1112(19)	C(1E)–H(1E)	0.94(3)
Cu(1)–N(1B) #4	2.1430(18)	C(2E)–C(3E)	1.341(4)
Cu(1)–N(1B)	2.1430(18)	C(2E)–H(2E)	0.84(2)
Cu(2)–N(1E)	2.0836(19)	C(3E)–C(4E)	1.363(4)
Cu(2)–N(1E) #4	2.0836(19)	C(3E)–H(3E)	0.77(2)
Cu(2)–N(1D) #4	2.1176(19)	C(4E)–C(5E)	1.400(3)
Cu(2)–N(1D)	2.1176(18)	C(4E)–H(4E)	0.84(2)
Cu(2)–N(1F) #4	2.125(2)	C(5E)–C(1F) #4	1.477(3)
Cu(2)–N(1F)	2.125(2)	N(1F)–C(5F)	1.341(3)
N(1A)–C(1A)	1.344(3)	N(1F)–C(1F)	1.341(3)
N(1A)–C(5A)	1.352(3)	C(1F)–C(2F)	1.371(3)
C(1A)–C(2A)	1.362(4)	C(1F)–C(5E) #4	1.477(3)
C(1A)–H(1A)	0.928(19)	C(2F)–C(3F)	1.346(4)
C(2A)–C(3A)	1.346(3)	C(2F)–H(2F)	0.90(2)
C(2A)–H(2A)	0.89(2)	C(3F)–C(4F)	1.371(4)
C(3A)–C(4A)	1.370(3)	C(3F)–H(3F)	0.81(3)
C(3A)–H(3A)	0.89(2)	C(4F)–C(5F)	1.376(4)
C(4A)–C(5A)	1.382(3)	C(4F)–H(4F)	0.89(2)
C(4A)–H(4A)	0.809(17)	C(5F)–H(5F)	0.98(2)
C(5A)–C(1B) #4	1.471(3)	O(1)–O(4) #3	2.816(4)
N(1B)–C(1B)	1.342(3)	O(1)–O(2)	2.838(3)
N(1B)–C(5B)	1.344(3)	O(1)–O(4A) #3	2.855(3)
C(1B)–C(2B) #5	1.383(3)	O(1)–H(11)	0.87(2)
C(1B)–C(5A) #4	1.471(3)	O(1)–H(12)	0.81(2)
C(2B)–C(3B)	1.353(3)	O(2)–O(3) #6	2.782(4)
C(2B)–C(1B) #5	1.383(3)	O(2)–H(21)	0.94(2)
C(2B)–H(2B)	0.83(2)	O(2)–H(22)	0.66(2)
C(3B)–C(4B)	1.364(4)	O(3)–O(5) #3	2.709(4)
C(3B)–H(3B)	0.94(2)	O(3)–O(3) #6	2.769(6)
C(4B)–C(5B) #5	1.368(3)	O(3)–O(2) #6	2.782(4)
O(3)–H(31)	0.83(2)	O(6)–O(1A) #9	2.969(6)

O(3)-H(32)	0.83(2)	O(6)-H(61)	1.26(2)
O(4)-O(1)#3	2.816(4)	O(6)-H(62)	1.51(2)
O(4)-O(5)	2.895(4)	O(7)-O(6)#3	2.513(7)
O(4)-H(41)	1.14(2)	O(7)-O(5)#7	2.704(5)
O(4)-H(42)	1.06(2)	O(7)-H(71)	1.23(2)
O(5)-O(7)#7	2.704(5)	O(7)-H(72)	0.92(2)
O(5)-O(3)#3	2.709(4)	O(81)-O(81)#2	1.104(7)
O(5)-H(51)	1.381(16)	O(81)-O(3B)#2	2.683(5)
O(5)-H(52)	1.554(16)	O(81)-O(3A)#2	2.681(6)
O(6)-O(6)#8	2.275(11)	O(81)-H(81)	0.760(18)
O(6)-O(7)#3	2.513(7)		
Katy			
O(3B)-Cr(1)-O(2A)	97.99(16)	O(4)-O(2A)-O(3A)	147.07(17)
O(3B)-Cr(1)-O(4A)	122.56(15)	O(3B)-O(3A)-Cr(1)	64.5(3)
O(2A)-Cr(1)-O(4A)	107.99(13)	O(3B)-O(3A)-O(81)	102.1(4)
O(3B)-Cr(1)-O(1A)	108.41(15)	Cr(1)-O(3A)-O(81)	145.1(3)
O(2A)-Cr(1)-O(1A)	108.79(16)	O(3B)-O(3A)-O(4A)	104.9(4)
O(4A)-Cr(1)-O(1A)	109.95(12)	Cr(1)-O(3A)-O(4A)	43.83(14)
O(3B)-Cr(1)-O(3A)	37.3(2)	O(81)-O(3A)-O(4A)	122.2(3)
O(2A)-Cr(1)-O(3A)	127.9(2)	O(3B)-O(3A)-O(81)#2	78.6(3)
O(4A)-Cr(1)-O(3A)	89.1(2)	Cr(1)-O(3A)-O(81)#2	129.8(3)
O(1A)-Cr(1)-O(3A)	110.6(2)	O(81)-O(3A)-O(81)#2	23.44(19)
Cr(1)-O(1A)-O(3B)	35.20(9)	O(4A)-O(3A)-O(81)#2	128.9(3)
Cr(1)-O(1A)-O(2A)	35.45(10)	O(3B)-O(3A)-O(1A)	70.9(3)
O(3B)-O(1A)-O(2A)	54.82(12)	Cr(1)-O(3A)-O(1A)	33.67(13)
Cr(1)-O(1A)-O(4A)	34.94(7)	O(81)-O(3A)-O(1A)	172.8(3)
O(3B)-O(1A)-O(4A)	64.48(10)	O(4A)-O(3A)-O(1A)	62.44(16)
O(2A)-O(1A)-O(4A)	59.24(9)	O(81)#2-O(3A)-O(1A)	149.6(2)
Cr(1)-O(1A)-O(3A)	35.74(14)	O(3B)-O(3A)-O(2A)	47.9(3)
O(3B)-O(1A)-O(3A)	22.69(13)	Cr(1)-O(3A)-O(2A)	25.22(11)
O(2A)-O(1A)-O(3A)	67.47(15)	O(81)-O(3A)-O(2A)	122.2(2)
O(4A)-O(1A)-O(3A)	51.24(13)	O(4A)-O(3A)-O(2A)	57.26(15)
Cr(1)-O(1A)-O(2)	118.69(13)	O(81)#2-O(3A)-O(2A)	104.6(2)
O(3B)-O(1A)-O(2)	138.26(14)	O(1A)-O(3A)-O(2A)	54.49(14)
O(2A)-O(1A)-O(2)	130.24(12)	O(3A)-O(3B)-Cr(1)	78.2(3)
O(2A)-O(1A)-O(6)#1	119.19(15)	O(3A)-O(3B)-O(2A)	113.0(4)
O(4A)-O(1A)-O(6)#1	174.35(13)	Cr(1)-O(3B)-O(2A)	41.55(9)
O(3A)-O(1A)-O(6)#1	123.18(16)	O(3A)-O(3B)-O(1A)	86.4(3)
O(2)-O(1A)-O(6)#1	100.50(12)	Cr(1)-O(3B)-O(1A)	36.40(8)
Cr(1)-O(2A)-O(3B)	40.47(11)	O(2A)-O(3B)-O(1A)	63.31(11)
Cr(1)-O(2A)-O(4A)	36.07(8)	O(3A)-O(3B)-O(81)	54.5(3)
O(3B)-O(2A)-O(4A)	67.72(12)	Cr(1)-O(3B)-O(81)	122.67(19)
Cr(1)-O(2A)-O(1A)	35.76(9)	O(2A)-O(3B)-O(81)	129.20(18)
O(3B)-O(2A)-O(1A)	61.87(11)	O(1A)-O(3B)-O(81)	140.80(17)
O(4A)-O(2A)-O(1A)	60.82(10)	O(3A)-O(3B)-O(81)#2	78.5(3)
Cr(1)-O(2A)-O(7)	122.62(18)	Cr(1)-O(3B)-O(81)#2	138.1(2)
O(3B)-O(2A)-O(7)	120.41(17)	O(2A)-O(3B)-O(81)#2	123.63(17)
O(4A)-O(2A)-O(7)	140.02(14)	O(1A)-O(3B)-O(81)#2	164.80(18)
O(1A)-O(2A)-O(7)	87.53(14)	O(81)-O(3B)-O(81)#2	24.00(16)
Cr(1)-O(2A)-O(4)	140.11(15)	O(3A)-O(3B)-O(4A)	53.6(3)
O(3B)-O(2A)-O(4)	158.90(17)	Cr(1)-O(3B)-O(4A)	29.11(9)
O(4A)-O(2A)-O(4)	105.25(13)	O(2A)-O(3B)-O(4A)	59.63(10)
O(1A)-O(2A)-O(4)	133.62(14)	O(1A)-O(3B)-O(4A)	58.75(9)
O(7)-O(2A)-O(4)	78.23(15)	O(81)-O(3B)-O(4A)	93.59(14)
Cr(1)-O(2A)-O(3A)	26.88(12)	O(81)#2-O(3B)-O(4A)	111.23(15)
O(3B)-O(2A)-O(3A)	19.07(12)	Cr(1)-O(4A)-O(3A)	47.10(16)
O(4A)-O(2A)-O(3A)	48.74(12)	Cr(1)-O(4A)-O(2A)	35.94(8)
O(1A)-O(2A)-O(3A)	58.03(13)	O(3A)-O(4A)-O(2A)	74.00(17)
O(7)-O(2A)-O(3A)	134.30(18)	Cr(1)-O(4A)-O(1A)	35.11(8)
O(3A)-O(4A)-O(1A)	66.32(17)	C(5A)-C(4A)-H(4A)	118.1(13)
O(2A)-O(4A)-O(1A)	59.94(10)	N(1A)-C(5A)-C(4A)	120.71(18)

Cr(1)-O(4A)-O(1)	134.89(13)	N(1A)-C(5A)-C(1B)#4	116.23(19)
O(3A)-O(4A)-O(1)	133.27(17)	C(4A)-C(5A)-C(1B)#4	123.06(18)
O(2A)-O(4A)-O(1)	139.42(13)	C(1B)-N(1B)-C(5B)	117.01(19)
O(1A)-O(4A)-O(1)	99.80(10)	C(1B)-N(1B)-Cu(1)	115.24(13)
Cr(1)-O(4A)-O(3B)	28.33(8)	C(5B)-N(1B)-Cu(1)	127.49(17)
O(3A)-O(4A)-O(3B)	21.44(16)	N(1B)-C(1B)-C(2B)#5	120.9(2)
O(2A)-O(4A)-O(3B)	52.65(11)	N(1B)-C(1B)-C(5A)#4	115.27(17)
O(1A)-O(4A)-O(3B)	56.77(9)	C(2B)#5-C(1B)-C(5A)#4	123.8(2)
O(1)-O(4A)-O(3B)	147.21(13)	C(3B)-C(2B)-C(1B)#5	121.1(2)
Cr(1)-O(4A)-O(1)#3	114.20(12)	C(3B)-C(2B)-H(2B)	123.9(13)
O(3A)-O(4A)-O(1)#3	142.92(16)	C(1B)#5-C(2B)-H(2B)	114.9(13)
O(2A)-O(4A)-O(1)#3	78.85(10)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	118.6(2)
O(1A)-O(4A)-O(1)#3	119.52(12)	C(2B)-C(3B)-H(3B)	120.6(14)
O(1)-O(4A)-O(1)#3	83.48(9)	C(4B)-C(3B)-H(3B)	120.8(14)
O(3B)-O(4A)-O(1)#3	126.84(11)	C(3B)-C(4B)-C(5B)#5	118.5(2)
N(1A)#4-Cu(1)-N(1A)	93.45(11)	C(3B)-C(4B)-H(4B)	125.0(14)
N(1A)#4-Cu(1)-N(1C)	167.81(7)	C(5B)#5-C(4B)-H(4B)	116.4(14)
N(1A)-Cu(1)-N(1C)	95.04(8)	N(1B)-C(5B)-C(4B)#5	124.0(3)
N(1A)#4-Cu(1)-N(1C)#4	95.04(8)	N(1B)-C(5B)-H(5B)	112.4(11)
N(1C)-Cu(1)-N(1C)#4	167.81(7)	C(4B)#5-C(5B)-H(5B)	123.5(11)
N(1A)#4-Cu(1)-N(1B)#4	78.03(10)	C(5C)-N(1C)-C(1C)	117.9(2)
N(1A)-Cu(1)-N(1B)#4	95.04(7)	C(5C)-N(1C)-Cu(1)	114.64(14)
N(1C)-Cu(1)-N(1B)#4	77.14(7)	C(1C)-N(1C)-Cu(1)	126.98(16)
N(1C)#4-Cu(1)-N(1B)#4	95.37(7)	N(1C)-C(1C)-C(2C)	122.7(2)
N(1A)#4-Cu(1)-N(1B)	93.39(7)	N(1C)-C(1C)-H(1C)	110.8(14)
N(1A)-Cu(1)-N(1B)	77.14(7)	C(2C)-C(1C)-H(1C)	126.5(14)
N(1C)-Cu(1)-N(1B)	95.04(7)	C(3C)-C(2C)-C(1C)	119.4(2)
N(1C)#4-Cu(1)-N(1B)	93.39(7)	C(3C)-C(2C)-H(2C)	121.4(17)
N(1B)#4-Cu(1)-N(1B)	95.37(7)	C(1C)-C(2C)-H(2C)	119.2(17)
N(1E)-Cu(2)-N(1E)#4	168.73(11)	C(2C)-C(3C)-C(4C)	119.1(2)
N(1E)-Cu(2)-N(1D)#4	95.61(11)	C(2C)-C(3C)-H(3C)	122.4(15)
N(1E)#4-Cu(2)-N(1D)#4	168.17(7)	C(4C)-C(3C)-H(3C)	118.5(15)
N(1E)-Cu(2)-N(1D)	93.82(7)	C(3C)-C(4C)-C(5C)	120.0(2)
N(1D)#4-Cu(2)-N(1D)	93.82(7)	C(3C)-C(4C)-H(4C)	121.4(14)
N(1E)-Cu(2)-N(1F)#4	168.17(7)	C(5C)-C(4C)-H(4C)	118.5(14)
N(1E)#4-Cu(2)-N(1F)#4	77.80(10)	N(1C)-C(5C)-C(4C)	120.8(2)
N(1D)#4-Cu(2)-N(1F)#4	77.29(7)	N(1C)-C(5C)-C(5C)#4	116.01(12)
N(1E)-Cu(2)-N(1F)	96.45(7)	C(4C)-C(5C)-C(5C)#4	123.16(13)
N(1E)#4-Cu(2)-N(1F)	94.58(7)	C(1D)-N(1D)-C(5D)	118.22(19)
N(1D)-Cu(2)-N(1F)#4	92.57(7)	C(1D)-N(1D)-Cu(2)	126.65(17)
N(1E)-Cu(2)-N(1F)	96.45(7)	C(5D)-N(1D)-Cu(2)	114.45(12)
N(1E)#4-Cu(2)-N(1F)	77.29(7)	N(1D)-C(1D)-C(2D)	122.7(2)
N(1D)#4-Cu(2)-N(1F)	92.57(7)	N(1D)-C(1D)-H(1D)	113.0(12)
N(1D)-Cu(2)-N(1F)	94.58(7)	C(2D)-C(1D)-H(1D)	124.2(12)
N(1F)#4-Cu(2)-N(1F)	170.81(10)	C(3D)-C(2D)-C(1D)	119.9(2)
C(1A)-N(1A)-C(5A)	117.0(2)	C(3D)-C(2D)-H(2D)	123.4(15)
C(1A)-N(1A)-Cu(1)	126.92(16)	C(1D)-C(2D)-H(2D)	116.4(15)
C(5A)-N(1A)-Cu(1)	115.87(14)	C(2D)-C(3D)-C(4D)	118.6(2)
N(1A)-C(1A)-C(2A)	124.1(2)	C(2D)-C(3D)-H(3D)	121.6(15)
C(2A)-C(1A)-H(1A)	114.0(12)	C(4D)-C(3D)-H(3D)	119.8(15)
C(3A)-C(2A)-C(1A)	121.7(12)	C(3D)-C(4D)-C(5D)	119.9(2)
C(3A)-C(2A)-H(2A)	118.8(2)	C(3D)-C(4D)-H(4D)	124.9(11)
C(1A)-C(2A)-H(2A)	118.8(16)	C(5D)-C(4D)-H(4D)	115.2(11)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	122.4(16)	N(1D)-C(5D)-C(4D)	120.68(18)
C(2A)-C(3A)-H(3A)	119.1(3)	N(1D)-C(5D)-C(5D)#4	116.00(11)
C(4A)-C(3A)-H(3A)	122.6(13)	C(4D)-C(5D)-C(5D)#4	123.32(13)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	118.2(13)	C(5E)-N(1E)-C(1E)	117.9(2)
C(3A)-C(4A)-H(4A)	120.3(2)	C(5E)-N(1E)-Cu(2)	116.31(14)
N(1E)-C(1E)-C(2E)	121.6(13)	C(1E)-N(1E)-Cu(2)	125.36(17)
N(1E)-C(1E)-H(1E)	123.1(3)	O(5)#3-O(3)-H(3I)	120.2(17)
	113.2(14)	O(3)#6-O(3)-H(3I)	66.3(17)

C(2E)-C(1E)-H(1E)	123.6(14)	O(2)#6-O(3)-H(31)	72.5(16)
C(3E)-C(2E)-C(1E)	119.4(3)	O(5)#3-O(3)-H(32)	135.9(17)
C(3E)-C(2E)-H(2E)	128.1(16)	O(3)#6-O(3)-H(32)	91.3(18)
C(1E)-C(2E)-H(2E)	112.5(16)	O(2)#6-O(3)-H(32)	25.5(18)
C(2E)-C(3E)-C(4E)	119.6(3)	H(31)-O(3)-H(32)	85(2)
C(2E)-C(3E)-H(3E)	114.9(19)	O(1)#3-O(4)-O(2A)	76.41(11)
C(4E)-C(3E)-H(3E)	125(2)	O(1)#3-O(4)-O(5)	111.78(13)
C(3E)-C(4E)-C(5E)	119.0(3)	O(2A)-O(4)-O(5)	137.31(13)
C(3E)-C(4E)-H(4E)	134.6(12)	O(1)#3-O(4)-H(41)	103.0(11)
C(5E)-C(4E)-H(4E)	106.3(12)	O(2A)-O(4)-H(41)	30.0(11)
N(1E)-C(5E)-C(4E)	120.8(2)	O(5)-O(4)-H(41)	134.4(9)
N(1E)-C(5E)-C(1F)#4	115.48(18)	O(1)#3-O(4)-H(42)	155.9(14)
C(4E)-C(5E)-C(1F)#4	123.7(2)	O(2A)-O(4)-H(42)	79.5(14)
C(5F)-N(1F)-C(1F)	118.5(2)	O(5)-O(4)-H(42)	86.7(13)
C(5F)-N(1F)-Cu(2)	126.57(16)	H(41)-O(4)-H(42)	53.6(16)
C(1F)-N(1F)-Cu(2)	114.92(14)	O(7)#7-O(5)-O(3)#3	114.08(16)
N(1F)-C(1F)-C(2F)	122.2(2)	O(7)#7-O(5)-O(4)	124.98(16)
N(1F)-C(1F)-C(5E)#4	115.38(19)	O(3)#3-O(5)-O(4)	120.70(14)
C(2F)-C(1F)-C(5E)#4	122.46(19)	O(7)#7-O(5)-H(51)	56.8(6)
C(3F)-C(2F)-C(1F)	119.0(2)	O(3)#3-O(5)-H(51)	70.8(7)
C(3F)-C(2F)-H(2F)	124.4(16)	O(4)-O(5)-H(51)	148.7(6)
C(1F)-C(2F)-H(2F)	116.5(15)	O(7)#7-O(5)-H(52)	73.0(6)
C(2F)-C(3F)-C(4F)	120.0(3)	O(3)#3-O(5)-H(52)	143.6(6)
C(2F)-C(3F)-H(3F)	118.9(16)	O(4)-O(5)-H(52)	60.5(6)
C(4F)-C(3F)-H(3F)	121.1(16)	H(51)-O(5)-H(52)	129.5(9)
C(3F)-C(4F)-C(5F)	119.0(2)	O(6)#8-O(6)-O(7)#3	124.3(4)
C(3F)-C(4F)-H(4F)	129.5(15)	O(6)#8-O(6)-O(1A)#9	79.8(3)
C(5F)-C(4F)-H(4F)	111.5(15)	O(7)#3-O(6)-O(1A)#9	134.3(2)
N(1F)-C(5F)-C(4F)	121.3(2)	O(6)#8-O(6)-H(61)	88.6(13)
N(1F)-C(5F)-H(5F)	120.4(14)	O(7)#3-O(6)-H(61)	89.7(12)
C(4F)-C(5F)-H(5F)	118.3(14)	O(1A)#9-O(6)-H(61)	49.3(11)
O(4A)-O(1)-O(4)#3	138.16(11)	O(6)#8-O(6)-H(62)	41.4(10)
O(4A)-O(1)-O(2)	81.05(8)	O(7)#3-O(6)-H(62)	137.9(8)
O(4)#3-O(1)-O(2)	120.32(10)	O(1A)#9-O(6)-H(62)	39.6(9)
O(4A)-O(1)-O(4A)#3	96.52(9)	H(61)-O(6)-H(62)	56.9(14)
O(4)#3-O(1)-O(4A)#3	99.42(10)	O(6)#3-O(7)-O(5)#7	115.7(2)
O(2)-O(1)-O(4A)#3	122.36(10)	O(6)#3-O(7)-O(2A)	107.4(2)
O(4A)-O(1)-H(11)	15.3(17)	O(5)#7-O(7)-O(2A)	123.63(17)
O(4)#3-O(1)-H(11)	125.2(17)	O(6)#3-O(7)-H(71)	13.1(11)
O(2)-O(1)-H(11)	95.7(17)	O(5)#7-O(7)-H(71)	127.4(11)
O(4A)#3-O(1)-H(11)	92.4(17)	O(2A)-O(7)-H(71)	94.6(11)
O(4A)-O(1)-H(12)	115.4(16)	O(6)#3-O(7)-H(72)	121.9(15)
O(4)#3-O(1)-H(12)	85.7(17)	O(5)#7-O(7)-H(72)	111.3(13)
O(2)-O(1)-H(12)	120.7(17)	O(2A)-O(7)-H(72)	14.7(14)
O(4A)#3-O(1)-H(12)	19.0(16)	H(71)-O(7)-H(72)	109.2(18)
H(11)-O(1)-H(12)	111(2)	O(81)#2-O(81)-O(3A)	104.9(4)
O(1A)-O(2)-O(3)#6	114.35(10)	O(81)#2-O(81)-O(3B)	81.4(4)
O(1A)-O(2)-O(1)	95.24(9)	O(3A)-O(81)-O(3B)	23.47(16)
O(3)#6-O(2)-O(1)	127.94(11)	O(81)#2-O(81)-O(3B)#2	74.6(3)
O(1A)-O(2)-H(21)	11.6(15)	O(3A)-O(81)-O(3B)#2	131.2(3)
O(3)#6-O(2)-H(21)	102.9(16)	O(3B)-O(81)-O(3B)#2	123.6(2)
O(1)-O(2)-H(21)	104.9(15)	O(81)#2-O(81)-O(3A)#2	51.7(3)
O(1A)-O(2)-H(22)	76.7(19)	O(3A)-O(81)-O(3A)#2	130.5(3)
O(3)#6-O(2)-H(22)	68(2)	O(3B)-O(81)-O(3A)#2	113.6(2)
O(1)-O(2)-H(22)	79(2)	O(3B)#2-O(81)-O(3A)#2	22.90(14)
H(21)-O(2)-H(22)	73(2)	O(81)#2-O(81)-H(81)	148.7(18)
O(5)#3-O(3)-O(3)#6	130.87(17)	O(3A)-O(81)-H(81)	45.6(17)
O(5)#3-O(3)-O(2)#6	123.27(14)	O(3B)-O(81)-H(81)	68.8(17)
O(3)#6-O(3)-O(2)#6	105.46(15)	O(3B)#2-O(81)-H(81)	130.3(17)
O(3A)#2-O(81)-H(81)	150.9(17)	O(3A)#2-O(81)-H(81)	150.9(17)

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

Tabela 9.15. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla dla kryształu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[\text{h}^2 \text{a}^* \text{U}_{11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U}_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	96(1)	88(1)	102(1)	20(1)	-20(1)	-11(1)
O(1A)	177(2)	94(2)	139(2)	9(1)	-28(2)	-45(2)
O(2A)	91(1)	171(2)	298(3)	-21(2)	50(2)	-63(1)
O(3A)	87(3)	115(4)	188(5)	11(4)	-20(3)	-22(3)
O(3B)	99(2)	103(2)	55(2)	7(2)	-16(2)	36(2)
O(4A)	85(1)	144(2)	145(2)	0(2)	21(1)	29(1)
Cu(1)	60(1)	62(1)	60(1)	0	12(1)	0
Cu(2)	58(1)	63(1)	58(1)	0	17(1)	0
N(1A)	72(1)	64(1)	67(1)	-4(1)	12(1)	0(1)
C(1A)	88(2)	80(2)	86(2)	4(2)	7(1)	-10(2)
C(2A)	115(2)	84(2)	83(2)	19(2)	12(2)	1(2)
C(3A)	126(2)	72(2)	84(2)	11(1)	39(1)	-15(2)
C(4A)	84(2)	74(2)	84(2)	-2(1)	25(1)	-8(1)
C(5A)	73(1)	56(2)	66(1)	-5(1)	30(1)	0(1)
N(1B)	67(1)	66(1)	73(1)	-5(1)	14(1)	5(1)
C(1B)	62(1)	52(2)	68(1)	4(1)	16(1)	5(1)
C(2B)	77(2)	79(2)	79(2)	-9(1)	18(1)	7(1)
C(3B)	71(2)	99(2)	99(2)	5(2)	15(1)	9(2)
C(4B)	86(2)	91(2)	89(2)	-9(2)	10(1)	-4(2)
C(5B)	88(2)	78(2)	98(2)	-10(2)	22(1)	18(2)
N(1C)	57(1)	70(1)	68(1)	7(1)	13(1)	4(1)
C(1C)	82(2)	76(2)	83(2)	11(1)	19(1)	3(1)
C(2C)	85(2)	83(2)	76(1)	-5(1)	25(1)	7(1)
C(3C)	85(2)	72(2)	83(2)	-12(1)	21(1)	6(1)
C(4C)	76(1)	70(2)	75(1)	2(1)	24(1)	3(1)
C(5C)	55(1)	54(2)	68(1)	-4(1)	10(1)	3(1)
N(1D)	64(1)	70(1)	65(1)	-7(1)	10(1)	-4(1)
C(1D)	84(2)	90(2)	92(2)	-4(2)	15(1)	-6(2)
C(2D)	80(2)	109(2)	74(2)	18(2)	3(1)	8(2)
C(3D)	112(2)	87(2)	90(2)	26(2)	22(2)	25(2)
C(4D)	93(2)	69(2)	86(2)	3(1)	27(1)	1(1)
C(5D)	73(1)	47(1)	67(1)	1(1)	26(1)	-2(1)
N(1E)	71(1)	70(1)	75(1)	-5(1)	27(1)	3(1)
C(1E)	93(2)	117(2)	96(2)	-26(2)	31(1)	-14(2)
C(2E)	125(2)	118(3)	100(2)	-34(2)	31(2)	14(2)
C(3E)	97(2)	92(2)	112(2)	-21(2)	-17(2)	0(2)
C(4E)	80(2)	76(2)	101(2)	3(2)	18(1)	-1(1)
C(5E)	61(1)	45(2)	85(1)	2(1)	14(1)	1(1)
N(1F)	68(1)	61(1)	70(1)	4(1)	20(1)	4(1)
C(1F)	57(1)	54(2)	79(1)	-5(1)	25(1)	-4(1)
C(2F)	83(2)	75(2)	102(2)	1(2)	36(1)	-1(1)
C(3F)	107(2)	108(2)	110(2)	-30(2)	58(1)	-20(2)
C(4F)	132(2)	103(2)	67(1)	4(2)	32(1)	-21(2)
C(5F)	91(2)	94(2)	76(1)	14(1)	21(1)	8(2)
O(1)	100(1)	106(2)	88(1)	16(1)	16(1)	-12(1)
O(2)	116(1)	128(2)	106(1)	-14(1)	25(1)	-29(1)
O(3)	123(2)	124(2)	260(3)	49(2)	24(2)	-15(2)
O(4)	194(2)	166(2)	183(2)	60(2)	54(2)	-9(2)
O(5)	156(2)	188(3)	188(2)	-70(2)	36(2)	3(2)
O(6)	272(5)	346(6)	271(5)	46(4)	-35(4)	-40(5)

O(7)	176(3)	313(5)	238(3)	-37(3)	52(2)	-1(3)
O(81)	138(4)	149(3)	56(2)	-2(2)	-9(2)	38(2)

Tabela 9.16. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (4).

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	-600(14)	731(9)	1359(8)	71(6)
H(2A)	148(17)	1386(11)	834(10)	100(8)
H(3A)	1787(16)	1621(10)	1196(9)	85(7)
H(4A)	2596(13)	1212(8)	2044(7)	53(5)
H(2B)	3360(15)	-835(10)	-2104(9)	76(7)
H(3B)	4174(15)	-434(10)	-1207(9)	86(7)
H(4B)	3226(17)	288(11)	-836(10)	97(8)
H(5B)	-1625(13)	-450(9)	1390(8)	61(6)
H(1C)	536(15)	-336(10)	1339(9)	82(7)
H(2C)	613(16)	-1169(11)	792(10)	94(8)
H(3C)	342(15)	-2048(10)	1139(9)	80(7)
H(4C)	44(14)	-2073(9)	2030(8)	64(6)
H(1D)	-1853(16)	3633(10)	1478(9)	85(7)
H(2D)	-2638(18)	4457(11)	944(10)	108(8)
H(3D)	-1839(17)	5356(11)	1241(10)	103(8)
H(4D)	-495(13)	5405(8)	2076(7)	58(6)
H(1E)	-549(17)	2535(11)	1419(10)	101(8)
H(2E)	-1810(17)	1979(11)	962(10)	98(8)
H(3E)	-3133(17)	1877(11)	1323(10)	100(8)
H(4E)	-3051(13)	2269(9)	2289(8)	60(6)
H(2F)	2955(16)	2588(10)	1905(9)	93(8)
H(3F)	2689(17)	3045(11)	1026(10)	96(8)
H(4F)	1254(15)	3635(9)	678(9)	79(7)
H(5F)	187(17)	3764(11)	1216(10)	96(8)
H(11)	3036(17)	2895(11)	-284(10)	105(8)
H(12)	3720(17)	2732(11)	241(10)	98(8)
H(21)	2414(18)	4187(11)	-43(10)	110(8)
H(22)	3110(17)	4161(11)	-76(10)	95(8)
H(31)	5624(17)	4987(10)	-337(10)	92(8)
H(32)	6179(18)	5168(11)	60(10)	103(8)
H(41)	-685(14)	2741(9)	-25(8)	72(6)
H(42)	-1229(17)	2519(11)	90(10)	97(8)
H(51)	-2284(11)	840(7)	329(6)	32(4)
H(52)	-2198(11)	1782(7)	-322(7)	39(5)
H(61)	6182(18)	6(11)	-85(10)	117(9)
H(62)	5428(16)	-347(10)	-33(10)	96(8)
H(71)	-632(16)	4196(10)	163(9)	83(7)
H(72)	-987(16)	3501(10)	-134(9)	82(7)
H(81)	903(15)	3152(10)	-2193(9)	78(7)

Tabela 9.17. Długości wiązań wodorowych (Å) i kątów płaskich (°) dla [Cu(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (4).

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
O(1)-H(11)...O(4A)	0.87(2)	1.92(2)	2.752(3)	158(2)
O(1)-H(12)...O(4A)#3	0.81(2)	2.10(2)	2.855(3)	154(2)
O(2)-H(21)...O(1A)	0.94(2)	1.86(2)	2.773(3)	163(2)
O(3)-H(32)...O(2)#6	0.83(2)	2.07(3)	2.782(4)	145(2)
O(4)-H(41)...O(2A)	1.14(2)	1.92(2)	2.817(5)	132.8(16)
O(6)-H(62)...O(6)#8	1.51(2)	1.52(3)	2.275(11)	97.3(14)
O(7)-H(71)...O(6)#3	1.23(2)	1.35(2)	2.513(7)	155(2)
O(7)-H(72)...O(2A)	0.92(2)	1.88(2)	2.756(6)	158(2)
O(81)-H(81)...O(3A)	0.760(18)	1.73(2)	2.176(7)	116(2)

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

Tabela 9.18. Dane krystalograficzne struktury oraz warunki pomiaru dla kryształów $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) oraz $[\text{N}(\text{bpy})_2(\text{CrO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).

	11	12
Wzór związku	$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{N}(\text{bpy})_2(\text{CrO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Wzór empiryczny	$\text{C}_{30} \text{H}_{39} \text{Cr} \text{N}_6 \text{Ni} \text{O}_{11.50}$	$\text{C}_{20} \text{H}_{28} \text{Cr} \text{N}_4 \text{Ni} \text{O}_{10}$
Masa	778.38	595.16
T(K)	293(2)	293(2)
Długość fali (Å)	0.71073	0.71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	C2/c	P2 ₁ /c
a (Å)	13.641(3)	10.854(2)
b(Å)	22.939(5)	22.665(5)
c(Å)	23.351(5)	10.623(2)
α (°)	90	90
β (°)	104.69(3)	108.93(3)
γ (°)	90	90
Objętość (Å ³)	7068(3)	2472.0(8)
Z	8	4
Gęstość obliczona (Mg/m ³)	1.463	1.599
Molowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.907	1.262
F(000)	3240	1232
Wymiary kryształu (mm)	0.31 x 0.26 x 0.21	0.25 x 0.34 x 0.28
$h_{\min}$, $h_{\max}$	-15, 15	11, 12
$k_{\min}$, $k_{\max}$	-23, 26	-22, 26
$l_{\min}$, $l_{\max}$	-26, 26	-12, 12
Refleksy zmierzone / niezależne	15879 / 5225 [R(int) = 0.0345]	13347 / 4169 [R(int) = 0.0660]
S	0.994	1.203
R_{obs} [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0700$, $wR_2 = 0.1454$	$R_1 = 0.0534$, $wR_2 = 0.1002$
R_{all} , R_1 , wR_2	$R_1 = 0.0822$, $wR_2 = 0.1544$	$R_1 = 0.0920$, $wR_2 = 0.1292$
Współczynnik ekstynkcji	0.00040(4)	0.0007(2)
$(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min}$ (e/Å ³)	1.017 / -0.946	0.672 / -0.612

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Tabela 9.19. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**). $U(\text{eq})$ jest definiowane jako 1/3 ortogonalizowanego tensora U_{ij} .

	x	y	z	U (eq)
Cr (1)	736 (1)	3443 (1)	-852 (1)	104 (1)
O (1A)	1122 (2)	4042 (1)	-493 (1)	145 (1)
O (2A)	-181 (2)	3178 (1)	-621 (2)	204 (2)
O (3A)	770 (4)	3548 (2)	-1555 (2)	186 (2)
O (3B)	42 (2)	3600 (2)	-1494 (1)	92 (1)
O (4A)	1634 (2)	2969 (1)	-726 (1)	135 (1)
Ni (1)	0	-15 (1)	2500	60 (1)
Ni (2)	0	3347 (1)	2500	58 (1)
N (1A)	531 (1)	613 (1)	2004 (1)	66 (1)
C (1A)	13 (2)	860 (1)	1493 (1)	83 (1)
C (2A)	442 (2)	1241 (1)	1174 (1)	94 (1)
C (3A)	1438 (2)	1373 (1)	1378 (1)	93 (1)
C (4A)	1977 (2)	1138 (1)	1897 (1)	82 (1)
C (5A)	1521 (1)	751 (1)	2205 (1)	63 (1)
N (1B)	-1516 (1)	68 (1)	2023 (1)	64 (1)
C (1B)	-2054 (1)	471 (1)	2236 (1)	64 (1)
C (2B)	3045 (2)	-602 (1)	-1936 (1)	78 (1)
C (3B)	3490 (2)	-338 (1)	-1413 (1)	90 (1)
C (4B)	2943 (2)	69 (1)	-1196 (1)	86 (1)
C (5B)	-1971 (2)	-190 (1)	1507 (1)	80 (1)
N (1C)	269 (1)	-722 (1)	1993 (1)	63 (1)
C (1C)	464 (2)	-699 (1)	1457 (1)	77 (1)
C (2C)	512 (2)	-1186 (1)	1123 (1)	82 (1)
C (3C)	355 (2)	-1717 (1)	1343 (1)	81 (1)
C (4C)	163 (2)	-1752 (1)	1883 (1)	74 (1)
C (5C)	117 (1)	-1250 (1)	2208 (1)	62 (1)
N (1D)	-832 (1)	4052 (1)	2056 (1)	62 (1)
C (1D)	-1624 (2)	4022 (1)	1584 (1)	81 (1)
C (2D)	-2039 (2)	4512 (1)	1267 (1)	93 (1)
C (3D)	-1620 (2)	5043 (1)	1444 (1)	94 (1)
C (4D)	-823 (2)	5082 (1)	1932 (1)	81 (1)
C (5D)	-432 (1)	4579 (1)	2235 (1)	63 (1)
N (1E)	-1049 (1)	2731 (1)	2076 (1)	69 (1)
C (1E)	-1082 (2)	2468 (1)	1558 (1)	91 (1)
C (2E)	-1882 (2)	2119 (1)	1277 (1)	105 (1)
C (3E)	-2653 (2)	2025 (1)	1528 (1)	99 (1)
C (4E)	-2625 (2)	2280 (1)	2053 (1)	85 (1)
C (5E)	-1821 (1)	2637 (1)	2333 (1)	66 (1)
N (1F)	919 (1)	3280 (1)	1912 (1)	64 (1)
C (1F)	1725 (1)	2923 (1)	2092 (1)	64 (1)
C (2F)	2402 (2)	2834 (1)	1750 (1)	85 (1)
C (3F)	2247 (2)	3101 (1)	1214 (1)	95 (1)
C (4F)	1428 (2)	3454 (1)	1026 (1)	92 (1)
C (5F)	772 (2)	3540 (1)	1382 (1)	77 (1)
O (1)	3609 (1)	2966 (1)	-19 (1)	109 (1)
O (2)	3072 (2)	4124 (1)	209 (1)	120 (1)
O (3)	5972 (2)	4858 (1)	-22 (1)	173 (1)
O (4)	-535 (2)	2313 (1)	157 (1)	186 (1)
O (5)	-1800 (2)	1252 (2)	42 (1)	209 (1)
O (6)	5488 (4)	169 (2)	-314 (2)	304 (3)
O (7)	-1185 (3)	3777 (2)	82 (2)	251 (2)
O (8)	-552 (3)	3124 (2)	7424 (2)	128 (2)

Tabela 9.20. Długości wiązań (Å) i wielkości kątów (°) dla kryształu [Ni(bpy)₃]CrO₄·7.5 H₂O (11).

Długości wiązań			
Cr(1)–O(3B)	1.598(3)	C(4B)–C(5B)#5	1.368(3)
Cr(1)–O(2A)	1.602(3)	C(5B)–C(4B)#5	1.368(3)
Cr(1)–O(4A)	1.609(2)	N(1C)–C(1C)	1.344(3)
Cr(1)–O(1A)	1.624(2)	N(1C)–C(5C)	1.349(2)
Cr(1)–O(3A)	1.672(5)	C(1C)–C(2C)	1.373(3)
O(1A)–O(2A)	2.627(3)	C(2C)–C(3C)	1.361(3)
O(1A)–O(3B)	2.629(4)	C(3C)–C(4C)	1.353(3)
O(1A)–O(4A)	2.652(3)	C(4C)–C(5C)	1.389(3)
O(1A)–O(3A)	2.656(5)	C(5C)–C(5C)#3	1.478(4)
O(1A)–O(2)	2.756(3)	N(1D)–C(1D)	1.335(2)
O(1A)–O(6)#1	2.792(6)	N(1D)–C(5D)	1.349(2)
O(1A)–O(6)#2	3.708(6)	C(1D)–C(2D)	1.386(3)
O(1A)–O(7)	3.770(5)	C(2D)–C(3D)	1.362(3)
O(2A)–O(3B)	2.344(5)	C(3D)–C(4D)	1.364(3)
O(2A)–O(4A)	2.593(3)	C(4D)–C(5D)	1.386(3)
O(2A)–O(7)	2.757(6)	C(5D)–C(5D)#3	1.479(3)
O(2A)–O(4)	2.812(5)	N(1E)–C(1E)	1.344(3)
O(2A)–O(3A)	2.932(6)	N(1E)–C(5E)	1.355(3)
O(2A)–O(1)#2	3.478(3)	C(1E)–C(2E)	1.377(3)
O(3A)–O(3B)	1.046(6)	C(2E)–C(3E)	1.345(4)
O(3A)–O(8)#3	2.201(6)	C(3E)–C(4E)	1.351(3)
O(3A)–O(4A)	2.398(5)	C(4E)–C(5E)	1.390(3)
O(3A)–O(8)#4	2.776(6)	C(5E)–C(1F)#3	1.470(3)
O(3B)–O(8)#3	2.675(5)	N(1F)–C(5F)	1.341(2)
O(3B)–O(8)#4	2.683(5)	N(1F)–C(1F)	1.350(2)
O(3B)–O(4A)	2.838(4)	C(1F)–C(2F)	1.382(3)
O(4A)–O(1)	2.779(3)	C(1F)–C(5E)#3	1.470(3)
O(4A)–O(1)#2	2.833(3)	C(2F)–C(3F)	1.359(3)
O(4A)–O(2)	3.670(3)	C(3F)–C(4F)	1.360(3)
O(4A)–O(8)#3	3.881(4)	C(4F)–C(5F)	1.382(3)
Ni(1)–N(1A)	2.0888(17)	O(1)–O(4)#2	2.801(4)
Ni(1)–N(1A)#3	2.0888(17)	O(1)–O(4A)#2	2.833(3)
Ni(1)–N(1B)	2.0936(16)	O(1)–O(2)	2.842(3)
Ni(1)–N(1B)#3	2.0936(16)	O(1)–O(2A)#2	3.478(3)
Ni(1)–N(1C)#3	2.0948(16)	O(1)–O(1)#2	3.724(4)
Ni(1)–N(1C)	2.0948(16)	O(2)–O(3)#6	2.763(3)
Ni(2)–N(1E)	2.0744(16)	O(3)–O(3)#6	2.760(5)
Ni(2)–N(1E)#3	2.0744(16)	O(3)–O(2)#6	2.763(3)
Ni(2)–N(1F)#3	2.0869(17)	O(3)–O(5)#2	2.788(4)
Ni(2)–N(1F)	2.0869(18)	O(4)–O(1)#2	2.801(4)
Ni(2)–N(1D)#3	2.0927(15)	O(4)–O(5)	2.958(4)
Ni(2)–N(1D)	2.0927(15)	O(4)–O(7)	3.466(6)
N(1A)–C(1A)	1.347(3)	O(5)–O(7)#7	2.691(5)
N(1A)–C(5A)	1.351(2)	O(5)–O(3)#2	2.788(4)
C(1A)–C(2A)	1.373(3)	O(6)–O(6)#8	2.347(11)
C(2A)–C(3A)	1.355(3)	O(6)–O(7)#2	2.604(7)
C(3A)–C(4A)	1.359(3)	O(6)–O(1A)#9	2.792(6)
C(4A)–C(5A)	1.385(3)	O(6)–O(1A)#2	3.708(6)
C(5A)–C(1B)#3	1.470(3)	O(7)–O(6)#2	2.604(7)
N(1B)–C(5B)	1.344(3)	O(7)–O(5)#7	2.691(5)
N(1B)–C(1B)	1.351(3)	O(8)–O(8)#10	1.458(7)
C(1B)–C(2B)#5	1.390(3)	O(8)–O(3A)#3	2.201(6)
C(1B)–C(5A)#3	1.470(3)	O(8)–O(3B)#3	2.675(5)
C(2B)–C(3B)	1.360(3)	O(8)–O(3B)#11	2.683(5)
C(2B)–C(1B)#5	1.390(3)	O(8)–O(3A)#11	2.776(6)
C(3B)–C(4B)	1.368(3)	O(8)–O(4A)#3	3.881(4)
O(3B)–Cr(1)–O(2A)	94.24(17)	O(1A)–O(2A)–O(4)	132.86(15)
O(3B)–Cr(1)–O(4A)	124.50(15)	O(7)–O(2A)–O(4)	76.97(15)

O(2A)-Cr(1)-O(4A)	107.70(13)	Cr(1)-O(2A)-O(3A)	27.04(12)
O(3B)-Cr(1)-O(1A)	109.35(15)	O(3B)-O(2A)-O(3A)	18.99(12)
O(2A)-Cr(1)-O(1A)	109.05(16)	O(4A)-O(2A)-O(3A)	51.01(12)
O(4A)-Cr(1)-O(1A)	110.17(12)	O(1A)-O(2A)-O(3A)	56.77(12)
O(3B)-Cr(1)-O(3A)	37.2(2)	O(7)-O(2A)-O(3A)	132.74(18)
O(2A)-Cr(1)-O(3A)	127.1(2)	O(4)-O(2A)-O(3A)	149.94(17)
O(4A)-Cr(1)-O(3A)	93.9(2)	Cr(1)-O(2A)-O(1)#2	89.01(11)
O(1A)-Cr(1)-O(3A)	107.37(19)	O(3B)-O(2A)-O(1)#2	118.93(14)
Cr(1)-O(1A)-O(2A)	35.19(10)	O(4A)-O(2A)-O(1)#2	53.24(8)
Cr(1)-O(1A)-O(3B)	34.99(9)	O(1A)-O(2A)-O(1)#2	101.23(9)
O(2A)-O(1A)-O(3B)	52.98(12)	O(7)-O(2A)-O(1)#2	117.73(16)
Cr(1)-O(1A)-O(4A)	34.73(7)	O(4)-O(2A)-O(1)#2	51.56(9)
O(2A)-O(1A)-O(4A)	58.83(9)	O(3A)-O(2A)-O(1)#2	101.40(13)
O(3B)-O(1A)-O(4A)	65.02(10)	O(3B)-O(3A)-Cr(1)	67.5(3)
Cr(1)-O(1A)-O(3A)	36.93(12)	O(3B)-O(3A)-O(8)#3	105.4(3)
O(2A)-O(1A)-O(3A)	67.41(15)	Cr(1)-O(3A)-O(8)#3	144.1(3)
O(3B)-O(1A)-O(3A)	22.82(13)	O(3B)-O(3A)-O(4A)	104.0(4)
O(4A)-O(1A)-O(3A)	53.72(12)	Cr(1)-O(3A)-O(4A)	42.03(12)
Cr(1)-O(1A)-O(2)	120.20(12)	O(8)#3-O(3A)-O(4A)	115.0(2)
O(2A)-O(1A)-O(2)	130.00(11)	O(3B)-O(3A)-O(1A)	77.1(3)
O(3B)-O(1A)-O(2)	142.62(14)	Cr(1)-O(3A)-O(1A)	35.70(11)
O(4A)-O(1A)-O(2)	85.48(9)	O(8)#3-O(3A)-O(1A)	177.3(3)
(3A)-O(1A)-O(2)	120.25(16)	O(4A)-O(3A)-O(1A)	63.04(13)
Cr(1)-O(1A)-O(6)#1	141.97(16)	O(3B)-O(3A)-O(8)#4	74.0(3)
O(2A)-O(1A)-O(6)#1	119.30(16)	Cr(1)-O(3A)-O(8)#4	128.3(3)
O(3B)-O(1A)-O(6)#1	111.42(14)	O(8)#3-O(3A)-O(8)#4	31.45(19)
O(4A)-O(1A)-O(6)#1	176.44(14)	O(4A)-O(3A)-O(8)#4	125.4(2)
O(3A)-O(1A)-O(6)#1	123.03(16)	O(1A)-O(3A)-O(8)#4	151.1(2)
O(2)-O(1A)-O(6)#1	97.81(12)	O(3B)-O(3A)-O(2A)	46.9(3)
Cr(1)-O(1A)-O(6)#2	121.23(15)	Cr(1)-O(3A)-O(2A)	25.81(11)
O(2A)-O(1A)-O(6)#2	87.47(13)	O(8)#3-O(3A)-O(2A)	125.1(2)
O(3B)-O(1A)-O(6)#2	111.69(13)	O(4A)-O(3A)-O(2A)	57.16(13)
O(4A)-O(1A)-O(6)#2	141.08(13)	O(1A)-O(3A)-O(2A)	55.82(13)
O(3A)-O(1A)-O(6)#2	133.83(15)	O(8)#4-O(3A)-O(2A)	102.93(19)
O(2)-O(1A)-O(6)#2	105.68(11)	O(3A)-O(3B)-Cr(1)	75.3(3)
O(6)#1-O(1A)-O(6)#2	39.24(19)	O(3A)-O(3B)-O(2A)	114.1(3)
Cr(1)-O(1A)-O(7)	81.79(12)	Cr(1)-O(3B)-O(2A)	42.94(10)
O(2A)-O(1A)-O(7)	46.99(11)	O(3A)-O(3B)-O(1A)	80.1(3)
O(3B)-O(1A)-O(7)	85.68(12)	Cr(1)-O(3B)-O(1A)	35.66(8)
O(4A)-O(1A)-O(7)	102.16(11)	O(2A)-O(3B)-O(1A)	63.47(11)
O(3A)-O(1A)-O(7)	107.14(15)	O(3A)-O(3B)-O(8)#3	52.5(3)
O(2)-O(1A)-O(7)	124.46(11)	Cr(1)-O(3B)-O(8)#3	117.10(18)
O(6)#1-O(1A)-O(7)	77.14(15)	O(2A)-O(3B)-O(8)#3	130.90(19)
O(6)#2-O(1A)-O(7)	40.75(11)	O(1A)-O(3B)-O(8)#3	132.53(16)
Cr(1)-O(2A)-O(3B)	42.82(12)	O(3A)-O(3B)-O(8)#4	84.0(3)
Cr(1)-O(2A)-O(4A)	36.25(8)	Cr(1)-O(3B)-O(8)#4	139.3(2)
O(3B)-O(2A)-O(4A)	69.98(13)	O(2A)-O(3B)-O(8)#4	125.19(18)
Cr(1)-O(2A)-O(1A)	35.76(9)	O(1A)-O(3B)-O(8)#4	164.05(18)
O(3B)-O(2A)-O(1A)	63.55(12)	O(8)#3-O(3B)-O(8)#4	31.58(16)
O(4A)-O(2A)-O(1A)	61.06(9)	O(3A)-O(3B)-O(4A)	55.1(3)
Cr(1)-O(2A)-O(7)	123.96(18)	Cr(1)-O(3B)-O(4A)	27.86(9)
O(3B)-O(2A)-O(7)	120.34(17)	O(2A)-O(3B)-O(4A)	59.12(10)
O(4A)-O(2A)-O(7)	141.12(15)	O(1A)-O(3B)-O(4A)	57.87(9)
O(1A)-O(2A)-O(7)	88.85(15)	O(8)#3-O(3B)-O(4A)	89.42(14)
Cr(1)-O(2A)-O(4)	139.62(15)	O(8)#4-O(3B)-O(4A)	112.83(16)
O(3B)-O(2A)-O(4)	159.04(18)	Cr(1)-O(4A)-O(3A)	44.08(14)
O(4A)-O(2A)-O(4)	104.74(13)	Cr(1)-O(4A)-O(2A)	36.05(9)
O(3A)-O(4A)-O(2A)	71.83(16)	N(1E)#3-Ni(2)-N(1D)	169.77(6)
Cr(1)-O(4A)-O(1A)	35.10(7)	N(1F)#3-Ni(2)-N(1D)	92.44(6)
O(3A)-O(4A)-O(1A)	63.24(14)	N(1F)-Ni(2)-N(1D)	94.07(6)
O(2A)-O(4A)-O(1A)	60.11(10)	N(1D)#3-Ni(2)-N(1D)	78.86(8)

Cr(1)-O(4A)-O(1)	133.50(12)	C(1A)-N(1A)-C(5A)	117.57(18)
O(3A)-O(4A)-O(1)	133.18(16)	C(1A)-N(1A)-Ni(1)	127.07(14)
O(2A)-O(4A)-O(1)	138.53(13)	C(5A)-N(1A)-Ni(1)	115.21(12)
O(1A)-O(4A)-O(1)	98.42(9)	N(1A)-C(1A)-C(2A)	123.2(2)
Cr(1)-O(4A)-O(1)#2	115.01(12)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	118.7(2)
O(3A)-O(4A)-O(1)#2	143.69(15)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	119.4(2)
O(2A)-O(4A)-O(1)#2	79.61(11)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	120.4(2)
O(1A)-O(4A)-O(1)#2	119.95(12)	N(1A)-C(5A)-C(4A)	120.72(17)
O(1)-O(4A)-O(1)#2	83.14(8)	N(1A)-C(5A)-C(1B)#3	115.54(17)
Cr(1)-O(4A)-O(3B)	27.64(8)	C(4A)-C(5A)-C(1B)#3	123.74(17)
O(3A)-O(4A)-O(3B)	20.95(15)	C(5B)-N(1B)-C(1B)	117.41(16)
O(2A)-O(4A)-O(3B)	50.90(11)	C(5B)-N(1B)-Ni(1)	127.34(14)
O(1A)-O(4A)-O(3B)	57.10(9)	C(1B)-N(1B)-Ni(1)	114.91(11)
O(1)-O(4A)-O(3B)	147.92(12)	N(1B)-C(1B)-C(2B)#5	120.79(17)
O(1)#2-O(4A)-O(3B)	125.78(11)	N(1B)-C(1B)-C(5A)#3	115.71(15)
Cr(1)-O(4A)-O(2)	83.55(9)	C(2B)#5-C(1B)-C(5A)#3	123.50(19)
O(3A)-O(4A)-O(2)	99.15(14)	C(3B)-C(2B)-C(1B)#5	120.8(2)
O(2A)-O(4A)-O(2)	100.92(10)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	118.4(2)
O(1A)-O(4A)-O(2)	48.45(7)	C(3B)-C(4B)-C(5B)#5	119.2(2)
O(1)-O(4A)-O(2)	49.98(6)	N(1B)-C(5B)-C(4B)#5	123.5(2)
O(1)#2-O(4A)-O(2)	108.04(8)	C(1C)-N(1C)-C(5C)	117.84(17)
O(3B)-O(4A)-O(2)	102.45(10)	C(1C)-N(1C)-Ni(1)	126.89(13)
Cr(1)-O(4A)-O(8)#3	71.10(10)	C(5C)-N(1C)-Ni(1)	114.85(13)
O(3A)-O(4A)-O(8)#3	30.92(14)	N(1C)-C(1C)-C(2C)	123.1(2)
O(2A)-O(4A)-O(8)#3	87.39(12)	C(3C)-C(2C)-C(1C)	118.7(2)
O(1A)-O(4A)-O(8)#3	94.14(10)	C(4C)-C(3C)-C(2C)	119.3(2)
O(1)-O(4A)-O(8)#3	131.81(11)	C(3C)-C(4C)-C(5C)	120.43(19)
O(1)#2-O(4A)-O(8)#3	128.58(10)	N(1C)-C(5C)-C(4C)	120.61(18)
O(3B)-O(4A)-O(8)#3	43.58(10)	N(1C)-C(5C)-C(5C)#3	115.68(11)
O(2)-O(4A)-O(8)#3	123.29(10)	C(4C)-C(5C)-C(5C)#3	123.70(12)
N(1A)-Ni(1)-N(1A)#3	92.90(9)	C(1D)-N(1D)-C(5D)	118.68(16)
N(1A)-Ni(1)-N(1B)	94.39(6)	C(1D)-N(1D)-Ni(2)	126.39(14)
N(1A)#3-Ni(1)-N(1B)	78.36(6)	C(5D)-N(1D)-Ni(2)	114.45(11)
N(1A)-Ni(1)-N(1B)#3	78.36(6)	N(1D)-C(1D)-C(2D)	122.3(2)
N(1A)#3-Ni(1)-N(1B)#3	94.39(6)	C(3D)-C(2D)-C(1D)	118.7(2)
N(1B)-Ni(1)-N(1B)#3	169.57(8)	C(2D)-C(3D)-C(4D)	119.8(2)
N(1A)-Ni(1)-N(1C)#3	169.13(6)	C(3D)-C(4D)-C(5D)	119.51(19)
N(1A)#3-Ni(1)-N(1C)#3	94.86(7)	N(1D)-C(5D)-C(4D)	121.05(16)
N(1B)-Ni(1)-N(1C)#3	94.62(6)	N(1D)-C(5D)-C(5D)#3	115.66(9)
N(1B)#3-Ni(1)-N(1C)#3	93.45(6)	C(4D)-C(5D)-C(5D)#3	123.30(11)
N(1A)-Ni(1)-N(1C)	94.86(7)	C(1E)-N(1E)-C(5E)	118.27(17)
N(1A)#3-Ni(1)-N(1C)	169.14(6)	C(1E)-N(1E)-Ni(2)	126.75(15)
N(1B)-Ni(1)-N(1C)	93.45(6)	C(5E)-N(1E)-Ni(2)	114.67(12)
N(1B)#3-Ni(1)-N(1C)	94.62(6)	N(1E)-C(1E)-C(2E)	122.2(2)
N(1C)#3-Ni(1)-N(1C)	78.53(9)	C(3E)-C(2E)-C(1E)	119.9(2)
N(1E)-Ni(2)-N(1E)#3	94.15(9)	C(2E)-C(3E)-C(4E)	118.7(2)
N(1E)-Ni(2)-N(1F)#3	78.90(6)	C(3E)-C(4E)-C(5E)	121.3(2)
N(1E)#3-Ni(2)-N(1F)#3	95.30(6)	N(1E)-C(5E)-C(4E)	119.70(19)
N(1E)-Ni(2)-N(1F)	95.30(6)	N(1E)-C(5E)-C(1F)#3	115.65(16)
N(1E)#3-Ni(2)-N(1F)	78.90(6)	C(4E)-C(5E)-C(1F)#3	124.6(2)
N(1F)#3-Ni(2)-N(1F)	171.57(9)	C(5F)-N(1F)-C(1F)	118.52(18)
N(1E)-Ni(2)-N(1D)#3	169.77(6)	C(5F)-N(1F)-Ni(2)	126.85(14)
N(1E)#3-Ni(2)-N(1D)#3	93.90(6)	C(1F)-N(1F)-Ni(2)	114.61(13)
N(1F)#3-Ni(2)-N(1D)#3	94.07(6)	N(1F)-C(1F)-C(2F)	121.29(18)
N(1F)-Ni(2)-N(1D)#3	92.44(6)	N(1F)-C(1F)-C(5E)#3	115.68(17)
N(1E)-Ni(2)-N(1D)	93.90(6)	C(2F)-C(1F)-C(5E)#3	123.03(17)
C(3F)-C(2F)-C(1F)	119.7(2)	O(7)#7-O(5)-O(3)#2	112.51(16)
C(2F)-C(3F)-C(4F)	119.3(2)	O(7)#7-O(5)-O(4)	125.93(17)
C(3F)-C(4F)-C(5F)	119.6(2)	O(3)#2-O(5)-O(4)	121.54(13)
N(1F)-C(5F)-C(4F)	121.60(19)	O(6)#8-O(6)-O(7)#2	114.3(3)
O(4A)-O(1)-O(4)#2	136.78(11)	O(6)#8-O(6)-O(1A)#9	92.0(3)

O(4A)-O(1)-O(4A) #2	96.86(8)	O(7) #2-O(6)-O(1A) #9	141.3(2)
O(4) #2-O(1)-O(4A) #2	98.96(9)	O(6) #8-O(6)-O(1A) #2	48.8(2)
O(4A)-O(1)-O(2)	81.52(8)	O(7) #2-O(6)-O(1A) #2	70.90(16)
O(4) #2-O(1)-O(2)	121.95(10)	O(1A) #9-O(6)-O(1A) #2	140.76(18)
O(4A) #2-O(1)-O(2)	121.11(10)	O(6) #2-O(7)-O(5) #7	110.7(2)
O(4A)-O(1)-O(2A) #2	130.99(9)	O(6) #2-O(7)-O(2A)	112.1(2)
O(4) #2-O(1)-O(2A) #2	51.86(9)	O(5) #7-O(7)-O(2A)	124.89(18)
O(4A) #2-O(1)-O(2A) #2	47.15(7)	O(6) #2-O(7)-O(4)	144.46(18)
O(2)-O(1)-O(2A) #2	141.69(9)	O(5) #7-O(7)-O(4)	102.89(16)
O(4A)-O(1)-O(1) #2	49.05(6)	O(2A)-O(7)-O(4)	52.23(12)
O(4) #2-O(1)-O(1) #2	131.48(11)	O(6) #2-O(7)-O(1A)	68.35(16)
O(4A) #2-O(1)-O(1) #2	47.81(6)	O(5) #7-O(7)-O(1A)	152.59(17)
O(2)-O(1)-O(1) #2	106.45(9)	O(2A)-O(7)-O(1A)	44.16(9)
O(2A) #2-O(1)-O(1) #2	88.40(8)	O(4)-O(7)-O(1A)	87.00(11)
O(1A)-O(2)-O(3) #6	112.77(10)	O(8) #10-O(8)-O(3A) #3	96.6(3)
O(1A)-O(2)-O(1)	94.56(8)	O(8) #10-O(8)-O(3B) #3	74.5(3)
O(3) #6-O(2)-O(1)	127.31(11)	O(3A) #3-O(8)-O(3B) #3	22.14(15)
O(1A)-O(2)-O(4A)	46.07(6)	O(8) #10-O(8)-O(3B) #11	73.9(3)
O(3) #6-O(2)-O(4A)	135.96(10)	O(3A) #3-O(8)-O(3B) #11	128.8(2)
O(1)-O(2)-O(4A)	48.50(6)	O(3B) #3-O(8)-O(3B) #11	121.3(2)
O(3) #6-O(3)-O(2) #6	107.59(13)	O(8) #10-O(8)-O(3A) #11	52.0(2)
O(3) #6-O(3)-O(5) #2	127.88(15)	O(3A) #3-O(8)-O(3A) #11	122.9(3)
O(2) #6-O(3)-O(5) #2	124.01(13)	O(3B) #3-O(8)-O(3A) #11	107.93(18)
O(1) #2-O(4)-O(2A)	76.58(11)	O(3B) #11-O(8)-O(3A) #11	22.00(14)
O(1) #2-O(4)-O(5)	110.13(12)	O(8) #10-O(8)-O(4A) #3	110.6(3)
O(2A)-O(4)-O(5)	135.55(13)	O(3A) #3-O(8)-O(4A) #3	34.05(14)
O(1) #2-O(4)-O(7)	116.84(12)	O(3B) #3-O(8)-O(4A) #3	47.00(9)
O(2A)-O(4)-O(7)	50.80(11)	O(3B) #11-O(8)-O(4A) #3	161.04(17)
O(5)-O(4)-O(7)	131.08(13)	O(3A) #11-O(8)-O(4A) #3	154.93(18)

Kody symetrii : #1 x-1/2,y+1/2,z #2 -x+1/2,-y+1/2,-z #3 -x,y,-z+1/2 #4 x,y,z-1 #5 -x,-y,-z #6 -x+1,-y+1,-z #7 -x-1/2,-y+1/2,-z #8 -x+1,-y,-z #9 x+1/2,y-1/2,z #10 -x,y,-z+3/2 #11 x,y,z+1.

Tabela 9.21. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**) Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	102(1)	83(1)	106(1)	17(1)	-16(1)	-10(1)
O(1A)	168(2)	87(1)	155(2)	0(1)	-7(2)	-28(1)
O(2A)	105(1)	190(2)	318(4)	-26(2)	59(2)	-65(1)
O(3A)	177(4)	162(3)	164(4)	45(3)	-59(3)	-87(3)
O(3B)	84(2)	105(2)	69(2)	-2(2)	-16(2)	22(2)
O(4A)	109(1)	139(2)	157(2)	-7(1)	36(1)	34(1)
Ni(1)	60(1)	58(1)	59(1)	0	11(1)	0
Ni(2)	63(1)	56(1)	57(1)	0	20(1)	0
N(1A)	70(1)	60(1)	63(1)	3(1)	9(1)	4(1)
C(1A)	82(1)	74(1)	84(1)	12(1)	6(1)	2(1)
C(2A)	125(2)	72(1)	81(1)	27(1)	17(1)	5(1)
C(3A)	122(2)	69(1)	93(1)	12(1)	35(1)	-15(1)
C(4A)	84(1)	74(1)	90(1)	5(1)	26(1)	-11(1)
C(5A)	73(1)	53(1)	65(1)	-1(1)	22(1)	1(1)
N(1B)	65(1)	60(1)	65(1)	-7(1)	11(1)	-3(1)
C(1B)	63(1)	57(1)	72(1)	1(1)	19(1)	0(1)
C(2B)	66(1)	80(1)	88(1)	-2(1)	19(1)	9(1)
C(3B)	64(1)	98(2)	97(2)	4(1)	1(1)	1(1)
C(4B)	77(1)	90(2)	79(1)	-7(1)	-4(1)	-3(1)

C (5B)	76 (1)	77 (1)	81 (1)	-16 (1)	9 (1)	3 (1)
N (1C)	62 (1)	67 (1)	62 (1)	4 (1)	19 (1)	4 (1)
C (1C)	88 (1)	70 (1)	77 (1)	3 (1)	28 (1)	3 (1)
C (2C)	90 (1)	90 (2)	69 (1)	-8 (1)	26 (1)	9 (1)
C (3C)	90 (1)	76 (1)	77 (1)	-16 (1)	23 (1)	4 (1)
C (4C)	85 (1)	61 (1)	78 (1)	2 (1)	23 (1)	1 (1)
C (5C)	55 (1)	63 (1)	65 (1)	0 (1)	8 (1)	2 (1)
N (1D)	61 (1)	65 (1)	59 (1)	0 (1)	14 (1)	3 (1)
C (1D)	79 (1)	83 (1)	77 (1)	2 (1)	10 (1)	7 (1)
C (2D)	84 (1)	114 (2)	76 (1)	14 (1)	11 (1)	24 (1)
C (3D)	108 (2)	87 (1)	89 (1)	28 (1)	26 (1)	28 (1)
C (4D)	99 (1)	66 (1)	82 (1)	10 (1)	29 (1)	7 (1)
C (5D)	77 (1)	58 (1)	60 (1)	3 (1)	29 (1)	3 (1)
N (1E)	77 (1)	60 (1)	72 (1)	-11 (1)	26 (1)	-3 (1)
C (1E)	97 (1)	94 (2)	84 (1)	-28 (1)	29 (1)	-9 (1)
C (2E)	126 (2)	84 (2)	96 (2)	-34 (1)	14 (2)	-10 (2)
C (3E)	98 (2)	77 (1)	108 (2)	-20 (1)	-2 (2)	-12 (1)
C (4E)	74 (1)	75 (1)	107 (2)	7 (1)	23 (1)	-6 (1)
C (5E)	67 (1)	51 (1)	79 (1)	3 (1)	17 (1)	2 (1)
N (1F)	70 (1)	65 (1)	62 (1)	3 (1)	26 (1)	0 (1)
C (1F)	68 (1)	56 (1)	75 (1)	-7 (1)	28 (1)	-7 (1)
C (2F)	80 (1)	77 (1)	109 (1)	-7 (1)	46 (1)	-2 (1)
C (3F)	102 (1)	95 (2)	108 (1)	-21 (1)	64 (1)	-12 (1)
C (4F)	126 (2)	96 (2)	66 (1)	1 (1)	48 (1)	-20 (1)
C (5F)	89 (1)	82 (1)	66 (1)	8 (1)	32 (1)	1 (1)
O (1)	114 (1)	103 (1)	103 (1)	13 (1)	17 (1)	-13 (1)
O (2)	123 (1)	125 (1)	114 (1)	-13 (1)	32 (1)	-30 (1)
O (3)	126 (2)	122 (2)	260 (3)	43 (2)	30 (2)	-10 (1)
O (4)	194 (2)	182 (2)	187 (2)	50 (2)	59 (2)	-14 (2)
O (5)	163 (2)	249 (3)	217 (2)	-125 (2)	51 (2)	-26 (2)
O (6)	318 (5)	351 (5)	213 (4)	34 (4)	9 (3)	-75 (4)
O (7)	198 (3)	306 (4)	249 (4)	-13 (4)	55 (3)	-12 (3)
O (8)	162 (3)	146 (3)	85 (2)	12 (2)	49 (2)	-39 (2)

Tabela 9.22. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]\text{CrO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

	x	y	z	U(eq)
H (1A)	-656 (12)	760 (7)	1350 (7)	59 (5)
H (2A)	32 (17)	1363 (10)	829 (10)	103 (7)
H (3A)	1726 (15)	1602 (8)	1178 (9)	82 (6)
H (4A)	2584 (14)	1200 (9)	2046 (8)	78 (6)
H (2B)	3352 (12)	-846 (7)	-2103 (7)	60 (5)
H (3B)	4221 (15)	-460 (9)	-1219 (9)	94 (7)
H (4B)	3207 (15)	275 (9)	-795 (9)	95 (7)
H (5B)	-1616 (12)	-452 (7)	1390 (7)	60 (5)
H (1C)	567 (12)	-344 (7)	1354 (7)	57 (5)
H (2C)	646 (16)	-1132 (10)	774 (10)	101 (7)
H (3C)	342 (13)	-2049 (8)	1109 (8)	69 (5)
H (4C)	56 (12)	-2038 (7)	2045 (7)	54 (5)
H (1D)	-1844 (14)	3582 (9)	1487 (8)	78 (6)
H (2D)	-2681 (17)	4429 (10)	945 (10)	108 (8)
H (3D)	-1894 (17)	5401 (10)	1253 (10)	108 (8)
H (4D)	-486 (15)	5410 (9)	2063 (9)	87 (6)
H (1E)	-523 (17)	2551 (11)	1389 (11)	116 (8)
H (2E)	-1751 (18)	1956 (11)	948 (11)	115 (8)
H (3E)	-3211 (19)	1896 (12)	1290 (12)	127 (9)
H (4E)	-3058 (11)	2249 (7)	2279 (7)	52 (5)

H(2F)	2918(15)	2592(9)	1906(9)	95(7)
H(3F)	2678(17)	3032(10)	994(10)	107(8)
H(4F)	1228(14)	3644(8)	671(8)	74(6)
H(5F)	141(13)	3755(8)	1240(8)	73(5)
H(11)	2964(17)	2911(10)	-301(10)	109(8)
H(12)	3620(20)	2709(13)	260(13)	150(11)
H(21)	2430(20)	4158(12)	-37(12)	133(9)
H(22)	3136(18)	4191(11)	-117(11)	118(9)
H(31)	5570(20)	4989(12)	-346(13)	144(10)
H(32)	6190(20)	5214(12)	64(12)	136(10)
H(41)	-645(9)	2761(6)	-24(6)	30(3)
H(42)	-1274(15)	2491(9)	80(9)	89(7)
H(51)	-2360(9)	857(5)	321(5)	29(3)
H(52)	-2114(16)	858(10)	320(10)	101(7)
H(61)	5415(16)	448(10)	-525(9)	101(7)
H(62)	5358(16)	199(10)	109(10)	122(7)
H(71)	-632(14)	4209(8)	141(8)	72(6)
H(72)	-999(16)	3524(9)	-116(9)	87(7)
H(81)	215(15)	3220(7)	7692(7)	69(6)

Tabela 9.23. Długości wiązań wodorowych (Å) i kątów płaskich (°) dla [Ni(bpy)₃]CrO₄·7.5H₂O (**11**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(11)...O(4A)	0.96(2)	1.84(2)	2.779(3)	164(2)
O(1)-H(12)...O(4A)#2	0.88(3)	1.98(3)	2.833(3)	165(3)
O(2)-H(21)...O(1A)	0.92(3)	1.86(3)	2.756(3)	166(3)
O(2)-H(22)...O(3)#6	0.80(3)	2.48(3)	2.763(3)	102(2)
O(3)-H(31)...O(3)#6	0.87(3)	2.49(3)	2.760(5)	99(2)
O(3)-H(32)...O(2)#6	0.87(3)	2.02(3)	2.763(3)	143(3)
O(4)-H(41)...O(2A)	1.105(13)	1.927(14)	2.812(5)	134.4(11)
O(5)-H(52)...O(3)#2	1.25(2)	2.48(2)	2.788(4)	90.5(12)
O(6)-H(61)...O(7)#2	0.80(2)	2.19(2)	2.604(7)	113.0(17)
O(6)-H(62)...O(6)#8	1.05(2)	1.60(2)	2.347(11)	123.6(17)
O(7)-H(71)...O(6)#2	1.232(19)	1.482(19)	2.604(7)	147.2(17)
O(7)-H(71)...O(6)#1	1.232(19)	3.02(2)	4.162(7)	153.7(12)
O(7)-H(71)...O(6)#2	1.232(19)	1.482(19)	2.604(7)	147.2(17)
O(7)-H(72)...O(2A)	0.82(2)	1.98(2)	2.757(6)	157(2)
O(7)-H(72)...O(4)	0.82(2)	2.88(2)	3.466(6)	129.7(19)
O(8)-H(81)...O(3A)#11	1.097(18)	1.887(17)	2.776(6)	135.3(16)

Kody symetrii : #1 x-1/2,y+1/2,z #2 -x+1/2,-y+1/2,-z #6 -x+1,-y+1,-z #8 -x+1,-y,-z #11 x,y,z+1

Tabela 9.24. Współrzędne atomowe (10⁴) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych (Å²·10³) dla kryształu [Ni(bpy)₂(OCrO₃)(H₂O)]·5H₂O (**12**). U(eq) jest definiowane jako 1/3 ortogonalizowanego tensora U_{ij}.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6039(1)	1051(1)	7564(1)	27(1)
N(1A)	6435(3)	1934(1)	8085(3)	31(1)
C(1A)	7251(4)	2139(2)	9243(3)	40(1)
C(2A)	7446(4)	2733(2)	9504(4)	53(1)
C(3A)	6820(5)	3129(2)	8545(4)	64(2)
C(4A)	6003(5)	2924(2)	7361(4)	55(1)
C(5A)	5809(3)	2321(2)	7140(3)	34(1)
N(1B)	4846(3)	1471(1)	5877(3)	30(1)
C(1B)	4063(4)	1213(2)	4784(3)	38(1)
C(2B)	3304(4)	1518(2)	3691(4)	48(1)

C (3B)	3356 (4)	2124 (2)	3728 (4)	60 (2)
C (4B)	4163 (4)	2397 (2)	4845 (4)	54 (1)
C (5B)	4918 (3)	2067 (2)	5910 (3)	33 (1)
N (1C)	4681 (3)	1001 (1)	8559 (3)	33 (1)
C (1C)	3418 (4)	1131 (2)	8069 (4)	44 (1)
C (2C)	2579 (4)	3912 (2)	3795 (4)	51 (1)
C (3C)	3059 (4)	902 (2)	84 (4)	52 (1)
C (4C)	5638 (4)	-752 (2)	9389 (4)	47 (1)
C (5C)	5160 (4)	810 (2)	9823 (3)	33 (1)
N (1D)	7173 (3)	727 (1)	9392 (3)	32 (1)
C (1D)	6552 (4)	659 (2)	303 (3)	33 (1)
C (2D)	7200 (4)	463 (2)	1578 (3)	44 (1)
C (3D)	8504 (4)	334 (2)	1921 (4)	53 (1)
C (4D)	9145 (4)	408 (2)	1017 (4)	49 (1)
C (5D)	8446 (3)	603 (2)	9757 (4)	38 (1)
Cr (1)	7825 (1)	457 (1)	5865 (1)	32 (1)
O (1)	7527 (2)	1008 (1)	6779 (2)	31 (1)
O (2)	9199 (3)	568 (1)	5644 (3)	60 (1)
O (3)	7875 (2)	-164 (1)	6677 (3)	43 (1)
O (4)	6655 (3)	414 (1)	4444 (2)	51 (1)
O (1A)	5513 (2)	167 (1)	6967 (2)	40 (1)
O (2A)	1173 (3)	3025 (1)	1170 (3)	67 (1)
O (3A)	722 (3)	1048 (1)	4332 (3)	57 (1)
O (4A)	9526 (3)	1844 (1)	7722 (3)	55 (1)
O (5A)	886 (3)	1844 (2)	497 (3)	69 (1)
O (6A)	-577 (3)	1868 (2)	2239 (3)	74 (1)

Tabela 9.25. Długości wiązań (Å) i kąty (°) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12).

Długości wiązań			
Ni (1)–O (1)	2.046 (3)	C (1D)–C (5C) #6	1.469 (5)
Ni (1)–N (1D)	2.068 (3)	C (2D)–C (3D)	1.374 (6)
Ni (1)–N (1B)	2.071 (3)	C (3D)–C (4D)	1.368 (6)
Ni (1)–N (1C)	2.076 (3)	C (4D)–C (5D) #6	1.379 (5)
Ni (1)–N (1A)	2.083 (3)	C (5D)–C (4D) #5	1.379 (5)
Ni (1)–O (1A)	2.124 (2)	Cr (1)–O (2)	1.602 (3)
N (1A)–C (5A)	1.342 (4)	Cr (1)–O (4)	1.629 (3)
N (1A)–C (1A)	1.344 (4)	Cr (1)–O (3)	1.642 (3)
C (1A)–C (2A)	1.377 (5)	Cr (1)–O (1)	1.678 (2)
C (2A)–C (3A)	1.363 (5)	O (1)–O (2)	2.677 (4)
C (3A)–C (4A)	1.364 (5)	O (1)–O (3)	2.690 (3)
C (4A)–C (5A)	1.391 (5)	O (1)–O (4)	2.709 (3)
C (5A)–C (5B)	1.468 (5)	O (1)–O (4A)	2.809 (4)
N (1B)–C (1B)	1.331 (4)	O (1)–O (1A)	2.957 (3)
N (1B)–C (5B)	1.352 (4)	O (2)–O (3)	2.653 (4)
C (1B)–C (2B)	1.372 (5)	O (2)–O (4)	2.661 (4)
C (2B)–C (3B)	1.375 (6)	O (2)–O (3A) #7	2.712 (4)
C (3B)–C (4B)	1.373 (5)	O (3)–O (4)	2.656 (4)
C (4B)–C (5B)	1.382 (5)	O (3)–O (1A)	2.783 (4)
N (1C)–C (1C)	1.332 (4)	O (3)–O (3A) #3	2.923 (4)
N (1C)–C (5C)	1.345 (4)	O (4)–O (1A) #3	2.689 (4)
C (1C)–C (2C) #1	1.374 (6)	O (1A)–O (4) #3	2.689 (4)
C (2C)–C (3C) #1	1.365 (6)	O (2A)–O (5A)	2.761 (5)
C (2C)–C (1C) #2	1.374 (6)	O (2A)–O (3A) #2	2.801 (4)
C (3C)–C (2C) #2	1.365 (6)	O (2A)–O (4A) #8	2.813 (5)
C (3C)–C (4C) #3	1.385 (6)	O (3A)–O (2) #9	2.712 (4)
C (4C)–C (3C) #3	1.385 (6)	O (3A)–O (2A) #1	2.801 (4)
C (4C)–C (5C) #4	1.393 (6)	O (3A)–O (6A)	2.889 (4)
C (5C)–C (4C) #4	1.393 (6)	O (3A)–O (3) #3	2.923 (4)
C (5C)–C (1D) #5	1.469 (5)	O (4A)–O (2A) #10	2.813 (5)

N(1D)-C(5D)	1.338(4)	O(4A)-O(5A)#11	2.836(4)
N(1D)-C(1D)#5	1.355(5)	O(4A)-O(6A)#10	2.960(4)
C(1D)-N(1D)#6	1.355(5)	O(5A)-O(6A)	2.803(5)
C(1D)-C(2D)	1.381(5)	O(5A)-O(4A)#12	2.836(4)
		O(6A)-O(4A)#8	2.960(4)
Kąty			
O(1)-Ni(1)-N(1D)	93.31(11)	N(1A)-C(1A)-C(2A)	122.4(3)
O(1)-Ni(1)-N(1B)	91.34(10)	C(3A)-C(2A)-C(1A)	119.1(4)
N(1D)-Ni(1)-N(1B)	172.19(11)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	118.8(4)
O(1)-Ni(1)-N(1C)	171.56(10)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	120.6(4)
N(1D)-Ni(1)-N(1C)	78.89(11)	N(1A)-C(5A)-C(4A)	120.3(3)
N(1B)-Ni(1)-N(1C)	96.77(11)	N(1A)-C(5A)-C(5B)	115.9(3)
O(1)-Ni(1)-N(1A)	91.80(11)	C(4A)-C(5A)-C(5B)	123.8(3)
N(1D)-Ni(1)-N(1A)	94.78(11)	C(1B)-N(1B)-C(5B)	118.4(3)
N(1B)-Ni(1)-N(1A)	78.79(11)	C(1B)-N(1B)-Ni(1)	126.6(2)
N(1C)-Ni(1)-N(1A)	92.08(12)	C(5B)-N(1B)-Ni(1)	115.0(2)
O(1)-Ni(1)-O(1A)	90.28(10)	N(1B)-C(1B)-C(2B)	123.7(3)
N(1D)-Ni(1)-O(1A)	88.01(10)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	118.1(3)
N(1B)-Ni(1)-O(1A)	98.25(10)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	118.9(4)
N(1C)-Ni(1)-O(1A)	86.24(11)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	120.4(4)
N(1A)-Ni(1)-O(1A)	176.41(10)	N(1B)-C(5B)-C(4B)	120.4(3)
C(5A)-N(1A)-C(1A)	118.8(3)	N(1B)-C(5B)-C(5A)	115.5(3)
C(5A)-N(1A)-Ni(1)	114.8(2)	C(4B)-C(5B)-C(5A)	124.1(3)
C(1A)-N(1A)-Ni(1)	126.4(2)	C(1C)-N(1C)-C(5C)	118.5(3)
C(1C)-N(1C)-Ni(1)	126.8(3)	O(4)-O(2)-O(3A)#7	121.12(14)
C(5C)-N(1C)-Ni(1)	114.7(2)	O(1)-O(2)-O(3A)#7	134.20(14)
N(1C)-C(1C)-C(2C)#1	123.4(4)	Cr(1)-O(3)-O(2)	34.64(9)
C(3C)#1-C(2C)-C(1C)#2	118.6(4)	Cr(1)-O(3)-O(4)	35.55(8)
C(2C)#2-C(3C)-C(4C)#3	119.2(4)	O(2)-O(3)-O(4)	60.17(10)
C(3C)#3-C(4C)-C(5C)#4	119.1(4)	Cr(1)-O(3)-O(1)	36.32(8)
N(1C)-C(5C)-C(4C)#4	121.1(3)	O(2)-O(3)-O(1)	60.12(10)
N(1C)-C(5C)-C(1D)#5	116.3(3)	O(4)-O(3)-O(1)	60.88(9)
C(4C)#4-C(5C)-C(1D)#5	122.6(3)	Cr(1)-O(3)-O(1A)	87.32(11)
C(5D)-N(1D)-C(1D)#5	118.3(3)	O(2)-O(3)-O(1A)	121.32(12)
C(5D)-N(1D)-Ni(1)	126.2(3)	O(4)-O(3)-O(1A)	75.87(11)
C(1D)#5-N(1D)-Ni(1)	115.4(2)	O(1)-O(3)-O(1A)	65.37(9)
N(1D)#6-C(1D)-C(2D)	121.6(3)	Cr(1)-O(3)-O(3A)#3	109.10(14)
N(1D)#6-C(1D)-C(5C)#6	114.8(3)	O(2)-O(3)-O(3A)#3	81.99(11)
C(2D)-C(1D)-C(5C)#6	123.7(4)	O(4)-O(3)-O(3A)#3	100.31(12)
C(3D)-C(2D)-C(1D)	118.8(4)	O(1)-O(3)-O(3A)#3	142.07(13)
C(4D)-C(3D)-C(2D)	120.2(3)	O(1A)-O(3)-O(3A)#3	146.44(12)
C(3D)-C(4D)-C(5D)#6	118.4(4)	Cr(1)-O(4)-O(3)	35.87(8)
N(1D)-C(5D)-C(4D)#5	122.7(4)	Cr(1)-O(4)-O(2)	34.22(9)
O(2)-Cr(1)-O(4)	110.90(16)	O(3)-O(4)-O(2)	59.85(11)
O(2)-Cr(1)-O(3)	109.71(15)	Cr(1)-O(4)-O(1A)#3	145.46(17)
O(4)-Cr(1)-O(3)	108.58(14)	O(3)-O(4)-O(1A)#3	110.43(13)
O(2)-Cr(1)-O(1)	109.37(14)	O(2)-O(4)-O(1A)#3	156.24(15)
O(4)-Cr(1)-O(1)	109.98(13)	Cr(1)-O(4)-O(1)	35.60(8)
O(3)-Cr(1)-O(1)	108.25(13)	O(3)-O(4)-O(1)	60.18(9)
Cr(1)-O(1)-Ni(1)	126.69(13)	O(2)-O(4)-O(1)	59.78(10)
Cr(1)-O(1)-O(2)	34.37(8)	O(1A)#3-O(4)-O(1)	137.43(14)
Ni(1)-O(1)-O(2)	160.28(13)	Ni(1)-O(1A)-O(4)#3	136.93(12)
Cr(1)-O(1)-O(3)	35.43(8)	Ni(1)-O(1A)-O(3)	96.82(10)
Ni(1)-O(1)-O(3)	101.72(11)	O(4)#3-O(1A)-O(3)	118.55(12)
O(2)-O(1)-O(3)	59.25(10)	Ni(1)-O(1A)-O(1)	43.79(7)
Cr(1)-O(1)-O(4)	34.42(8)	O(4)#3-O(1A)-O(1)	144.18(12)
Ni(1)-O(1)-O(4)	108.02(11)	O(3)-O(1A)-O(1)	55.80(8)
O(2)-O(1)-O(4)	59.23(10)	O(5A)-O(2A)-O(3A)#2	124.53(14)
O(3)-O(1)-O(4)	58.94(9)	O(5A)-O(2A)-O(4A)#8	102.35(14)
Cr(1)-O(1)-O(4A)	115.89(13)	O(3A)#2-O(2A)-O(4A)#8	109.21(14)
Ni(1)-O(1)-O(4A)	116.32(11)	O(2)#9-O(3A)-O(2A)#1	86.60(13)

O(2)-O(1)-O(4A)	81.60(11)	O(2)#9-O(3A)-O(6A)	115.27(14)
O(3)-O(1)-O(4A)	125.29(12)	O(2A)#1-O(3A)-O(6A)	89.17(12)
O(4)-O(1)-O(4A)	131.42(13)	O(2)#9-O(3A)-O(3)#3	112.96(13)
Cr(1)-O(1)-O(1A)	81.05(10)	O(2A)#1-O(3A)-O(3)#3	140.88(13)
Ni(1)-O(1)-O(1A)	45.93(7)	O(6A)-O(3A)-O(3)#3	109.94(13)
O(2)-O(1)-O(1A)	114.44(11)	O(1)-O(4A)-O(2A)#10	115.23(13)
O(3)-O(1)-O(1A)	58.82(9)	O(1)-O(4A)-O(5A)#11	116.86(13)
O(4)-O(1)-O(1A)	72.23(10)	O(2A)#10-O(4A)-O(5A)#11	113.19(13)
O(4A)-O(1)-O(1A)	156.03(12)	O(1)-O(4A)-O(6A)#10	128.45(13)
Cr(1)-O(2)-O(3)	35.64(9)	O(2A)#10-O(4A)-O(6A)#10	77.90(12)
Cr(1)-O(2)-O(4)	34.89(9)	O(5A)#11-O(4A)-O(6A)#10	99.09(12)
O(3)-O(2)-O(4)	59.98(10)	O(2A)-O(5A)-O(6A)	81.45(13)
Cr(1)-O(2)-O(1)	36.25(8)	O(2A)-O(5A)-O(4A)#12	104.24(13)
O(3)-O(2)-O(1)	60.64(10)	O(6A)-O(5A)-O(4A)#12	118.09(14)
O(4)-O(2)-O(1)	60.99(10)	O(5A)-O(6A)-O(3A)	104.85(14)
Cr(1)-O(2)-O(3A)#7	152.77(17)	O(5A)-O(6A)-O(4A)#8	97.77(14)
O(3)-O(2)-O(3A)#7	164.89(15)	O(3A)-O(6A)-O(4A)#8	121.28(13)

Kody symetrii : #1 x,-y+1/2,z+1/2 #2 x,-y+1/2,z-1/2 #3 -x+1,-y,-z+1 #4 -x+1,-y,-z+2 #5 x,y,z+1
 #6 x,y,z-1 #7 x+1,y,z #8 x-1,-y+1/2,z-1/2 #9 x-1,y,z #10 x+1,-y+1/2,z+1/2 #11 x+1,y,z+1
 #12 x-1,y,z-1

Tabela 9.26. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	32(1)	24(1)	24(1)	1(1)	9(1)	3(1)
N(1A)	35(2)	27(2)	32(2)	0(1)	11(1)	5(1)
C(1A)	47(2)	34(2)	34(2)	-5(2)	7(2)	3(2)
C(2A)	69(3)	40(2)	42(2)	-19(2)	9(2)	-9(2)
C(3A)	90(3)	35(2)	61(3)	-15(2)	16(3)	-7(2)
C(4A)	77(3)	29(2)	47(3)	0(2)	4(2)	4(2)
C(5A)	42(2)	30(2)	31(2)	7(2)	12(2)	4(2)
N(1B)	31(2)	30(2)	30(2)	-2(1)	11(1)	-3(1)
C(1B)	44(2)	33(2)	32(2)	0(2)	6(2)	-1(2)
C(2B)	43(2)	62(3)	34(2)	1(2)	6(2)	-5(2)
C(3B)	60(3)	60(3)	44(3)	17(2)	-5(2)	3(2)
C(4B)	70(3)	27(2)	54(2)	15(2)	7(2)	5(2)
C(5B)	34(2)	31(2)	31(2)	4(2)	7(2)	0(2)
N(1C)	38(2)	26(2)	38(2)	-4(1)	15(1)	2(1)
C(1C)	44(2)	47(2)	46(2)	9(2)	20(2)	10(2)
C(2C)	51(2)	42(2)	70(3)	0(2)	34(2)	-7(2)
C(3C)	65(2)	39(2)	72(2)	-4(2)	48(2)	-4(2)
C(4C)	69(2)	32(2)	53(2)	-2(2)	38(2)	-8(2)
C(5C)	48(2)	24(2)	30(2)	-2(2)	18(2)	-3(2)
N(1D)	37(2)	27(2)	33(2)	0(1)	11(1)	4(1)
C(1D)	51(2)	23(2)	26(2)	-2(1)	13(2)	-1(2)
C(2D)	67(3)	37(2)	28(2)	0(2)	14(2)	-1(2)
C(3D)	80(3)	41(2)	24(2)	4(2)	-3(2)	1(2)
C(4D)	50(2)	43(2)	42(2)	1(2)	-3(2)	12(2)
C(5D)	39(2)	35(2)	40(2)	3(2)	11(2)	2(2)
Cr(1)	37(1)	30(1)	33(1)	-3(1)	16(1)	-1(1)
O(1)	38(1)	25(1)	32(1)	-7(1)	15(1)	-1(1)
O(2)	54(2)	61(2)	81(2)	-12(2)	44(1)	-7(1)
O(3)	50(2)	28(1)	53(2)	9(1)	21(1)	6(1)
O(4)	59(2)	56(2)	30(1)	-5(1)	5(1)	-3(1)
O(1A)	44(1)	32(1)	48(1)	-4(1)	18(1)	-2(1)

O (2A)	73 (2)	67 (2)	58 (2)	7 (2)	19 (2)	1 (2)
O (3A)	75 (2)	43 (2)	70 (2)	1 (1)	45 (1)	1 (1)
O (4A)	58 (2)	52 (2)	50 (2)	-8 (1)	11 (1)	-15 (1)
O (5A)	76 (2)	78 (2)	53 (2)	-8 (2)	20 (2)	12 (2)
O (6A)	94 (2)	67 (2)	57 (2)	9 (2)	21 (2)	12 (2)

Tabela 9.27. Współrzędne (10^4) oraz izotropwe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).

	x	y	z	U (eq)
H (1A)	7672	1856	9968	51
H (2A)	8055	2833	396	44
H (3A)	6829	3509	8754	84
H (4A)	5497	3124	6755	44
H (1B)	3987	787	4803	48
H (2B)	2679	1341	2964	71
H (3B)	2831	2339	3030	66
H (4B)	4223	2784	4925	61
H (1C)	3132	1268	7149	42
H (2C)	1723	3829	3395	84
H (3C)	2477	860	547	57
H (4C)	5324	-596	8399	65
H (2D)	6760	443	2180	57
H (3D)	8964	207	2761	41
H (4D)	6	303	1214	55
H (5D)	8789	698	9067	30
H (11)	4850	56	6460	71
H (12)	6148	1	6977	79
H (21)	1045	3281	515	89
H (22)	1815	2952	1223	125
H (31)	343	886	4826	96
H (32)	1192	849	4141	71
H (41)	9118	1580	7474	31
H (42)	9815	1821	7118	125
H (51)	472	1822	-199	52
H (52)	290	1833	930	89
H (61)	-242	1717	2785	66
H (62)	-696	2244	2502	113

Tabela 9.28. Długości wiązań wodorowych (Å) i kątów płaskich (°) dla $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{OCrO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**12**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1A)-H(11)...O(4)#3	0.79	1.93	2.689(4)	163.2
O(1A)-H(12)...O(3)	0.78	2.04	2.783(4)	159.8
O(2A)-H(21)...O(3A)#2	0.88	1.93	2.801(4)	168.6
O(3A)-H(31)...O(2)#9	0.85	1.88	2.712(4)	168.5
O(3A)-H(32)...O(3)#3	0.76	2.18	2.923(4)	166.4
O(4A)-H(41)...O(1)	0.74	2.09	2.809(4)	162.9
O(4A)-H(42)...O(2A)#10	0.80	2.07	2.813(5)	154.7
O(5A)-H(51)...O(4A)#12	0.73	2.11	2.836(4)	170.3
O(5A)-H(52)...O(6A)	0.91	1.92	2.803(5)	164.8
O(6A)-H(61)...O(3A)	0.67	2.23	2.889(4)	167.8
O(6A)-H(62)...O(4A)#8	0.92	2.08	2.960(4)	158.6

Kody symetrii :

#2 $x, -y+1/2, z-1/2$ #3 $-x+1, -y, -z+1$ #8 $x-1, -y+1/2, z-1/2$ #9 $x-1, y, z$ #10 $x+1, -y+1/2, z+1/2$ #12 $x-1, y, z-1$.

Tabela 9.29. Dane krystalograficzne struktury oraz dane pomiarowe dla kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

14	
Wzór związku	$[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Wzór empiryczny	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cr}_{0.5}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{Co}$
Masa	795.57
T(K)	293(2) K
Długość fali (Å)	0.71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	C2/c
a(Å)	24.325(5)
b (Å)	13.974(3)
c(Å)	21.491(4)
α (°)	90
β (°)	91.11(3)
γ (°)	90
Objętość (Å ³)	7304(3)
Z	8
Gęstość obliczona (Mg/m ³)	1.407
Molowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.679
F(000)	3216
Wielkość kryształu (mm)	0.26 x 0.21 x 0.22
$h_{\min}$, $h_{\max}$	-33, 32
$k_{\min}$, $k_{\max}$	-19, 19
$l_{\min}$, $l_{\max}$	-26, 29
Refleksy zmierzone / niezależne	35193 / 9517 [R(int) = 0.0325]
S	0.952
R_{obs} [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0513$, $wR_2 = 0.1190$
R_{all} , R_1 , wR_2	$R_1 = 0.1042$, $wR_2 = 0.1397$
Współczynnik ekstynkcji	0.00022(3)
$(\Delta_p)_{\max}/(\Delta_p)_{\min}$ (e/Å ³)	0.355 / -0.359

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

Tabela 9.30. Współrzędne atomowe (10^4) oraz ekwiwalentne izotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA} \cdot 10^3$) dla kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**). $U(\text{eg})$ jest definiowane jako $1/3$ ortogonalizowanego tensora U_{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Co (1)	3257 (1)	4948 (1)	2522 (1)	47 (1)
N (1A)	2550 (1)	5524 (1)	2049 (1)	55 (1)
C (1A)	2557 (1)	6062 (1)	1531 (1)	66 (1)
C (2A)	2079 (1)	6310 (1)	1204 (1)	72 (1)
C (3A)	1587 (1)	6003 (1)	1424 (1)	79 (1)
C (4A)	1568 (1)	5458 (1)	1956 (1)	74 (1)
C (5A)	2059 (1)	5223 (1)	2262 (1)	56 (1)
N (1B)	2585 (1)	4357 (1)	3025 (1)	56 (1)
C (1B)	2630 (1)	3821 (1)	3545 (1)	66 (1)
C (2B)	2180 (1)	3540 (1)	3880 (1)	75 (1)
C (3B)	1669 (1)	3817 (1)	3678 (1)	86 (1)
C (4B)	1613 (1)	4357 (1)	3145 (1)	76 (1)
C (5B)	2081 (1)	4627 (1)	2828 (1)	56 (1)
N (1C)	3841 (1)	5815 (1)	2061 (1)	51 (1)
C (1C)	4095 (1)	5604 (1)	1530 (1)	66 (1)
C (2C)	4475 (1)	6200 (1)	1266 (1)	79 (1)
C (3C)	4605 (1)	7041 (1)	1556 (1)	79 (1)
C (4C)	4353 (1)	7275 (1)	2105 (1)	65 (1)
C (5C)	3971 (1)	6649 (1)	2346 (1)	51 (1)
N (1D)	3355 (1)	6129 (1)	3138 (1)	53 (1)
C (1D)	3120 (1)	6231 (1)	3695 (1)	70 (1)
C (2D)	3207 (1)	7008 (1)	4070 (1)	84 (1)
C (3D)	3539 (1)	7735 (1)	3863 (1)	91 (1)
C (4D)	3782 (1)	7650 (1)	3295 (1)	77 (1)
C (5D)	3692 (1)	6827 (1)	2945 (1)	52 (1)
N (1E)	3311 (1)	3752 (1)	1914 (1)	52 (1)
C (1E)	3023 (1)	3627 (1)	1378 (1)	66 (1)
C (2E)	3076 (1)	2830 (1)	1011 (1)	80 (1)
C (3E)	3427 (1)	2119 (1)	1205 (1)	87 (1)
C (4E)	3720 (1)	2226 (1)	1752 (1)	76 (1)
C (5E)	3663 (1)	3059 (1)	2095 (1)	50 (1)
N (1F)	3889 (1)	4105 (1)	2947 (1)	52 (1)
C (1F)	4195 (1)	4341 (1)	3454 (1)	65 (1)
C (2F)	4595 (1)	3746 (1)	3701 (1)	77 (1)
C (3F)	4687 (1)	2893 (1)	3423 (1)	77 (1)
C (4F)	4385 (1)	2629 (1)	2901 (1)	63 (1)
C (5F)	3993 (1)	3257 (1)	2669 (1)	49 (1)
Cr (1)	5000	-61 (1)	2500	45 (1)
O (11)	5373 (1)	-734 (1)	2056 (1)	77 (1)
O (12)	4599 (1)	616 (1)	2072 (1)	78 (1)
N (01)	1641 (1)	9134 (1)	-38 (1)	95 (1)
O (01)	1730 (1)	9965 (1)	-151 (1)	189 (1)
O (02)	1939 (1)	8445 (2)	-116 (1)	177 (1)
O (03)	1206 (1)	8993 (2)	174 (1)	193 (1)
O (1)	4582 (1)	748 (1)	806 (1)	120 (1)
O (2)	3802 (1)	-12 (1)	-5 (1)	102 (1)
O (3)	193 (1)	2678 (1)	-3 (1)	118 (1)
O (4)	397 (1)	4271 (1)	799 (1)	121 (1)
O (5)	4536 (1)	4297 (1)	-45 (1)	133 (1)
O (6)	961 (1)	6939 (1)	41 (1)	134 (1)
O (7)	2235 (1)	4095 (1)	15 (1)	105 (1)

Tabela 9.31. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w kryształach $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

Długości wiązań			
Co (1)–N (1D)	2.1250 (12)	C (3D)–H (3D)	1.038 (13)
Co (1)–N (1E)	2.1275 (12)	C (4D)–C (5D)	1.390 (2)
Co (1)–N (1C)	2.1277 (12)	C (4D)–H (4D)	1.041 (13)
Co (1)–N (1F)	2.1290 (12)	N (1E)–C (5E)	1.3453 (17)
Co (1)–N (1A)	2.1372 (13)	N (1E)–C (1E)	1.3475 (19)
Co (1)–N (1B)	2.1419 (13)	C (1E)–C (2E)	1.372 (2)
N (1A)–C (1A)	1.3427 (19)	C (1E)–H (1E)	0.999 (13)
N (1A)–C (5A)	1.3547 (18)	C (2E)–C (3E)	1.369 (3)
C (1A)–C (2A)	1.390 (2)	C (2E)–H (2E)	1.040 (13)
C (1A)–H (1A)	1.068 (13)	C (3E)–C (4E)	1.371 (2)
C (2A)–C (3A)	1.366 (2)	C (3E)–H (3E)	0.973 (13)
C (2A)–H (2A)	0.979 (13)	C (4E)–C (5E)	1.386 (2)
C (3A)–C (4A)	1.375 (2)	C (4E)–H (4E)	0.995 (13)
C (3A)–H (3A)	1.075 (13)	C (5E)–C (5F)	1.4836 (19)
C (4A)–C (5A)	1.390 (2)	N (1F)–C (1F)	1.3496 (19)
C (4A)–H (4A)	1.083 (14)	N (1F)–C (5F)	1.3526 (17)
C (5A)–C (5B)	1.476 (2)	C (1F)–C (2F)	1.378 (2)
N (1B)–C (5B)	1.3441 (19)	C (1F)–H (1F)	1.048 (13)
N (1B)–C (1B)	1.3480 (19)	C (2F)–C (3F)	1.354 (2)
C (1B)–C (2B)	1.379 (2)	C (2F)–H (2F)	0.978 (13)
C (1B)–H (1B)	1.048 (13)	C (3F)–C (4F)	1.380 (2)
C (2B)–C (3B)	1.366 (3)	C (3F)–H (3F)	0.990 (13)
C (2B)–H (2B)	1.053 (13)	C (4F)–C (5F)	1.383 (2)
C (3B)–C (4B)	1.377 (3)	C (4F)–H (4F)	1.053 (13)
C (3B)–H (3B)	1.002 (13)	Cr (1)–O (11)	1.6288 (12)
C (4B)–C (5B)	1.390 (2)	Cr (1)–O (11) #1	1.6288 (12)
C (4B)–H (4B)	1.013 (13)	Cr (1)–O (12) #1	1.6297 (12)
N (1C)–C (1C)	1.3404 (19)	Cr (1)–O (12)	1.6297 (12)
N (1C)–C (5C)	1.3514 (17)	N (01)–O (03)	1.176 (3)
C (1C)–C (2C)	1.375 (2)	N (01)–O (01)	1.208 (3)
C (1C)–H (1C)	0.978 (12)	N (01)–O (02)	1.219 (3)
C (2C)–C (3C)	1.365 (2)	O (1)–H (1K)	0.938 (14)
C (2C)–H (2C)	0.965 (13)	O (1)–H (1L)	1.257 (14)
C (3C)–C (4C)	1.379 (2)	O (2)–H (2K)	1.187 (14)
C (3C)–H (3C)	1.049 (13)	O (2)–H (2L)	0.956 (14)
C (4C)–C (5C)	1.383 (2)	O (3)–H (3K)	0.924 (14)
C (4C)–H (4C)	1.025 (13)	O (3)–H (3L)	1.066 (14)
C (5C)–C (5D)	1.486 (2)	O (4)–H (4K)	0.928 (14)
N (1D)–C (1D)	1.3438 (19)	O (4)–H (4L)	1.248 (15)
N (1D)–C (5D)	1.3460 (17)	O (5)–H (5K)	0.976 (14)
C (1D)–C (2D)	1.366 (2)	O (5)–H (5L)	0.637 (14)
C (1D)–H (1D)	0.991 (13)	O (6)–H (6K)	1.230 (13)
C (2D)–C (3D)	1.377 (3)	O (6)–H (6L)	1.005 (14)
C (2D)–H (2D)	1.019 (13)	O (7)–H (7K)	1.018 (14)
C (3D)–C (4D)	1.371 (2)	O (7)–H (7L)	1.020 (14)
Kąty			
N (1D)–Co (1)–N (1E)	170.02 (5)	C (3D)–C (4D)–C (5D)	119.28 (15)
N (1D)–Co (1)–N (1C)	77.33 (5)	C (2D)–C (3D)–H (3D)	114.9 (7)
N (1E)–Co (1)–N (1C)	96.38 (5)	C (3D)–C (4D)–C (5D)	119.28 (15)
N (1D)–Co (1)–N (1F)	95.26 (5)	N (1E)–Co (1)–N (1B)	93.63 (5)
N (1E)–Co (1)–N (1F)	77.04 (5)	N (1C)–Co (1)–N (1B)	167.93 (4)
N (1C)–Co (1)–N (1F)	91.83 (5)	N (1F)–Co (1)–N (1B)	96.98 (5)
N (1D)–Co (1)–N (1A)	94.80 (5)	N (1A)–Co (1)–N (1B)	76.75 (5)
N (1E)–Co (1)–N (1A)	93.54 (5)	C (1A)–N (1A)–C (5A)	118.51 (13)
N (1C)–Co (1)–N (1A)	95.88 (5)	C (1A)–N (1A)–Co (1)	125.63 (10)
N (1F)–Co (1)–N (1A)	168.47 (4)	C (5A)–N (1A)–Co (1)	115.46 (9)
N (1D)–Co (1)–N (1B)	93.60 (5)	N (1A)–C (1A)–C (2A)	122.40 (15)
C (3A)–C (2A)–C (1A)	118.49 (15)	N (1A)–C (1A)–H (1A)	115.4 (7)

C(3A)-C(2A)-H(2A)	120.6(8)	C(2A)-C(1A)-H(1A)	122.1(7)
C(1A)-C(2A)-H(2A)	120.8(8)	C(3D)-C(4D)-H(4D)	125.8(7)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	120.25(16)	C(5D)-C(4D)-H(4D)	113.6(7)
C(2A)-C(3A)-H(3A)	121.5(7)	N(1D)-C(5D)-C(4D)	121.50(13)
C(4A)-C(3A)-H(3A)	118.2(7)	N(1D)-C(5D)-C(5C)	115.94(12)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	118.87(15)	C(4D)-C(5D)-C(5C)	122.55(13)
C(3A)-C(4A)-H(4A)	121.9(7)	C(5E)-N(1E)-C(1E)	118.12(12)
C(5A)-C(4A)-H(4A)	119.1(7)	C(5E)-N(1E)-Co(1)	115.74(9)
N(1A)-C(5A)-C(4A)	121.47(14)	C(1E)-N(1E)-Co(1)	126.13(10)
N(1A)-C(5A)-C(5B)	115.79(12)	N(1E)-C(1E)-C(2E)	122.86(15)
C(4A)-C(5A)-C(5B)	122.73(14)	N(1E)-C(1E)-H(1E)	114.9(7)
C(5B)-N(1B)-C(1B)	118.38(13)	C(2E)-C(1E)-H(1E)	121.8(7)
C(5B)-N(1B)-Co(1)	115.70(9)	C(3E)-C(2E)-C(1E)	118.68(16)
C(1B)-N(1B)-Co(1)	125.60(10)	C(3E)-C(2E)-H(2E)	123.4(7)
N(1B)-C(1B)-C(2B)	122.65(15)	C(1E)-C(2E)-H(2E)	117.8(7)
N(1B)-C(1B)-H(1B)	117.0(7)	C(2E)-C(3E)-C(4E)	119.46(16)
C(2B)-C(1B)-H(1B)	120.3(7)	C(2E)-C(3E)-H(3E)	118.1(8)
C(3B)-C(2B)-C(1B)	118.67(16)	C(4E)-C(3E)-H(3E)	122.4(8)
C(3B)-C(2B)-H(2B)	123.6(7)	C(3E)-C(4E)-C(5E)	119.45(15)
C(1B)-C(2B)-H(2B)	117.5(7)	C(3E)-C(4E)-H(4E)	124.7(8)
C(2B)-C(3B)-C(4B)	119.64(17)	C(5E)-C(4E)-H(4E)	115.8(8)
C(2B)-C(3B)-H(3B)	125.1(8)	N(1E)-C(5E)-C(4E)	121.38(13)
C(4B)-C(3B)-H(3B)	115.1(8)	N(1E)-C(5E)-C(5F)	115.90(11)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	119.23(16)	C(4E)-C(5E)-C(5F)	122.69(13)
C(3B)-C(4B)-H(4B)	123.1(8)	C(1F)-N(1F)-C(5F)	117.83(12)
C(5B)-C(4B)-H(4B)	117.6(8)	C(1F)-N(1F)-Co(1)	126.42(10)
N(1B)-C(5B)-C(4B)	121.41(14)	C(5F)-N(1F)-Co(1)	115.75(9)
N(1B)-C(5B)-C(5A)	115.87(13)	N(1F)-C(1F)-C(2F)	122.54(14)
C(4B)-C(5B)-C(5A)	122.72(14)	N(1F)-C(1F)-H(1F)	114.4(7)
C(1C)-N(1C)-C(5C)	118.01(12)	C(2F)-C(1F)-H(1F)	123.0(7)
C(1C)-N(1C)-Co(1)	126.43(10)	C(3F)-C(2F)-C(1F)	118.91(15)
C(5C)-N(1C)-Co(1)	115.55(9)	C(3F)-C(2F)-H(2F)	127.2(8)
N(1C)-C(1C)-C(2C)	122.78(14)	C(1F)-C(2F)-H(2F)	113.9(8)
N(1C)-C(1C)-H(1C)	118.1(8)	C(2F)-C(3F)-C(4F)	120.24(16)
C(2C)-C(1C)-H(1C)	119.1(8)	C(2F)-C(3F)-H(3F)	115.0(8)
C(3C)-C(2C)-C(1C)	119.01(15)	C(4F)-C(3F)-H(3F)	124.7(8)
C(3C)-C(2C)-H(2C)	117.1(8)	C(3F)-C(4F)-C(5F)	118.52(14)
C(1C)-C(2C)-H(2C)	123.9(8)	C(3F)-C(4F)-H(4F)	120.5(7)
C(2C)-C(3C)-C(4C)	119.44(16)	C(5F)-C(4F)-H(4F)	121.0(7)
C(2C)-C(3C)-H(3C)	129.1(7)	N(1F)-C(5F)-C(4F)	121.93(13)
C(4C)-C(3C)-H(3C)	111.5(7)	N(1F)-C(5F)-C(5E)	115.37(11)
C(3C)-C(4C)-C(5C)	118.97(14)	C(4F)-C(5F)-C(5E)	122.70(12)
C(3C)-C(4C)-H(4C)	120.8(7)	O(11)-Cr(1)-O(11)#1	109.44(8)
C(5C)-C(4C)-H(4C)	120.0(7)	O(11)-Cr(1)-O(12)#1	109.37(6)
N(1C)-C(5C)-C(4C)	121.79(13)	O(11)#1-Cr(1)-O(12)#1	109.83(6)
N(1C)-C(5C)-C(5D)	115.51(12)	O(11)-Cr(1)-O(12)	109.83(6)
C(4C)-C(5C)-C(5D)	122.66(13)	O(11)#1-Cr(1)-O(12)	109.37(6)
C(1D)-N(1D)-C(5D)	118.06(12)	O(12)#1-Cr(1)-O(12)	108.99(9)
C(1D)-N(1D)-Co(1)	126.35(10)	O(03)-N(01)-O(01)	113.9(2)
C(5D)-N(1D)-Co(1)	115.59(9)	O(03)-N(01)-O(02)	117.7(2)
N(1D)-C(1D)-C(2D)	123.08(15)	O(01)-N(01)-O(02)	128.4(2)
N(1D)-C(1D)-H(1D)	114.6(7)	H(1K)-O(1)-H(1L)	79.0(10)
C(2D)-C(1D)-H(1D)	122.2(7)	H(2K)-O(2)-H(2L)	94.6(10)
C(1D)-C(2D)-C(3D)	118.78(16)	H(3K)-O(3)-H(3L)	99.9(11)
C(1D)-C(2D)-H(2D)	120.6(7)	H(4K)-O(4)-H(4L)	91.6(11)
C(3D)-C(2D)-H(2D)	120.4(7)	H(5K)-O(5)-H(5L)	103.7(15)
C(4D)-C(3D)-C(2D)	119.23(16)	H(6K)-O(6)-H(6L)	95.8(10)
C(4D)-C(3D)-H(3D)	125.2(7)	H(7K)-O(7)-H(7L)	101.5(11)
C(2D)-C(3D)-H(3D)	114.9(7)		

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

Tabela 9.32. Ekwiwalentne anizotropowe czynniki drgań termicznych ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dla kryształu $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**). Anizotropowy czynnik drgań termicznych jest zdefiniowany $:-2\pi^2[h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^*U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co (1)	51 (1)	41 (1)	50 (1)	0 (1)	1 (1)	-1 (1)
N (1A)	56 (1)	48 (1)	61 (1)	3 (1)	3 (1)	5 (1)
C (1A)	66 (1)	63 (1)	69 (1)	10 (1)	3 (1)	7 (1)
C (2A)	82 (1)	73 (1)	62 (1)	6 (1)	-7 (1)	19 (1)
C (3A)	62 (1)	93 (1)	82 (1)	-8 (1)	-16 (1)	17 (1)
C (4A)	55 (1)	88 (1)	77 (1)	-7 (1)	-5 (1)	2 (1)
C (5A)	50 (1)	57 (1)	62 (1)	-11 (1)	4 (1)	1 (1)
N (1B)	58 (1)	51 (1)	59 (1)	2 (1)	0 (1)	-8 (1)
C (1B)	72 (1)	61 (1)	66 (1)	10 (1)	4 (1)	-8 (1)
C (2B)	91 (1)	69 (1)	65 (1)	9 (1)	13 (1)	-16 (1)
C (3B)	87 (1)	88 (1)	83 (1)	-1 (1)	31 (1)	-24 (1)
C (4B)	58 (1)	89 (1)	82 (1)	-5 (1)	14 (1)	-7 (1)
C (5B)	54 (1)	56 (1)	58 (1)	-8 (1)	9 (1)	-5 (1)
N (1C)	51 (1)	52 (1)	51 (1)	-3 (1)	7 (1)	0 (1)
C (1C)	77 (1)	66 (1)	56 (1)	-11 (1)	16 (1)	-4 (1)
C (2C)	88 (1)	88 (1)	63 (1)	-6 (1)	33 (1)	-10 (1)
C (3C)	80 (1)	79 (1)	79 (1)	5 (1)	27 (1)	-19 (1)
C (4C)	67 (1)	59 (1)	70 (1)	-1 (1)	13 (1)	-12 (1)
C (5C)	46 (1)	51 (1)	55 (1)	2 (1)	5 (1)	0 (1)
N (1D)	56 (1)	45 (1)	57 (1)	-4 (1)	13 (1)	-2 (1)
C (1D)	78 (1)	66 (1)	66 (1)	-9 (1)	25 (1)	-11 (1)
C (2D)	97 (1)	86 (1)	70 (1)	-24 (1)	33 (1)	-12 (1)
C (3D)	104 (1)	82 (1)	89 (1)	-42 (1)	32 (1)	-18 (1)
C (4D)	83 (1)	61 (1)	89 (1)	-19 (1)	29 (1)	-24 (1)
C (5D)	53 (1)	48 (1)	56 (1)	-6 (1)	9 (1)	-1 (1)
N (1E)	56 (1)	49 (1)	51 (1)	-3 (1)	-10 (1)	0 (1)
C (1E)	76 (1)	63 (1)	60 (1)	-6 (1)	-18 (1)	7 (1)
C (2E)	95 (1)	79 (1)	64 (1)	-15 (1)	-23 (1)	-1 (1)
C (3E)	110 (1)	71 (1)	80 (1)	-33 (1)	-24 (1)	15 (1)
C (4E)	84 (1)	63 (1)	81 (1)	-17 (1)	-19 (1)	21 (1)
C (5E)	51 (1)	47 (1)	54 (1)	-4 (1)	-3 (1)	2 (1)
N (1F)	56 (1)	51 (1)	48 (1)	-4 (1)	-3 (1)	-2 (1)
C (1F)	75 (1)	65 (1)	55 (1)	-7 (1)	-13 (1)	1 (1)
C (2F)	83 (1)	90 (1)	58 (1)	-9 (1)	-25 (1)	6 (1)
C (3F)	73 (1)	87 (1)	70 (1)	5 (1)	-17 (1)	21 (1)
C (4F)	65 (1)	59 (1)	66 (1)	-2 (1)	-8 (1)	13 (1)
C (5F)	48 (1)	48 (1)	53 (1)	1 (1)	0 (1)	0 (1)
Cr (1)	46 (1)	38 (1)	51 (1)	0	3 (1)	0
O (11)	85 (1)	72 (1)	74 (1)	-1 (1)	20 (1)	26 (1)
O (12)	84 (1)	76 (1)	73 (1)	-1 (1)	-8 (1)	31 (1)
N (01)	73 (1)	130 (1)	83 (1)	-8 (1)	11 (1)	-7 (1)
O (01)	177 (2)	125 (2)	264 (3)	20 (2)	-29 (2)	-54 (1)
O (02)	147 (1)	218 (2)	166 (2)	-24 (2)	23 (1)	87 (1)
O (03)	130 (1)	214 (2)	237 (2)	6 (2)	78 (1)	14 (2)
O (1)	149 (1)	133 (1)	78 (1)	-1 (1)	-5 (1)	7 (1)
O (2)	101 (1)	100 (1)	105 (1)	1 (1)	10 (1)	4 (1)
O (3)	127 (1)	116 (1)	111 (1)	-19 (1)	-6 (1)	11 (1)
O (4)	144 (1)	146 (1)	73 (1)	4 (1)	12 (1)	35 (1)
O (5)	113 (1)	115 (1)	171 (2)	2 (1)	-9 (1)	22 (1)
O (6)	125 (1)	92 (1)	184 (2)	9 (1)	0 (1)	15 (1)
O (7)	99 (1)	83 (1)	134 (1)	-8 (1)	-8 (1)	1 (1)

Tabela 9.33. Współrzędne (10^4) oraz izotropowe czynniki ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) atomów wodoru dla kryształu dla $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

	x	y	z	U (eq)
H (1A)	2955 (5)	6261 (9)	1376 (6)	55 (4)
H (1B)	3027 (5)	3616 (9)	3688 (6)	57 (4)
H (3A)	1204 (6)	6210 (9)	1204 (6)	60 (4)
H (1C)	4004 (6)	4998 (9)	1324 (6)	55 (4)
H (1F)	4089 (6)	4996 (9)	3657 (6)	59 (4)
H (1D)	2899 (5)	5674 (9)	3828 (6)	54 (4)
H (1E)	2801 (5)	4193 (9)	1239 (6)	59 (4)
H (4A)	1186 (6)	5170 (9)	2126 (6)	66 (4)
H (4E)	3986 (5)	1749 (9)	1924 (6)	59 (4)
H (3F)	4983 (6)	2503 (9)	3619 (6)	66 (4)
H (4F)	4460 (6)	1972 (10)	2679 (6)	65 (4)
H (2F)	4788 (5)	4011 (9)	4066 (6)	63 (4)
H (4B)	1245 (6)	4593 (10)	2978 (6)	63 (4)
H (4D)	4100 (6)	8074 (10)	3133 (6)	66 (4)
H (2A)	2097 (5)	6654 (9)	808 (6)	57 (4)
H (2B)	2255 (5)	3168 (9)	4300 (6)	62 (4)
H (2D)	3005 (5)	7075 (9)	4478 (6)	59 (4)
H (4C)	4420 (5)	7926 (9)	2312 (6)	57 (4)
H (3B)	1315 (6)	3629 (9)	3876 (6)	63 (4)
H (2C)	4653 (6)	6069 (9)	877 (6)	63 (4)
H (2E)	2834 (5)	2786 (9)	608 (6)	66 (4)
H (3D)	3533 (5)	8353 (9)	4131 (6)	64 (4)
H (3E)	3474 (6)	1569 (10)	933 (6)	66 (4)
H (3C)	4887 (6)	7570 (9)	1426 (6)	68 (4)
H (6K)	1269 (6)	7637 (9)	27 (6)	67 (4)
H (7K)	2546 (6)	4582 (10)	5 (6)	70 (4)
H (5K)	4167 (6)	4572 (10)	-67 (6)	70 (4)
H (7L)	1898 (6)	4528 (10)	-6 (6)	70 (4)
H (5L)	4693 (6)	4662 (10)	-28 (6)	50 (4)
H (3K)	537 (6)	2455 (10)	-107 (6)	73 (4)
H (1K)	4580 (6)	807 (10)	1241 (6)	72 (4)
H (6L)	609 (6)	7315 (10)	4 (6)	82 (4)
H (2K)	3881 (6)	-850 (10)	-24 (6)	75 (4)
H (2L)	4093 (6)	144 (10)	-279 (7)	74 (4)
H (4K)	385 (6)	4237 (10)	1230 (6)	73 (4)
H (3L)	304 (6)	3138 (10)	375 (6)	80 (4)
H (1L)	4383 (6)	-47 (10)	958 (7)	79 (4)
H (4L)	-72 (6)	4633 (10)	768 (7)	84 (4)

Tabela 9.34. Długości wiązań wodorowych (Å) i kątów płaskich (°) dla $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{CrO}_4)_{0.5}\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)-H(6K)...O(03)	1.230(13)	1.928(13)	2.944(3)	136.4(10)
O(6)-H(6K)...O(02)	1.230(13)	2.012(14)	3.199(3)	160.8(10)
O(7)-H(7K)...O(01)#2	1.018(14)	1.891(14)	2.849(3)	155.4(12)
O(5)-H(5K)...O(03)#2	0.976(14)	2.211(14)	3.003(3)	137.4(11)
O(5)-H(5K)...O(01)#2	0.976(14)	2.333(14)	3.282(3)	164.2(11)
O(7)-H(7L)...O(2)#3	1.020(14)	1.832(14)	2.829(2)	164.9(12)
O(5)-H(5L)...O(5)#4	0.637(14)	2.377(14)	2.996(4)	164.6(16)
O(3)-H(3K)...O(5)#3	0.924(14)	2.476(14)	2.839(2)	103.5(10)
O(1)-H(1K)...O(12)	0.938(14)	1.807(14)	2.7274(19)	166.3(13)
O(6)-H(6L)...O(3)#5	1.005(14)	1.952(15)	2.858(3)	148.4(12)
O(2)-H(2K)...O(6)#3	1.187(14)	1.571(14)	2.755(2)	175.2(12)
O(2)-H(2L)...O(4)#3	0.956(14)	1.874(14)	2.814(2)	167.1(12)
O(4)-H(4K)...O(11)#6	0.928(14)	1.776(14)	2.7025(18)	175.7(13)

Kody symetrii : #1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x+1/2,-y+3/2,-z #3 -x+1/2,-y+1/2,-z
 #4 -x+1,-y+1,-z #5 -x,-y+1,-z #6 x-1/2,y+1/2,z

