



**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w LUBLINIE**

Wydział Chemii

Instytut Nauk Chemicznych

Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii

mgr Dariusz Osypiuk

**Wpływ rodzaju jonu centralnego oraz podstawnika w ligandzie
N,O-donorowym na budowę i właściwości fizykochemiczne
kompleksów homo- i heterordzeniowych $3d/4d-4f$**

**Influence of central ion type and substituent in *N,O*-donor ligand
on the structure and physicochemical properties of $3d/4d-4f$
homo- and heteronuclear complexes**

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej
i Krystalografii pod kierunkiem: dr hab. Beaty Cristóvão, prof. UMCS

Lublin rok 2023

PODZIĘKOWANIA:

*Składam serdeczne podziękowania **Pani Promotor dr hab. Beacie Cristóvão prof. UMCS** za opiekę naukową, cenne sugestie merytoryczne, nieocenione wsparcie oraz możliwość konsultacji. A przede wszystkim dziękuję za cierpliwość i zaufanie.*

***Koleżankom z Katedry Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej** dziękuję za pomoc i wsparcie w trakcie tworzenia pracy.*

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstawania tej pracy.

SPIS TREŚCI

1. LISTA PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PRZEDMIOTEM ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	1
2. STRESZCZENIE	3
3. SUMMARY	5
4. KOMENTARZ DO ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	7
4.1 Wprowadzenie	7
4.2 Zasady Schiffa, budowa	9
4.3 Otrzymywanie	9
4.4 Tautomeria zasad Schiffa	10
4.5 Zastosowanie zasad Schiffa	12
4.6 Kompleksy z <i>N,O</i> -donorowymi zasadami Schiffa	13
4.7 Cel pracy	24
4.8 Zastosowane techniki i aparatura pomiarowa	26
4.9 Odczynniki	27
4.10 Ligandy i kompleksy <i>3d</i> i <i>3d/4d-4f</i> – oznaczenia użyte w pracy	28
4.11 Zasady Schiffa – budowa i synteza ligandów użytych w pracy	29
4.12 Synteza kompleksów oraz omówienie wyników badań	35
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	65
6. BIBLIOGRAFIA	73
7. Dorobek naukowy autora	81

Aneks – pełne teksty publikacji składających się na rozprawę doktorską oraz oświadczenia współautorów.

1. Lista publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej:

Artykuły opublikowane w czasopismach naukowych:

[D1]. **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão and Agata Bartyzel.

New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands – crystal structure, thermal and spectral investigations.

Crystals 10(11) (2020) 1004. doi:10.3390/cryst10111004

IF₂₀₂₂/IF_{5-letni}: 2,670/2,688 MIN: 70 pkt

Mój udział w pracach nad artykułem polegał na wiodącym uczestnictwie w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i realizacji badań, syntezie związków, wykonaniu pomiarów, analizie i interpretacji wyników, wizualizacji danych eksperymentalnych, redakcji pracy oraz współudziale przy redagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

[D2]. **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão.

Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases.

Journal of Molecular Structure 1294(2) (2023) 136337.

doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136337

IF₂₀₂₂/IF_{5-letni}: 3,841/2,965 MIN: 70 pkt

Mój udział w pracach nad artykułem polegał na wiodącym uczestnictwie w opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów, redakcji pracy, pełnieniu roli autora korespondencyjnego, oraz współudziale przy tworzeniu artykułu uwzględniając uwagi recenzentów oraz współredagowaniu odpowiedzi na recenzje pracy.

[D3]. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel.

Heterometallic di- and trinuclear Cu^{II}Ln^{III} (Ln^{III} = La, Ce, Pr, Nd) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies.

Polyhedron 188 (2020) 114703. doi.org/10.1016/j.poly.2020.114703

IF₂₀₂₂/IF_{5-letni}: 2,975/2,682 MIN: 100 pkt

Mój udział w pracach nad artykułem polegał na wiodącym uczestnictwie w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i realizacji badań, syntezie związków, wykonaniu pomiarów, analizie i interpretacji otrzymanych wyników, wizualizacji danych

eksperymentalnych, redakcji pracy, oraz współudziale przy redagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

[D4]. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel.

New heterotrinary Cu^{II}Ln^{III}Cu^{II} (Ln = Ho, Er) compounds with the Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties.

Materials, 15 (12) (2022) 4299. doi.org/10.3390/ma15124299

IF₂₀₂₂/IF_{5-letni} 3.748/3,702 MIN: 140 pkt

Mój udział w pracach nad artykułem polegał na wiodącym uczestnictwie w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i realizacji badań, syntezie związków, wykonaniu pomiarów, analizie i interpretacji wyników, wizualizacji danych eksperymentalnych, redakcji pracy oraz współudziale przy redagowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

[D5]. **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão, Liliana Mazur.

New heteronuclear complexes of Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties.

Journal of Molecular Structure, 1261 (2022) 132924.
doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132924

IF₂₀₂₂/IF_{5-letni} 3,841/2,965 MIN: 70 pkt

Mój udział w pracach nad artykułem polegał na wiodącym uczestnictwie w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i realizacji badań, syntezie związków, wykonaniu pomiarów, analizie i interpretacji wyników, wizualizacji danych eksperymentalnych, napisaniu oryginalnego maszynopisu pracy, pełnieniu roli autora korespondencyjnego, współudziale przy tworzeniu wersji artykułu uwzględniającej uwagi recenzentów, oraz współredagowaniu odpowiedzi na recenzje pracy.

Sumaryczna liczba punktów przypisanych czasopismom przez MNiSW (MIN): 450
Sumaryczna wartość wskaźnika IF/IF_{5-letni} prac w cyklu: 17,075/15,002

2. Streszczenie.

Niniejsza praca pt.: „Wpływ rodzaju jonu centralnego oraz podstawnika w ligandzie *N,O*-donorowym na budowę i właściwości fizykochemiczne kompleksów homo- i heterordzeniowych $3d/4d-4f$ ” stanowi cykl pięciu powiązanych tematycznie oryginalnych prac badawczych opublikowanych w czasopismach naukowych z listy A MNiSW [D1-D5].

Tematyka pracy doktorskiej obejmuje syntezę nowych kompleksów homo- i heterordzeniowych $3d/4d-4f$ z następującymi ligandami: *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksypropyleno-1,3-diaminą (**H3L¹**), 2,2'-((propano-1,3-diylo)bis(fenyliminometylideno))difenolem (**H2L²**), 2,2'-((propano-1,2-diylo)bis(fenyliminometylideno))difenolem (**H2L³**), 2,2'-{(azanodiylobis(etano-2,1-diylo)azanytylideno)bis(2-hydroksy(fenylometylideno))}difenolem (**H4L⁴**), 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diylo)bis(2-hydroksy(fenyliminometylideno))}difenolem (**H5L⁵**), 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diylo)bis(iminoetylideno)}difenolem (**H3L⁶**) i *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminą (**H4L⁷**), scharakteryzowanie ich budowy i określenie sposobu koordynacji, zbadanie właściwości spektroskopowych, termicznych oraz magnetycznych z zastosowaniem technik rentgenowskiej analizy strukturalnej, FTIR, XRD, TG-DSC, TG-FTIR.

Badania realizowane były w kilku etapach, które obejmowały: opracowanie metody syntezy nowych związków kompleksowych homo- i heterordzeniowych w oparciu o ligandy typu zasad Schiffa, ustalenie budowy na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej, analizy elementarnej i analizy spektroskopowej w podczerwieni FTIR. Została także określona trwałość termiczna nowych związków z zastosowaniem wybranych technik analizy termicznej: termogravimetrii (TG), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termogravimetrii TG sprzężonej ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (TG-FTIR). Badania termiczne potwierdziły obecność cząsteczek rozpuszczalnika w badanych związkach oraz umożliwiły ustalenie składu produktów końcowych ich termicznego rozkładu w atmosferze powietrza. Z kolei pomiary podatności magnetycznej i namagnesowania wybranych kompleksów pozwoliły na wyznaczenie zależności molowej podatności magnetycznej od temperatury w zakresie (2–300 K) oraz scharakteryzowanie typów oddziaływań między centrami magnetycznymi.

Przeprowadzona analiza spektroskopowa oraz termiczna w połączeniu z rentgenowską analizą strukturalną, pozwoliły ustalić skład chemiczny oraz wskazać różnice w budowie (różny

charakter jeżeli chodzi o koordynację jonów centralnych i cząsteczek rozpuszczalników) i we właściwościach fizykochemicznych prezentowanych w pracy kompleksów homo- i heterordzeniowych $3d/4d-4f$ ’.

Opracowane wyniki badań mogą być cennym źródłem informacji i inspiracji do dalszych badań mających na celu pogłębienie wiedzy na temat wpływu jonów Cu(II), Zn, Pd(II), lantanowców(III) na budowę i właściwości fizykochemiczne kompleksów homo- i heterordzeniowych i ich możliwości aplikacyjne.

3. Summary

This doctoral dissertation entitled "Influence of central ion type and substituent in *N, O*-donor ligand on the structure and physicochemical properties of *3d/4d-4f* homo- and heteronuclear complexes" is a series of five coherently related original research papers published in scientific journals from the A list of the Ministry of Science and Higher Education [D1-D5].

The subject of the doctoral dissertation contains synthesis new *3d/4d-4f* homo- and heteronuclear complexes with different ligands: 2,2'-{(2-Hydroxypropane-1,3-diyl)bis[nitrilomethylidene]}bis(4-bromo-6-methoxyphenol) (**H₃L¹**), 2,2'-{(1,3-propanediyl)bis[nitrilo(phenylmethylidene)]}diphenol (**H₂L²**), *N,N'*-Bis{(2-hydroxyphenyl)(phenyl)methylidene}propane-1,2-diamine (**H₂L³**), 2,2'-{(azanediylbis(ethane-2,1-diyl)azanytylidene)bis(2-hydroxyphenylmethylidene)}diphenol (**H₄L⁴**), 2,2'-{(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(2-hydroxynitrilophenylmethylidene)}diphenol (**H₅L⁵**), 2,2'-{(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(nitriloeth-1-yl-1-ylidene)}diphenol (**H₃L⁶**), and *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane, (**H₄L⁷**) and exploring their possible coordination modes. Determination of the structure of new compounds and physicochemical properties, among others, such as spectroscopic, thermal and magnetic properties with the use of X-ray structural analysis, FTIR, XRD, TG-DSC, TG-FTIR and magnetic susceptibility measurements.

The studies were carried out in several stages. They included: development of a method for the synthesis of new homo- and heteronuclear compounds based on Schiff's bases. Determining their stoichiometric composition on the basis of X-ray structural analysis of a single crystal and with the use of elemental and spectroscopic analysis. The thermal stability of the new compounds was also determined with the using of the following techniques: thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR). The results of the thermal analysis confirmed the presence of solvent molecules in the tested complexes and at the same time made it possible to determine the composition of the most likely final products of the thermal decomposition process. The measurements of the magnetic susceptibility carried out in the temperature range of 2-300 K on the SQUID-VSM magnetometer. They made it possible to characterize the types of interactions between magnetic centers in some of analyzed compounds.

The conducted studies of the spectroscopic and thermal investigations combined with X-ray structural analysis helped to determine the chemical composition and to identify differences in the structure (different character in terms of the coordination of central ions and solvent molecules) as well as in the physicochemical properties of the $3d/4d-4f$ homo- and heteronuclear complexes of *N,O*-donor ligands presented in the work.

The research results may be a valuable source of information and inspiration for further research in order to explaining the influence of Cu(II), Zn, Pd(II) and lanthanide(III) ions on the structure and physicochemical properties of homo- and heteronuclear complexes and their application possibilities.

4. Komentarz do rozprawy doktorskiej

4.1 Wprowadzenie

Rozwój cywilizacyjny współczesnego społeczeństwa, który w ostatniej dekadzie nabiera zawrotnego tempa, wymaga projektowania i otrzymywania nowych materiałów, urządzeń i technik mogących sprostać oczekiwaniom i potrzebom z tym związanym. Naprzeciw tym problemom wychodzi chemia koordynacyjna, która dzięki różnorodności związków ma ogromny wpływ na wiele dziedzin życia m.in. na: medycynę, biologię, farmację, technologię i itp.

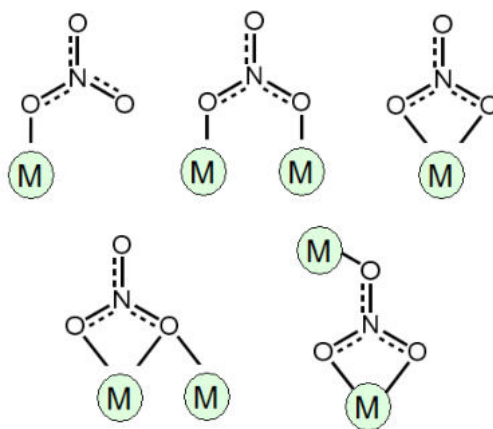
Chemia koordynacyjna u swoich podstaw zajmuje się badaniem właściwości związków koordynacyjnych, zwanych inaczej kompleksami. Ich ogólna definicja traktuje je jako addukty powstałe z połączenia dwu lub więcej trwałych, niezależnych cząsteczek. Połączenie ma charakter wiązania donorowo-akceptorowego, które powstaje w momencie, gdy jeden ze składników posiada wolny orbital, a drugi wolną parę elektronową. Z punktu widzenia geometrii związek kompleksowy można opisać także jako zespół składający się z atomu centralnego, do którego w uporządkowany sposób przyłączone są inne atomy lub ich grupy, nazywane ligandami [1, 2].

Atomem centralnym zazwyczaj jest jon metalu z co najmniej jednym wolnym orbitalem odpowiednim do utworzenia wiązania. Możemy wyróżnić kompleksy z jednym atomem centralnym (homordzeniowe), oraz z wieloma atomami centralnymi (heterordzeniowe). Konfiguracja elektronowa atomu centralnego ma decydujący wpływ na właściwości kompleksów [1]. Dzięki częściowo zapełnionej podpowłóce d oraz małym rozmiarom najczęściej wybieranymi jonami centralnymi są pierwiastki bloku d . Energia ich elektronów wzrasta w polu elektrycznym, wytworzonym przez pary elektronowe ligandów, a geometria pola wywołuje rozszczepienie poziomów energetycznych w wolnym atomie centralnym. Powoduje to powstanie właściwości magnetycznych i spektralnych nowego związku oraz zmiany właściwości fizykochemicznych takich jak kolor, fluorescencja czy potencjał redoks [2]. Kolejnymi, równie popularnymi atomami centralnymi są lantanowce. Okazuje się, że tworzą one wiele różnych związków kompleksowych przede wszystkim z ligandami posiadającymi atomy donorowe takie jak azot i/lub tlen. Promienie lantanowców maleją wzdłuż serii zgodnie ze zmniejszaniem się promienia poszczególnych pierwiastków, ale są większe od wspomnianych wcześniej pierwiastków bloku d . Ma to przełożenie na osiąganie zazwyczaj większych liczb koordynacyjnych. Kompleksy pierwiastków f -elektronowych charakteryzują

się łatwą wymianą ligandów oraz dużą łatwością zmiany kształtu wielościanów koordynacyjnych [1, 2].

Ligandami nazywane są atomy, cząsteczki, jony, które dysponują co najmniej jedną wolną parą elektronową zdolną do utworzenia wiązania koordynacyjnego z atomem centralnym. Jeżeli ligand składa się z kilku atomów, to nie wszystkie z nich mają strukturę elektronową zdolną do utworzenia wiązania koordynacyjnego. Te atomy liganda, które biorą udział w tworzeniu wiązania z atomem centralnym noszą nazwę atomów donorowych.

Ligand zajmujący w kompleksie jedno miejsce koordynacyjne nazywamy ligandem jednopozycyjnym. Niektóre ligandy jednopozycyjne mogą koordynować za pomocą różnych atomów donorowych np. atomu tlenu lub azotu. Określa się je jako ligandy ambidentne. Ligandy, które koordynują do dwu lub więcej jonów centralnych, nazywa się ligandami mostkowymi, a ligandy koordynujące w układach wielordzeniowych tylko do jednego jonu centralnego ligandami końcowymi lub terminalnymi. Z kolei ligandy koordynujące do tego samego jonu poprzez co najmniej dwa atomy donorowe, nazywa się ligandami chelatowymi (Rys. 1), [1].

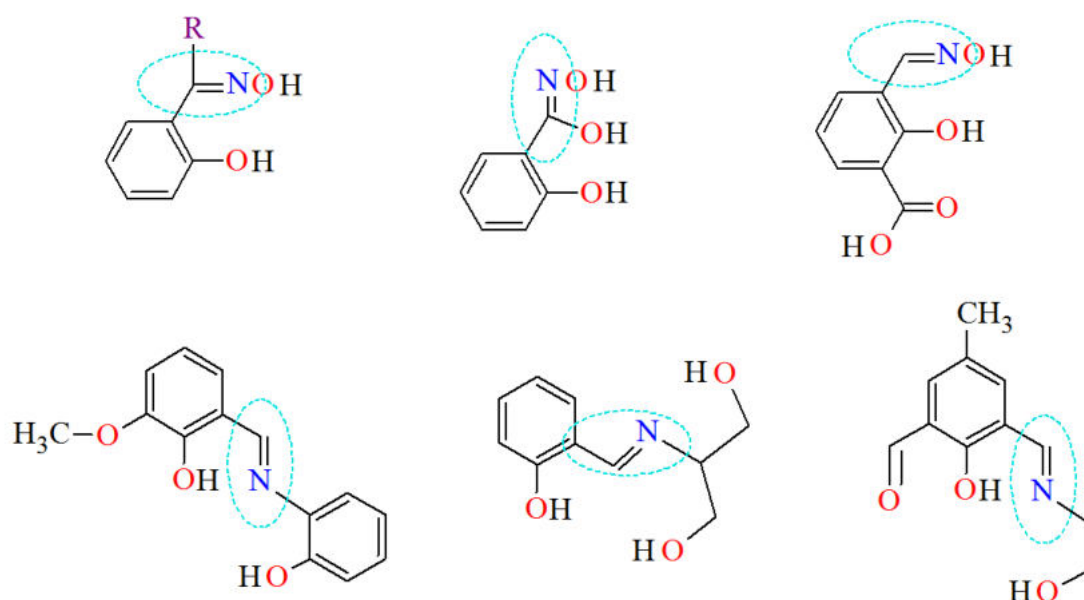


Rys. 1. Różne sposoby koordynacji jonu azotanowego(V) jako przykład liganda jedno- i wielopozycyjnego
[Rysunek własny].

Jeszcze inny sposób systematyzacji ligandów, polega na ich podziale na zasady miękkie lub twarde. Ligandy należące do twardych zasad (np. jony CH_3COO^- lub NO_3^-) wiążą się silnie z protonami i twardymi metalami, będącymi dobrymi akceptorami wolnych par elektronowych. Zasady miękkie (np. SCN^- , CN^- lub CO) tworzą połączenia z miękkimi metalami, które wykazują skłonność do tworzenia wiązania π [1, 2].

4.2 Zasady Schiffa, budowa

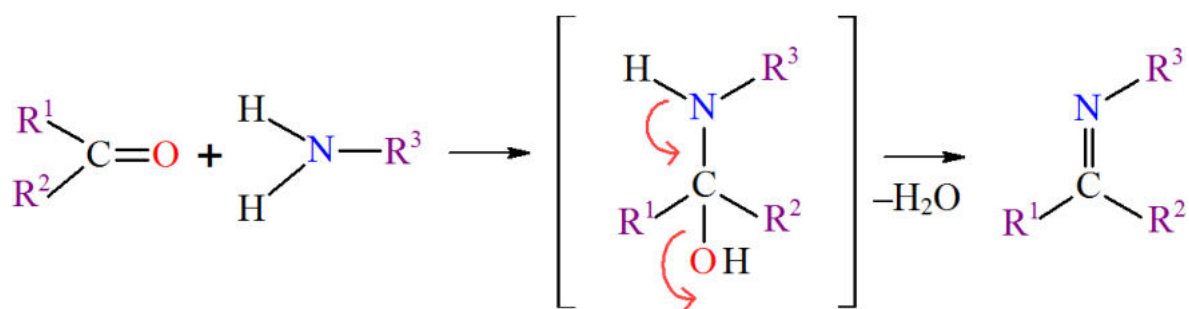
Nowe cele chemii koordynacyjnej związane są z otrzymywaniem innowacyjnych mono- i wielordzeniowych kompleksów, które będą mogły być wykorzystane do pełnienia różnych ról. A bazą wyjściową do ich syntezy są ligandy, które charakteryzują się określoną budową, a co za tym idzie właściwościami kompleksotwórczymi. Ciekawą grupę związków tworzą zasady Schiffa, które dzięki swojej ogromnej różnorodności wynikającej z budowy, charakteryzują się możliwością reagowania z różnymi jonami i tworzeniem trwałych połączeń. Zasady Schiffa należą do związków zawierających w swojej cząsteczce grupę azometinową $-C=N-$, (Rys. 2), której specyficzny układ nadaje tym związkom duże właściwości aplikacyjne.



Rys. 2. Przykładowe zasady Schiffa [3].

4.3 Otrzymywanie

Zasady Schiffa otrzymywane są w wyniku reakcji kondensacji pierwszorzędowych amin i związków karbonylowych (aldehidów, ketonów). Podczas syntezy dochodzi do nukleofilowego ataku pierwszorzędowej grupy aminowej na karbonylowy atom węgla, a następnie eliminacji cząsteczki wody (Rys. 3). Grupa karbonylowa ($C=O$) zastępowana jest grupą iminową $>C=N-R$ lub azometinową $-N=CH-$. Otrzymana w ten sposób hydroksyamina jest związkiem o charakterystycznym przeważnie pomarańczowym lub żółtym zabarwieniu, za które odpowiada w głównej mierze ugrupowanie $>C=N-$.



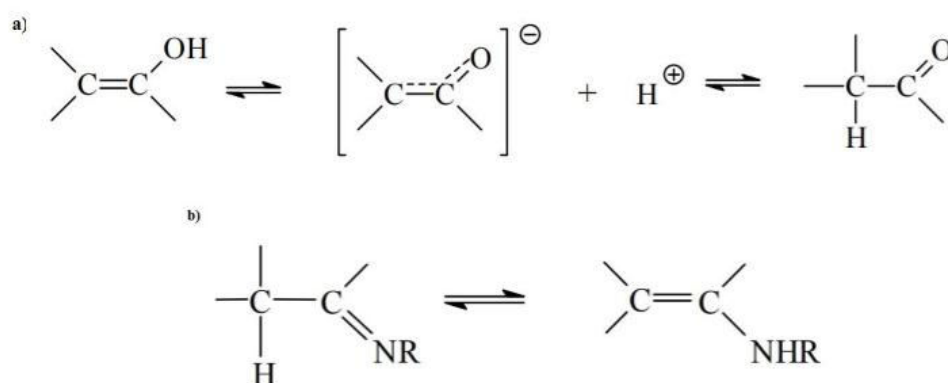
Rys. 3. Ogólny schemat reakcji syntezy zasady Schiffa [4, 5].

Głównym miejscem koordynacji z możliwością tworzenia połączenia kompleksowego jest tu atom azotu z wolną parą elektronową. Zdolność tą istotnie potęguje dodatkowa obecność układu aromatycznego w potencjalnym ligandzie oraz bliskość grup funkcyjnych np. hydroksylowych lub metoksyowych. Zauważono, że zasady Schiffa zawierające podstawniki arylove są trwalsze w porównaniu do tych zawierających podstawniki alkilowe. Również aldehydy aromatyczne użyte w trakcie syntezy prowadzą do otrzymania trwalszych związków, niż ich alifatyczne odpowiedniki. W syntezie zasad Schiffa preferowane są bardziej aldehydy niż ketony, ze względu na szybszy proces kondensacji oraz silniejszy charakter elektrofilowy w stosunku do ketonów [4, 5].

4.4 Tautomeria zasad Schiffa

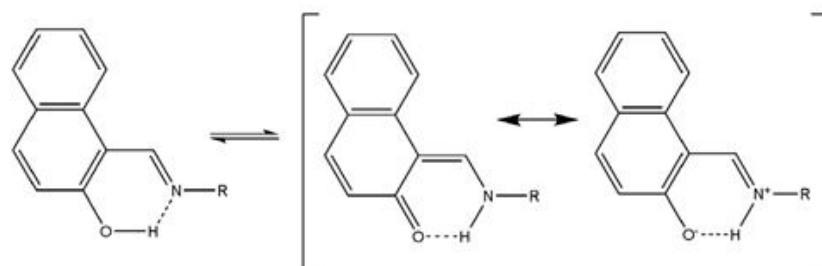
Tautomeria odgrywa ważną rolę w procesie poznania wielu różnych mechanizmów w reakcjach organicznych, procesach biochemicznych, w tym specyficznych oddziaływaniach z białkami i enzymami. Tautomeria to pojęcie odnoszące się do związku istniejącego w równowadze pomiędzy dwiema lub większą liczbą niestabilnych form izomerycznych zwanych tautomerami. Jest ona zjawiskiem dynamicznym, które polega na rozerwaniu i tworzeniu wiązań chemicznych w obrębie jednej cząsteczki [6, 7]. Nowe cząsteczki powstają w odwracalnym procesie wewnątrz- lub międzycząsteczkowego przegrupowania, które polega na ich rozszczepieniu i ponownym połączeniu w inny sposób. Można wymienić tu przemieszczenie jednego lub kilku wiązań podwójnych, atomów lub grup w tzw. prototropowej, kationotropowej lub anionotropowej tautomerii, lub poprzez otwarcie pierścienia aromatycznego i cyklizacji w przeciwnym kierunku w tzw. tautomerii pierścieniowej [6, 7]. Kolejnym przykładem izomerii jest tautomeria walencyjna, która

związana jest tylko i wyłącznie z tworzeniem i zrywaniem wiązań pojedynczych lub podwójnych. Tautomeria łączona jest z wieloma różnymi przemianami izomerycznymi. Najczęściej mówi się jednak o tautomerii protonowej, której towarzyszy przeniesienie atomu wodoru w obrębie cząsteczki. Tautomery mogą różnić się między sobą stabilnością oraz reaktywnością chemiczną. Badania różnych istotnych przemian biologicznych wskazują, że słabszy energetycznie tautomer jest często aktywnym półproduktem i decyduje o mechanizmie reakcji [6, 7]. W związku z budową i obecnością charakterystycznych grup funkcyjnych w zasadach Schiffa dochodzi do tautomerii keto – enolowej oraz iminowo – enaminowej (Rys. 4) [8].



Rys. 4.Tautomeria a) keto-enolowa b) iminowo-enaminowa w iminach [8].

Związki typu zasad Schiffa mogą występować również jako tzw. tautomer „zwitterjon”. Charakteryzuje się on obecnością jonowego wiązania wodorowego $N^+ - H \cdots O^-$ (Rys. 5). Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe ($N \cdots H - O$ lub $N - H \cdots O$) może być obecne w związkach pochodzących na przykład od aldehydów aromatycznych z grupą hydroksylową w pozycji 2 w stosunku do grupy aldehydowej [9].

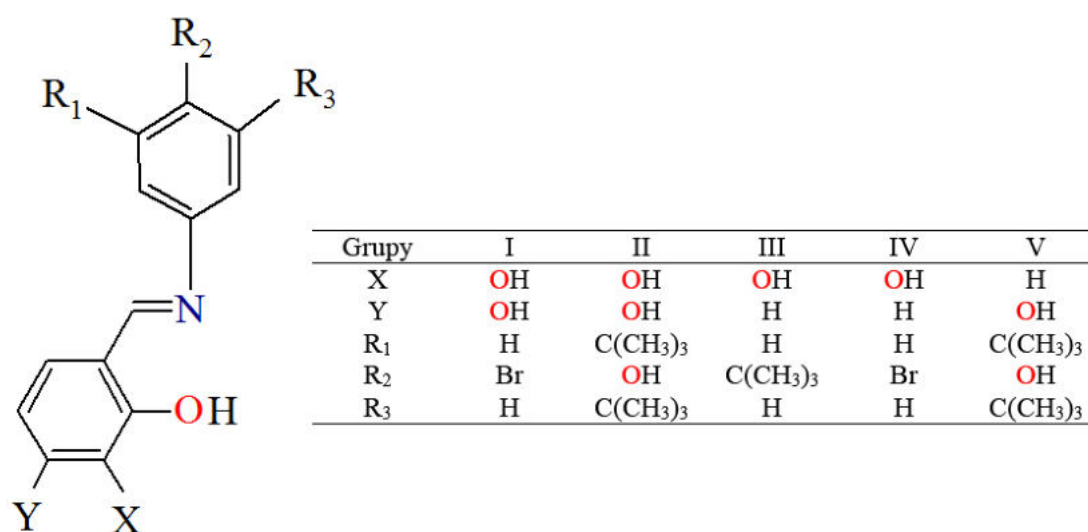


Rys. 5.Tautomer „zwitterjon” *o*-hydroksy zasad Schiffa [9].

Badania nad tautomerią są niezwykle ważne, ponieważ przypuszcza się, że duża liczba związków aktywnych biologicznie ulega tym przemianom [6-8].

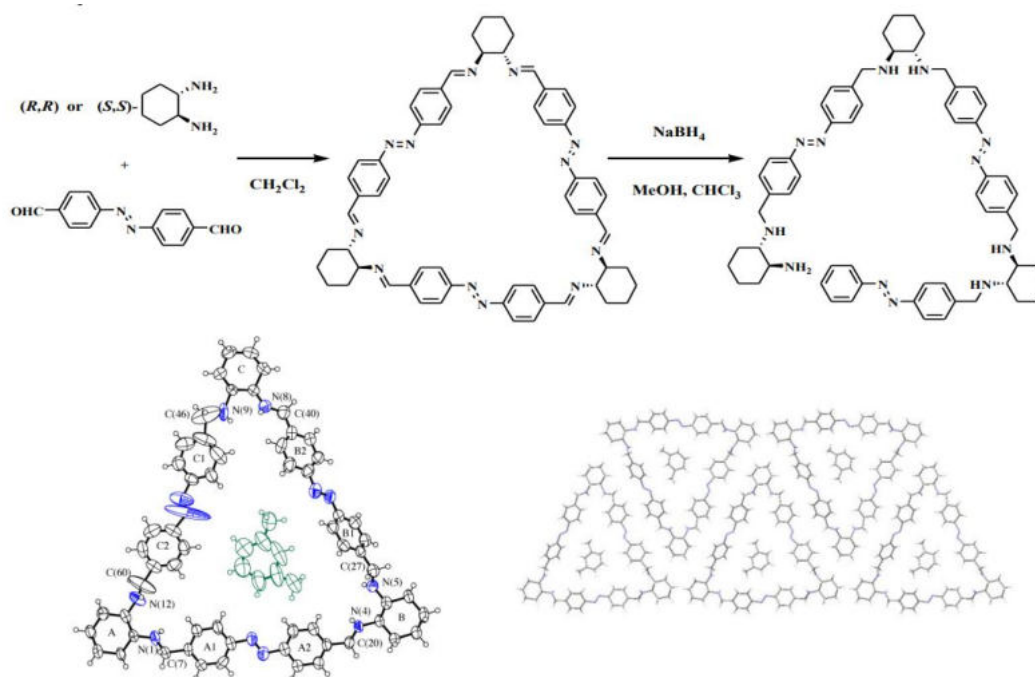
4.5 Zastosowanie zasad Schiffa

Zasady Schiffa należą do grupy związków wykorzystywanych w bardzo wielu gałęziach przemysłu. W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszą się te należące do grupy półproduktów organicznych wykorzystywanych często w syntezie chemicznej, zarówno do produkcji środków farmakologicznych, jak i w przemyśle rolniczym [10–13]. Należy tu podkreślić, iż bardzo często one same także wykazują właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze [14–16] (Rys. 6).



Rys. 6. Przykładowy schemat zasady Schiffa wykorzystywanej w badaniach przeciwbakteryjnych [14].

Zasady Schiffa stosowane są w leczeniu np. białaczki. Iminowe pochodne *N*-hydroksy-*N*'-aminoguanidyny wykorzystywane są do zwalczania komórek nowotworowych [17]. Z kolei [*N*-(1-fenilo-2-hydroksy-2-feniloetylideno)-2',4'-dinitrofenylohydrazyna] stosowana w chemoterapii wpływa pozytywnie na stan hemoglobiny, czerwonych i białych krwinek [18]. Ze względu na obecność w cząsteczkach zasad Schiffa grupy iminowej, swobodnych elektronów pierścienia aromatycznego oraz donorowych atomów azotu czy tlenu, związki tego typu znajdują zastosowanie w nowoczesnych technologiach. Stosuje się je m.in. w komputerach, w obrazowaniu medycznym przy kontroli promieniowania, jako barwniki w panelach fotowoltaicznych oraz jako materiały optyczne, czy fotodetektory. Wykorzystywane są również do otrzymywania związków makrocyclicznych (Rys. 7) [19].



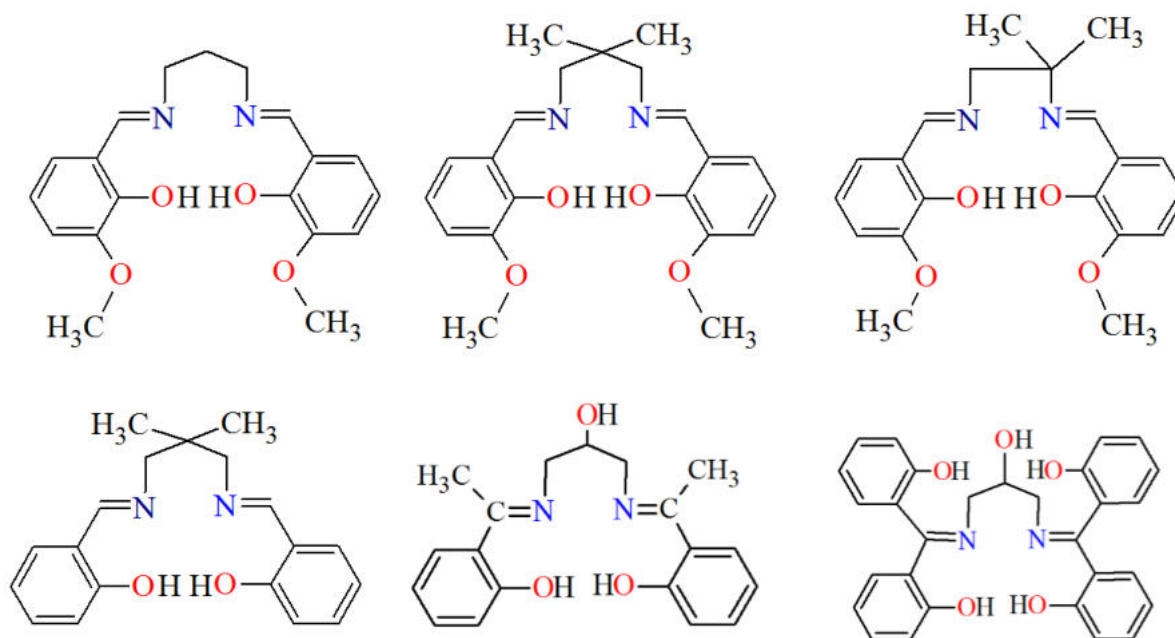
Rys. 7. Synteza oraz struktura krystaliczna chiralnej zasady Schiffa [19].

4.6 Kompleksy z *N,O*-donorowymi zasadami Schiffa

Zasady Schiffa mają duże znaczenie w chemii koordynacyjnej. Ze względu na szeroką bazę związków wykorzystywanych podczas ich syntezy, istnieje możliwość otrzymania ligandów gotowych do połączenia z jonami metali. Charakteryzują się one strukturalną różnorodnością oraz możliwością tworzenia trwałych związków kompleksowych. Dzięki swoim właściwościom są one potencjalnie zdolne do tworzenia trwałych połączeń jedno- i wielordzeniowych.

Ligandami często stosowanymi do syntezy związków kompleksowych są zasady Schiffa o strukturze opartej na szkielecie salenu (Rys. 8). Otrzymuje się je w wyniku reakcji kondensacji aldehydu salicylowego lub jego pochodnych z diaminami. Ligandy otrzymane w wyniku takiej reakcji posiadają co najmniej cztery miejsca koordynacyjne. Ich powstawaniu sprzyjają posiadające wolne pary elektronowe atomy azotu grup azometinowych oraz atomy donorowe tlenu różnych grup funkcyjnych np. hydroksylowej –OH, metoksyłowej –O–CH₃, itp. Dzięki temu są one ważnymi, wielofunkcyjnymi związkami wykorzystywanymi w syntezie kompleksów. Jednym z pierwszych związków tego typu była *N,N'*-bis(salicylideno)etylenodiamina (salen) otrzymana przez P. Pfeiffer z aldehydu salicylowego i 1,2-etylenodiaminy. Badania pokazały, że zastosowanie różnych pochodnych aldehydu salicylowego oraz diaminy daje szeroki wachlarz możliwości otrzymania nowych związków.

Modyfikacje syntezy w trakcie projektowania zasad Schiffa sprawiają, że otrzymuje się ligandy wielodonorowe (3, 4, 5, 6 i więcej) o budowie makrocyklicznej lub łańcuchowej, przez co są one atrakcyjne nie tylko ze względu na swoje właściwości strukturalne, ale i koordynacyjne [3].

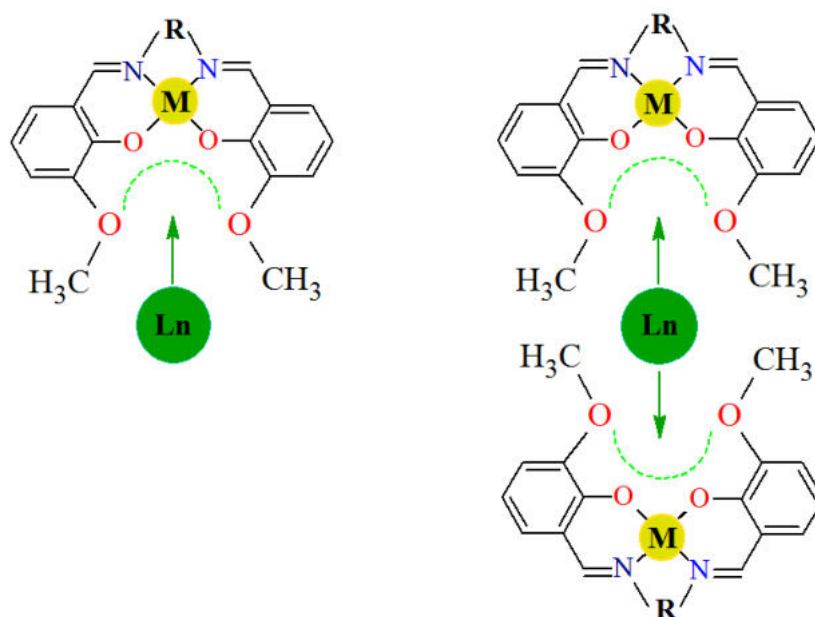


Rys. 8. Zasady Schiffa typu salenu [3].

W budowie przestrzennej zasad Schiffa można wyróżnić tak zwane „wnęki koordynacyjne” (Rys. 9). W mniejszej może następować koordynacja jonów metali *d*-elektronowych (charakteryzujących się mniejszym promieniem jonowym) natomiast w większej, koordynacja jonów metali o większym promieniu jonowym np. lantanowców(III). Pojawienie się dodatkowych grup metoksyłowych, etoksyłowych lub hydroksyłowych sprawia, że atomy tlenu tych grup również mogą koordynować jony metali (Rys. 9). Na przykład obecność dwóch grup fenolowych powoduje większą polaryzację wiązania metal–tlen. Powstały dzięki temu ujemny ładunek sprawia, że tlen grupy fenolanowej może koordynować kolejny jon metalu, który w literaturze często nazywany jest metalem gościnnym (“guest metal”). Grupa fenolanowa służy jako jego miejsce przyłączenia, a utworzone silne wiązanie koordynacyjne swój charakter zawdzięcza oddziaływaniu elektrostatycznemu anion/kation.

Właściwości fizyczne i biologiczne związków opartych na zasadach Schiffa zależą od wielu czynników, m.in.: charakteru podstawników w strukturze ligandów, rodzaju jonów metali, rodzaju przeciwjonów, warunków syntezy: temperatury, pH roztworu, stosunku stechiometrycznego użytych reagentów, rodzaju rozpuszczalnika [20–22]. Otrzymane w ten

sposób związki wykazują ciekawe właściwości spektroskopowe, magnetyczne, katalityczne, optyczne, czy też biologiczne, co wpływa na rozwój wielu dziedzin nauki [20–27].



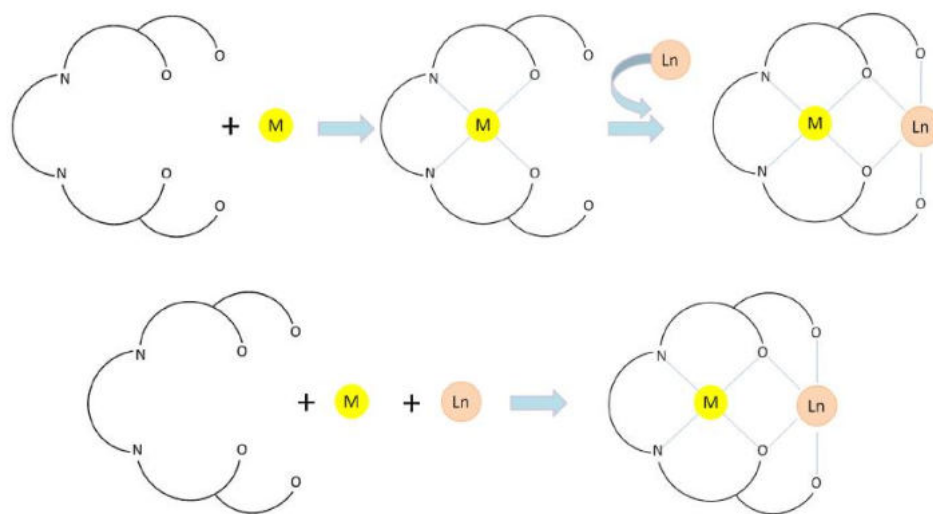
Rys. 9. Przykładowy sposób koordynacji jonów w kompleksie opartym o zasady Schiffa typu salenu [Rysunek własny].

Kompleksy z *N,O*-donorowymi zasadami Schiffa znajdują zastosowanie jako modele w symulacjach struktur białek, środki farmakologiczne, selektywne katalizatory, polimery koordynacyjne o potencjalnych właściwościach katalitycznych, luminescencyjnych, magnetycznych czy też optycznych [28]. Wiele współcześnie prowadzonych badań skupia się nad otrzymaniem nowych związków kompleksowych, które ze względu na swoje właściwości mogą znaleźć zastosowanie w farmacji i medycynie. Służą one jako modele do analizy procesów zachodzących w żywych organizmach [29–42]. Iminowe kompleksy wykazują szereg właściwości biologicznych takich jak na przykład działania: przeciwwirusowe, przeciwnowotworowe, chwastobójcze i przeciwzapalne [43]. Wspomagają leczenie cukrzycy i chorób nowotworowych odpornych na inne leki [43–45]. Również wiele kompleksów zasad Schiffa wykazuje wysoką aktywność katalityczną. Wykorzystuje się je w katalizie homogenicznej i heterogenicznej [45–47]. W rolnictwie związki koordynacyjne typu salenu znalazły zastosowanie jako środki ochrony roślin [48].

Heterordzeniowe związki kompleksowe oraz występujące w nich oddziaływania magnetyczne wzbudzają duże zainteresowanie z uwagi na poszukiwanie nowych, wielofunkcyjnych materiałów charakteryzujących się tzw. pamięcią magnetyczną. Jony centralne i ligandy

o charakterze mostkowym są tak dobierane, aby zapewnić stosunkowo „sztywne” ułożenie względem siebie oddziaływujących orbitali, stanowiąc drogę magnetycznych oddziaływań nadwymiennych (*superexchange*). W takim układzie dwa lub więcej paramagnetycznych atomów lub jonów metali połączonych przez ligand diamagnetyczny może wzajemnie oddziaływać na siebie poprzez sprzężoną wymianę elektronów wywołując ferromagnetyczny lub antyferromagnetyczny charakter substancji [49]. W oparciu o korelację magnetyczno-strukturalną wyjaśnia się obserwowane w tych związkach właściwości magnetyczne. A praktycznym miejscem ich zastosowania mogą być laboratoria rezonansu magnetycznego, w których związki wykazujące takie właściwości stosowane są jako środki kontrastowe [50]. Z magnetyzmem molekularnym wiąże się także pojęcie tzw. magnesów cząsteczkowych (ang. single-molecule magnets, SMMs) [51–53]. Jest to materiał magnetyczny w skali nano, gdzie każda cząsteczka jest pojedynczą domeną, poniżej pewnej (charakterystycznej tylko dla niej) temperatury blokowania, jednocześnie wykazującą klasyczne (w skali makro) właściwości tzn. histerezę namagnesowania. Histereza namagnesowania oznacza tzw. pamięć magnetyczną, czyli możliwość pozostania w stanie nasycenia po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego. SMMs wykazują właściwości kwantowe, zdolność tunelowania efektu namagnesowania i relaksację namagnesowania. Obecnie dąży się do otrzymania magnesów cząsteczkowych, które funkcjonowałyby w wyższych temperaturach, do temperatury pokojowej włącznie. Materiały takie cieszą się dużym zainteresowaniem, ponieważ mogą znaleźć zastosowanie przy budowie pierwszego komputera kwantowego oraz w produkcji nowych nośników do gromadzenia informacji. W ramach tworzenia nowych materiałów magnetycznych poszukuje się takiego sposobu ich syntezy, by zapewniały one efektywny zapis informacji i gromadziły oraz przetwarzały dane cyfrowe [51–53].

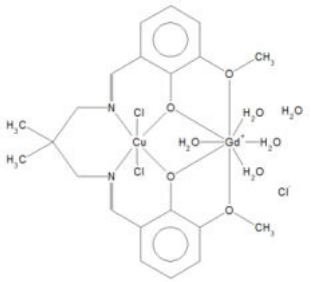
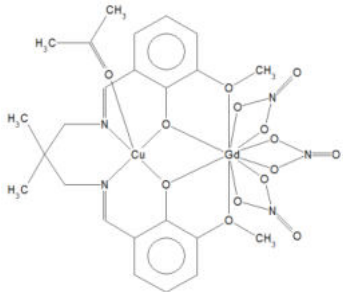
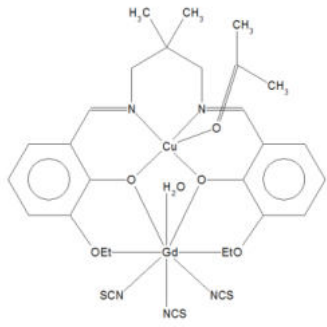
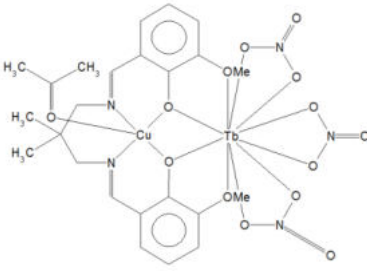
Z przeglądu literatury wynika, że dużą popularnością ze względu na interesujące właściwości oraz ciekawą budowę cieszą się kompleksy metali $3d/4d$ i $4f$ z zasadami Schiffa. W pracach im poświęconym pojawiają się informacje na temat ich właściwości spektroskopowych, termicznych, luminescencyjnych jak również magnetycznych [54–66]. W przypadku kompleksów heterordzeniowych, których ogólny schemat syntezy przedstawiono na rysunku 10, jony metali $3d/4d$ i $4f$ najczęściej połączone są poprzez dwa fenolowe atomy tlenu (Tabela 1) [3, 67-70]. Zdarza się również, że heterotetrametaliczne kompleksy jonów metali(II) i lantanowców(III), w swojej strukturze mogą zawierać dwurdzeniowe klastry [68]. W przypadku kompleksów heterordzeniowych, badane są ich właściwości magnetyczne w celu poznania rodzaju sprzężeń pomiędzy centrami magnetycznymi Ln(III)–M(II) [66-70].

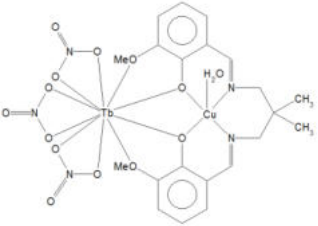
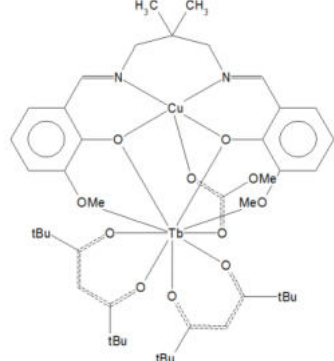
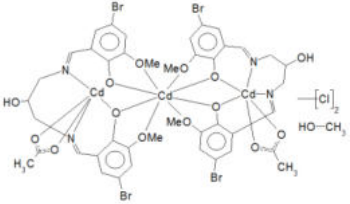
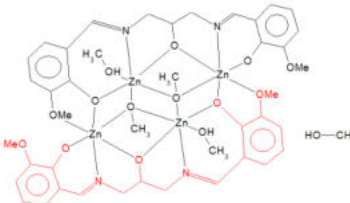


Rys. 10. Ogólny schemat syntezy kompleksów heterordzeniowych [66].

Tabela 1. Przykładowe kompleksy heterordzeniowe z zasadami Schiffa typu salenu dostępne w bazie CSD [58–66].

Kompleks (CSD refcodes)	M–N (Å)	M–O_{phen} (Å)	Ln– O_{phen} (Å)	Ln– O_{methoxy} (Å)	M··Ln (Å)	Cyt.
[GdCu(sal)(NO ₃) ₂ (L)(H ₂ O)] (AJOYOO)	1.985(4) 1.977(4)	1.950(4) 1.970(3)	2.365(3) 2.367(4)	2.536(4) 2.567(4)	3.5080(8)	[58]
[L ¹ Cu(O ₂ COMe)Gd(thd) ₂] (JOQTEO)	1.976(3) 2.002(3)	1.973(3) 1.965(2)	2.421(3) 2.434(3)	2.650(3) 2.639(3)	3.473(2)	[59]

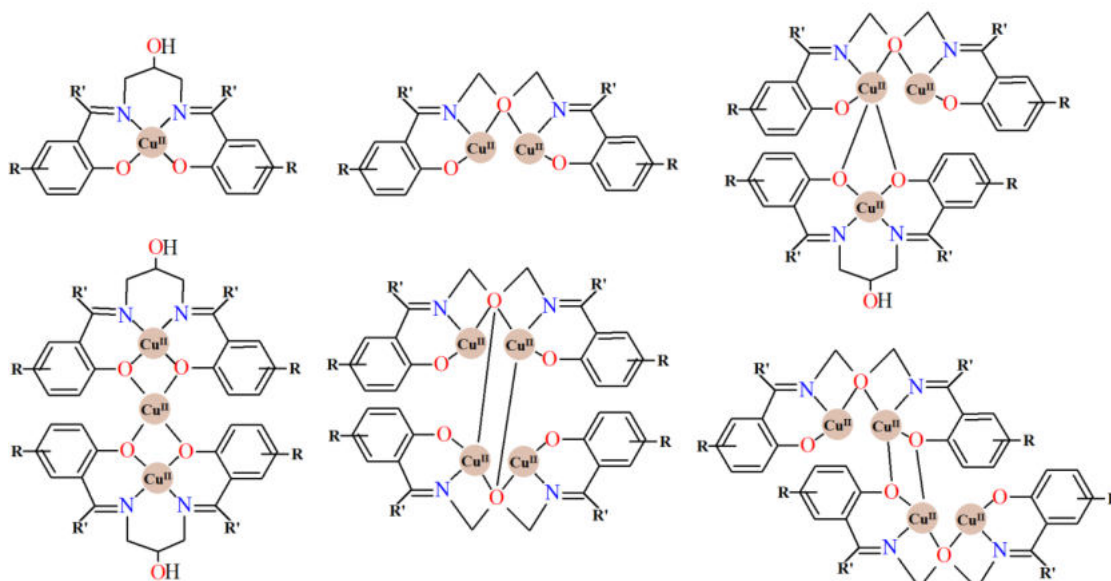
<p>[L¹CuCl₂Gd(H₂O)₄] (KEQRED)</p> 	<p>1.973(3) 1.981(3)</p>	<p>1.981(3) 1.967(3)</p>	<p>2.335(3) 2.344(3)</p>	<p>2.471(3) 2.427(3)</p>	<p>3.5122(5)</p>	<p>[60]</p>
<p>[LCu(C₃H₆O)Gd(NO₃)₃] (NEVHIF)</p> 	<p>1.980(2) 1.987(3)</p>	<p>1.952(2) 1.952(2)</p>	<p>2.388(2) 2.390(2)</p>	<p>2.527(3) 2.541(2)</p>	<p>3.5232(5)</p>	<p>[61]</p>
<p>[LCuGd(NCS)₃H₂O] · 2(CH₃)₂CO (BERPAQ)</p> 	<p>1.992(2) 1.987(2)</p>	<p>1.968(2) 1.966(2)</p>	<p>2.340(2) 2.334(2)</p>	<p>2.570(2) 2.574(2)</p>	<p>3.4541(4)</p>	<p>[62]</p>
<p>[Cu(L)(C₃H₆O)Ln(NO₃)₃] (ADORES)</p> 	<p>1.986(3) 1.980(2)</p>	<p>1.963(2)</p>	<p>2.380(2) 2.377(2)</p>	<p>2.532(2) 2.519(2)</p>	<p>3.518(1)</p>	<p>[63]</p>

<p>[TbCu(L3)(NO₃)₃(H₂O)] (AHENOR)</p> 	1.989(4) 1.985(4)	1.957(3) 1.970(3)	2.331(3) 2.342(3)	2.495(3) 2.517(3)	3.4839(7)	[64]
<p>[LCu(O₂COMe)Tb(thd)₂] (NECKIQ)</p> 	1.982(2) 1.993(2)	1.969(2) 1.967(2)	2.412(2) 2.425(2)	2.645(2) 2.638(2)	3.4599(6)	[65]
<p>[[Cd₃(HL²)₂(OAc)₂]CH₃OH· CH₂Cl₂] (ENICAH)</p> 	2.240(5) 2.295(3) 2.289(4) 2.291(3)	2.257(4) 2.276(3) 2.249(4) 2.269(3) 2.260(2) 2.263(4) 2.277(3) 2.259(3)				[66]
<p>[Zn₄L¹₂(μ_{1,1,1}- CH₃O)₂(CH₃OH)₂](CH₃OH)₂ (ENEZUU)</p> 	2.020(2) 2.045(2)	2.001(2) 2.079(2) 2.012(2)				[66]

$[\text{Cd}_3(\text{HL}^2)_2(\text{OAc})_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{C}$ H_2Cl_2 (ENICAH)	2.295(3) 2.240(5) 2.289(4) 2.291(3)	2.249(4) 2.269(3) 2.260(3) 2.263(4) 2.259(3) 2.277(3) 2.257(4) 2.276(3)		–		[66]
---	--	--	--	---	--	------

Analizując zdolności koordynacyjne zasad Schiffa pod kątem możliwości przyłączania pojedynczych jonów metali można zauważyć, że większość zasad Schiffa powstałych w reakcji diamin i ich pochodnych z *o*-hydroksyaromatycznymi aldehydami/ketonami, koordynuje jon metalu(II) we wnęce tetrakleszczowej N_2O_2 .

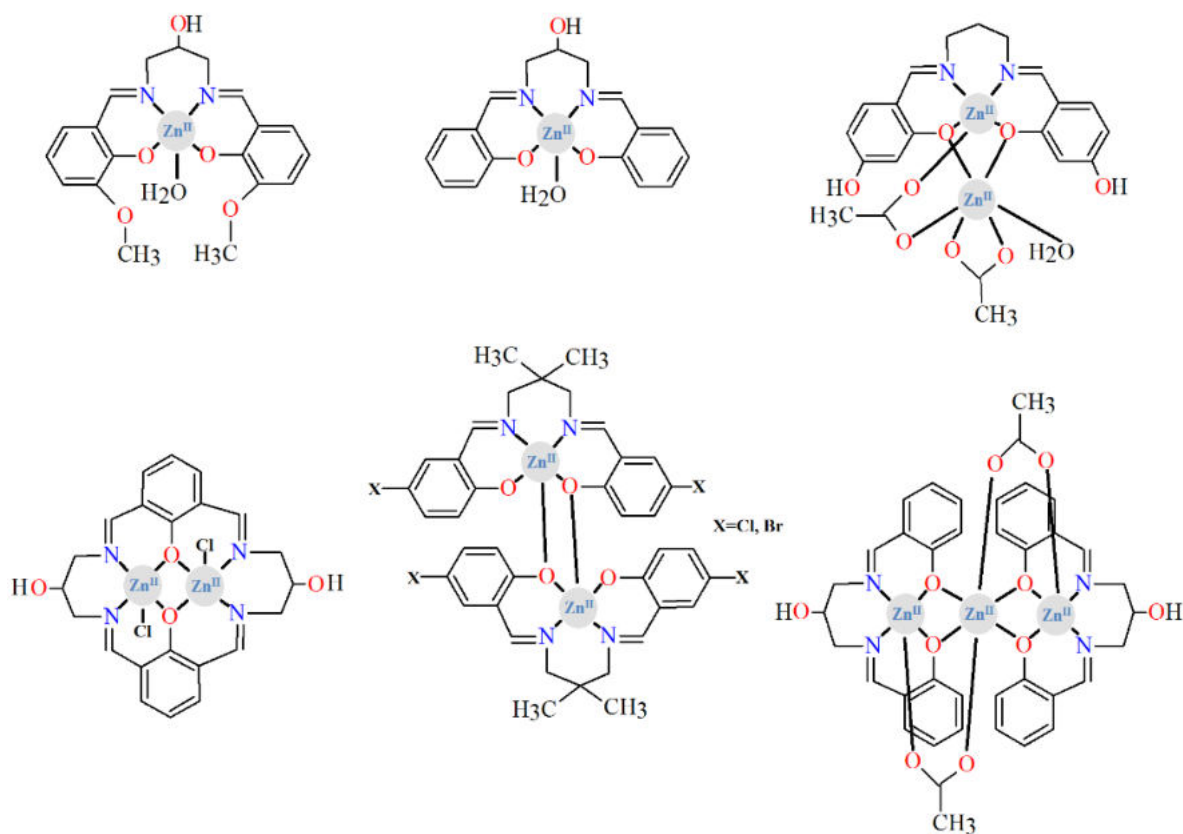
Wykorzystując do syntezy zasad Schiffa alifatyczną diaminę, zawierającą w swojej strukturze dodatkową grupę hydroksylową (np. 1,3-diamino-2-propanol), w odpowiednich warunkach syntezy zwiększa się potencjalną zdolność liganda do koordynowania więcej niż jednego jonu metalu(II) np. Cu(II) (Rys. 11). Zgodnie z informacjami zawartymi w bazie CSD najczęściej występują dwa sposoby koordynacji jonów Cu(II). Pierwszy, gdy jeden jon koordynowany jest we wnęce N_2O_2 zasady Schiffa [71]. Drugi gdy dodatkowo zachodzi deprotonacja grupy hydroksylowej, umożliwiając związanie przez atomy donorowe N_2O_3 liganda kolejnego jonu centralnego [71]. Bardzo często zdarza się, że w takim przypadku jony centralne są połączone ze sobą dodatkowymi ligandami (np. jonem octanowym) [72].



Rys. 11. Przykładowe sposoby koordynacji w homordzeniowych kompleksach Cu(II) dostępne w bazie CSD.

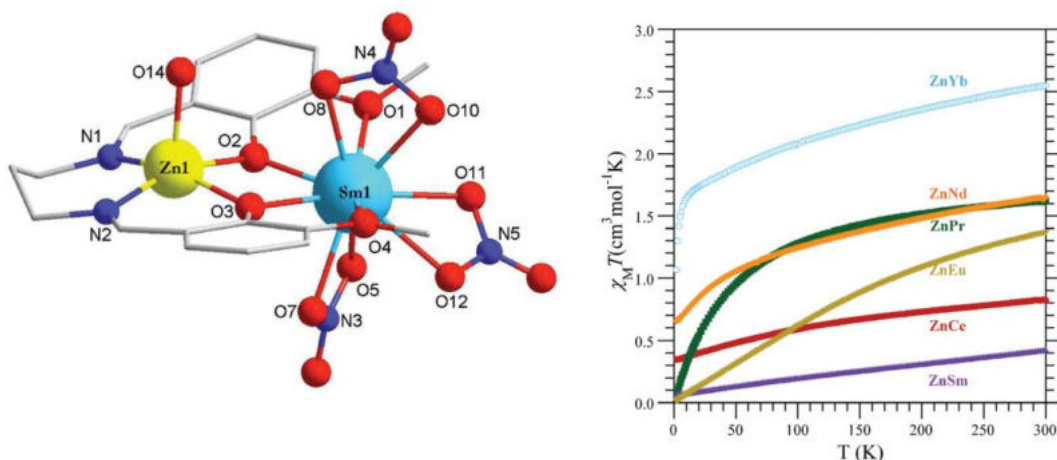
Znane są także tetrahomordzeniowe kompleksy miedzi(II), w których w otoczeniu koordynacyjnym jonu centralnego znajduje się dodatkowy atom tlenu pochodzący od grupy funkcyjnej drugiej cząsteczki zasady Schiffa [73, 74].

W syntezie kompleksów opartych o ligandy typu zasad Schiffa, które zapewniają idealne środowisko dla koordynacji jonów metali przejściowych, oprócz jonów miedzi(II) często stosowane są również jony cynku. Duże zainteresowanie homo- i heterordzeniowymi związkami Zn może wynikać z ich właściwości przeciwutleniających, antybakteryjnych, przeciwwirusowych i przeciwnowotworowych. Podobnie jak w przypadku homordzeniowych połączeń Cu(II) istnieje możliwość otrzymania kompleksów mono-, dwu- a nawet trójrdzeniowych (Rys. 12) [75-81]. Koordynacja jonu cynku także następuje we wnęce N_2O_2 zasady Schiffa [75, 76]. W połączeniach dwurdzeniowych cynku stosunek metal:ligand może wynosić 2:1 lub 2:2 (Rys. 12). W drugim przypadku jony centralne łączą się z symetrycznymi jednostkami liganda poprzez zdeprotonowane grupy hydroksylowe zasady Schiffa. W przypadku homordzeniowych kompleksów trójrdzeniowych, jony centralne ułożone są liniowo i połączone ze sobą naprzemiennie elementem mostkującym, którymi może być podobnie jak w przypadku połączeń dwurdzeniowych jon octanowy [80].



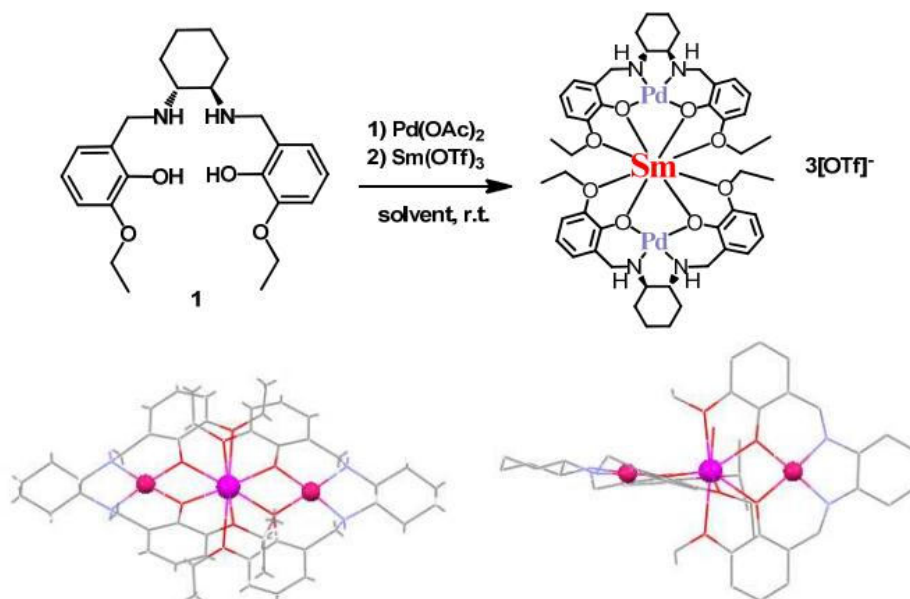
Rys. 12. Przykładowe homordzeniowe kompleksy cynku dostępne w bazie CSD [75-81].

W układach heterordzenowych Zn/Ln(III) właściwości magnetyczne związku są charakterystyczne dla jonu odpowiedniego lantanowca(III) [82] (Rys. 13).



Rys. 13. Przykładowa struktura oraz dane magnetyczne heterordzeniowego kompleksu Zn-Sm(III) [82].

Z kolei heterordzeniowe związki palladu(II) z lantanowcami(III) są mało znane. W literaturze istnieje tylko kilka kompleksów tego typu [83-86]. Jednym z nielicznych przykładów jest heterotrójrdzeniowy kompleks Pd(II)–Sm(III)–Pd(II) z ligandem 2,2'-(cykloheksano-1,2-diylobis(iminometyleno))bis(6-etoksyfenolanowym), który jest stosowany jako katalizator w reakcji kondensacji piroli z nitroalkenami (Rys. 14) [83]. Pallad(II) jest koordynowany przez atomy azotu grupy azometinowej i tlenu zdeprotonowanej grupy hydroksylowej zasady Schiffa. Jon samaru(III) koordynowany jest w "zewnątrznych wnękach" O₄ dwóch cząsteczek liganda.



Rys. 14. Struktura oraz schemat syntezy heterotrójrdzeniowego kompleksu Pd(II)–Sm(III)–Pd(II) [83].

Z przeglądu literatury wynika, że badania struktury, sposobów koordynacji prezentowanych ligandów z wybranymi jonami metali, budowy i właściwości fizykochemicznych homo- i heterordzeniowych kompleksów jonów metali $3d/4d$ i $4f$ są nadal bardzo istotne. Prezentowane w pracy wyniki badań mogą być cennym źródłem informacji do dalszych działań poznawczych i aplikacyjnych.

4.7 Cel pracy

Związki kompleksowe zawierające ligandy *N,O*-donorowe typu zasad Schiffa stanowią szeroką i bardzo popularną grupę związków chemicznych. Różnorodność zasad Schiffa (rodzaj i położenie podstawników) oraz warunki syntezy prowadzi do otrzymywania nowych związków kompleksowych o odmiennych właściwościach zarówno strukturalnych, jak i chemicznych. Pomimo wielu informacji na temat nowych syntez oraz badań, którym są poddawane kompleksy, w chemii koordynacyjnej nadal istnieje możliwość otrzymania związku o zupełnie nowym charakterze i właściwościach. Sprawia to, że stanowią one wciąż atrakcyjny i ciekawy temat badań.

Praca dotyczy syntezy oraz charakterystyki nowych kompleksów homo- i heterordzeniowych wybranych jonów metali *3d/4d* i *4f* z ligandami *N,O*-donorowymi typu zasad Schiffa.

Do otrzymania nowych połączeń koordynacyjnych wybrano komercyjnie niedostępne ligandy: *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksypropyleno-1,3-diaminę (**H₃L¹**), 2,2'-((propano-1,3-diyl)bis(fenyloiminometylideno))difenol (**H₂L²**), 2,2'-((propano-1,2-diyl)bis(fenyloiminometylideno))difenol (**H₂L³**), 2,2'-{(azanodiylobis(etano-2,1-diylo)azanytylideno)bis(2-hydroksy(fenyloimetylideno))}difenol (**H₄L⁴**), 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diyl)bis(2-hydroksy(fenyloiminometylideno))}difenol (**H₅L⁵**), 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diyl)bis(iminoetylideno)}difenol (**H₃L⁶**) i *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminę (**H₄L⁷**) oraz sole: Cu(II), Zn(II), Pd(II), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Ho(III) i Er(III). Zastosowane do syntezy kompleksów zasady Schiffa charakteryzują się różną budową tj. rodzajem i położeniem grup funkcyjnych. Obecne w strukturze liganda podstawniki aktywujące: -O-CH₃, -OH, zwiększają reaktywność pierścienia aromatycznego. Decydują one również o położeniu kolejnego podstawnika w pierścieniu, a zatem mają wpływ na kierunek reakcji. Natomiast podstawnik dezaktywujący, -Br, zmniejsza jego reaktywność poprzez przyciągnięcie elektronów w wiązaniu σ , między atomem węgla a podstawnikiem, co jest silnie związane z różnicą elektroujemności. Ogólnie można powiedzieć, że podstawniki są odpowiedzialne za oddawanie lub przyciąganie elektronów z pierścienia aromatycznego, dzięki czemu mogą wpływać na budowę nowych połączeń.

Obecność różnych grup funkcyjnych w wybranych do syntezy zasad Schiffa wiąże się z występowaniem różnej liczby atomów donorowych, a tym samym z różną liczbą potencjalnych miejsc koordynacyjnych. Polidentność wybranych ligandów *N,O*-donorowych nasuwa pytania:

jak budowa ligandów (obecność różnych grup funkcyjnych) wykorzystanych do syntezy kompleksów wpływa na sposób koordynacji jonów centralnych, czy wszystkie atomy donorowe biorą udział w koordynacji jonów metali i jak rodzaj jonu metalu wykorzystany w syntezie wpłynie na budowę kompleksów.

W celu uzyskania odpowiedzi na te pytania wymagana była pełna charakterystyka strukturalna połączeń koordynacyjnych, która stanowi podstawę do interpretacji otrzymanych danych i poszerzy wiedzę na temat związków tego typu. W części eksperymentalnej posłużono się następującymi technikami badawczymi: analizą elementarną, spektroskopią absorpcyjną w podczerwieni, rentgenowską analizą fazową i strukturalną, analizą magnetochemiczną, technikami TG, DTG, DSC, TG-FTIR analizy termicznej.

Podjęte badania miały na celu poszerzenie wiedzy na temat budowy kompleksów wybranych jonów metali $3d/4d$ i $4f$ z ligandami N,O -donorowymi typu zasad Schiffa oraz ich właściwościach fizykochemicznych.

W pracy badawczej podjęto następujące szczegółowe cele:

- zbadanie możliwości i sposobu koordynacji wybranych jonów metali $3d/4d$ - i $4f$ elektronowych z ligandami N,O -donorowymi
- określenie właściwości fizykochemicznych i budowy nowych związków, w szczególności określenie otoczenia koordynacyjnego
- ustalenie składu chemicznego kompleksów
- określenie trwałości termicznej nowych połączeń koordynacyjnych
- zidentyfikowanie stałych oraz lotnych produktów rozkładu termicznego
- zbadanie właściwości magnetycznych wybranych kompleksów oraz charakteru oddziaływań pomiędzy centrami magnetycznymi
- określenie wpływu rodzaju podstawników na możliwość koordynowania jonów metali $3d/4d$ - i $4f$ -elektronowych
- zbadanie zmian w budowie połączeń w zależności od użytego jonu d - elektronowego i lantanowca(III)

4.8 Zastosowane techniki i aparatura pomiarowa

W celu określenia składu otrzymanych związków koordynacyjnych wyznaczono procentową zawartość węgla, wodoru i azotu na analizatorze CHN firmy Perkin Elmer, natomiast zawartość metali oznaczono przy użyciu spektrofotometru fluorescencyjnego z dyspersją energii ED XRF 1510 firmy Canberra-Packard.

W celu potwierdzenia procesu kompleksowania zarejestrowano widma FTIR wolnych ligandów typu zasad Schiffa oraz ich kompleksów w zakresie 4000–400 cm^{-1} przy użyciu spektrometru M-80 Perkin–Elmer lub w zakresie częstości 4000–520 cm^{-1} na spektrofotometrze Nicolet 6700 FTIR wyposażonym w uniwersalną przystawkę ATR z kryształem diamentowym.

W celu wyznaczenia struktur otrzymanych kryształów oraz określenia sposobu koordynacji jonów metali wykorzystano rentgenowską analizę strukturalną monokryształów. Pomiarów wykonano na dyfraktometrze Oxford Diffraction Xcalibur CCD w temperaturze 100, 120 lub 293 K z zastosowaniem lampy $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

W celu określenia temperatur trwałości i rozkładu kompleksów zastosowano techniki: TG, DTG i DSC. Analizę termiczną w atmosferze powietrza przeprowadzono przy użyciu termowagi Setsys 16/18 (Setaram). W czasie pomiarów przepływ powietrza wynosił $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Kompleksy **1–9** ogrzewano w zakresie temperatur 20–700 $^{\circ}\text{C}$, a kompleksy **10–18** w zakresie 20–1000 $^{\circ}\text{C}$ z szybkością $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Próbki kompleksów o masach: 5,99 mg (**1**), 7,74 mg (**2**), 5,24 mg (**3**), 6,31 mg (**4**), 7,21 mg (**5**), 6,89 mg (**6**), 7,44 mg (**7**), 7,96 mg (**8**), 7,31 mg (**9**), 8,06 mg (**10**), 7,19 mg (**11**), 7,49 mg (**12**), 7,65 mg (**13**), 7,61 mg (**14**), 6,66 mg (**15**), 8,07 mg (**16**), 8,49 mg (**17**) i 7,77 mg (**18**) ogrzewano w tyglach wykonanych z Al_2O_3 .

W celu potwierdzenia obecności rozpuszczalnika w strukturze związków oraz zidentyfikowania rodzaju produktów gazowych procesu termicznego rozkładu kompleksów wykorzystano technikę TG-FTIR. Badania przeprowadzono na aparacie Q5000 TA sprzężonym ze spektrofotometrem Nicolet 6700 w dynamicznej atmosferze azotu. Próbki umieszczone były w tyglu platynowym i ogrzewane do 700/800 $^{\circ}\text{C}$ z szybkością $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Widma TG-FTIR gazowych produktów procesu termicznego rozkładu związków zarejestrowano w zakresie 4000–400 cm^{-1} .

W celu zidentyfikowania rodzaju produktów końcowych termicznego rozkładu kompleksów w powietrzu wykonano ich dyfraktogramy proszkowe przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PANalytical. Pomiarów przeprowadzono w przedziale kątów $2\theta = 20^{\circ}$ – 120° .

W celu zbadania właściwości magnetycznych została zmierzona podatność magnetyczna próbek wybranych kompleksów w zakresie 1,8–300 lub 2,0–300 K z zastosowaniem magnetometru SQUID–VSM firmy Quantum–Design. Pomiarów wykonano w polu magnetycznym o natężeniu 0,1 T. Namagnesowanie próbek w funkcji natężenia pola zmierzono w polu magnetycznym w przedziale 0–5 T i temperaturze 2 K. Kalibrację magnetometru przeprowadzono przy użyciu wzorca palladowego. Poprawki na diamagnetyzm i budowę strukturalną zostały wprowadzone z zastosowaniem tablic Pascala [87].

4.9 Odczynniki

Do syntezy zasad Schiffa i związków kompleksowych *3d* i *3d/4d-4f* wykorzystano następujące odczynniki:

- aldehyd 5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzoesowy (97%) ($\text{BrC}_6\text{H}_2\text{-2-(OH)-3-(OCH}_3\text{)CHO}$), Sigma-Aldrich
- aldehyd 2,3-dihydroksybenzoesowy (97%) ($(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$), Sigma-Aldrich
- 2-hydroksyacetofenon (99%) ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$), Sigma-Aldrich
- 2-hydroksybenzofenon (98%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$), Sigma-Aldrich
- 2,2'-dihydroksybenzofenon (98%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3$), Sigma-Aldrich
- 2-hydroksy-1,3-propylenodiaminę (97%) ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{NH}_2$), Alfa Aesar
- 1,3-propylenodiaminę ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), Sigma-Aldrich
- 1,2-propylenodiaminę ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), Sigma-Aldrich
- dietylenotriaminę ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), Sigma-Aldrich
- jednowodny octan miedzi(II) (98+ %) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- dwuwodny octan cynku(II) (98+ %) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar
- chlorek bis(benzonitrylo)palladu(II) (95%) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, Sigma-Aldrich
- sześciowodny azotan(V) lantanu(III) (99,9%) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- sześciowodny azotan(V) ceru(III) (99,9%) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- sześciowodny azotan(V) prazeodymu(III) (99,9%) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- sześciowodny azotan(V) neodymu(III) (99,9%) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- sześciowodny azotan(V) samaru(III) (99,9%) $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- sześciowodny azotan(V) gadolinu(III) (99,9%) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- metanol (99,8%) CH_3OH , POCh

4.10 Ligandy i kompleksy 3d i 3d/4d-4f – oznaczenia użyte w pracy

- *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksy-propyleno-1,3-diamina (**H₃L¹**)
- 2,2'-((propano-1,3-diyl)bis(fenyliminometylideno))difenol (**H₂L²**)
- 2,2'-((propano-1,2-diyl)bis(fenyliminometylideno))difenol (**H₂L³**)
- 2,2'-{(azanodiylobis(etano-2,1-diyl)azanytylideno)bis(2-hydroksy(fenylometylideno))}difenol (**H₄L⁴**)
- 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diyl)bis(2-hydroksy(fenyliminometylideno))}difenol (**H₅L⁵**)
- 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diyl)bis(iminoetylideno)}difenol (**H₃L⁶**)
- *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina (**H₄L⁷**)
- [Cu(HL¹)]·H₂O (**1**)
- [Cu₂(L¹)(OAc)(MeOH)]·2H₂O·MeOH (**2**)
- [Cu₄(L⁶)₂(OAc)₂]·4MeOH (**3**)
- [Cu₄(L⁶)₂(OAc)₂]·4H₂O·4MeOH (**4**)
- [Zn₃(L²)₂(CH₃COO)₂] (**5**)
- [ZnL³] H₂O (**6**)
- [ZnH₂L⁴] 0,5H₂O (**7**)
- [Zn₂L⁵(CH₃COO)] (**8**)
- [Zn₂L⁶(CH₃COO)]·1,5H₂O (**9**)
- [Cu₂La(HL¹)₂(NO₃)₂(MeOH)₂]NO₃·2MeOH·2H₂O (**10**)
- [Cu₂Ce(HL¹)₂(NO₃)₂(MeOH)₂]NO₃·MeOH·2H₂O (**11**)
- [Cu₂Pr(HL¹)₂(NO₃)₂H₂O]NO₃·H₂O (**12**)
- [CuNd(HL¹)(NO₃)₃H₂O(MeOH)]·1,5MeOH (**13**)
- [Cu₂Ho(H₂L⁷)(HL⁷)(NO₃)₂]·MeOH (**14**)
- [Cu₂Er(H₂L⁷)(HL⁷)(NO₃)₂]·MeOH (**15**)
- [PrPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3CH₃OH·3H₂O (**16**)
- [SmPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3CH₃OH·3H₂O (**17**)
- [GdPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·2CH₃OH·4H₂O (**18**)

4.11 Zasady Schiffa – budowa i synteza ligandów użytych w pracy

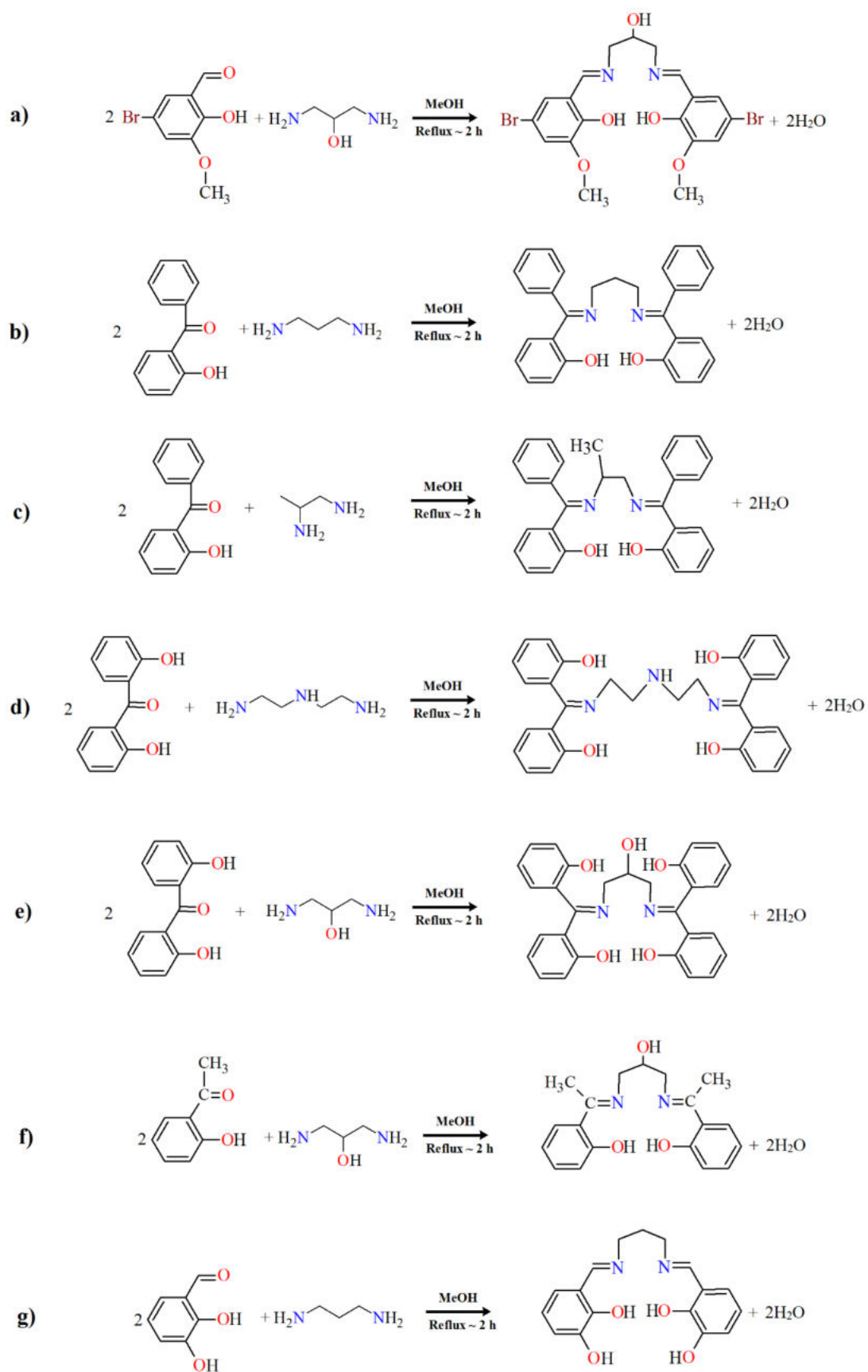
Do syntezy związków kompleksowych użyto następujące zasady Schiffa:

- *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksy-propyleno-1,3-diaminę (**H₃L¹**)
- 2,2'-((propano-1,3-diylo)bis(fenyliminometylideno))difenol (**H₂L²**)
- 2,2'-((propano-1,2-diylo)bis(fenyliminometylideno))difenol (**H₂L³**)
- 2,2'-{(azanodiylobis(etano-2,1-diylo)azanytylideno)bis(2-hydroksy(fenylometylideno))}difenol (**H₄L⁴**)
- 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diylo)bis(2-hydroksy(fenyliminometylideno))}difenol (**H₃L⁵**)
- 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diylo)bis(iminoetylideno)}difenol (**H₃L⁶**)
- *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminę (**H₄L⁷**)

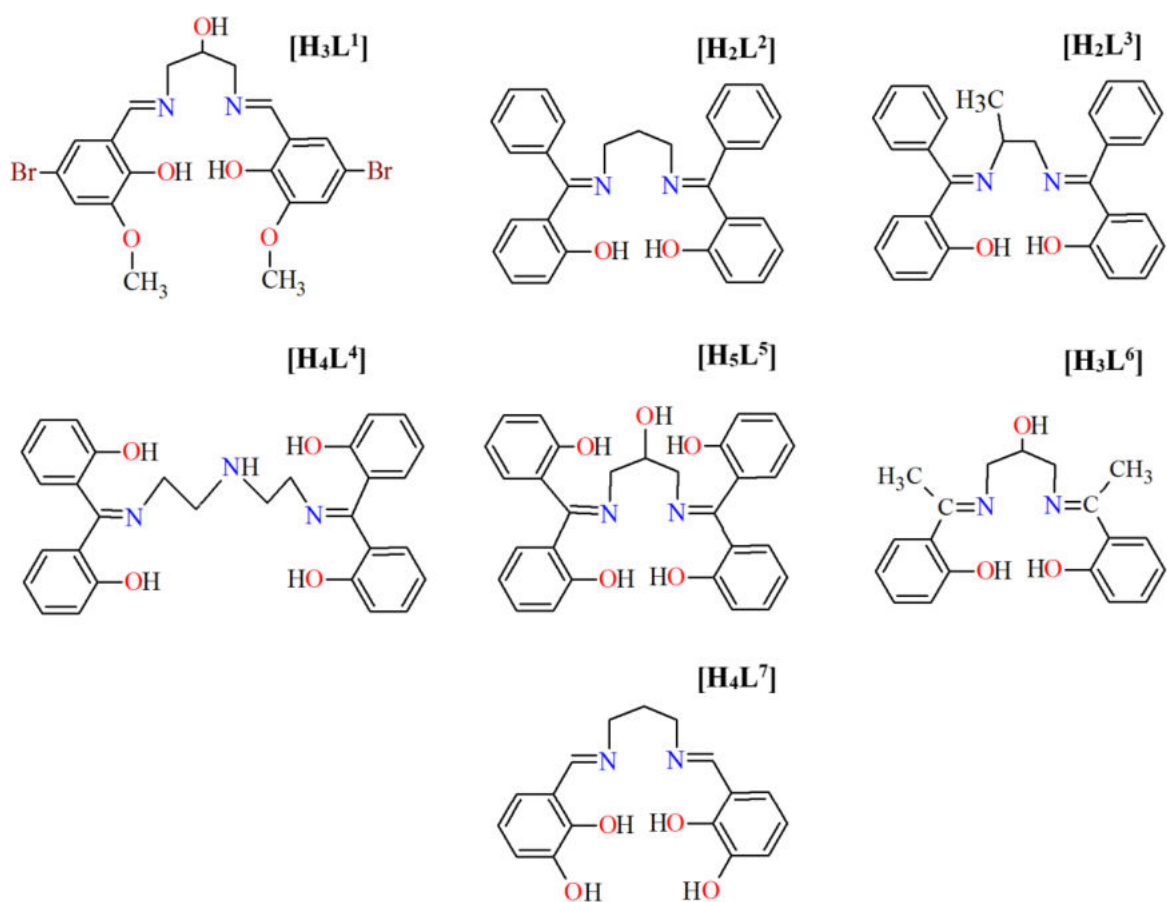
Ligandy *N,O*-donorowe otrzymano w wyniku reakcji kondensacji odpowiedniego aldehydu lub ketonu z diaminą przy stosunku molowym aldehydu/ketonu do aminy równym 2:1. Schemat syntezy przedstawiono na rysunku 15. Wybrane ligandy *N,O*-donorowe różnią się obecnością lub brakiem w pierścieniu benzenowym atomu Br w pozycji 5, rodzajem lub brakiem podstawnika w pozycji 3 (–OCH₃ lub –OH), obecnością lub brakiem podstawnika w łańcuchu alifatycznym (–OH) i rodzajem lub brakiem podstawnika –R/–Ar przy iminowym atomie węgla (C=N) (Rys. 16). Dzięki swojej budowie mają one różną zdolność koordynowania jonów metali poprzez donorowe atomy azotu i tlenu.

➤ ***N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksy-propyleno-1,3-diaminę, (**H₃L¹**)** (Rys. 16, 17) zsyntezowano przez dodanie do gorącego metanolowego roztworu aldehydu 5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzoowego (BrC₆H₂-2-(OH)-3-(OCH₃)CHO) (2,31 g, 10 mmol) metanolowego roztworu 2-hydroksy-1,3-propylenodiaminy (NH₂CH₂CH(OH)CH₂NH₂) (0,45 g, 5 mmol) [**D1, D3**].

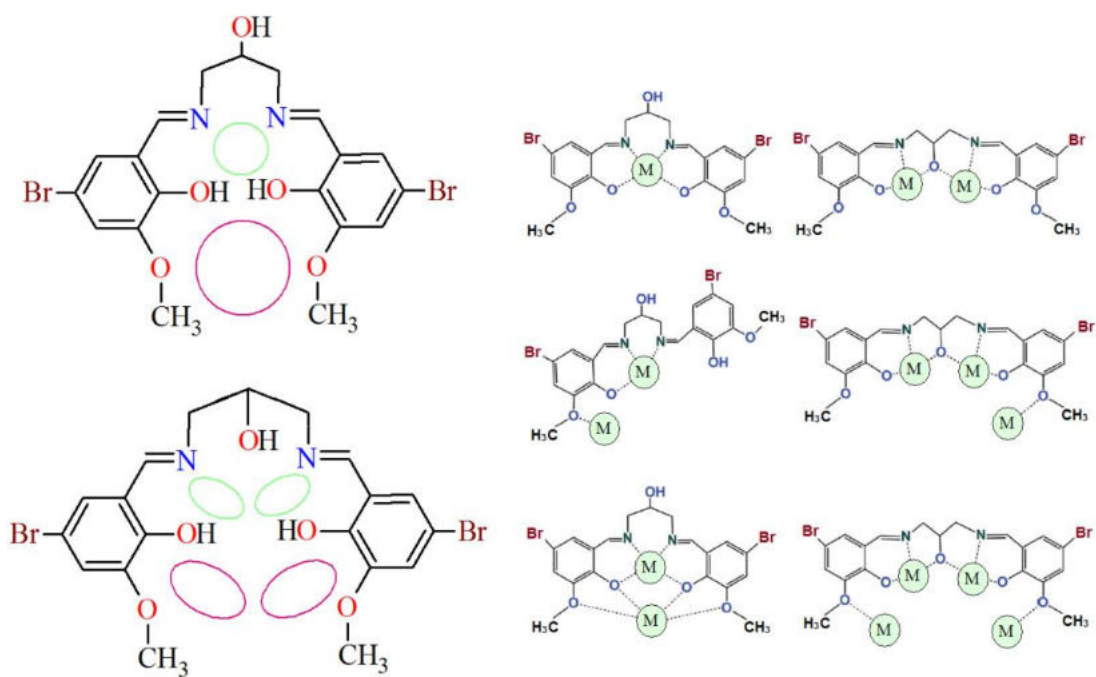
H₃L¹ jest ligandem posiadającym siedem potencjalnych atomów donorowych: dwa atomy azotu grup iminowych, trzy atomy tlenu grup hydroksylowych oraz dwa atomy tlenu grup metoksylowych. W budowie cząsteczki można wyróżnić wnęki koordynacyjne o różnej wielkości (Rys. 17). W mniejszej, „wnęce” może następować koordynacja jonów metali *d*-elektronowych natomiast w większej „wnęce” koordynacja jonów pierwiastków ziem rzadkich(III).



Rys. 15. Schematy syntezy ligandów a) H_3L^1 , b) H_2L^2 , c) H_2L^3 , d) H_4L^4 , e) H_5L^5 , f) H_3L^6 , g) H_4L^7 [D1–D5].



Rys. 16. Schematy ligandów **H₃L¹**, **H₂L²**, **H₂L³**, **H₄L⁴**, **H₅L⁵**, **H₃L⁶**, **H₄L⁷** [D1–D5].



Rys. 17. Schemat liganda **H₃L¹** z przedstawionymi potencjalnymi miejscami koordynacyjnymi [D1, D3].

➤ **2,2'-((propano-1,3-diyl)bis(fenyliminometylideno))difenol, (H_2L^2)** (Rys. 16), otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2-hydroksybenzofenonu ($C_{13}H_{10}O_2$) (1,98 g, 10 mmol) i 1,3-propylenodiaminy ($NH_2(CH_2)_3NH_2$) (0,37 g, 5 mmol) w gorącym metanolu [D2].

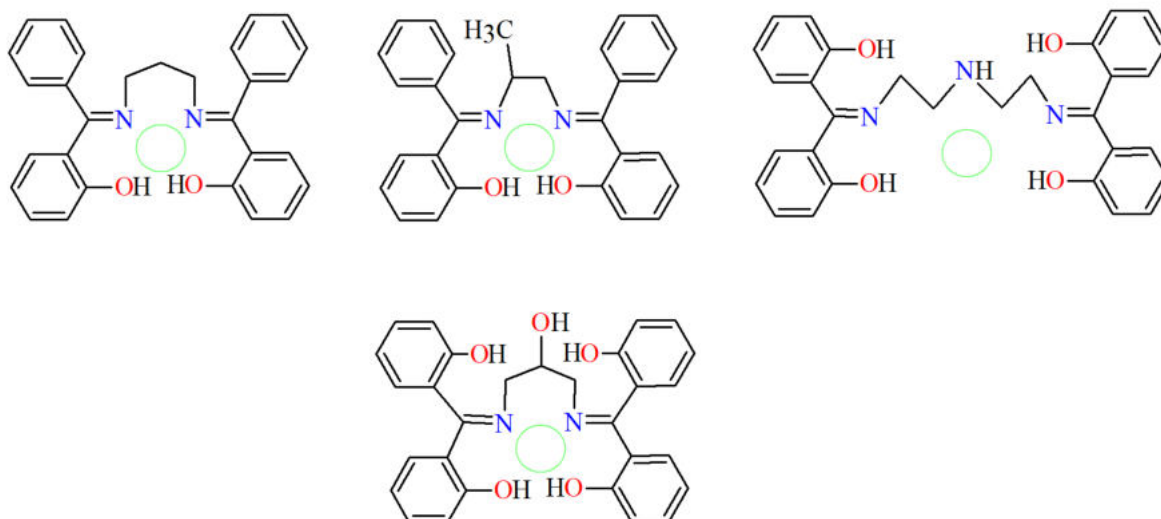
H_2L^2 jest ligandem tetradentnym. Koordynacja jonów metali może następować poprzez: dwa atomy tlenu pochodzące od grup hydroksylowych oraz dwa atomy azotu grup iminowych.

➤ **2,2'-((propano-1,2-diyl)bis(fenyliminometylideno))difenol, (H_2L^3)** (Rys. 16, 18), otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2-hydroksybenzofenonu ($C_{13}H_{10}O_2$) (1,98 g, 10 mmol) i 1,2-propylenodiaminy ($CH_3NH_2CHCH_2NH_2$) (0,37 g, 5 mmol) w gorącym metanolu [D2].

H_2L^3 jest ligandem tetradentnym. Koordynacja jonów metali może następować poprzez: dwa atomy tlenu pochodzące od grup hydroksylowych oraz dwa atomy azotu grup iminowych.

➤ **2,2'-{(azanodiylobis(etano-2,1-diylo)azanytylideno)bis(2-hydroksy(fenylometylideno))}difenol, (H_4L^4)** (Rys. 16, 18), otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,2'-dihydroksybenzofenonu ($C_{13}H_{11}O_3$) (2,15 g, 10 mmol) i dietylenotriaminy ($NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$) (0,51 g, 5 mmol) w gorącym metanolu [D2].

Związek H_4L^4 jest potencjalnie ligandem heptadentnym. Koordynacja jonów metali może następować poprzez: cztery atomy tlenu pochodzące od grup hydroksylowych, dwa atomy azotu grup iminowych oraz aminowy atom azotu.



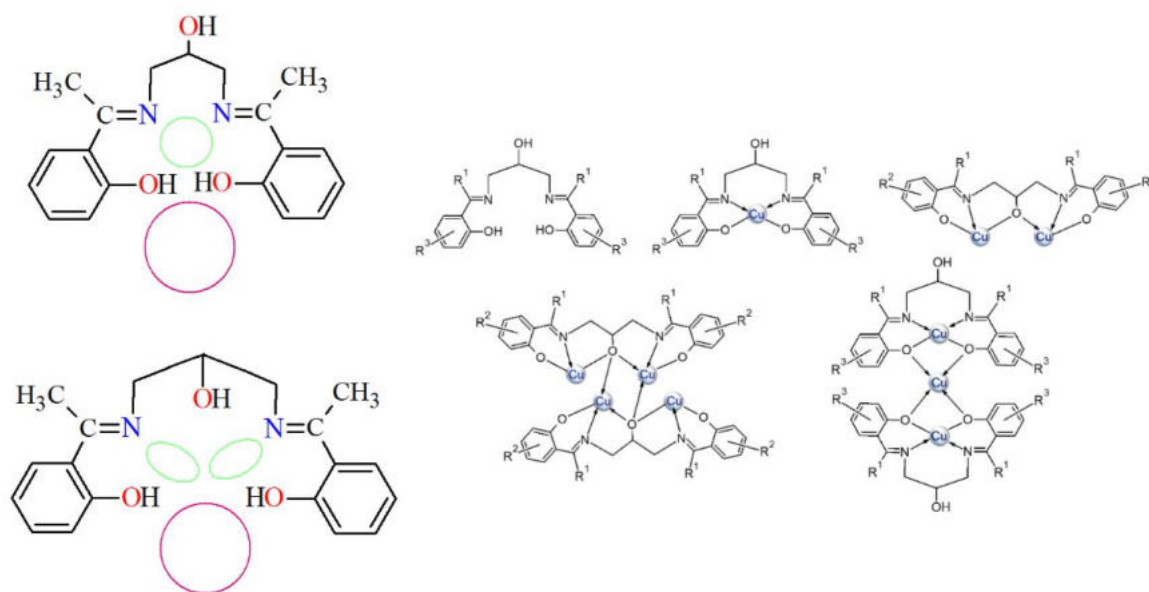
Rys. 18. Schematy ligandów H_2L^2 , H_2L^3 , H_4L^4 , H_5L^5 z przedstawionymi potencjalnymi miejscami koordynacyjnymi [D2].

➤ **2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diył)bis(2-hydroksy(fenyliminometylideno))difenol, (H_5L^5)** (Rys. 16, 18), otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,2'-dihydroksybenzofenonu ($C_{13}H_{11}O_3$) (2,15 g, 10 mmol) i 2-hydroksy-1,3-propylenodiaminy ($NH_2CH_2CH(OH)CH_2NH_2$) (0,45 g, 5 mmol) w gorącym metanolu [D2].

Związek H_5L^5 jest potencjalnie ligandem heptadentnym. Koordynacja jonów metali może następować poprzez: pięć atomów tlenu pochodzących od grup hydroksylowych oraz dwa atomy azotu grup iminowych.

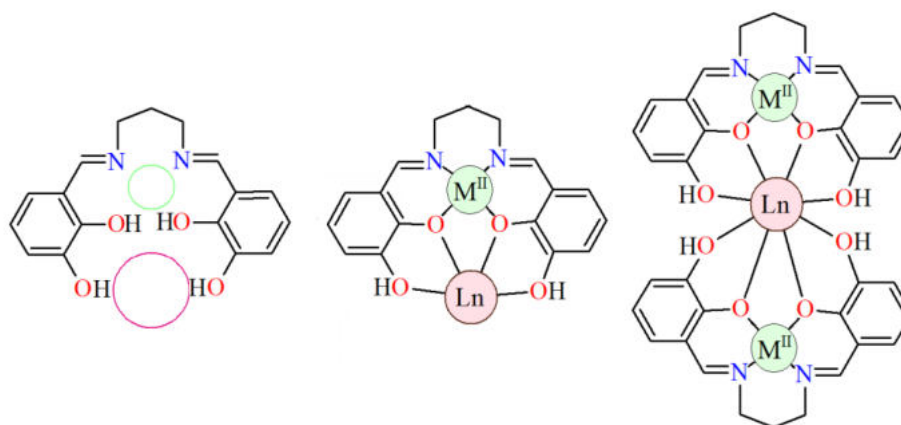
➤ **2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diył)bis(iminoetylideno))difenol, (H_3L^6)** (Rys. 16, 19), otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2-hydroksyacetofenonu ($HOC_6H_4COCH_3$) (1,36 g, 10 mmol) i 2-hydroksy-1,3-propylenodiaminy ($NH_2CH_2CH(OH)CH_2NH_2$) (0,45 g, 5 mmol) w gorącym metanolu [D1, D2].

Związek H_3L^6 jest ligandem pentadentnym. Koordynacja jonów metali może następować poprzez: trzy atomy tlenu pochodzące od grup hydroksylowych oraz dwa atomy azotu grup iminowych.



Rys. 19. Schemat liganda H_3L^6 z przedstawionymi potencjalnymi miejscami koordynacyjnymi [D1, D2].

➤ **N,N' -bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminę, (H_4L^7)**, (Rys. 16, 20), otrzymano w reakcji aldehydu 2,3-dihydroksybenzoesowego ($(HO)_2C_6H_3CHO$) (1,38 g, 10 mmol) i 1,3-propylenodiaminy ($NH_2(CH_2)_3NH_2$) (0,37 g, 5 mmol) [D4, D5].



Rys. 20. Schemat liganda $\mathbf{H_4L^7}$ oraz potencjalne sposoby koordynacji jonów metali d - i f -elektronowych [D4, D5].

N,N' -bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina, $\mathbf{H_4L^7}$, jest ligandem heksadentnym. Posiada sześć potencjalnych atomów donorowych N_2O_4 : dwa atomy azotu grup iminowych i cztery atomy tlenu grup hydroksylowych. W mniejszej, „wnęce” N_2O_2 może następować koordynacja jonów metali d -elektronowych natomiast w większej „wnęce” O_2O_2 koordynacja jonów lantanowców(III).

4.12 Synteza kompleksów oraz omówienie wyników badań

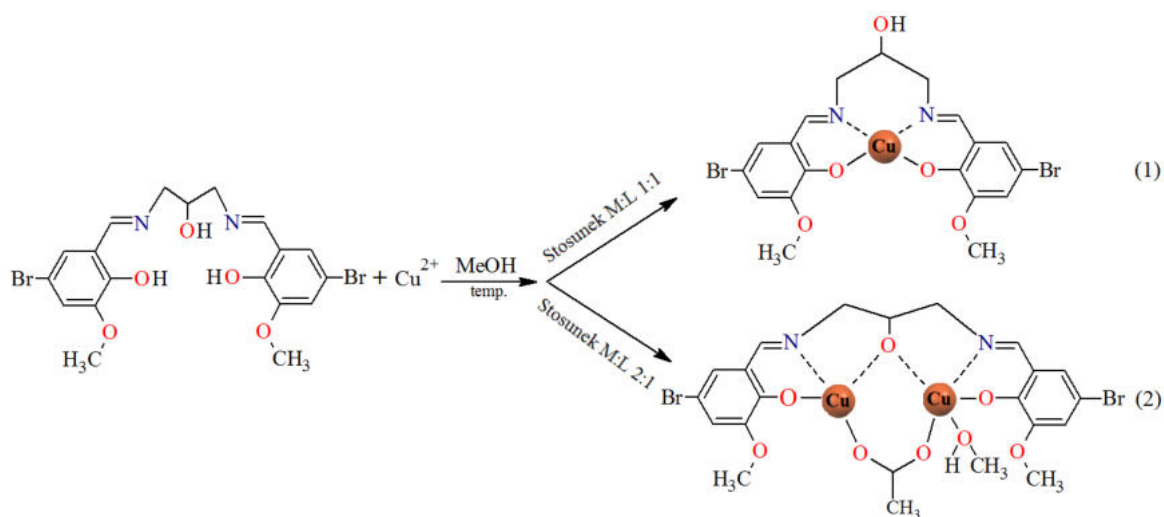
W celu zbadania możliwości i sposobu koordynacji jonów metali $3d/4d$ - i $4f$ elektronowych z wybranymi ligandami N,O -donorowymi, określenia właściwości fizykochemicznych i budowy otrzymanych nowych związków, określenia wpływu rodzaju podstawnika w pierścieniu aromatycznym oraz w łańcuchu alifatycznym zasady Schiffa na możliwość koordynacji jonów metali $3d/4d$ i $4f$, oraz strukturę i właściwości kompleksów, posłużono się następującymi technikami badawczymi: analizą elementarną, spektroskopią absorpcyjną w podczerwieni, rentgenowską analizą fazową i strukturalną, analizą magnetochemiczną, technikami TG, DTG, DSC analizy termicznej [D1–D5]. Należy podkreślić, że wszystkie wyniki badań otrzymane dla poszczególnych kompleksów (1–18) znajdują dobre wzajemne odzwierciedlenie w poszczególnych technikach pomiarowych i są ze sobą zgodne.

Kompleksy homo- i heterordzeniowe wybranych jonów metali przejściowych $3d/4d$ i $4f$ otrzymano jako krystaliczne substancje stałe. Homordzeniowe kompleksy miedzi(II) uzyskano w bezpośredniej reakcji ligandów H_3L^1 i H_3L^6 z octanem miedzi(II). Stosunek molowy reagentów ligand:metal(II) wynosił 1:1 i 1:2. Homordzeniowe kompleksy cynku uzyskano w bezpośredniej reakcji ligandów H_2L^2 , H_2L^3 , H_4L^4 , H_5L^5 i H_3L^6 z dwuwodnym octanem cynku. Stosunek molowy reagentów ligand:metal uzależniony był od ich dentności i wynosił 1:1 (dla kompleksów 5 i 6) i 2:1 (dla kompleksów 7–9). Kompleksy heterordzeniowe $3d/4d-4f$ otrzymano w wyniku reakcji odpowiedniej zasady Schiffa z jonami Cu(II)/Pd(II) i wybranego lantanowca(III) (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho i Er). Stosunek molowy reagentów ligand:metal(II):lantanowiec(III) był stały i wynosił 2:2:1.

W wyniku bezpośredniej reakcji octanu miedzi(II) z N,N' -bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksy-propyleno-1,3-diaminą (H_3L^1) (0,2065 g, 0,4 mmola) w stosunku molowym 1:1 (0,0799 g, 0,4 mmola) otrzymano kompleks o wzorze $[Cu(HL^1)] \cdot H_2O$ (1), a w przypadku stosunku 2:1 (0,1596 g, 0,8 mmola) kompleks o wzorze $[Cu_2(L^1)(OAc)(MeOH)] \cdot 2H_2O \cdot MeOH$ (2) (Rys. 21).

Oba związki są kompleksami obojętnymi. Jednordzeniowy kompleks 1 krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej $P-1$. Parametry komórki elementarnej wynoszą: $a = 9,7268(5) \text{ \AA}$, $b = 9,9259(5) \text{ \AA}$, $c = 11,5160(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 92,895(4)^\circ$, $\beta = 108,791(5)^\circ$, $\gamma = 98,226(4)^\circ$, $V = 1036,20(10) \text{ \AA}^3$ [D1]. Liczba koordynacyjna Cu(II) wynosi cztery. Podwójnie zdeprotonowana zasada Schiffa koordynuje z atomem centralnym poprzez dwa iminowe atomy azotu i dwa atomy tlenu grup hydroksylowych. Trzecia grupa hydroksylowa

liganda **H3L**¹ znajdująca się w łańcuchu alkilowym pozostaje niezdeprotonowana i nie bierze udziału w koordynacji jonu metalu(II) (Rys. 22a). Długości wybranych wiązań wynoszą odpowiednio Cu(1)–N(1) 1.951 Å, Cu(1)–N(2) 1.955 Å, Cu(1)–O(1) 1.912 Å i Cu(1)–O(4) 1.910 Å.

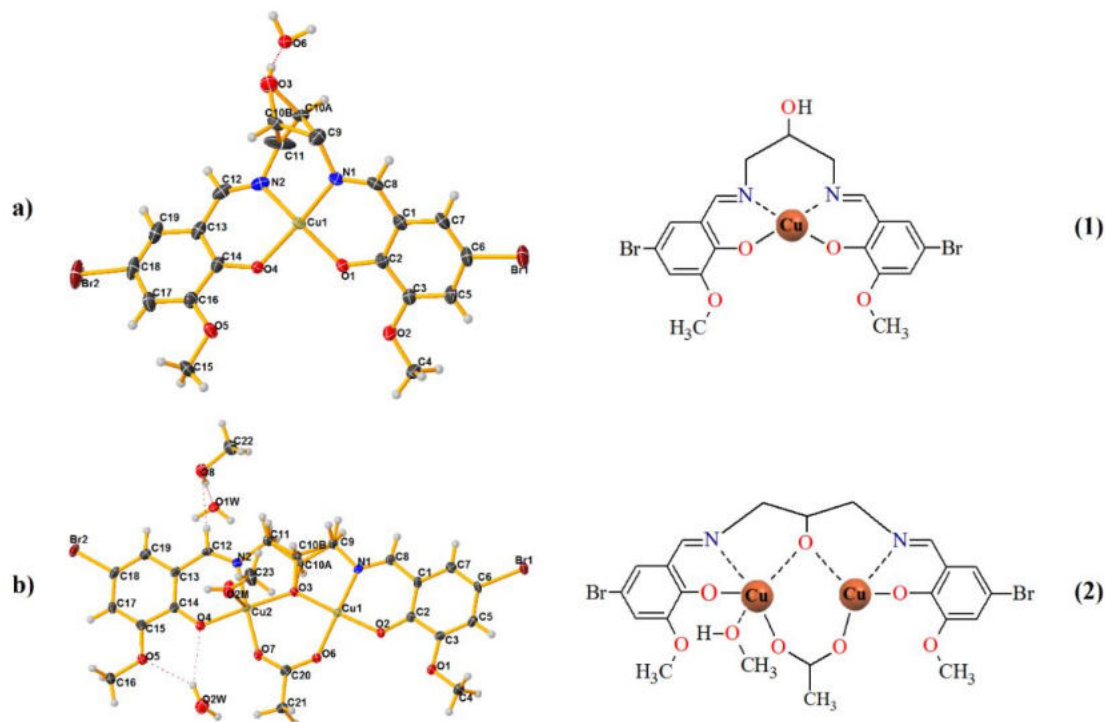


Rys. 21. Schemat syntezy kompleksów homordzeniowych **1**, **2** [**D1**].

Związek **2** krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*–1. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: $a = 11.0947(4)$ Å, $b = 11.3975(5)$ Å, $c = 12.1621(4)$ Å, $\alpha = 92.688(3)^\circ$, $\beta = 106.584(3)^\circ$, $\gamma = 104.224(4)^\circ$, $V = 1417.38(10)$ Å³. W kryształach kompleksu **2** całkowicie zdeprotonowana zasada Schiffa koordynuje z atomami centralnymi poprzez dwa iminowe atomy azotu i trzy atomy tlenu grup hydroksylowych (Rys. 22b). Jony Cu(II) o LK = 5 i LK = 4 połączone są poprzez atom tlenu zdeprotonowanej grupy hydroksylowej, pochodzącej od części alifatycznej liganda N₂O₅-donorowego oraz atomy tlenu dwupozycyjnej, mostkującej grupy karboksylanowej jonu octanowego [**D1**].

W widmach FTIR zarejestrowanych dla **1** i **2** pasmo charakterystyczne dla drgań grupy azometinowej $\nu(\text{C}=\text{N})$ występuje odpowiednio przy liczbach falowych 1624 i 1632 cm⁻¹, natomiast w widmie FTIR wolnej zasady Schiffa obecne jest przy wyższej liczbie falowej 1644 cm⁻¹, co świadczy o tym, że nastąpiła koordynacja jonów miedzi(II) poprzez atomy azotu liganda N₂O₅-donorowego (Rys. 23, Tabela 2). O obecności cząsteczek wody w kryształach **1** i **2** oraz alkoholu metylowego w **2** świadczy szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy około 3452 i 3432 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH. W widmie kompleksu **2** pojawiają się także intensywne pasma absorpcji przy liczbach falowych 1564 cm⁻¹ oraz 1424 cm⁻¹ odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom

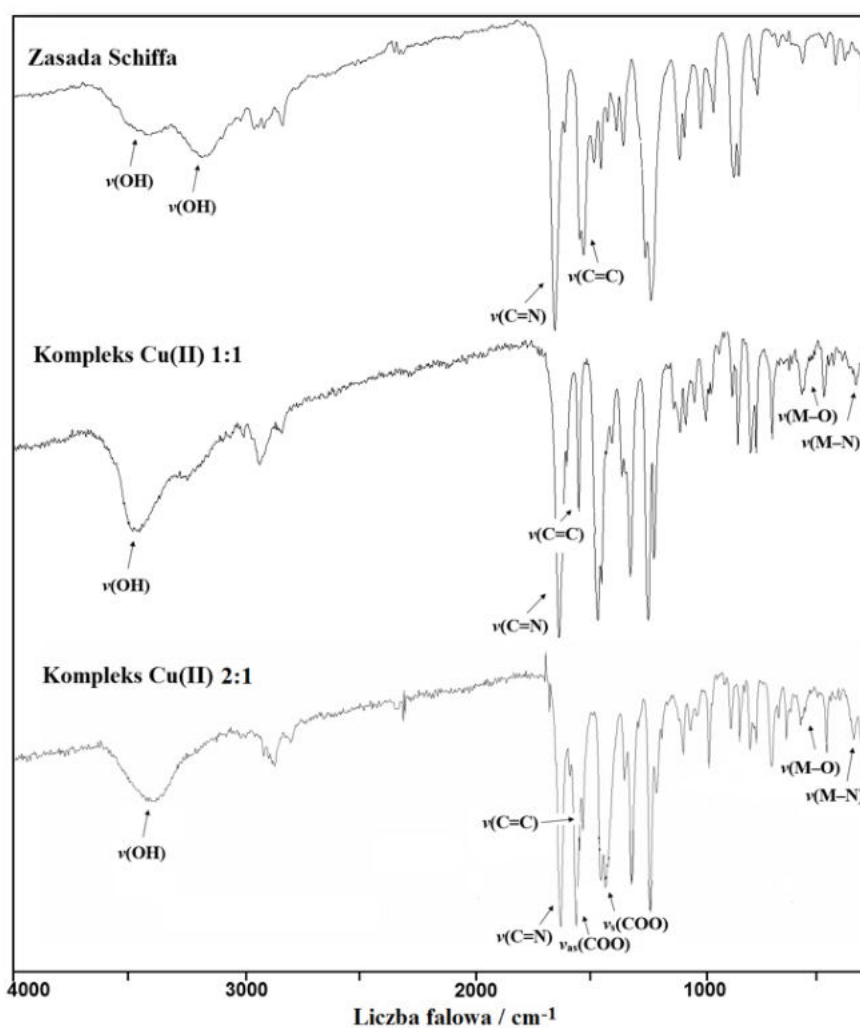
walencyjnym grupy karboksylanowej $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ i $\nu_s(\text{COO}^-)$ jonu octanowego. Występowanie tych pasm potwierdza proces kompleksowania jonów Cu(II) przez jony octanowe. W widmie FTIR **1** pasma te nie występują.



Rys. 22. Widok perspektywny oraz schemat ogólny kompleksów a) **1** i b) **2** [D1].

Wartość rozsunienia ($\Delta\nu$) pasm asymetrycznych i symetrycznych drgań walencyjnych grupy COO^- w widmie kompleksu **2** jest charakterystyczna dla grup karboksylanowych o charakterze bidentatnym mostkującym, co potwierdzone zostało wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pasma charakterystyczne dla drgań wiązania M–O i M–N zaobserwowano odpowiednio przy liczbach falowych $572\text{--}552\text{ cm}^{-1}$ i $472\text{--}452\text{ cm}^{-1}$ [D1].

W celu zbadania trwałości termicznej oraz potwierdzenia obecności cząsteczek rozpuszczalnika w kompleksach **1** i **2** przeprowadzono analizę termiczną w atmosferze powietrza. Zastosowano technikę TG/DSC/DTG. Wykonane badania potwierdziły, że związki **1** i **2** są stabilne w temperaturze pokojowej. Ogrzewane w atmosferze powietrza są trwałe do temperatury około 318 K. Następnie w procesie endotermicznym tracą cząsteczki wody **1** lub wody i metanolu **2** (Rys. 24). Obecność cząsteczek rozpuszczalników pokazała również analiza TG-FTIR. Widma FTIR gazów wydzielanych podczas procesu rozkładu homordzeniowych kompleksów **1** i **2** potwierdziły, że w pierwszym etapie rozkładu ze struktury zostają usunięte cząsteczki wody (**1**) oraz wody i metanolu (**2**) (Rys. 25).

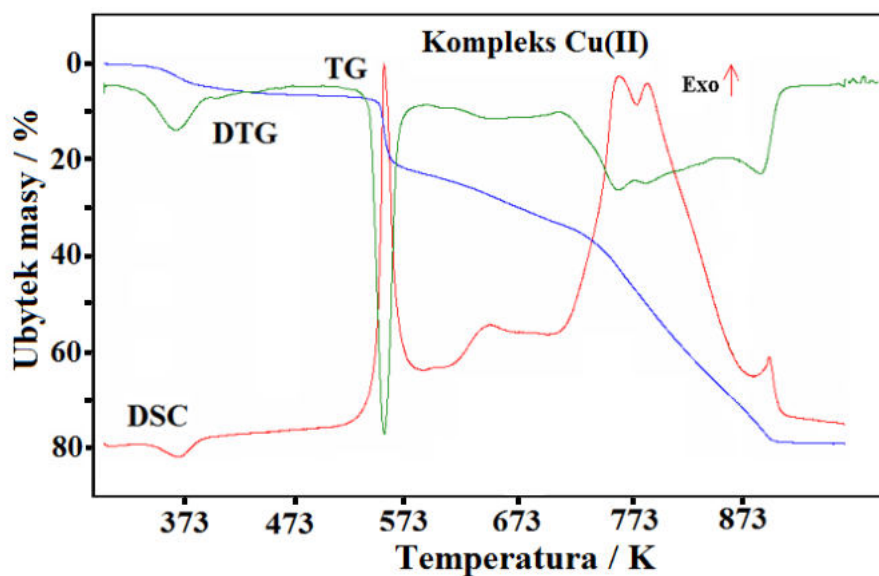


Rys. 23. Widma FTIR kompleksów homordzeniowych **1** i **2** oraz liganda $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ [**D1**].

Tabela 2. Wartości liczb falowych (cm^{-1}) wybranych pasm w widmach FTIR $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ i kompleksów **1** i **2**.

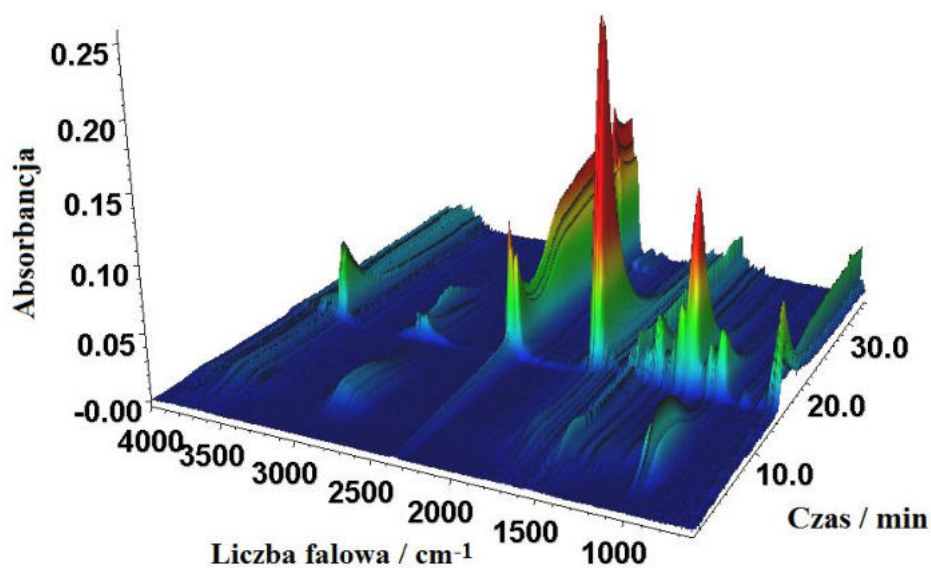
$\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$	1	2	Przyporządkowane drgania
3404	3452	3432	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C-H})$
1644	1624	1632	$\nu(\text{C=N})$
–	–	1564	$\nu_{as}(\text{COO})$
1520	1564	1568	$\nu(\text{C=C})$
–	–	1424	$\nu_s(\text{COO})$
–	1316	1316	$\delta(\text{O-H})$
1252	1236	1236	$\nu(\text{C-O})$
–	572	552	$\nu(\text{M-O})$
–	472	452	$\nu(\text{M-N})$

Dalsze ogrzewanie próbek **1** i **2** powoduje rozkład i spalanie/pirolizę ligandów organicznych. Towarzyszą temu efekty egzotermiczne zarejestrowane na krzywej DSC. Głównymi produktami gazowymi powstałymi w wyniku termicznej degradacji związków są głównie: H₂O, CO₂, CO i NH₃ [D1].



Rys. 24. Krzywe TG, DTG i DSC kompleksu **2** [D1].

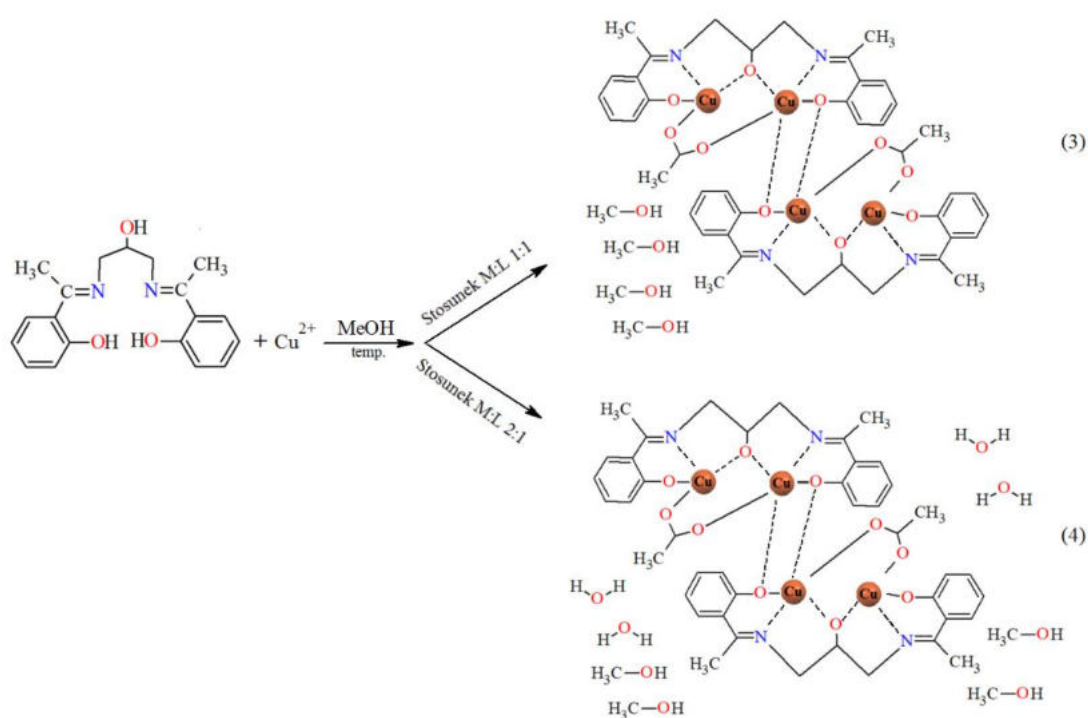
Powyżej temperatury 900 K na krzywych TG obserwujemy plateau świadczące o zakończeniu procesu rozkładu. Procentowa pozostałość masy jest równa 13,35% dla **1** i 19,80% dla **2**. Końcowym, stałym produktem rozkładu kompleksów jest tlenek miedzi(II).



Rys. 25. Widmo 3D TG-FTIR gazowych produktów rozkładu kompleksu **2** [D1].

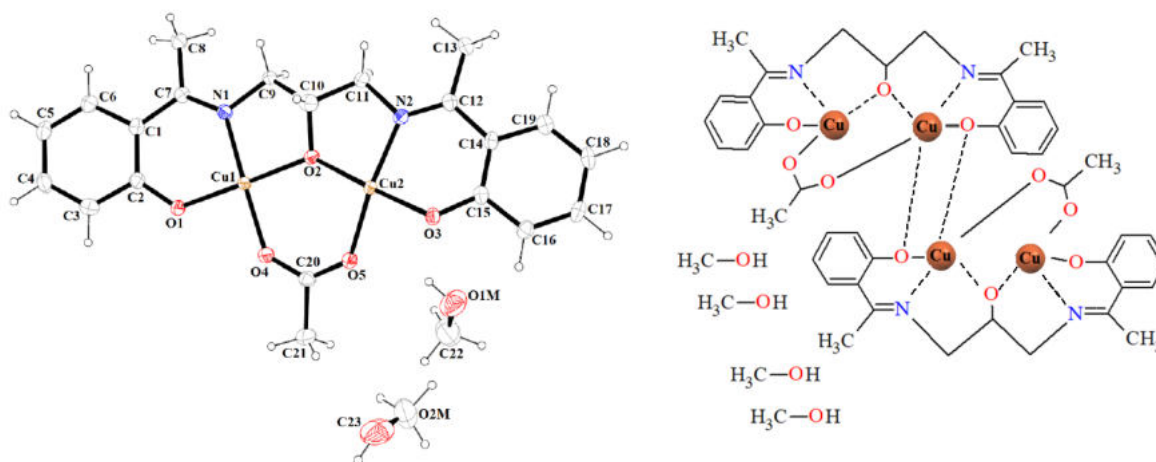
W przypadku 2,2'-{(2-hydroksypropano-1,3-diył)bis(iminoetylideno)}difenolu stosunek molowy zasady Schiffa do octanu miedzi(II) wynosił 1:1 (0,1997 g, 1 mmola) dla kompleksu o wzorze $[\text{Cu}_4(\text{L}^6)_2(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (**3**) i 1:2 (0,3994 g, 2 mmola) dla związku $[\text{Cu}_4(\text{L}^6)_2(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{MeOH}$ (**4**) [D1], (Rys. 26). Reakcje syntezy prowadzone były w roztworze metanolu w temperaturze około 45 °C, przez 30 minut. Czterordzeniowe kompleksy **3** i **4** różnią się ilością i rodzajem cząsteczek rozpuszczalnika, co może wynikać z różnego stosunku stechiometrycznego substratów (M:L 1:1 dla **3** oraz 2:1 dla **4**) wykorzystanych podczas ich syntezy[D1]. Kompleks **3** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że asymetryczna jednostka **3** zawiera dwa krystalograficznie niezależne jony Cu(II), jedną zdeprotonowaną zasadę Schiffa ($(\text{L}^2)^{3-}$), jon octanowy i dwie cząsteczki metanolu. Oba jony Cu(II) są koordynowane przez atomy tlenu grup hydroksylowych i karboksylanowe atomy tlenu pochodzące od jonu octanowego oraz iminowe atomy azotu. Dodatkowo jon Cu2 jest wiązany przez tlen fenolanowy drugiej cząsteczki zasady Schiffa ($(\text{L}^2)^{3-}$), co prowadzi do powstania kompleksu czterordzeniowego (Rys. 27).

Kompleks **4** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Podobnie do kompleksu **3**, asymetryczne jednostki dimeryczne są połączone przez atom tlenu grup fenoksy zasady Schiffa.



Rys. 26. Schemat syntezy kompleksów homordzeniowych **3**, **4** [D1].

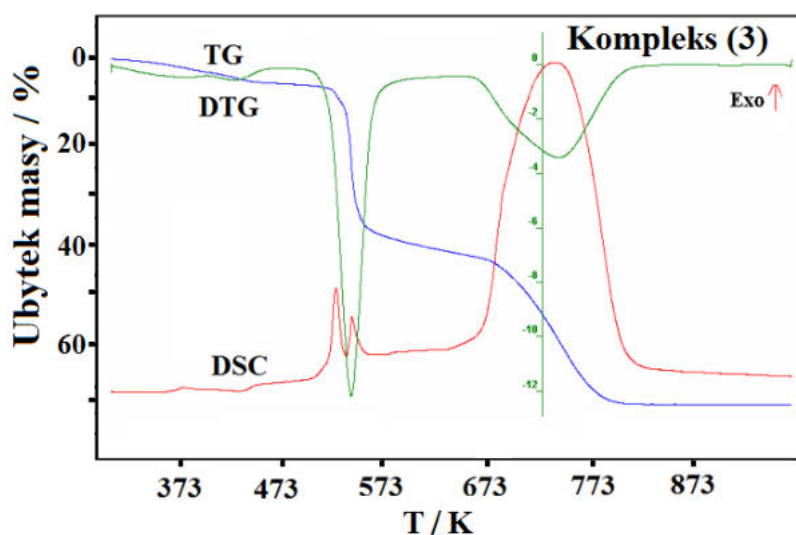
W widmach FTIR zarejestrowanych dla połączeń koordynacyjnych **3** i **4** pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej $\nu(\text{C}=\text{N})$ występuje przy liczbach falowych 1601 i 1600 cm^{-1} , natomiast w widmie FTIR liganda obecne jest ono przy wyższej wartości 1607 cm^{-1} , co potwierdza koordynację jonów miedzi(II) z ligandem poprzez atomy azotu grup iminowych. W widmach **3** i **4** pojawiają się również pasma drgań walencyjnych grupy OH o średniej i niskiej intensywności odpowiednio przy wartościach liczb falowych 3490 i 3180 cm^{-1} związanych z obecnością cząsteczek rozpuszczalnika (woda, metanol). Zaobserwowano również silne pasma charakterystyczne dla asymetrycznych $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i symetrycznych $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ drgań rozciągających grupy karboksylanowej 1532 i 1417 cm^{-1} (**3**) oraz 1531 i 1409 cm^{-1} (**4**). Różnica rozszczepienia pomiędzy wartościami asymetrycznych $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i symetrycznych $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ drgań rozciągających (115–122 cm^{-1}) wskazuje na bidentny mostkujący charakter grupy karboksylanowej jonu octanowego, co jest zgodne z wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej [**D1**].



Rys. 27. Fragment struktury **3** i schemat przedstawiający sposób połączenia asymetrycznej części kompleksu w dimer [**D1**].

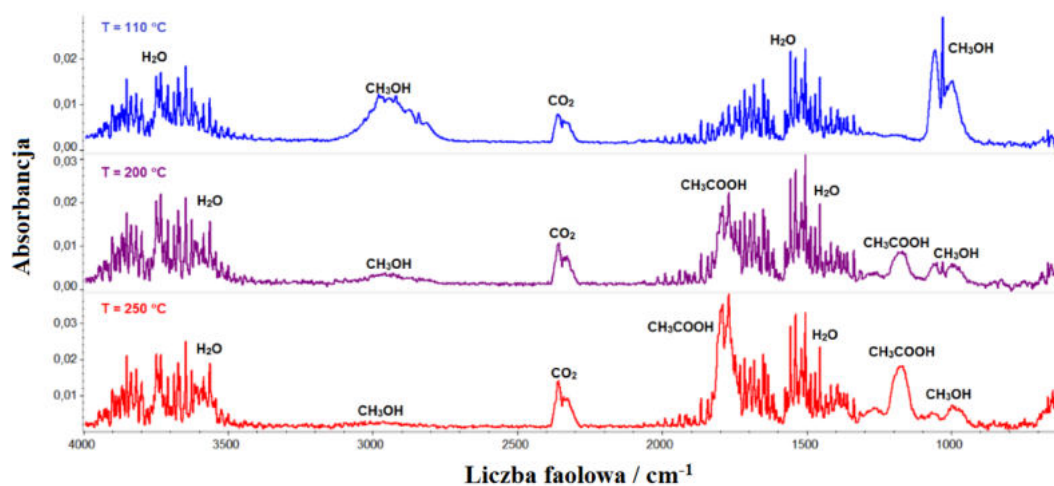
Zbadano również trwałość termiczną kompleksów **3** i **4**. Kształt krzywych TG wskazuje, że są one stabilne w temperaturze pokojowej (Rys. 28). W przypadku kompleksu **3** ubytek masy na krzywej TG w temperaturze do 185°C można przypisać procesom desolvatacji. Na tym etapie ze struktury stopniowo usuwane są dwie cząsteczki metanolu (ubytek masy: wartość teoretyczna 5,58%, wartość eksperymentalna 6,32%). Pozostałe cząsteczki rozpuszczalnika są tracone w następnym etapie razem z jonami octanowymi. Utworzony pośredni, nietrwały produkt zawierający matrycę organiczną ulega spaleniowi w ostatnim etapie, co potwierdza efekt egzotermiczny widoczny na krzywej DSC. Końcowym produktem rozkładu powstałym

w temperaturze 558°C jest CuO. Całkowity ubytek masy wyniósł 71,83%, teoretyczny 72,26%. Trwałość termiczna kompleksu **3** zbadano również w atmosferze gazu obojętnego. Pierwszym etapem rozkładu próbki, podobnie jak w przypadku analizy termicznej w powietrzu, był proces desolwatacji. W przeciwieństwie do atmosfery utleniającej uwolniona została mniejsza ilość rozpuszczalnika (półtorej cząsteczki metanolu, ubytek masy 4,1%).



Rys. 28. Krzywe TG, DTG i DCS procesu rozkładu termicznego kompleksu **3** w powietrzu [D1].

Pozostały metanol zostaje usunięty z kompleksu wraz z jonami octanowymi, co potwierdzają widma FTIR produktów gazowych procesu termicznego rozkładu (Rys. 29). Pasma charakterystyczne dla drgań grupy –OH, cząsteczki metanolu, zaobserwowano w zakresach liczb falowych od 2750–3150 do 950–1100 cm^{-1} . W tym samym zakresie występują także charakterystyczne pasma drgań przypisane dla kwasu octowego i jego produktów rozkładu (tj. CO_2 i H_2O) (Rys. 29).

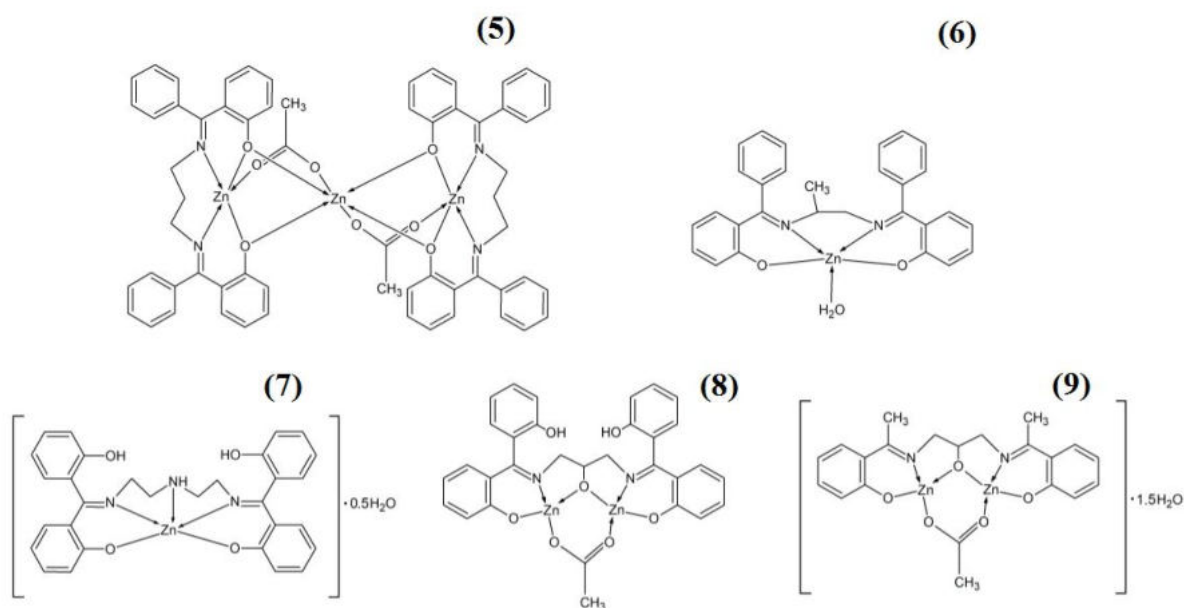


Rys. 29. Widma FTIR produktów gazowych powstających podczas rozkładu kompleksu **3** [D1].

Dalsze ogrzewanie próbki związane jest z defragmentacją i pirolizacją zasady Schiffa, co prowadzi do powstania następujących produktów gazowych: CO₂, NH₃, H₂O, C₆H₅OH i CO [D1].

Z analizy krzywych TG/DSC zarejestrowanych w powietrzu wynika, że kompleks **4** ulega rozkładowi w podobny sposób jak związek **3**. Proces desolvatacji rozpoczyna się przy około 318 K. W pierwszym etapie tracone są trzy cząsteczki wody (ubytek masy teoretyczny 4,43%, ubytek masy doświadczalny 4,36%). Podczas dalszego ogrzewania kompleksu **4** zaobserwowano spalanie zasady Schiffa. Kończącym produktem rozkładu **4** w powietrzu był również CuO, który powstał w temperaturze 798 K.

Z kolei podczas bezpośredniej reakcji dwuwodnego octanu cynku z ligandami **H₂L²**, **H₂L³**, **H₄L⁴**, **H₅L⁵**, **H₃L⁶** w stosunku molowym M:L 1:1 (0,0505 g, 0,1000 g) otrzymano kompleksy o wzorach [Zn₃(L²)₂(CH₃COO)₂] (**5**) i [ZnL³]**·**H₂O (**6**), a w przypadku stosunku 2:1 (0,0886 g (**7**), 0,0877 g (**8**), i 0,1275 g (**9**), 0,1000 g) połączenia [ZnH₂L⁴]**·**0,5H₂O (**7**), [Zn₂L⁵(CH₃COO)] (**8**) i [Zn₂L⁶(CH₃COO)]**·**1,5H₂O (**9**) (Rys. 30).

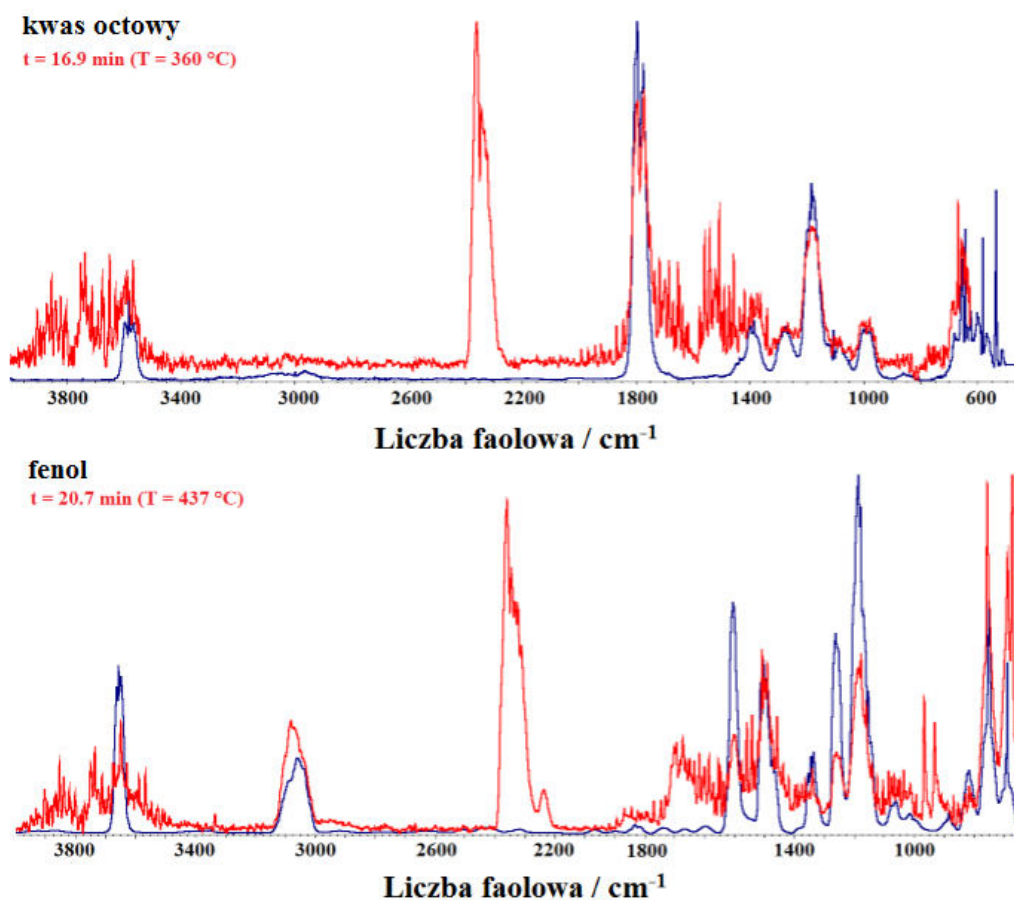


Rys. 30. Schemat ogólny kompleksów **5–9** [D2].

Reakcje syntezy prowadzone były w roztworze metanolu w temperaturze około 45 °C, przez 30 minut. Homordzeniowe kompleksy cynku są bezwodne **5** i **8** lub różnią się ilością cząsteczek rozpuszczalnika **6**, **7**, **9**, co może wynikać z różnego stosunku stechiometrycznego substratów wykorzystanych podczas ich syntezy [D2]. Wyniki analizy spektroskopowej FTIR wskazują, że w koordynacji jonów cynku prawdopodobnie uczestniczą atomy azotu grupy azometinowej oraz tlenu grup hydroksylowych [D2]. Sfera koordynacyjna uzupełniona jest aminowym

atomem azotu (7) lub atomami tlenu pochodzącymi od jonu octanowego (5), (8) i (9) bądź cząsteczki wody (6). W widmach FTIR zarejestrowanych dla 5–9 pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej $\nu(\text{C}=\text{N})$ występuje odpowiednio przy liczbach falowych 1598 (5), 1593 (6), 1609 (7), 1617 (8) i 1598 cm^{-1} (9), natomiast w widmach FTIR wolnych zasad Schiffa obecne jest ono przy niższych (5 i 6) lub wyższych (7–9) wartościach, co świadczy o tym, że nastąpiła koordynacja jonów cynku poprzez atomy azotu liganda *N,O*-donorowego [D2]. O obecności cząsteczek wody w połączeniach 6, 7 i 9 świadczą szerokie pasma absorpcji z maksimami powyżej 3200 cm^{-1} , co jest charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy –OH. W widmach kompleksów 5, 8 i 9 pojawiają się także intensywne pasma absorpcji przy liczbach falowych $1574\text{--}1571\text{ cm}^{-1}$ oraz $1439\text{--}1435\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom walencyjnym grupy karboksylanowej $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ jonu octanowego. Występowanie tych pasm potwierdza proces kompleksowania jonów Zn przez jony octanowe. W widmie FTIR ligandów użytych do ich syntezy pasma te nie występują [D2]. Analiza TG/DSC i TG-FTIR wskazuje, że rozkład termiczny kompleksów cynku (5–9) jest procesem wieloetapowym zależnym od zastosowanych ligandów typu zasada Schiffa oraz użytej atmosfery (powietrze lub azot). Wykonane badania potwierdziły, że związki te są stabilne w temperaturze pokojowej. Po ogrzaniu kompleksy zawierające cząsteczki wody ulegają dehydratacji, następnie część organiczna ulega stopniowej defragmentacji i spalaniu/pirolizie. Procesy termicznego rozkładu kompleksów są związane z uwalnianiem wody, ditlenku węgla, amoniaku, fenolu, metanu, tlenku węgla i kwasu octowego (dla 5, 8 i 9) [D2].

Połączenie koordynacyjne 5 w atmosferze powietrza ulega procesowi rozkładu dwuetapowo, a produktem końcowym jest tlenek cynku. Pierwszy etap zachodzi w temperaturze 583–667 K z początkową utratą masy wynoszącą 36,06%, która prawdopodobnie związana jest z utratą jonów octanowych oraz częściową degradacją i dalszym spalaniem. Widmo FTIR wydzielanych gazów otrzymanych podczas procesu rozkładu potwierdziło, że na początku procesu rozkładu w atmosferze gazu obojętnego obserwuje się eliminację anionów octanowych w postaci cząsteczek kwasu (Rys. 31). Słabe pasma charakterystyczne dla CH_3COOH pojawiają się w widmie FTIR w temperaturze 609 K wraz z produktem jego pirolizy, czyli wodą i ditlenkiem węgla. Wraz ze wzrostem temperatury w widmie FTIR pojawiają się pasma potwierdzające obecność fenolu, tlenu i ditlenku węgla oraz amoniaku [D2].



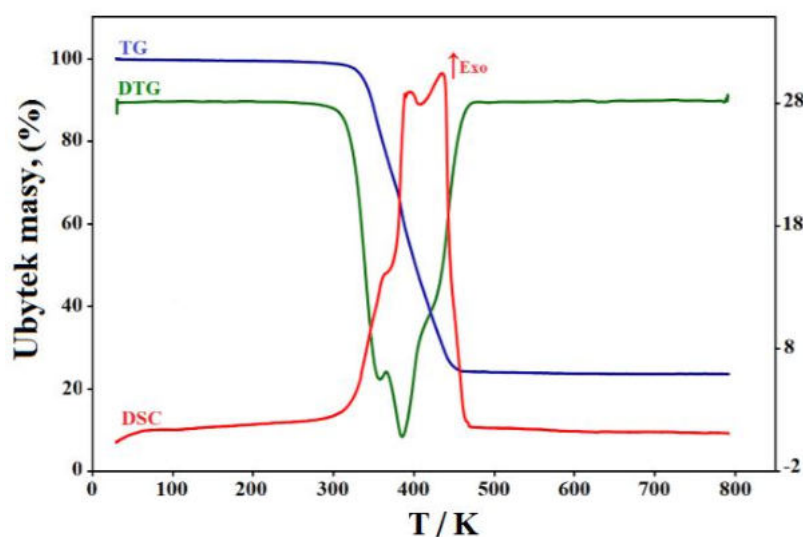
Rys. 31. Widma FTIR produktów gazowych powstających podczas rozkładu kompleksu **5** [D2].

Kompleks **6** otrzymano w postaci hydratu. Jego rozkład rozpoczyna się od utraty cząsteczek wody. Proces dehydratacji zachodzi w temperaturze 381-451 K i jest związany z efektem endotermicznym widocznym na krzywej DSC. Zaobserwowana utrata masy dla tego etapu wynosi 3,90%, co wskazuje na eliminację jednej cząsteczki wody (obliczona utrata masy 3,49%). Bezwodny kompleks jest stabilny do 638 K. Powyżej tej temperatury zachodzi dalszy rozkład związku. Produktem końcowym jest ZnO, który tworzy się w temperaturze 841 K (ubytek masy: wartość teoretyczna 84,22%, wartość eksperymentalna 84,16%). Obecność cząsteczek rozpuszczalnika potwierdziła również analiza TG/FTIR. Świadczy o tym obecność charakterystycznych pasm w zakresie 3450-4000 cm⁻¹ i 1300-1950 cm⁻¹ w widmie FTIR. W widmie zarejestrowano również pasma charakterystyczne dla CO₂, H₂O, NH₃, CH₄, CO i C₆H₅OH [D2].

Kompleks **7** również otrzymano w postaci hydratu. Jest on termicznie trwały do temperatury 312 K. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się proces dehydratacji. Na krzywej DSC obserwuje się efekt endotermiczny. Ubytek masy obliczony teoretycznie wynosi 1,58%,

podczas gdy zmierzony ubytek masy to 1,61%. Dalsze ogrzewanie próbki powoduje rozkład ligandów organicznych. Towarzyszą temu efekty egzotermiczne zarejestrowane na krzywej DSC. Produktem końcowym procesu termicznego rozkładu jest ZnO (ubytek masy: wartość teoretyczna 85.67%, wartość eksperymentalna 85.52%). Głównymi produktami gazowymi powstałymi w wyniku termicznej degradacji związków są głównie: fenol, NH₃, CO₂, CO oraz H₂O [D2].

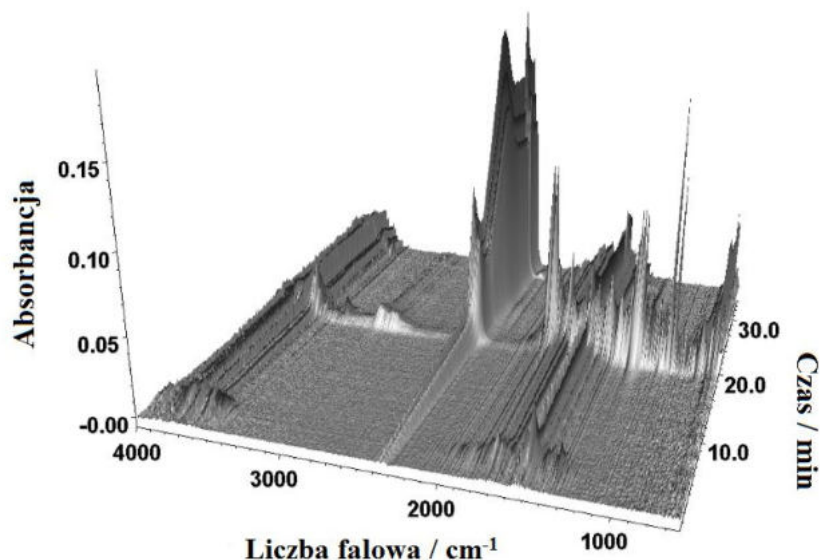
Proces rozkładu w atmosferze utleniającej **8** zachodzi w jednym etapie (Rys. 32). Produkt końcowy, tlenek cynku, tworzy się w temperaturze 741 K (ubytek masy: wartość teoretyczna 75,68%, wartość eksperymentalna 75,94%). Na początku procesu termicznego rozkładu w temperaturze 625 K na widmie FTIR widoczne są jedynie pasma charakterystyczne dla kwasu octowego i produktów jego rozkładu, tj. CO₂ i H₂O, co potwierdza obecność jonu octowego w strukturze kompleksu **8**. Dalsze ogrzewanie prowadzi do emisji tlenku węgla (670 K), metanu (680 K), amoniaku (684 K) i fenolu (708 K). Pod koniec analizy (powyżej 950 K) na widmach FTIR obserwuje się jedynie pasma charakterystyczne dla CO₂, wody i fenolu [D2].



Rys. 32. Krzywe TG, DTG i DCS procesu rozkładu termicznego kompleksu **8** w powietrzu [D2].

Krzywe TG/DSC zarejestrowane dla kompleksu **9** wskazują, że otrzymano go w postaci uwodnionej. Cząsteczki wody usuwane są w jednym etapie w zakresie 306-367 K (ubytek masy: wartość teoretyczna 5,00%, wartość eksperymentalna 4,74%). Procesowi dehydratacji towarzyszy efekt endotermiczny widoczny na krzywej DSC. Analiza widma FTIR produktów

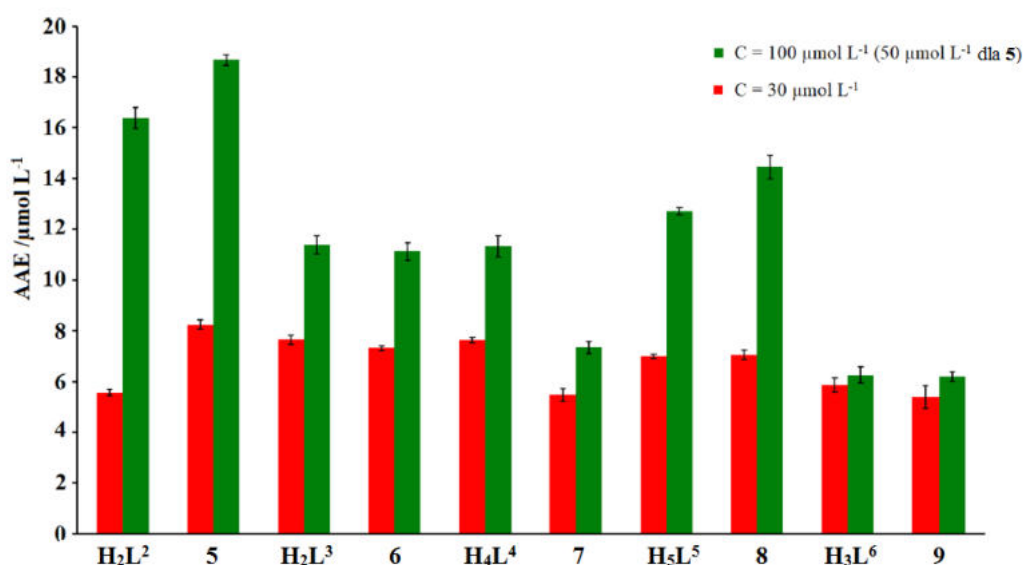
gazowych (Rys. 33) potwierdza, że cząsteczki wody są uwalniane w pierwszym etapie rozkładu. Bezwodny związek w atmosferze powietrza jest stabilny do około 584 K.



Rys. 33. Widmo 3D TG-FTIR gazowych produktów rozkładu kompleksu **9** [D2].

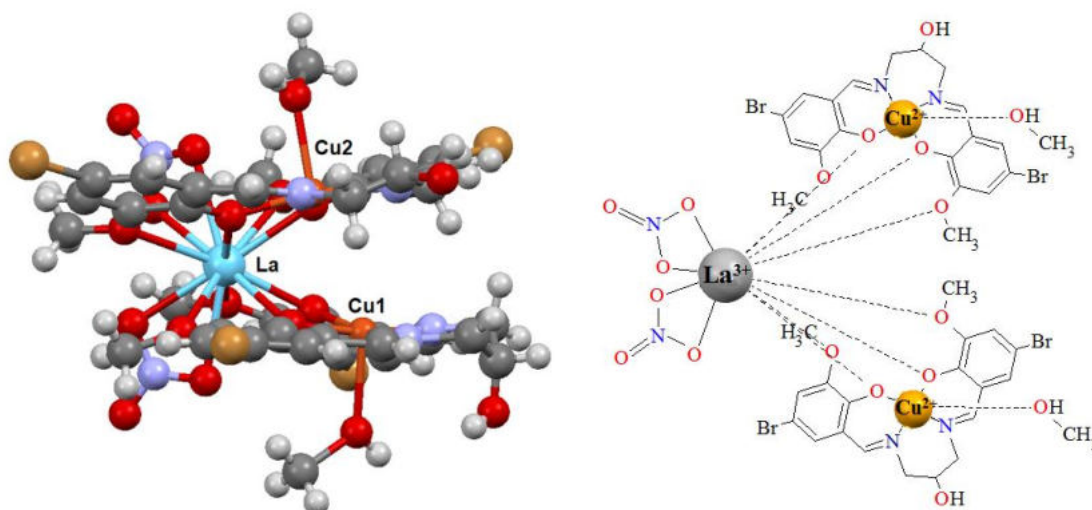
Ogrzany powyżej tej temperatury ulega rozkładowi, w którym prawdopodobnie najpierw uwalniane są jony octowe, a także następuje częściowy rozpad zasady Schiffa i uwolnienie są lotne produkty jej rozkładu. Procesowi spalania liganda towarzyszy efekt egzotermiczny widoczny na krzywej DSC. Produktem końcowym jest w tym przypadku ZnO. Eksperymentalny i teoretyczny całkowity ubytek masy wynosi odpowiednio 70,09 % i 69,86 % [D2]. W widmie FTIR produktów gazowych procesu termicznego rozkładu połączenia **9** obserwuje się charakterystyczne pasma dla kwasu octowego, CO₂, H₂O i NH₃.

Dodatkowo dla kompleksów **5-9** oznaczono ich właściwości przeciwutleniające (Rys. 34). Do badań wykorzystano metodę FRAP (ferric reducing antioxidant power), a zdolność kompleksów i wolnych ligandów do redukcji jonów żelaza(III) wyrażono jako równoważnik witaminy C (AAE). Z otrzymanych danych wynika, że zasady Schiffa wykazują się dobrymi właściwościami przeciwutleniającym, które dodatkowo są wzmacniane lub porównywalne w przypadku kompleksów z jonami cynku. Wyjątek stanowi związek **7**, który ma znacznie niższą zdolność redukującą niż odpowiedni wolny ligand użyty do jego syntezy. Niższa aktywność przeciwutleniająca **7** w porównaniu do zasady Schiffa **H₄L⁴** może wynikać z udziału atomu azotu w koordynacji jonu cynku, a tym samym redukcji zdolności grupy NH do oddawania elektronów.



Rys. 34. Wartości potencjału antyoksydacyjnego (FRAP) wybranych zasad Schiffa i ich kompleksów z cynkiem [D2].

Kationowe kompleksy heterotrójrdzeniowe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ o wzorach $[\text{Cu}_2\text{La}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) (Rys. 35), $[\text{Cu}_2\text{Ce}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Cu}_2\text{Pr}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12) i obojętny heterodwurdzeniowy $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ o wzorze $[\text{CuNd}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_3 \text{H}_2\text{O}(\text{MeOH})] \cdot 1,5\text{MeOH}$ (13), [D3] otrzymano w wyniku reakcji liganda H_3L^1 z jonami $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Ln}(\text{III}) = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$.



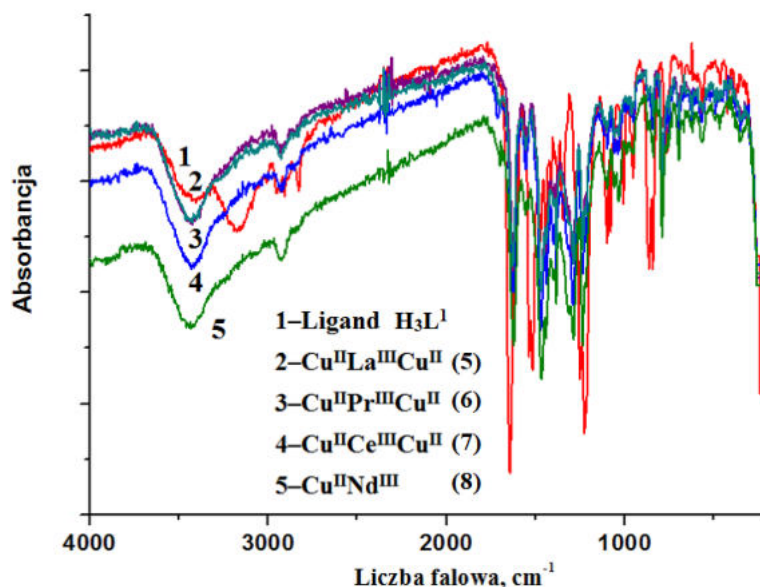
Rys. 35. Widok perspektywny kompleksu (10) [D3].

Synteze prowadzono w atmosferze powietrza w następujący sposób: do gorącego, metanolowego roztworu **H₃L¹** (0,2065 g, 0,4 mmola) dodawano kroplami metanolowy roztwór octanu miedzi(II) (0,0799 g, 0,4 mmola) całość mieszając na mieszadle magnetycznym. Następnie do otrzymanej mieszaniny wkroplono metanolowy roztwór azotanu(V) odpowiedniego lantanowca(III) (0,0866 g dla La(III), 0,0868 g dla Ce(III), 0,0870 g dla Pr(III) i 0,0877 g dla Nd(III), 0,2 mmola) otrzymując roztwór o barwie zielonej, który ogrzewano przez około 30 minut. Otrzymany roztwór przesączono i pozostawiono w lodówce do krystalizacji. Po około czterech dniach otrzymano zielone kryształy.

Związek **10** krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P*-1. Kompleksy **11–13** krystalizują w układzie jednoskośnym odpowiednio w następujących grupach przestrzennych: *P*2₁/*c*, *I*2/*a* oraz *P*2₁/*c*. W kryształach kompleksów liczba koordynacyjna jonu lantanowca(III) wynosi 12, a miedzi(II) 5. Wyjątkiem jest związek Cu^{II}–Nd^{III} **13**, w którym dla jonu neodymu(III) LK = 10. W kryształach każdego kompleksu heterotrójrdzeniowego jony Cu(II) zajmują mniejszą wnękę liganda *N,O*-donorowego i położone są po jednej stronie lantanowca(III). Natomiast jon Ln(III) o większym promieniu jonowym zajmuje większą wnękę liganda. Sferę koordynacyjną każdego jonu miedzi(II) stanowią dwa atomy azotu pochodzące od grupy iminowej, dwa atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa i jedna cząsteczka metanolu. Wokół jonu miedzi(II) ligandy tworzą zniekształconą piramidę tetragonalną. Jony Cu(II) i Ln(III) połączone są poprzez dwa mostkujące fenylowe atomy tlenu zasady Schiffa. We wszystkich strukturach krystalicznych grupa hydroksylowa zasady Schiffa znajdująca się przy łańcuchu alifatycznym pozostaje niezdeprotonowana i nie jest zaangażowana w koordynację jonów metali [**D3**]. W związkach **10–12** jon lantanowca(III) połączony jest z dwoma anionami zasady Schiffa i dwoma dwupozycyjnymi, chelatującymi jonami azotanowymi(V). Z uwagi na różnice w wartościach promienia jonowego Cu(II) i Ln(III), długości wiązań Cu/Ln–O_{fenoksy} różnią się i wynoszą odpowiednio ~1,95 Å (Cu–O_{fenoksy}) i ~2,50 Å (Ln–O_{fenoksy}).

Proces kompleksowania potwierdza również porównanie zarejestrowanego widma FTIR wolnego liganda **H₃L¹** z widmami kompleksów **10–13** (Rys. 36). Intensywne pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej $\nu(\text{C}=\text{N})$ w widmie **H₃L¹** występuje przy liczbie falowej 1644 cm⁻¹, natomiast w heterordzeniowych kompleksach w wyniku koordynacji jonów miedzi(II) poprzez iminowe atomy azotu zasady Schiffa jest ono przesunięte w kierunku niższych częstości i obecne jest w zakresie 1628–1624 cm⁻¹. Brak w widmach kompleksów pasma charakterystycznego dla drgań deformacyjnych $\delta(\text{OH})$ 1344 cm⁻¹ (obecnego

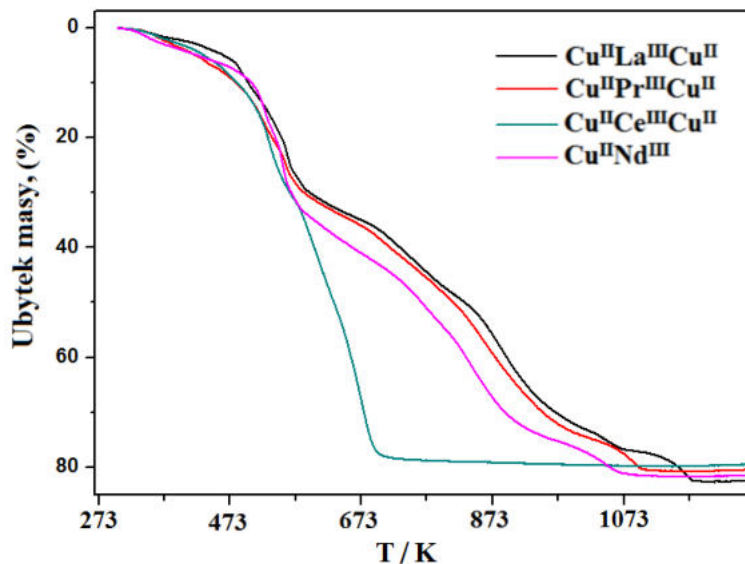
w ligandzie) oraz przesunięciu ku niższym wartościom liczb falowych pasm wywołanych drganiami $\nu(\text{C-O})$ wskazuje, że koordynacja jonów metali zachodzi również poprzez zdeprotonowane grupy fenolowe. W widmach FTIR kompleksów występują szerokie pasma o średniej intensywności z maksimum powyżej 3400 cm^{-1} , ($3432\text{--}3424\text{ cm}^{-1}$), które są charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH, $\nu(\text{O-H})$.



Rys. 36. Porównanie widm FTIR liganda H_3L^1 oraz kompleksów heterordzeniowych **10–13**.

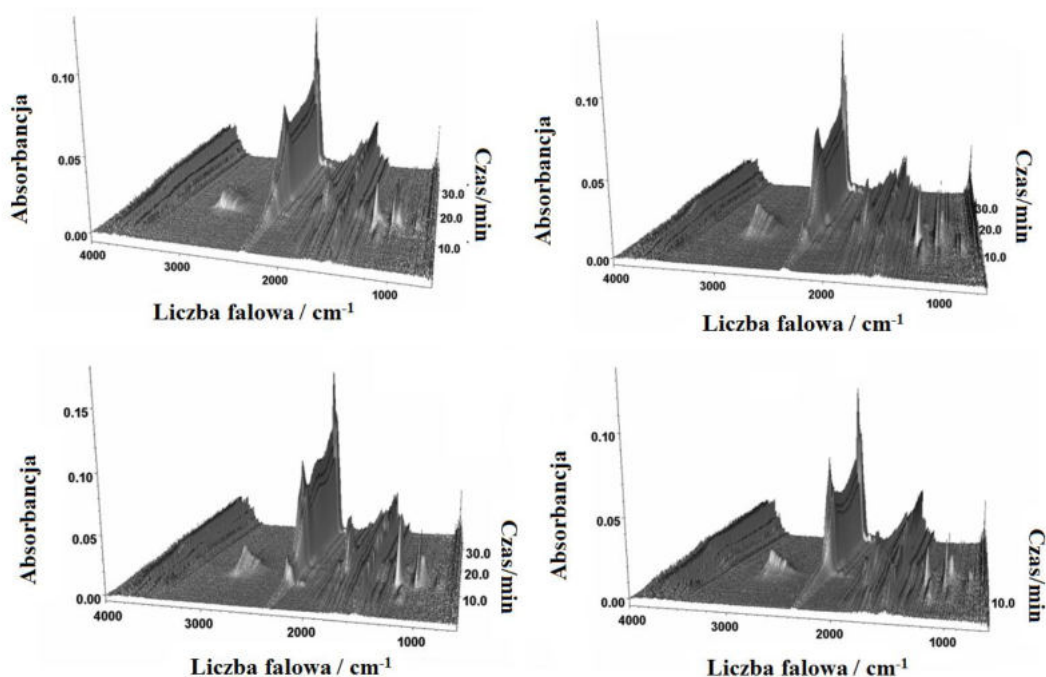
Wskazują one na obecność cząsteczek rozpuszczalnika, co jest zgodne z wyniki analizy elementarnej, termicznej oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pasma w zakresie $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami deformacyjnymi wiązania C–H w płaszczyźnie pierścienia, $\delta(\text{CH})$ i drganiami walencyjnymi pierścienia C=C, $\nu(\text{C=C})$. W widmach FTIR zasady Schiffa (H_3L^1) i jej kompleksów pasma charakterystyczne dla drgań układu aromatycznego mają podobną intensywność i obecne są przy zbliżonych wartościach liczb falowych, co może wskazywać na brak znaczącego wpływu jonów metali na strukturę elektronową układu aromatycznego. Obecność jonów azotanowych(V) w **10–13** potwierdzają charakterystyczne pasma o różnej intensywności występujące przy około $1472\text{--}1468\text{ cm}^{-1}$, 1384 cm^{-1} , $1296\text{--}1288\text{ cm}^{-1}$ i $1060\text{--}1028\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od drgań rozciągających N–O, $\nu(\text{N-O})$. Powstanie związku kompleksowego potwierdza pojawienie się w widmach kompleksów nowych pasm w zakresie $572\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ oraz $356\text{--}344\text{ cm}^{-1}$ pochodzących odpowiednio od drgań walencyjnych $\nu(\text{M-O})$ i $\nu(\text{M-N})$ [D3].

Dane analizy termicznej wykazały, że kompleksy **10–13** są trwałe do temperatury 318 K (na krzywych TG widoczne jest plateau). Krzywe TG kompleksów **10–13** przedstawiono na rysunku 37.



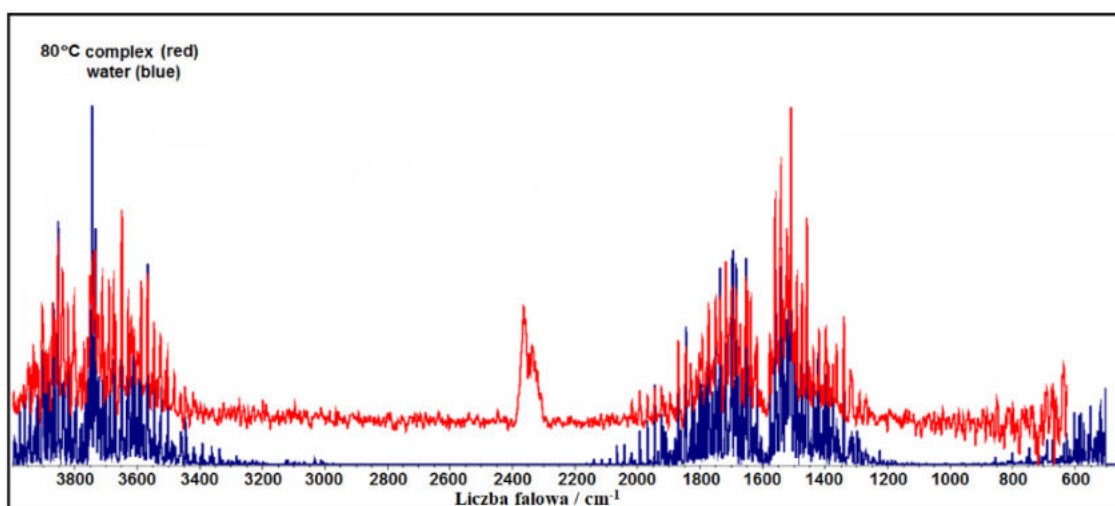
Rys. 37. Zestawienie krzywych TG dla kompleksów **10–13** [D3].

Wraz ze wzrostem temperatury na krzywych TG widoczny jest etapowy ubytek masy. W pierwszym etapie wynosi on od 1,5 do 6,0% co odpowiada uwalnianiu cząsteczek rozpuszczalnika (metanolu i/lub wody) i jest połączony z efektem egzotermicznym zarejestrowanym na krzywych DSC. Obecność cząsteczek rozpuszczalników w strukturze kompleksów potwierdzają także widma TG-FTIR (Rys. 38, 39) produktów gazowych termicznego rozkładu kompleksów **10–13** zarejestrowane w atmosferze obojętnej [D3]. Charakterystyczne pasma drgań w zakresach liczby falowej $4000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ i $2060\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom rozciągającym i deformacyjnym cząsteczek H_2O (Rys. 38). Natomiast obecność metanolu potwierdzają pasma przy 3368 cm^{-1} , 1307 cm^{-1} i 1095 cm^{-1} . Podczas dalszego ogrzewania w zakresie temperatur $493\text{--}1083\text{ K}$ kompleksy rozkładają się. Masa pozostałości odczytane z krzywych TG wynosi około 17,5% **10**, 20,5% **11**, 19,5% **12** i 18,5% **13** i pokrywa się z wartościami teoretycznymi 17,5% **10**, 20,5% **11**, 19,5% **12** i 18,5% **13** [D3]. Analiza TG-FTIR wykazała, że podczas ogrzewania próbek w wyższej temperaturze produktami gazowymi rozkładu są głównie: ditlenek węgla, tlenek węgla i amoniak. Charakterystyczny dublet pasm przy $2240\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ i 669 cm^{-1} , odpowiada drganiom rozciągającym i deformującym cząsteczek ditlenku węgla.



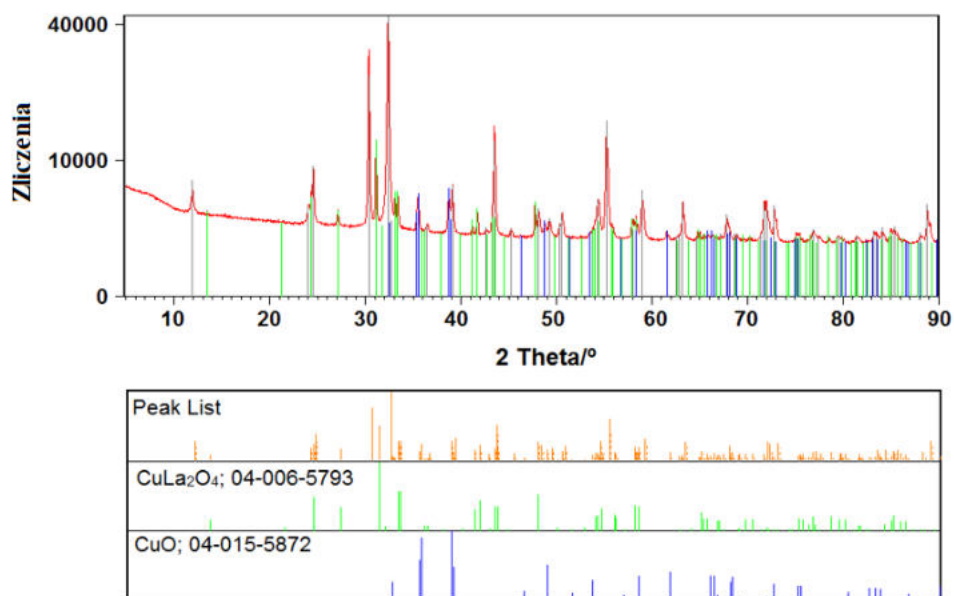
Rys. 38. Widma 3D TG-FTIR gazowych produktów rozkładu kompleksów **10–13** [D3].

Obecność tlenku węgla potwierdzają pasma w $2060\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$, a pasma w następujących zakresach $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ i $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla cząsteczek amoniaku.



Rys. 39. Porównanie widm FTIR produktów gazowych procesu termicznego rozkładu kompleksu **10** w atmosferze obojętnej w temperaturze $80\text{--}85^\circ\text{C}$ z FTIR widmem wody w stanie gazowym [D3].

Końcowymi, trwałymi produktami rozkładu poszczególnych kompleksów są mieszaniny odpowiednich tlenków metali CuO i CuLn_2O_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) dla **10**, **12**, **13** oraz CuO i CeO_2 dla **11**), które zostały zweryfikowane eksperymentalnie przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej (Rys. 40), [D3].

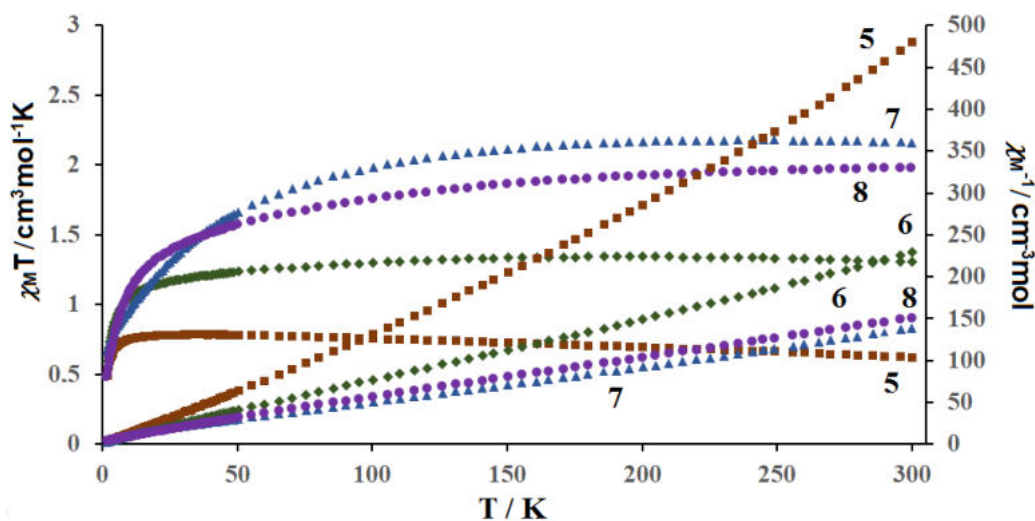


Rys. 40. Dyfraktogram proszkowy produktów końcowych termicznego rozkładu kompleksu **10** [D3].

Właściwości magnetyczne związków kompleksowych zależą od struktury elektronowej jonów centralnych oraz oddziaływań pomiędzy nimi, symetrii orbitali jonów centralnych i atomów ligandów mostkowych stanowiących drogę oddziaływań, jak również od siły pola krystalicznego [87-89]. W celu określenia rodzaju (charakteru) oddziaływań pomiędzy centrami magnetycznymi w kompleksach wykonano pomiary podatności magnetycznej. Wykresy $\chi_M T$ and χ_M^{-1} w funkcji T (χ_M molowa podatność magnetyczna, T temperatura bezwzględna) dla kompleksów **10–13** przedstawiono na rysunku 41 [D3]. W temperaturze pokojowej (300 K) wartości $\chi_M T$ wynoszą odpowiednio: 0,710 cm³mol⁻¹K dla **10**, 1,35 cm³mol⁻¹K dla **11**, 2,16 cm³mol⁻¹K dla **12** i 1,97 cm³mol⁻¹K dla **13** i są zgodne z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla izolowanych jonów: 0,750 cm³mol⁻¹K dla **10**, 1,55 cm³mol⁻¹K dla **11**, 2,35 cm³mol⁻¹K dla **12** oraz 2,015 cm³mol⁻¹K dla **13**. Wraz z obniżeniem temperatury do 1,8 K wartość $\chi_M T$ maleje do 0,60 cm³mol⁻¹K dla **11**, 0,67 cm³mol⁻¹K dla **12** i 0,48 cm³mol⁻¹K dla **13** co może być spowodowane efektem pola krystalicznego lub oddziaływaniem antyferromagnetycznym między sąsiednimi jonami Cu(II) i Ln(III). Wyniki te są zgodne z badaniami dotyczącymi heterometalicznych połączeń Cu(II)–4f.

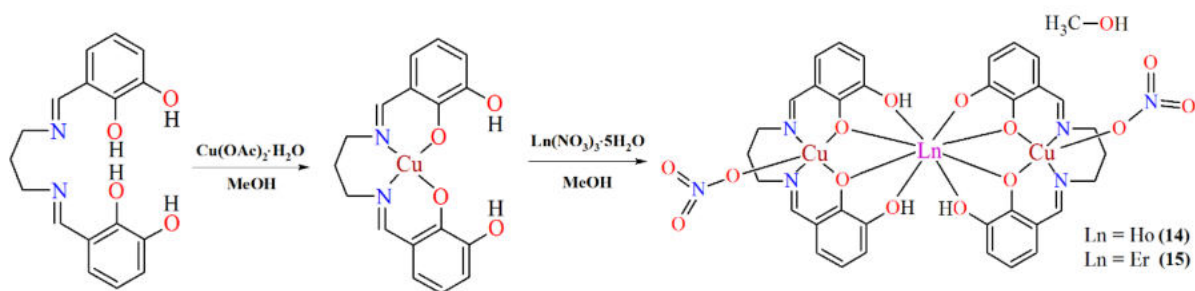
N,N'-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina (**H4L7**) jest ligandem zawierającym w pierścieniu aromatycznym cztery grupy hydroksylowe. W celu zbadania wpływu rodzaju jonów na strukturę i właściwości fizykochemiczne kompleksów

heterordzeniowych zsyntezowano dwa szeregi połączeń z jonami miedzi(II) i palladu(II) oraz wybranymi jonami lantanowców(III).



Rys. 41. Wykresy zależności $\chi_M T$ and χ_M^{-1} w funkcji T dla połączeń 10–13 [D3].

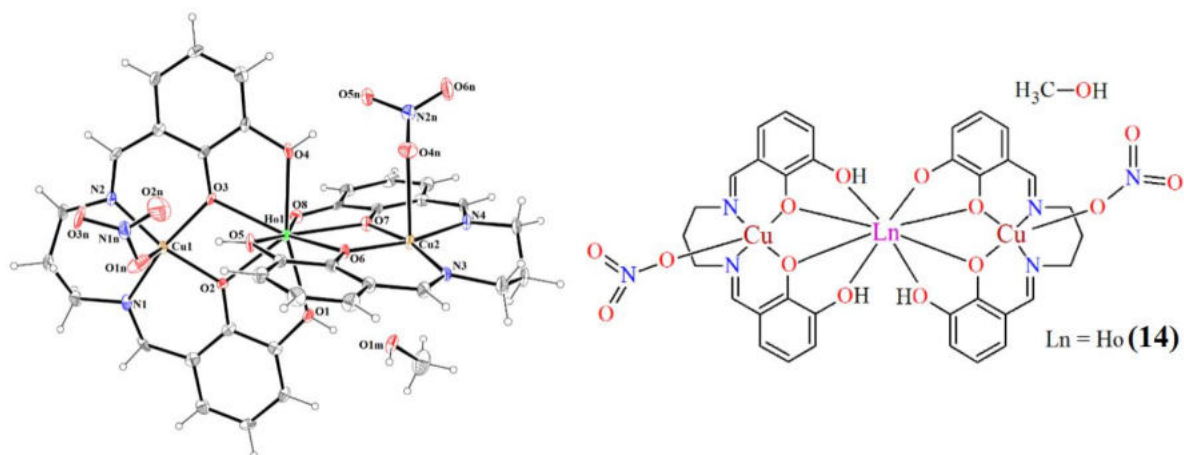
Heterotrójrdzeniowe kompleksy obojętne o wzorze ogólnym: $[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{L}^7)(\text{HL}^7)(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{MeOH}$, gdzie Ln=Ho (14), Er (15) otrzymano w wyniku reakcji *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy, (H_4L^7) z jonami Cu(II) i lantanowców(III) (Rys. 42) [D4]. Synteza prowadzona była w analogiczny sposób jak podczas otrzymywania połączeń heterotrójrdzeniowych 10–13.



Rys. 42. Schemat syntezy i wzory heterordzeniowych kompleksów 14–15, [D4].

Kompleksy 14 i 15 są izostrukuralne, krystalizują w centrosymetrycznym układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej $P2_1/c$. Stosunek liganda typu zasady Schiffa do metalu 3*d* i 4*f* wynosi 2:2:1. Każdy związek zbudowany jest z dwóch jonów Cu(II), jednego jonu Ln(III), podwójnie i potrójnie zdeprotonowanej zasady Schiffa $\text{H}_2(\text{L}^7)^{2-}$ i $\text{H}(\text{L}^7)^{3-}$ oraz dwóch jonów azotanowych(V) i cząsteczki metanolu (Rys. 43). Ligand N_2O_4 typu salenu koordynuje jony metali 3*d* i 4*f* poprzez atomy azotu grup iminowych i tlenu grup fenoksy, tworząc kompleksy

z rdzeniami CuO_2Ln . W kryształach **14** i **15** jony Cu(II) posiadają liczbę koordynacyjną równą pięć, a ich sfera koordynacyjna ma kształt zniekształconej piramidy kwadratowej.

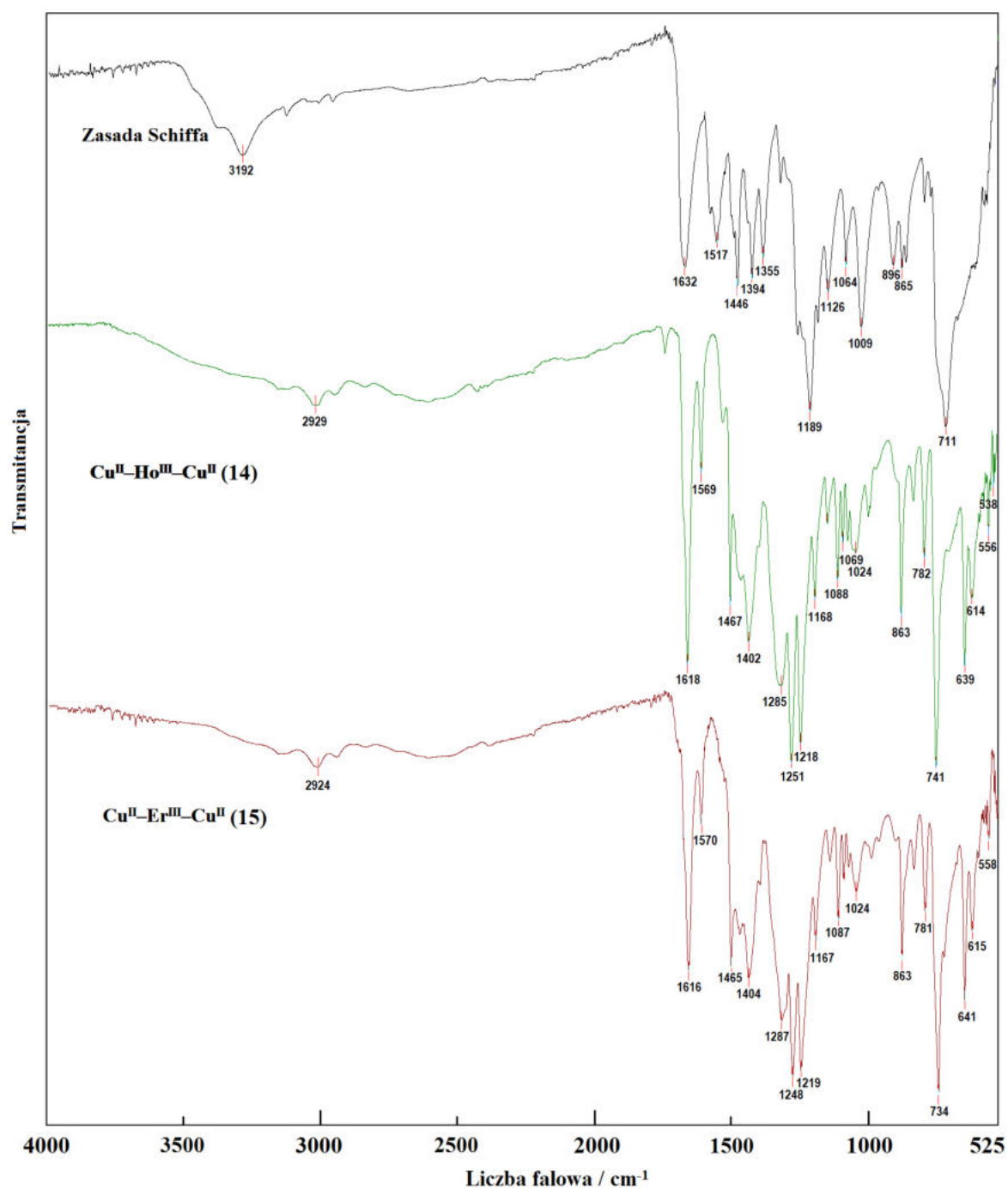


Rys. 43. Struktura i schemat kompleksu **14** o wzorze $[\text{Cu}_2\text{Ho}(\text{H}_2\text{L}^7)(\text{HL}^7)(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$ [D4].

Jon Ln(III) jako twardy kwas koordynowany jest przez osiem atomów tlenu. Jony Cu(II) i Ln(III) połączone są ze sobą poprzez mostki tlenowe. W kompleksach jony centralne ułożone są liniowo. Wartości kąta Cu-Ln-Cu wynoszą $167,97^\circ$ i $168,04^\circ$. Odległości między jonami miedzi(II) a holmu(III) i erbu(III) mieszczą się w zakresie $3,4831(7)$ – $3,4977(8)$ Å [D4].

W widmach FTIR **14** i **15** pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej $\nu(\text{C}=\text{N})$ jest przesunięte w kierunku niższych liczb falowych względem jego położenia w widmie wolnego liganda i występuje w zakresie 1618 – 1616 cm^{-1} (Rys. 44). Pasma z maksimum odpowiednio przy 2929 i 2924 cm^{-1} , są charakterystyczne dla asymetrycznych drgań walencyjnych grupy $-\text{CH}$. Pasma drgań rozciągających N-O , $\nu(\text{N-O})$ o różnej intensywności występujące przy około 1467 – 1465 cm^{-1} , 1287 – 1285 cm^{-1} i 782 – 781 cm^{-1} , świadczą o obecności jonów azotanowych(V). Pasma deformacyjnych drgań pierścienia aromatycznego pojawiają się przy liczbach falowych 1400 cm^{-1} i 1069 cm^{-1} . Pasma charakterystyczne dla drgań wiązania metal–tlen, $\nu(\text{M-O})$ zaobserwowano przy liczbach falowych 558 – 556 cm^{-1} [D4].

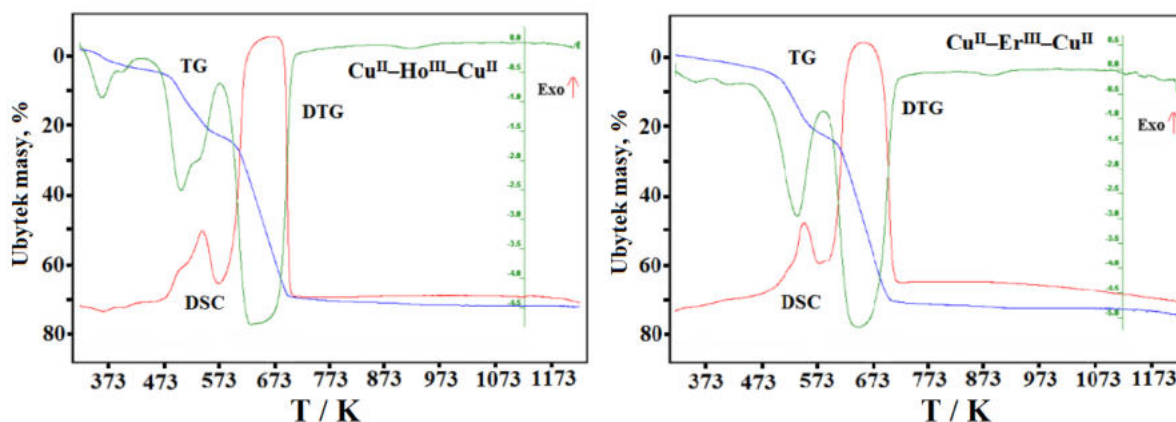
Kompleksy heterordzeniowe **14** i **15** ogrzewane w atmosferze powietrza (293 – 1273 K) są trwałe do około 343 K (**14**) 353 K (**15**) (Rys. 45). Następnie w procesie endotermicznym (krzywe DSC) tracą cząsteczkę metanolu (ubytek masy: doświadczalny $2,60\%$ **14**, $2,70\%$ **15**, teoretyczny $2,99\%$ **14**; $2,98\%$ **15**). Proces desolvatacji potwierdza również analiza TG-FTIR. W przypadku **14** proces rozkładu rozpoczyna się natychmiast po desolvatacji. Ubytki mas zarejestrowane powyżej 473 K i towarzyszące im efekty egzotermiczne widoczne na krzywych DSC związane są ze stopniowym rozkładem próbek.



Rys. 44. Zestawienie widm FTIR liganda H_4L^7 i kompleksów **14** i **15**, [D4].

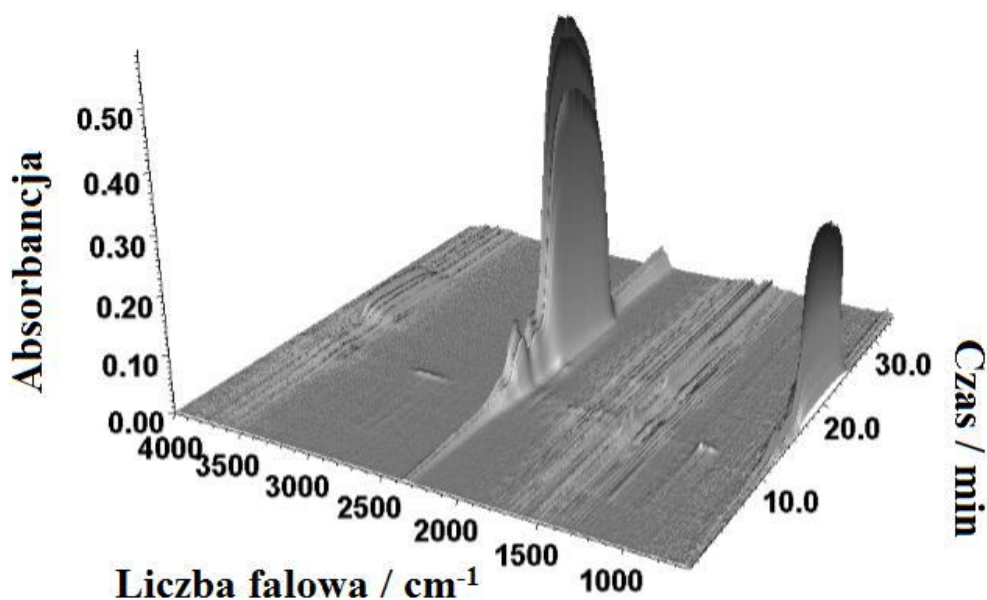
Również w przypadku **15** dalsze ogrzewanie kompleksu prowadzi do rozkładu liganda organicznego, któremu towarzyszy efekt egzotermiczny widoczny na krzywej DSC. Na zarejestrowanych widmach TG-FTIR można zauważyć, że podczas procesu ogrzewania wydzielane są głównie dwutlenek węgla, tlenek węgla i tlenki azotu (Rys. 46). Charakterystyczny dublet pasm widoczny odpowiednio przy 2240–2400 cm^{-1} i 670 cm^{-1} odpowiada drganiom

rozciągającym i deformującym cząsteczek ditlenku węgla, a pasma przy 2060–2240 cm^{-1} pochodzą od tlenku węgla.

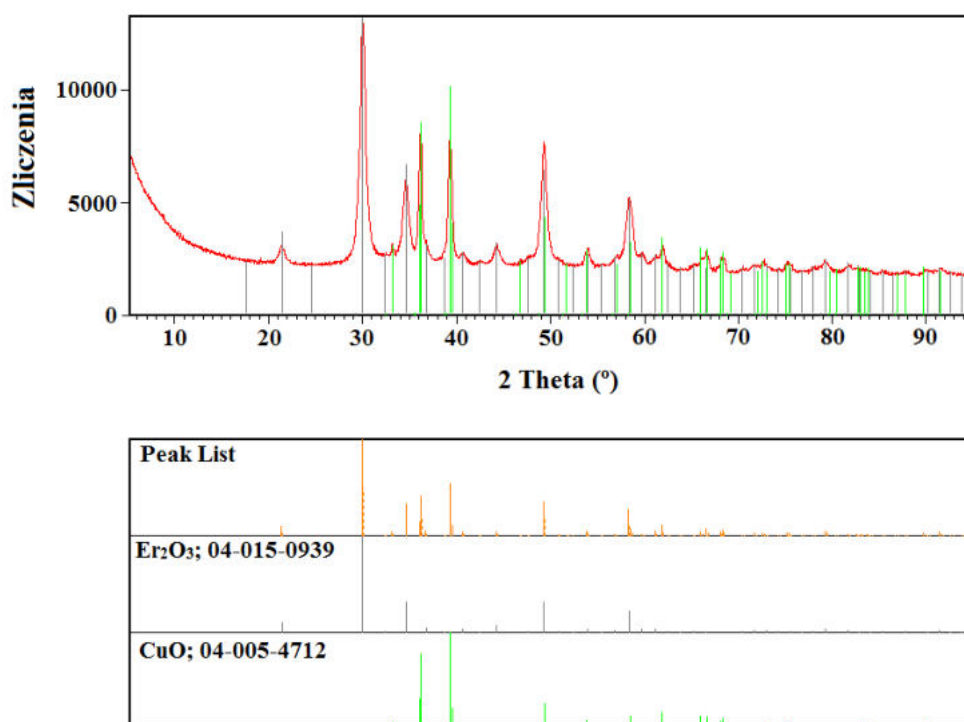


Rys. 45. Krzywe TG DSC kompleksów **14** i **15**, [D4].

Stałymi, końcowymi produktami procesu termicznego rozkładu kompleksów zidentyfikowanymi za pomocą techniki XRD są mieszaniny tlenków metali CuO i $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ (Rys. 47). Wartości pozostałości odczytane z ubytku masy wynoszą około 29,5% i 30,6% odpowiednio dla **14** i **15** (wartości teoretyczne to 31,5% **14** i 32,6% **15**) [D4].



Rys. 46. Widmo 3D TG- FTIR gazowych produktów rozkładu kompleksu **15**, [D4].

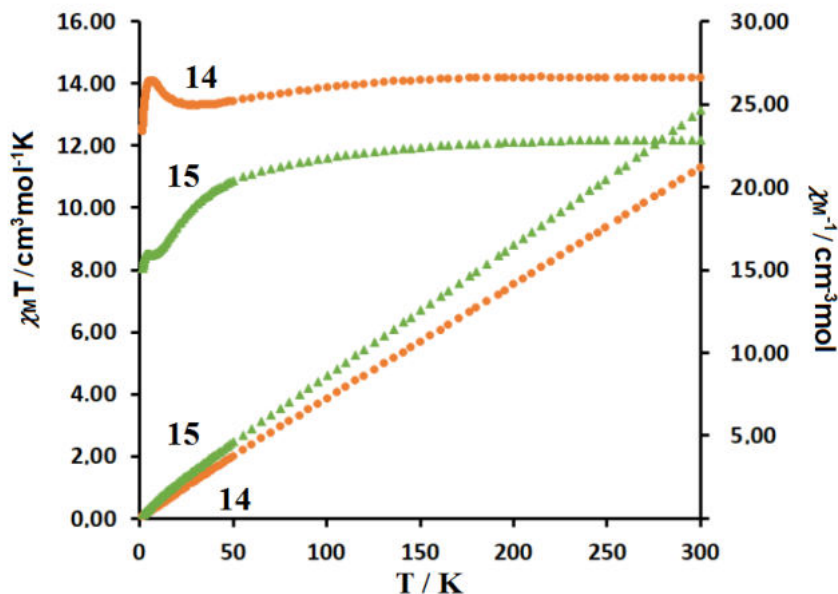


Rys. 47. Dyfraktogram proszkowy produktów końcowych procesu termicznego rozkładu kompleksu **15**, [D4].

Pomiary zależności molowej podatności magnetycznej od temperatury **14** i **15** przeprowadzono w polu magnetycznym o natężeniu 0,1 T w zakresie temperatur 1,8–300 K. Dla **14** wartość $\chi_M T$ wyznaczona eksperymentalnie w 300 K jest równa 14,17 cm³mol⁻¹K, czyli jest nieznacznie mniejsza od wartości teoretycznej 14,82 cm³mol⁻¹K, która odpowiada izolowanym jonom. Wraz ze spadkiem temperatury, zależność $\chi_M T$ utrzymuje stałą wartość do około 150 K, następnie zaczyna maleć do 13,91 cm³mol⁻¹K w 19 K, a następnie wzrasta do wartości 14,70 cm³mol⁻¹K w 5,9 K, a następnie znowu maleje do 12,95 cm³mol⁻¹K w 1,8 K. Kształt krzywej $\chi_M T$ vs T wskazuje na występowanie dwóch konkurencyjnych zjawisk. Spadek wartości jest najprawdopodobniej spowodowany sprzężeniem antyferromagnetycznym między jonami metali, podczas gdy wzrost wartości iloczynu $\chi_M T$ w niższych temperaturach można przypisać oddziaływaniu ferromagnetycznemu (Rys. 48).

Dla kompleksu **15** eksperymentalna wartość $\chi_M T$ w temperaturze pokojowej wynosi 12,18 cm³mol⁻¹K i jest nieznacznie mniejsza od wartości 12,23 cm³mol⁻¹K obliczonej dla jednego jonu Er(III) i dwóch wolnych jonów Cu(II). Wraz z obniżeniem temperatury do 1,8 K wartość ta maleje do 8,05 cm³mol⁻¹K (Rys. 48). Obniżenie wartości $\chi_M T$ w niskiej temperaturze najprawdopodobniej wynika z rozszczepienia pola krystalicznego jonów Ln(III) lub

oddziaływania antyferromagnetycznego między centrami magnetycznymi. Również punkt przecięcia krzywych χ_M^{-1} kompleksów **14** i **15** z osią x wskazuje na antyferromagnetyczny charakter kompleksów.

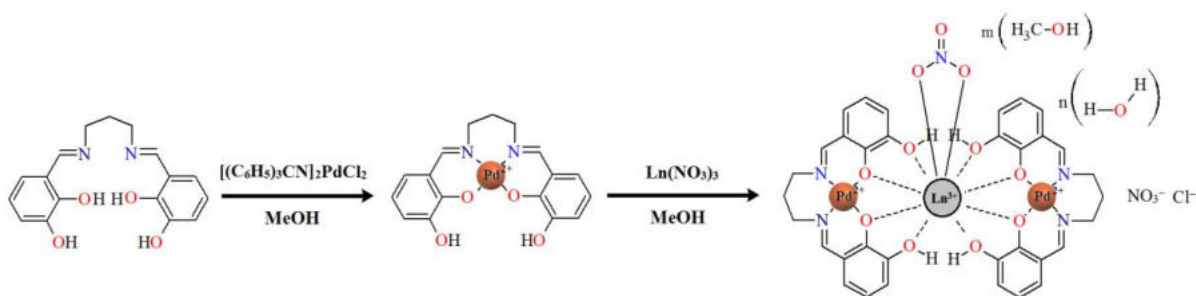


Rys. 48. Wykresy zależności $\chi_M T$ and χ_M^{-1} w funkcji T dla połączeń **14** i **15** [D4].

Pomiary namagnesowania (M) w zależności od natężenia pola magnetycznego (0–5T) dla kompleksów **14** i **15** wykazały, że nie osiągają one nasycenia nawet w polu o natężeniu 5 T. Na krzywych $M = f(H)$ widać powolny wzrost namagnesowania do $6,5 \mu_B$ dla **14** i $7,0 \mu_B$ dla **15** [D4]. Obserwowany moment magnetyczny jest znacznie niższy od oczekiwanej wartości nasycenia.

W wyniku reakcji N,N' -bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy (**H₄L⁷**) z jonami palladu(II) i wybranych lantanowców(III) otrzymano kompleksy kationowe o następujących wzorach: **[PrPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3CH₃OH·3H₂O** (16), **[SmPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·2CH₃OH·4H₂O** (17) i **[GdPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3CH₃OH·3H₂O** (18).

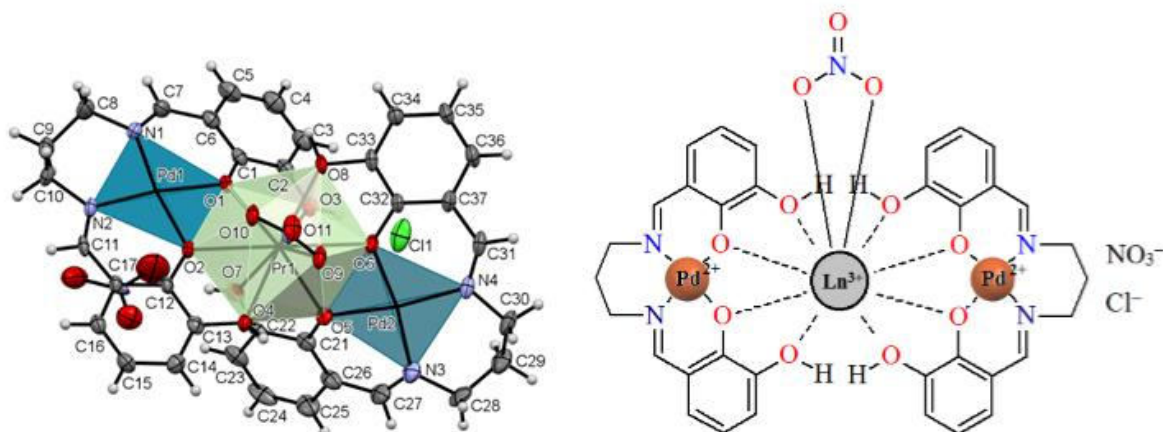
Syntezę prowadzono w następujący sposób: do metanolowego roztworu N,N' -bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy (0,1248 g, 0,4 mmola) dodawano kroplami metanolowy roztwór chlorku bis(benzonitrylo)palladu(II) (0,1534 g, 0,4 mmola) całość mieszając i ogrzewając na mieszadle magnetycznym (Rys. 49).



Rys. 49. Ogólny schemat syntezy kompleksów **16-18** [D5].

Następnie do otrzymanej mieszaniny wkroplono metanolewy roztwór azotanu(V) odpowiedniego lantanowca(III), (0,0870 g dla Pr(III), 0,0889 g dla Sm(III) i 0,090 g dla Gd(III), 0,2 mmola) otrzymując roztwór o żółtej barwie, który ogrzewano przez około 30 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną przesączono i pozostawiono w lodówce do krystalizacji. Po kilku dniach w roztworze pojawiły się żółto-brązowe kryształy związków.

Kompleksy **16-18** są izostrukturnymi, heterometalicznymi jednostkami trójrdzeniowymi. Krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Kryształy kompleksów zbudowane są z dwóch podwójnie zdeprotonowanych ligandów typu zasady Schiffa, dwóch jonów Pd(II), jednego jonu Ln(III), jonów azotanowych(V), jonów chlorkowych oraz cząsteczek rozpuszczalnika (metanol i woda), które wypełniają przestrzeń między jednostkami kompleksu. Jony palladu(II) o mniejszym promieniu jonowym, zajmują mniejszą „wnękę” N_2O_2 zasady Schiffa, jony lantanowców(III) o większym promieniu jonowym, większą wnękę O_2O_2 . Grupy hydroksylowe znajdujące się w pozycji *meta* liganda **H4L**⁷ pozostają niezdeprotonowane (Rys. 50). Długości wiązań pomiędzy jonami Pd(II) i Ln(III) wynoszą 3,641(1)–3,692(1) Å.

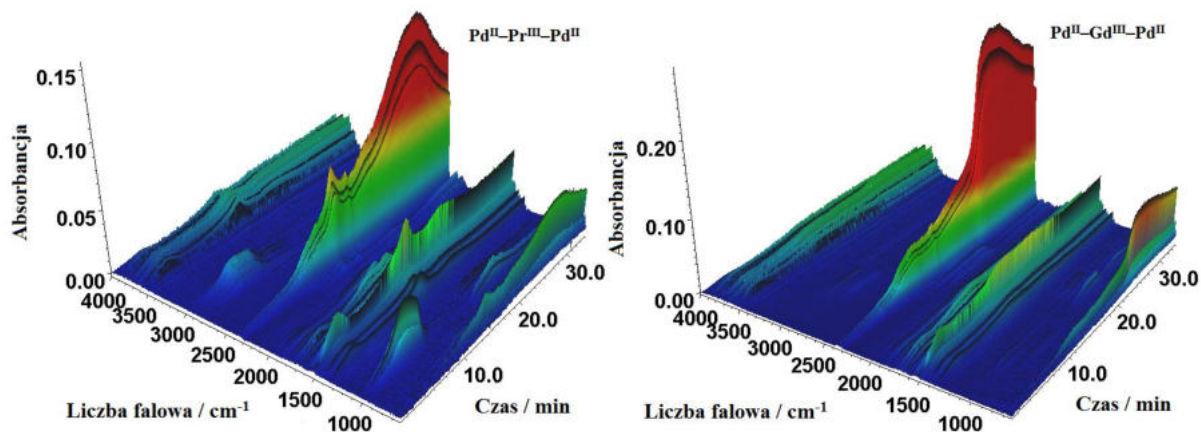


Rys. 50. Schemat struktury **16**, [D5].

Jony palladu(II) połączone są z jonami lantanowców(III) podwójnymi mostkami tlenowymi. Sfera koordynacyjna wokół każdego jonu Pd(II) o LK=4 przyjmuje geometrię zniekształconą płasko-kwadratową. Natomiast jon Ln(III) jest koordynowany przez dziesięć atomów tlenu, z których osiem pochodzi z dwóch heksadentnych ligandów *N,O*-donorowych, a dwa od chelatującego bidentnego jonu azotanowego(V). Jego wielościan koordynacyjny ma postać podwójnie czapkowanego, zniekształconego sześcianu.

W widmie FTIR zarejestrowanym dla zasady Schiffa **H4L**⁷ pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej $\nu(\text{C}=\text{N})$ występuje przy liczbie falowej 1640 cm^{-1} natomiast w kompleksach heterordzeniowym **16–18** jest ono przesunięte w kierunku niższych liczb falowych i występuje przy 1612 cm^{-1} , co świadczy o tym, że nastąpiła koordynacja jonu palladu(II) przez atomy azotu liganda. Szerokie pasma o małej intensywności z maksimum przy około 3050 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH, $\nu(\text{O}-\text{H})$, wskazuje na obecność cząsteczek wody, alkoholu metylowego oraz niezdeprotonowanych grup OH liganda N_2O_4 -donorowego w badanych związkach, co jest zgodne z wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej. Intensywne pasmo występujące przy około $1220\text{--}1216\text{ cm}^{-1}$ jest charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy C–O, $\nu(\text{C}-\text{O})$. Pasma w zakresie $1568\text{--}1564\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami deformacyjnymi wiązania C–H w płaszczyźnie pierścienia, $\delta(\text{CH})$ i drganiami walencyjnymi pierścienia C=C, $\nu(\text{C}=\text{C})$. Również i w tym przypadku, w widmach FTIR zasady Schiffa **H4L**⁷ i jej kompleksów, pasma charakterystyczne dla drgań układu aromatycznego mają podobną intensywność i obecne są przy zbliżonych wartościach liczb falowych, co wskazuje, że jony metali nie mają wpływu na strukturę chmury elektronowej pierścienia aromatycznego. Pasma o dużej intensywności przy $1260\text{--}1256\text{ cm}^{-1}$, obecne w widmach **16–18** można przypisać drganiom walencyjnym $\nu(\text{N}-\text{O})$. Jony azotanowe(V) mogą koordynować jako ligandy jednopozycyjne, bidentne chelatujące (symetryczne lub asymetryczne) lub bidentne mostkujące. Charakter jonu można określić na podstawie wartości rozsunęcia pomiędzy dwoma pasmami, charakterystycznymi dla drgań tej grupy. Różnica pomiędzy dwoma najwyższymi pasmami drgań dla analizowanych kompleksów zawiera się w przedziale $208\text{--}204\text{ cm}^{-1}$, co wskazuje, że jon azotanowy(V) ma charakter bidentny chelatujący co potwierdzają wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej. W widmach badanych kompleksów pojawiają się nowe pasma, charakterystyczne dla drgań wiązania M–O, $\nu(\text{M}-\text{O})$ i M–N, $\nu(\text{M}-\text{N})$, odpowiednio w zakresach $576\text{--}564$ i $444\text{--}424\text{ cm}^{-1}$ oraz $392\text{--}372\text{ cm}^{-1}$ [D5]. Z danych analizy termicznej wynika, że **16–18** są stabilne

w temperaturze pokojowej. W przypadku związku **16** pierwszy ubytek masy następuje przy około 305 K, co przypisuje się utracie trzech cząsteczek wody i trzech cząsteczek metanolu (ubytek masy doświadczalny 8,30; teoretyczny 8,38%). Następnie kompleks rozkłada się. Pośrednich produktów rozkładu niestety nie udało się zidentyfikować. Powyżej 1173 K krzywa TG osiąga plateau wskazujące na zakończenie procesu rozkładu. Końcowymi produktami rozkładu jest mieszanina tlenków metali PdO i Pr₆O₁₁. Kompleks **17** podczas ogrzewania ulega desolvatacji jednoetapowo w zakresie 305–413 K. Obliczony z krzywej TG ubytek masy równy 6,80% odpowiada utracie czterech cząsteczek wody i dwóch metanolu (teoretyczny 7,29%). Proces desolvatacji związany jest z efektem endotermicznym (krzywa DSC). Również widma FTIR wydzielanych gazowych produktów rozkładu termicznego w atmosferze obojętnej potwierdzają, że w pierwszym etapie ze struktury kompleksów usuwane są cząsteczki wody i metanolu. Świadczą o tym charakterystyczne pasma w zakresach: 4000–3600 i 1850–1400 cm⁻¹ (Rys. 51) pochodzące od drgań rozciągających i deformujących cząsteczek wody i metanolu, a pierwsze zmiany masy na krzywej TG obserwuje się w zakresie 310–320 K, czemu towarzyszy efekt endotermiczny związany z procesem desolvatacji. Podobny ubytek masy stwierdzono na krzywej TG zarejestrowanej w atmosferze powietrza.

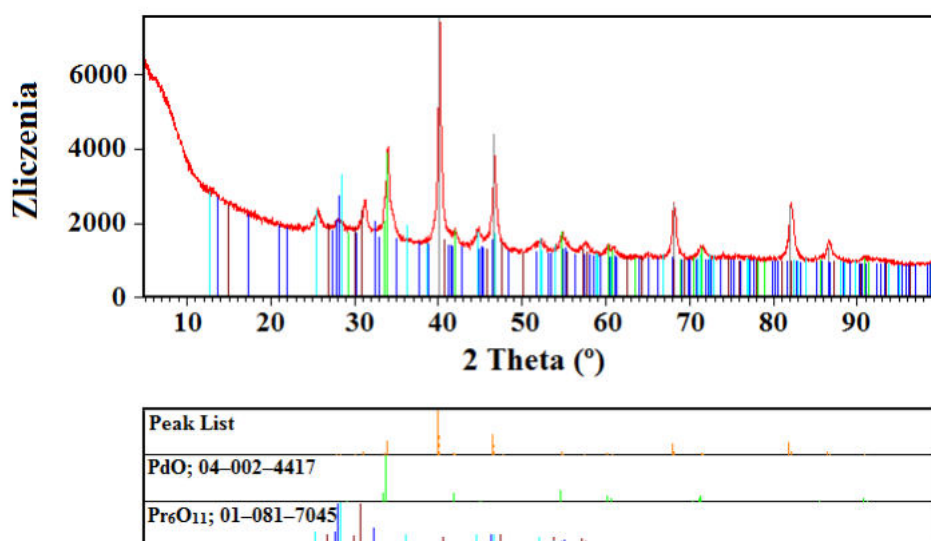


Rys. 51. Widma 3D TG- FTIR gazowych produktów rozkładu kompleksów **16** i **18**.

W wyższych temperaturach, przekraczających 400 K wydziela się CO₂ i inne gazy. Na widmie FTIR obecne są pasma przy 3800-3400 cm⁻¹, 2500-2400 cm⁻¹ i około 900 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających i deformujących ditlenku węgla. Maksymalne ilości CO₂ wydzielane są przy około 600 K. Innymi lotnymi produktami rozkładu termicznego są węglowodory. Pasma potwierdzające ich obecność pojawiają się przy 1750–1600 cm⁻¹. Powyżej 500 K na widmach widoczne są pasma przy 2100–2000 i 800 cm⁻¹ potwierdzające obecność tlenku węgla

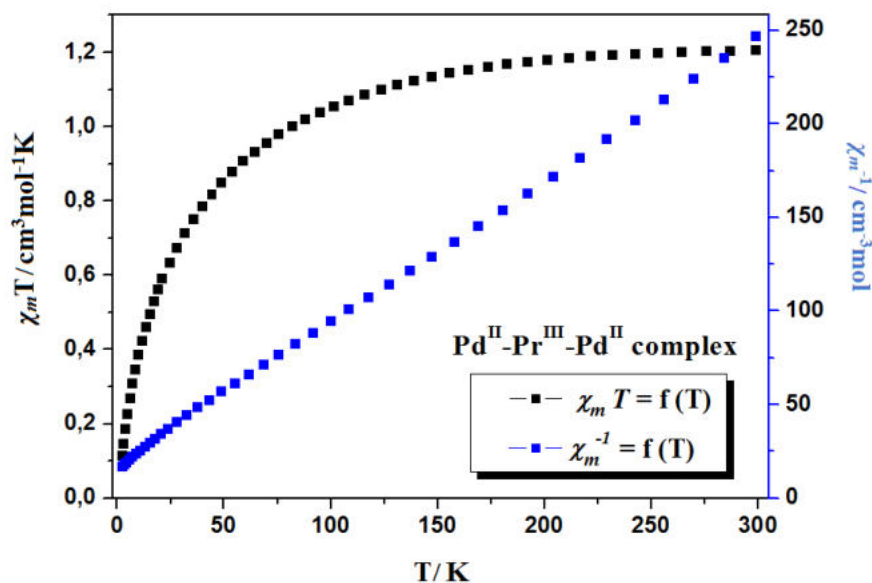
w gazowych produktach rozkładu. Związek **17** ogrzewany do 1173 K w atmosferze powietrza ostatecznie rozkłada się do mieszaniny PdO i Sm₂O₃. Spalanie organicznego liganda związane jest z efektem egzotermicznym widocznym na krzywej DSC. Kompleks **18** podczas ogrzewania w powietrzu do 1273 K ulega w pierwszym etapie także endotermicznemu procesowi desolvatacji w zakresie 301–393 K, a następnie w 433–1253 K ulega rozkładowi. Spalaniu organicznego liganda towarzyszy efekt egzotermiczny. Powyżej 1253 K krzywa TG osiąga plateau wskazujące na zakończenie procesu rozkładu termicznego. Tlenki PdO i Pr₆O₁₁/Sm₂O₃/Gd₂O₃ będące końcowymi, trwałymi produktami rozkładu kompleksów w powietrzu zidentyfikowano za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (Rys. 52) [D5].

Dla kompleksów **16–18** wykonano także pomiary podatności magnetycznej w zakresie 2–300 K. Wartości $\chi_M T$ wyznaczone w temperaturze pokojowej są zbliżone do stanu podstawowego trójwartościowych jonów lantanowców(III) [D5]. Można zatem przypuszczać, że w kompleksach heterordzeniowych na paramagnetyczne jony lantanowców(III) praktycznie nie ma wpływu ani diamagnetyczny ligand, ani skoordynowany wokół nich drugi jon centralny.



Rys. 52. Dyfraktogram proszkowy produktów końcowych procesu termicznego rozkładu kompleksu **16** [D5].

Dla związku **16** wartość $\chi_M T$ w 300 K wynosi 1,2054 cm³mol⁻¹K, wraz z obniżeniem temperatury do 2 K, wartość ta maleje do 0,1161 cm³mol⁻¹K (Rys. 53). Sugeruje to bardzo słabe oddziaływanie antyferromagnetyczne między centrami metalicznymi. W podobny sposób wartości $\chi_M T$ zmieniają się dla kompleksu **17**. W 300 K $\chi_M T$ jest równa 0,1172 cm³mol⁻¹K i wraz z obniżeniem temperatury do 2 K maleje do 0,0500 cm³mol⁻¹K.



Rys. 53. Wykresy zależności $\chi_m T$ i χ_m^{-1} w funkcji T dla kompleksu **16** [D5].

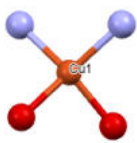
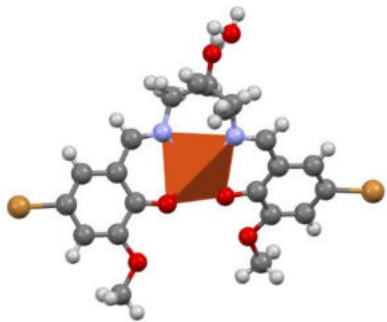
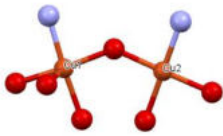
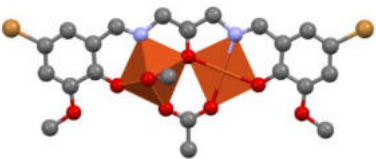
Otrzymane wyniki wskazują prawdopodobnie na bardzo słabe oddziaływanie antyferromagnetyczne pomiędzy jonami centralnymi.

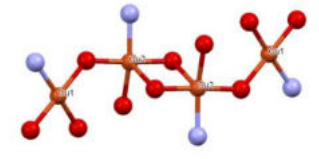
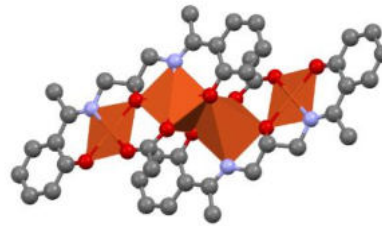
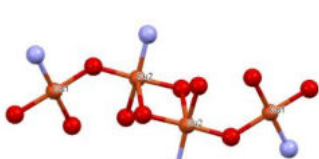
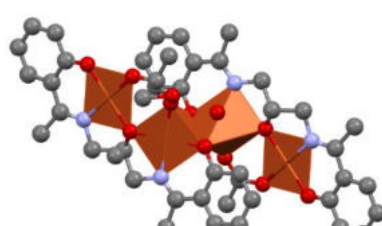
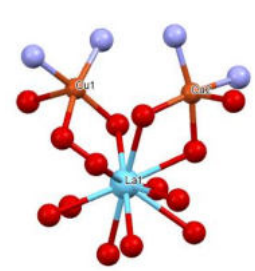
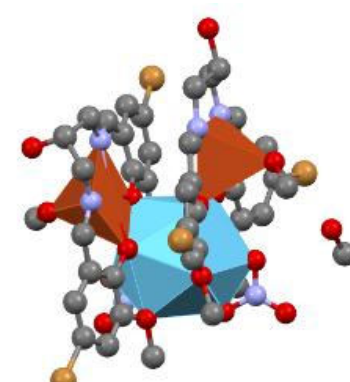
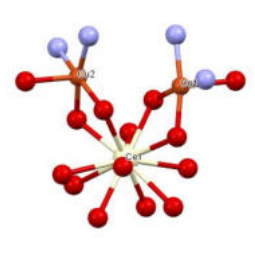
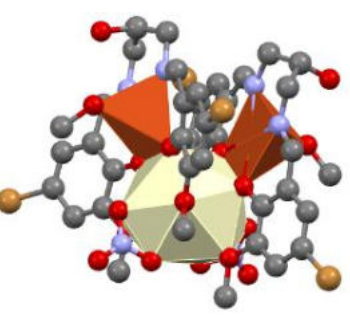
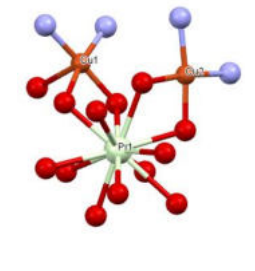
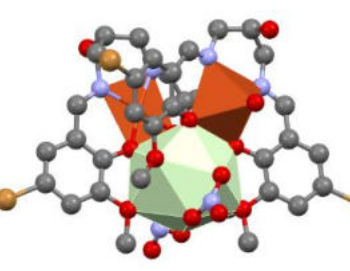
Odmienne przebieg krzywej $\chi_m T$ od temperatury obserwuje się dla kompleksu **18**. W 300 K wartość $\chi_m T$ jest równa $7,056 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Podczas ochładzania próbki wzrasta powoli do $7,328 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, która jest jej najwyższą wartością osiągniętą w temperaturze 28,6 K, a w czasie dalszego schładzania do 2 K iloczyn $\chi_m T$ oscyluje wokół tej wartości. Kształt krzywej może sugerować, że w kompleksie **18** pomiędzy jonami centralnymi występują bardzo słabe oddziaływania ferromagnetyczne.

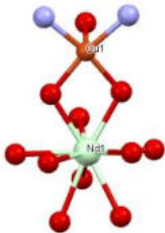
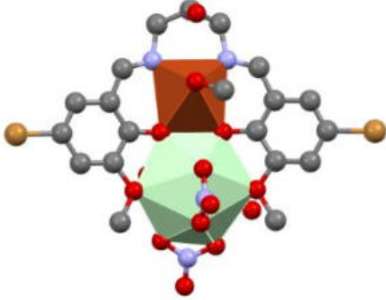
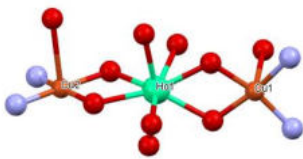
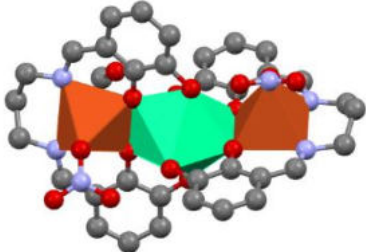

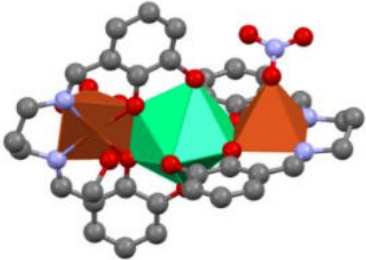

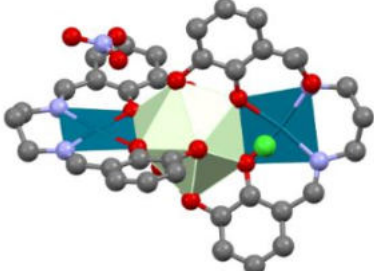
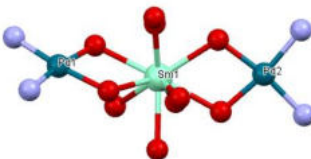
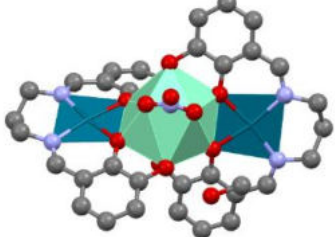
5. Podsumowanie i wnioski

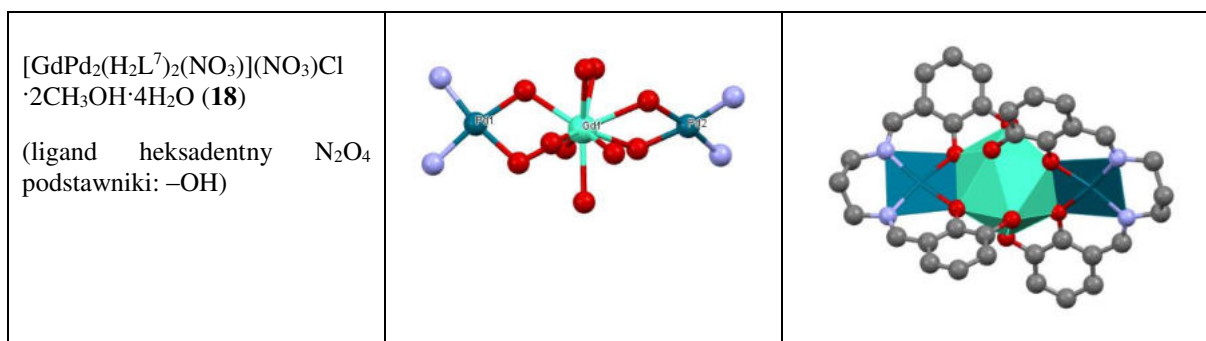
1. W ramach pracy w oparciu o wybrane ligandy *N,O*-donorowe różniące się obecnością lub brakiem w pierścieniu benzenowym atomu Br w pozycji 5, rodzajem lub brakiem podstawnika w pozycji *meta* ($-\text{OCH}_3$ lub $-\text{OH}$), obecnością lub brakiem podstawnika w łańcuchu alifatycznym ($-\text{OH}$) i rodzajem lub brakiem podstawnika $-\text{R}/-\text{Ar}$ przy iminowym atomie węgla ($\text{C}=\text{N}$) zsyntezowano nowe kompleksy **1–18**. Zbadano sposoby koordynacji jonów metali *3d/4d* i *4f*, oraz strukturę (Tabela 3) i właściwości fizykochemiczne tych kompleksów. Syntezę kompleksów prowadzono w roztworze metanolu przy zachowaniu określonych warunków. Otrzymane związki charakteryzują się określoną barwą, na którą wpływ miał głównie rodzaj jonu centralnego.
2. Zasady Schiffa użyte do syntezy kompleksów wykazują różną pozycyjność. Ich właściwości koordynacyjne związane są ściśle z ilością i położeniem podstawników w strukturze liganda.
3. Prawie wszystkie kompleksy homo- i heterordzeniowe otrzymano w formie solwatów o różnej ilości cząsteczek rozpuszczalnika; cząsteczki metanolu występują w połączeniach: **2–4**, **10–11**, **13–18**, a wody w **1**, **2**, **4**, **7**, **9**, **12**, **16–18**. Dodatkowo cząsteczki rozpuszczalników pełnią rolę jednopozycyjnych ligandów w połączeniach: **2**, **10**, **11** i **13** (metanol) oraz **6**, **12** i **13** (woda).

Tabela 3. Wzory kompleksów **1–4/10–18** wraz z ich strukturami krystalograficznymi.

Wzór kompleksu	Sfera koordynacyjna jonów centralnych	Struktury związku z zaznaczonymi wielościanami koordynacyjnymi
$[\text{Cu}(\text{HL}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) (ligand heptadentny N_2O_5 podstawniki: $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$)		
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2) (ligand heptadentny N_2O_5 podstawniki: $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$)		

<p>$[\text{Cu}_4(\text{L}^6)_2(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (3)</p> <p>(ligand pentadentny N_2O_3 podstawniki: $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$)</p>		
<p>$[\text{Cu}_4(\text{L}^6)_2(\text{OAc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{MeOH}$ (4)</p> <p>(ligand pentadentny N_2O_3 podstawniki: $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$)</p>		
<p>$[\text{Cu}_2\text{La}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 (\text{MeOH})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)</p> <p>(ligand heptadentny N_2O_5 podstawniki: $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$)</p>		
<p>$[\text{Cu}_2\text{Ce}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 (\text{MeOH})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11)</p> <p>(ligand heptadentny N_2O_5 podstawniki: $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$)</p>		
<p>$[\text{Cu}_2\text{Pr}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12)</p> <p>(ligand heptadentny N_2O_5 podstawniki: $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$)</p>		

<p>[CuNd(HL¹)(NO₃)₃H₂O (MeOH)]·1,5MeOH (13)</p> <p>(ligand heptadentny N₂O₅ podstawniki: -Br, -OH, -OCH₃)</p>		
<p>[Cu₂Ho(H₂L⁷)(HL⁷)(NO₃)₂·MeOH (14)</p> <p>(ligand heksadentny N₂O₄ podstawniki: -OH)</p>		
<p>[Cu₂Er(H₂L⁷)(HL⁷)(NO₃)₂·MeOH (15)</p> <p>(ligand heksadentny N₂O₄ podstawniki: -OH)</p>		
<p>[PrPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3 CH₃OH·3H₂O (16)</p> <p>(ligand heksadentny N₂O₄ podstawniki: -OH)</p>		
<p>[SmPd₂(H₂L⁷)₂(NO₃)](NO₃)Cl ·3CH₃OH·3H₂O (17)</p> <p>(ligand heksadentny N₂O₄ podstawniki: -OH)</p>		



4. Związki: **1–9**, **13–15** są kompleksami obojętnymi, natomiast **10–12**, **16–18** kationowymi.
5. W kompleksach homordzeniowych stosunek ligand:metal wynosi odpowiednio 1:1 (**1**, **6**, **7**), 1:2 (**2**, **8**, **9**), 2:3 (**5**) i 2:4 (**3**, **4**). W przypadku związków heterordzeniowych stosunek liganda typu zasady Schiffa do metalu *3d/4d* i *4f* wynosi 2:2:1. Wyjątek stanowi kompleks **13** w którym zależność ta wynosi 1:1:1. Należy podkreślić, iż mimo prowadzenia syntezy w analogiczny sposób w przypadku kompleksów heterordzeniowych, otrzymane związki różnią się budową, co może wynikać z różnic w konfiguracji elektronowej jonów centralnych oraz dentatności liganda typu zasady Schiffa wynikającej z obecności/iłości/położenia podstawników w pierścieniu aromatycznym/łańcuchu alifatycznym.
6. W kompleksie jednordzeniowym **1** podwójnie zdeprotonowana zasada Schiffa koordynuje z atomem centralnym poprzez dwa iminowe atomy azotu i dwa atomy tlenu grup hydroksylowych. W pozostałych kompleksach homordzeniowych **2–4** zasady Schiffa ulegają całkowitej deprotonacji, a jony centralne są dodatkowo koordynowane poprzez hydroksylowy atom tlenu obecny w łańcuchu alifatycznym liganda *N,O*-donorowego. W przypadku kompleksów wielordzeniowych **2–4** sferę koordynacyjną uzupełniają karboksylanowe atomy tlenu jonu octanowego. Dodatkowo w związkach **3** i **4** drugi jon miedzi(II) (Cu₂) jest koordynowany przez fenolanowy atom tlenu drugiej jednostki Cu₂L⁶. W rezultacie jony Cu₂ są powiązane podwójnymi mostkami tworząc metalocykle Cu₂O₂, co prowadzi do powstania kompleksu czterordzeniowego. W kompleksach **5–9** w koordynacji jonów cynku również uczestniczą atomy azotu grupy azometinowej oraz tlenu grup hydroksylowych. Ponadto sfera koordynacyjna uzupełniona jest aminowym atomem azotu **7**, atomami tlenu jonu octanowego **5**, **8** i **9** lub atomami tlenu cząsteczki wody **6**.
- W przypadku kompleksów heterordzeniowych *3d/4d-4f* jony *3d/4d* zajmują „mniejszą wnękę”, a jon lantanowca(III) o większym promieniu jonowym zajmuje „większą wnękę” zasady Schiffa. Sferę koordynacyjną każdego jonu *3d/4d* stanowią dwa atomy azotu

pochodzące od grupy iminowej oraz dwa atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa. W przypadku jonów miedzi(II) o LK=5 sferę koordynacyjną uzupełniają cząsteczki metanolu (**10**, **11**, **13**); wody (**12** i **14**) oraz jednopozycyjny jon azotanowy(V) (**14** i **15**). W kompleksach **16-18** geometria wokół jonów palladu(II) o LK=4 jest płasko-kwadratowa. W heterodzeniowych związkach jon lantanowca(III) połączony jest z dwoma anionami zasady Schiffa, wyjątek stanowi kompleks **13**, w którym występuje tylko jeden anion liganda (HL¹)²⁻. W sferze koordynacyjnej Ln(III) dodatkowo znajdują się jednopozycyjne i dwupozycyjne (chelatujące) jony azotanowe(V). Ich liczba jest różna w zależności od kompleksu i wynosi jeden dla **16-18**; dwa dla **10-12** i trzy dla **13**. Wyjątkiem są wcześniej wspomniane związki **14** i **15**, w których jon azotanowy(V) nie koordynuje z jonem *f*-elektronowym. Dodatkowo w przypadku obojętnego kompleksu **13** jon Nd(III) koordynowany jest również przez atom tlenu cząsteczki wody.

W kryształach kompleksów jony centralne *3d/4d* i *4f* połączone są podwójnymi mostkami μ -O_{fenoksy}.

7. Zarejestrowano widma FTIR kompleksów i poszczególnych zasad Schiffa w celu potwierdzenia procesu kompleksowania jonów Cu(II)/Zn/Pd(II) i Ln(III) przez ligandy *N,O*-donorowe. Najważniejsze, charakterystyczne pasma drgań ligandów *N,O*-donorowych i kompleksów homo- i heterordzeniowych przedstawiono w tabeli 4. Porównując widma FTIR kompleksów wybranych jonów metali przejściowych *3d/4d* i *4f* z widmami wolnych zasad Schiffa, można zauważyć przesunięcie pasma drgań rozciągających grupy azometinowej, $\nu(\text{C}=\text{N})$, obecnej w widmach ligandów w zakresie 1644-1589 cm⁻¹ w kierunku niższych/wyższych wartości liczb falowych w widmach poszczególnych kompleksów. W zarejestrowanych widmach **H₃L¹**, **H₂L²**, **H₂L³**, **H₄L⁴**, **H₅L⁵**, **H₃L⁶** i **H₄L⁷** nie ma pasma drgań walencyjnych charakterystycznych dla wiązania metal–tlen i metal–azot, obecnego w kompleksach 576–552 cm⁻¹ i 538–344 cm⁻¹.

Widma FTIR kompleksów metali przejściowych w niewielkim stopniu różnią się od siebie w zakresie pasm układu aromatycznego. Pojawiające się niewielkie różnice mogą być wywołane faktem, że kompleksy w przeciwieństwie do ligandów są solwatami. Większa ilość przyłączonych cząsteczek rozpuszczalnika może powodować osłabienie oddziaływania jonu metalu z ligandem. Prowadzi to do zmniejszenia deformacji chmury elektronowej pierścienia i do pojawienia się lub wzrostu intensywności pasm aromatycznych. Istotnym czynnikiem może być tu również charakter wiązania metal-ligand.

Tabela 4. Wartości liczb falowych (cm^{-1}) wybranych pasm w widmach FTIR analizowanych ligandów *N,O*-donorowych i kompleksów homo- i heterordzeniowych.

Związek	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{O-H})_{\text{fenol}}$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
H₃L¹	3204	1644	1352	1240	–	–
H₂L²		1606	1302	1257	–	–
H₂L³		1604	1413	1256	–	–
H₄L⁴		1601	1328	1224	–	–
H₅L⁵		1589	1336	1258	–	–
H₃L⁶		1607	1325	1269	–	–
H₄L⁷	3200	1640	1356	1236	–	–
1	3452	1624	1316	1236	572	472
2	3432	1632	1316	1236	552	452
3	3490	1601		1230		
4	3180	1600		1230		
5		1598		1239		
6		1593		1233		
7		1609	1314	1238		
8		1617	1331	1240		
9		1625		1259		
10	3424	1624	–	1236	572	348
11	3432	1628	–	1236	568	352
12	3424	1628	–	1236	560	344
13	3432	1624	–	1236	564	356
14		1618	1365	1251	556	538
15		1616	1356	1248	558	
16	3432	1612	1304	1216	570	372
17	3412	1612	1304	1220	576	392
18	3412	1612	1300	1220	564	392

Wiązanie o charakterze kowalencyjnym w kompleksach powoduje bardziej równomierny rozkład ładunków elektronów π w pierścieniu aromatycznym. Natomiast przewaga wiązania jonowego wpływa w większym stopniu na zaburzenie układu aromatycznego. Jednak intensywność pasm aromatycznych w tym przypadku nie zmienia się w znacznym stopniu. Może to świadczyć o niewielkim wpływie jakie wywierają jony metalu na układ aromatyczny w kompleksach. Połączenie jonu metalu z ligandem powoduje zachowanie układu elektronowego w kompleksie na podobnym poziomie jak w ligandzie.

- 8.** W oparciu o wyniki analizy termicznej (TG-DSC i TG-FTIR) można wnioskować, że wszystkie kompleksy są trwałe w temperaturze pokojowej oraz:
- najtrwalsze termicznie są kompleksy **6, 9, 16–18** a najmniej trwałe **14–15**;
 - rozkład termiczny w zależności od połączenia zachodzi w jednym, dwóch lub trzech etapach. Pierwszym jest proces desolvatacji (wyjątkami są tu związki: **5** i **8**, które

-
- w swojej budowie nie zawierają cząsteczek rozpuszczalnika), drugim w zależności od kompleksu rozkład zdesolwatowanych połączeń (**10-18**) lub dalszy proces uwalniania pozostałych cząsteczek rozpuszczalnika oraz etap trzeci związany z końcowym rozkładem próbki;
- w zależności od jonów centralnych w skład solwatów wchodzi od 0,5 do 4 cząsteczek wody i/lub od 1 do 4 metanolu;
 - procesowi desolwatacji towarzyszą efekty endotermiczne zarejestrowane na krzywych DSC;
 - rozkładowi zdesolwatowanych związków towarzyszą silne efekty egzotermiczne;
 - końcowymi stałymi produktami termicznego rozkładu kompleksów w atmosferze powietrza są odpowiednie tlenki: CuO/ZnO (kompleksy homordzeniowe) lub mieszanina odpowiednich tlenków CuO i CuLn_2O_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) dla **10, 12, 13**; CuO i CeO_2 dla **11**; CuO i $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ dla **14** i **15** oraz PdO i $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$ dla **16-18** w przypadku (kompleksy heterordzeniowe);
 - Wyniki analizy TG-FTIR potwierdziły, że związki (**1-4, 6, 7, 9-18**) zawierały w swojej strukturze cząsteczki rozpuszczalnika tj. metanol i wodę. Gazowymi produktami rozkładu kompleksów w atmosferze obojętnej są głównie: tlenek węgla(IV), tlenek węgla(II), woda, amoniak oraz małowcząstkowe węglowodory aromatyczne/alifatyczne i ich pochodne.
- 9.** Dla zasad Schiffa (H_2L^2 , H_2L^3 , H_4L^4 , H_5L^5 , H_3L^6) i kompleksów **5-9** oznaczono właściwości przeciwutleniające metodą FRAP (ferric reducing antioxidant power). Z otrzymanych danych wynika, że związki wykazują znaczące właściwościami przeciwutleniające.
- 10.** Badania magnetyczne wykonane dla heterotrójrdzeniowych kompleksów **10-17** wykazują, że oddziaływania magnetyczne między jonami Cu(II)/Pd(II) i Ln(III), mają charakter antyferromagnetyczny, o czym może świadczyć obniżenie wartości iloczynu $\chi_M T$ (χ_M – podatność magnetyczna molowa) wraz z obniżeniem temperatury T . Obniżanie wartości $\chi_M T$ może być dodatkowo wywołane efektem pola krystalicznego pochodzącym od jonów lantanowców(III). Wyjątek stanowi kompleks **18**, dla którego obserwuje się słabe oddziaływania ferromagnetyczne. Pomiar namagnesowania próbek w zależności od natężenia pola magnetycznego (0–5 T) wykazały, że nie osiągają one nasycenia nawet w polu o natężeniu 5 T. Oddziaływanie magnetyczne między centrami paramagnetycznymi

ma charakter nadwymienny (ang. superexchange), w którym uczestniczą mostkujące atomy tlenu pochodzące od zasady Schiffa.

- 11.** Rodzaj, ilość i różne położenie podstawników w strukturze liganda typu zasady Schiffa wpływa na potencjalną ilość miejsc koordynacyjnych, a tym samym możliwość tworzenia trwałych związków wielordzeniowych. Ponadto obecność podstawników o odmiennym charakterze różnicuje wpływ efektów: mezomerycznego, indukcyjnego i sterycznego na zmianę gęstości elektronowej układu aromatycznego, a co za tym idzie całego związku. Należy zwrócić uwagę, że mimo dużego podobieństwa pomiędzy jonami Ln(III) i prowadzenia syntezy w tych samych warunkach obserwuje się istotny wpływ rodzaju jonu lantanowca(III) na strukturę kompleksu. Dlatego też wybór odpowiedniego jonu decyduje o składzie i właściwościach otrzymanego związku.

6. Bibliografia

- [1]. Z. Stasicka, G. Stochel, Podstawy i perspektywy Chemii koordynacyjnej, Wydawnictwo U. J. Kraków, (2014).
- [2]. M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski, Wstęp do chemii koordynacyjnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, (2013).
- [3]. K. Liua, W. Shia, P. Chenga, Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d–4f discrete complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 289–290 (2015) 74–122.
- [4]. L. Fabbrizzi, Beauty in chemistry: making artistic molecules with Schiff bases. *The Journal of Organic Chemistry* 85 (2020) 12212–12226.
- [5]. W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi, Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. *Molecules* 18 (2013) 12264-12289.
- [6]. E. D. Raczyńska, W. Kosińska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, Tautomeric equilibria in relation to pi-electron delocalization. *Chem. Rev.* 105 (2005) 3561-3566.
- [7]. P. Pospisil, P. Ballmer, L. Scapozza, G. J. Folkers, Tautomerism in computer-aided drug design. *Recept. Signal Transduction* 23 (2003) 361-371.
- [8]. P.B. Rudnicki-Velasquez, K. Krzywiński, Tautomeria prototropowa związków organicznych prototropic tautomerism of organic compounds. *Technical Issues* 2 (2017) 23–28.
- [9]. G. Alpaslan, M. Macit, A. Erdönmez, O. Büyükgüngör, Experimental and computational studies on zwitterionic (E)-1-((4-phenoxyphenyliminio)methyl)naphthalen-2-olate. *J. Mol. Struct.* 997 (2011) 70-71.
- [10]. F. Yakuphanoglu, A. Cukurovali, D. Yilmaz, Refractive index and optical absorption properties of the complexes of a cyclobutane containing thiazolyl hydrazone ligand. *Optical Materials* 27 (2005) 1363–1368.
- [11]. M. Asadi, K.A. Jamshid, A.H. Kyanfar, Synthesis, characterization and equilibrium study of the dinuclear adducts formation between nickel(II) salen-type complexes with diorganotin(IV) dichlorides in chloroform. *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1725-1730.
- [12]. A. K. Asatkar, S. Panda and S. S. Zade, Thiophene-based salen-type new ligands, their structural aspects and dimeric Cu(II) complex. *Polyhedron* 96 (2015) 25–32.

-
- [13]. A. Ponti, A. M. Ferretti, C. Baschieri and A. Pasini, Experimental and theoretical investigations on magnetostructural correlation in trinuclear copper(II) hydroxide propellers. *Polyhedron* 145 (2018) 22–34.
- [14]. A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R. Wheatley, Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1785–1797.
- [15]. M. Ashraf, A. Wajid, K. Mahmood, M. Maah, I. Yusoff, Spectral investigation of the activities of amino substituted bases. *Orient. J. Chem.* 27 (2011) 363–372.
- [16]. S. Sundriyal, R.K. Sharma, R. Jain, Current advances in antifungal targets and drug development. *Curr. Med. Chem.* 13 (2006) 1321–1335.
- [17]. M. Jesmin, M.M. Ali, J.A. Khanam, Antitumour activities of some Schiff bases derived from benzoin, salicylaldehyde, amino phenol and 2,4 dinitrophenyl hydrazine. *Thai J. Pharm. Sci.* 34 (2010) 20–31.
- [18]. M. Ozaslan, I.D. Karagoz, I.H. Kilic, M.E. Guldur, Ehrlich ascites carcinoma. *Afr. J. Biotechnol.* 10 (2011) 2375–2378.
- [19]. K. Tanaka, R. Shimoura, M.R. Caira, Synthesis, crystal structures and photochromic properties of novel chiral Schiff base macrocycles. *Tetrahedron Lett.* 51(2) (2010) 449–452.
- [20]. X. Yang, R.A. Jones, S. Huang, Luminescent 4f and d-4f polynuclear complexes and coordination polymers with flexible salen-type ligands. *Coord. Chem. Rev.* 63 (2014) 273–274.
- [21]. W. Zoubi, N. Mohanna, Membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores – a review. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 132 (2014) 854-870.
- [22]. W. Zoubi, A.S. Al-Hamdanib, M. Kaseem, Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: a review. *Appl. Organometal. Chem.* 30 (2016) 810–817.
- [23]. F. Benetollo, P. Di Bernardo, S. Tamburini, P.A. Vigato, P. Zanonato, Mononuclear and polynuclear complexes with a side-off compartmental Schiff base. *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 246–251.
- [24]. S. Tamburini, V. Peruzzo, F. Benetollo, P.A. Vigato, f,f Homodinuclear and d,f or f,f heterodinuclear complexes with a [2+2] macrocyclic compartmental Schiff base. *Eur. J. Inorg. Chem.* 12 (2010) 1853-1864.

-
- [25]. C.M.G. dos Santos, A.J. Harte, S.J. Quinn, T. Gunnlaugsson, Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2512–2527.
- [26]. S.V. Eliseeva, J-C.G. Bünzli, Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 189–227.
- [27]. M. Paluch, J. Lisowski, T. Lis, Lanthanide complexes of chiral 3 + 3 macrocycles derived from (1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane and 2,6-diformyl-4-methylphenol. *Dalton Trans.* (2006) 381–388.
- [28]. G. Sasikumar, S. Arulmozhi, A. Ashma, A. Sudha, S.J. Askar Ali, Mixed ligand ternary complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) and their structural characterization, electrochemical, theoretical and biological studies. *J. Mol. Struct.* 1187 (2019) 108-120.
- [29]. K. Buldurun, I. Ozdemir, 5-Nitrobenzimidazole containing Pd(II) catalyzed C-C cross-coupling reactions: The effect of the N-substituent of the benzimidazole structure on catalyst activity. *J. Mol. Struct.* 1192 (2019) 172-177.
- [30]. P. R. Dongare, A. H. Gore, B. D. Ajalkar, A dual colorimetric chemosensor based on Schiff base for highly selective and simultaneous recognition of CN^- and Sn^{2+} . *Inorganica Chim. Acta* 502 (2020) 119372.
- [31]. O. U. Abakedi, V. N. Mkpenie, E. G. Ukpog, Anti-corrosion behaviour of 4(p-tolyldiazenyl)-2-((E)-(p-tolylimino)methyl)phenol on mild steel in 1M H_2SO_4 : Experimental and theoretical studies. *Sci. Af.* 7 (2020) e00256.
- [32]. J. A. Lara-Cerón, V. M. Jiménez-Pérez, A. A. Molina-Paredes, M. E. Ochoa, R. M. Sábio, A. C. Amaral, R. R. da Silva, S. J.L. Ribeiro, H. S. Barud, B. M. Muñoz-Flores, Ultrasound-assisted synthesis of organotin compounds and their application as luminescent dye in silk fibroin scaffolds. *Inorganica Chim. Acta* 505 (2020) 119490.
- [33]. Y. Hou, X. Han, X. Hu, J. Shen, J. Wang, Y. Shi, J. Ji, Y.-P. Huad, W.M. Wang, *Inorganica Chim. Acta* 502 (2020) 119290.
- [34]. R. Kalarani, M. Sankarganesh, G.G. Vinoth Kumar, M. Kalanithi, Synthesis, spectral, DFT calculation, sensor, antimicrobial and DNA binding studies of Co(II), Cu(II) and Zn(II) metal complexes with 2-amino benzimidazole Schiff base. *J. Mol. Struct.* 1206 (2020) 127725.
- [35]. H. Al-Rasheed, S. Mohammady, K. Dahlous, Synthesis, characterization, thermal stability and kinetics of thermal degradation of novel polymers based-s-triazine Schiff base. *J Polym Res* 27 (2020) 10-18.

-
- [36]. S. M. El-Medani, A. A. Makhoulf, H. Moustafa, M. A. Afifi, M. Haukka, R. M. Ramadan, Spectroscopic, crystal structural, theoretical and biological studies of phenylacetohydrazide Schiff base derivatives and their copper complexes. *J. Mol. Struct.* 1208 (2020) 127860.
- [37]. S. Xiong, Y. Wang, X. Wang, J. Chu, R. Zhang, M. Gong, B. Wu, Z. Li, Schiff base type conjugated organic framework nanofibers: Solvothermal synthesis and electrochromic properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 209 (2020) 110438.
- [38]. X. He, Q. Xie, J. Fan, Ch. Xu, W. Xu, Y. Li, F. Ding, H. Deng, H. Chen, Dual-functional chemosensor with colorimetric/ratiometric response to Cu(II)/Zn(II) ions and its applications in bioimaging and molecular logic gates. *J. Shen, Dyes Pigm.* 177 (2020) 108255.
- [39]. A. F. H. Allen, The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallogr. Section B* 58 (2002) 380–388.
- [40]. L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Polynuclear uranium(IV) compounds with (μ -3-oxo)U₃ or (μ -4-oxo)U₄ cores and compartmental Schiff base ligands. *Polyhedron* 25 (2006) 1537–1542.
- [41]. L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Strictly heterodinuclear compounds containing U⁴⁺ and Cu²⁺ or Ni²⁺ ions. *Polyhedron* 26 (2007) 645–652.
- [42]. T. Le Borgne, E. Rivière, J. Marrot, J.-J. Girerd, M. Ephritikhine, synthesis, crystal structure, and magnetic behavior of linear M₂/(II)U(IV) complexes (M = Co, Ni, Cu, Zn). *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (9) (2000) 1647–1649.
- [43]. D.M. Boghaei, E. Askarizadeh, A. Bezaatpour, Synthesis, characterization, spectroscopic and thermodynamic studies of charge transfer interaction of a new water-soluble cobalt(II) Schiff base complex with imidazole derivatives. *Spectrochim. Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 69 (2008) 624–628.
- [44]. Y. Prashanthi, K. Kiranmai, N.J.P. Subhashini, Synthesis, potentiometric and antimicrobial studies on metal complexes of isoxazole Schiff bases. *Spectrochim. Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 70 (2008) 30–35.
- [45]. S. Kumar, D.N. Dhar, P.N. Saxena, Applications of metal complexes of Schiff bases – a review. *J. Sci. Ind. Res.* 68 (2009) 181–187.
- [46]. H. Naeimi, J. Safari, A. Heidarneshad, Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine. *Dyes Pigments* 73 (2007) 251–253.

-
- [47]. W. Arjan Kleij, Nonsymmetrical salen ligands and their complexes: synthesis and applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 193–205.
- [48]. H. Wang, P. Zhao, D. Shao, J. Zhang & Y. Zhu, Synthesis, characterization and spectra studies on Zn(II) and Cu(II) complexes with thiocarbamide ligand containing Schiff base group. *Struct. Chem.* 20 (2009) 995–1003.
- [49]. M. Andruh, J–P. Costes, C. Diaz, S. Gao, 3d–4f Combined chemistry: synthetic strategies and magnetic properties. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3342–3359.
- [50]. M. T. Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrzab, Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. *Coord. Chem. Rev.* 370 (2018) 42–54.
- [51]. M. Briganti, F. Totti, M. Andruh, Hetero-tri-spin systems: an alternative stairway to the single molecule magnet heaven?. *Dalton Trans.* 50 (2021) 15961.
- [52]. W. Chu-Meng, W. Zhuo, C. Peng, T. Yong-Mei, S. Wen-Bin, The Zn₂Dy₂ single-molecule magnet constructed by salen-type ligand and hydroximic acid. *Journal of Molecular Structure* 1246 (2021) 131231.
- [53]. Ł. Jakubski, P. Grzybek, A. Chrobak, E. Colomer, K. Konieczny, R. Turczyn, G. Dudek, Single-molecule magnets as novel fillers with superior dispersibility – First application of a tetranuclear iron(III) molecular magnet [Fe₄(acac)₆(Br-mp)₂] for pervaporative dehydration of ethanol. *Separation and Purification Technology* 277 (2021) 119038.
- [54]. P. Shukla, S. Das, P. Bag, A. Dey, Magnetic materials based on heterometallic Cr^{II/III}-Ln^{III} complexes. *Inorg. Chem. Front* 10 (2023) 4322.
- [55]. X.-P. Yang, R.A. Jones, W. Wong, V. Lynch, M.M. Oye, A.L. Holmes, Design and synthesis of a near infra-red luminescent hexanuclear Zn–Nd prism. *Chem. Commun.* (2006) 1836–1838.
- [56]. S.E. Plush, T. Gunnlaugsson, Solution studies of trimetallic lanthanide luminescent anion sensors: towards ratiometric sensing using an internal reference channel. *Dalton Trans.* (2008) 3801–3804.
- [57]. O.V. Amirkhanov, O.V. Moroz, K.O. Znovjyak, T.Y. Sliva, L.V. Penkova, T. Yushchenko, L. Szyrwił, I.S. Konovalova, V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, Heterobinuclear Zn–Ln and Ni–Ln complexes with Schiff-base and carbacylamidophosphate ligands: synthesis, crystal structures, and catalytic activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* 23 (2014) 3720–3730.

-
- [58]. T. Kajiwara, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaishi, M. Yamashita, Structural design of easy-axis magnetic anisotropy and determination of anisotropic parameters of Ln^{III}-Cu^{II} single-molecule magnets. *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 196–205.
- [59]. J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J. P. Laurent, Structural studies of a dinuclear (Cu, Gd) and two trinuclear (Cu₂, Ln) complexes (Ln=Ce, Er). Magnetic properties of two original (Cu, Gd) complexes. *New J. Chem.* 22 (1998) 1525–1529.
- [60]. J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, Influence of anionic ligands (X) on the nature and magnetic properties of dinuclear LCuGdX₃·nH₂O complexes (LH₂ standing for tetradentate Schiff base ligands deriving from 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and X Being Cl, N₃C₂, and CF₃COO). *Inorg. Chem.* 39 (2000) 165–168.
- [61]. J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J. P. Laurent, A general route to strictly dinuclear Cu(II)/Ln(III) complexes. Structural determination and magnetic behavior of two Cu(II)/Gd(III) complexes. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3429–3433.
- [62]. G. Novitchi, J. P. Costes, B. Donnadieu, Synthesis and structure of 1-D heterometallic thiocyanato-bridged Cu^{II}Gd^{III} polymers with ferromagnetic properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1808–1812.
- [63]. T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, Exchange coupling in TbCu and DyCu single-molecule magnets and related lanthanide and vanadium analogs. *Dalton Trans.* 41 (2012) 13609–13619.
- [64]. T. Kajiwara, K. Takahashi, T. Hiraizumi, S. Takaishi, M. Yamashita, Coordination enhancement of single-molecule magnet behavior of Tb(III)–Cu(II) dinuclear systems. *Polyhedron* 28 (2009) 1860–1863.
- [65]. J. P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, Heterodinuclear Cu–Tb single-molecule magnet. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5–7.
- [66]. L. Jiang, D-Y. Zhang, J-J. Suo, W. Gu, J-L.Tian, X. Liu, S-P. Yan, Synthesis, magnetism and spectral studies of six defective dicubane tetranuclear {M₄O₆} (M = Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}) and three trinuclear Cd^{II} complexes with polydentate Schiff base ligands. *Dalton Trans.* 45 (2016) 10233–10248.
- [67]. J. Costes, M. Auchel, F. Dahan, V. Peyrou, S. Shova, W. Wernsdorfer, Synthesis, structures, and magnetic properties of tetranuclear Cu^{II}–Ln^{III} complexes. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1924–1934.

-
- [68]. H.-R. Wen, J. Bao, S.J. Liu, C.M. Liu, C.W. Zhang, Y.Z. Tang, Temperature-controlled polymorphism of chiral Cu^{II}-Ln^{III} dinuclear complexes exhibiting slow magnetic relaxation. *Dalton Trans.* 44 (2015) 11191–11201.
- [69]. R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, Chemical trend of Ln–M exchange couplings in heterometallic complexes with Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er and M = Cu, V. *Chem. Commun.* 47 (2011) 2110–2112.
- [70]. R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J.P. Costes, B. Donnadieu, S. Shova, Oligonuclear 3d–4f complexes as tectons in de-signing supramolecular solid-state architectures: impact of the nature of linkers on the structural diversity. *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 187–203.
- [71]. F.-L. Yang, F. Shao, G.-Z. Zhu, Y.-H. Shi, F. Gao, X.-L. Li, Structures and magnetostructural correlation analyses for two novel hexanuclear complexes based on a pentadentate Schiff base ligand. *Chemistry Select.* 2 (2017) 110–117.
- [72]. A. Elmali, C.T. Zeyrek, Y. Elerman, Crystal structure, magnetic properties and molecular orbital calculations of a binuclear copper(II) complex bridged by an alkoxo-oxygen atom and an acetate ion. *Journal of Molecular Structure* 693 (2004) 225–234.
- [73]. A. Mukherjee, M.K. Saha, I. Rudra, S. Ramasesha, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of quasi-linear tetranuclear copper(II) Schiff base complexes formed by covalent linkage of asymmetrically dibridged dicopper(II) units. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 1077–1082.
- [74]. Y. Song, C. Massera, O. Roubeau, P. Gamez, A.M. Manotti Lanfredi, J. Reedijk, An unusual open cubane structure in 1,1-azido- and alkoxo-bridged tetranuclear copper(II) complex, [Cu₄L₂(1,1-N₃)₂], 5H₂O(H₃L)N,N'-(2-Hydroxylpropane-1,3-diyl)bis-salicylideneimine). *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6842–6847.
- [75]. S. Das, A. Sahu, M. Joshi, S. Paul, M. Shit, A.R. Choudhury, B. Biswas, Ligand-centered radical activity by a zinc-Schiff-base complex towards catechol oxidation. *Chemistry Select.* 3 (2018) 10774–1078.
- [76]. C.K. Pala, S. Mahatoa, M. Joshib, S. Paulc, A.R. Choudhuryb, B. Biswas, Transesterification activity by a zinc(II)-Schiff base complex with theoretical interpretation. *Inorganica Chimica Acta* 506 (2020) 119541.
- [77]. T.H. Sanatkar, A. Khorshidi, J. Janczak, Dinuclear Zn(II) and tetranuclear Co(II) complexes of a tetradentate N₂O₂ Schiff base ligand: synthesis, crystal structure, characterization, DFT studies, cytotoxicity evaluation, and catalytic activity toward benzyl alcohol oxidation. *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) e5493.

-
- [78]. S. Yasuda, M. Takase, A. Sano, T. Akitsu, Schiff base dinuclear Zn(II) complexes as assisting fluorescent probe for CD19 antibody protein. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 8 (2017) 290-293.
- [79]. H. Kargar, M. Fallah-Mehrjardi, R. Behjatmanesh-Ardakani, H. Rudbari, A. Ardakani, S. Sedighi-Khavidak, K. Munawarf, M. Ashfaq, M. Tahir, Binuclear Zn(II) Schiff base complexes: Synthesis, spectral characterization, theoretical studies and antimicrobial investigations. *Inorganica Chimica Acta* 530 (2022) 120677.
- [80]. D. Dey, G. Kaur, M. Patra, A. Choudhury, N. Kole, B. Biswas, A perfectly linear trinuclear zinc–Schiff base complex: Synthesis, luminescence property and photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticle. *Inorganica Chimica Acta* 421 (2014) 335-341.
- [81]. S.K. Mal, M. Mitra, C.S. Purohit, R. Ghosh, A trimetallic zinc(II) complex and its catecholase activity. *Polyhedron* 101 (2015) 191-195.
- [82]. T.D. Pasatoiu, C. Tiseanu, A.M. Madalan, B. Jurca, C. Duhayon, J.P. Sutter, M. Andruh, Study of the luminescent and magnetic properties of a series of heterodinuclear $[Zn^{II}Ln^{III}]$ complexes. *Inorg. Chem.* 50 (2011) 5879–5889.
- [83]. G.A. Zhang, heterotrimetallic Pd–Sm–Pd complex for asymmetric Friedel–Crafts alkylations of pyrroles with nitroalkenes. *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 2534-2536.
- [84]. J.H. Lee, S.Y. Im, S.W. Lee, Pd–Ln and Pt–Ln complexes of a bi-compartmental ligand: $[MLn(L)(NO_3)_3]$ (M=Pd, Pt; Ln = Eu, Tb; $H_2L = N,N$ -bis(3-methoxysalicylideneimino-1,3-diaminopropane)). *Inorg. Chim. Acta* 474 (2018) 89–95.
- [85]. L.X. You, L. Cui, B.B. Zhao, G. Xiong, F. Ding, B.Y. Ren, Z.L. Shi, I. Dragutan, V. Dragutan, Y.G. Sun, Tailoring the structure, pH sensitivity and catalytic performance in Suzuki–Miyaura cross-couplings of Ln/Pd MOFs based on the 1,1-di(p-carboxybenzyl)-2,2-diimidazole linker. *Dalton Trans.* 47 (2018) 8755–8763.
- [86]. B. Miroslaw, B. Cristóvão, Z. Hnatejko, Structural, luminescent and thermal properties of heteronuclear Pd^{II} – Ln^{III} – Pd^{II} complexes of hexadentate N_2O_4 Schiff base ligand. *Molecules* 23 (2018) 2423.
- [87]. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Vol. 47 VCH Publishers Inc. New York, (1993) 287–332.
- [88]. A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, New York, (1968).
- [89]. A.F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley and Sons, New York, (1988).

7. Dorobek naukowy autora

Wykaz wszystkich publikacji naukowych:

1. Wiesława Ferenc, Paweł Sadowski, Bogdan Tarasiuk, Beata Cristóvão, Aleksandra Drzewiecka-Antonik, **Dariusz Osypiuk**, Jan Sarzyński.
Complexes of selected transition metal ions with 4-oxo-4-{{3-(trifluoromethyl)phenyl}amino}but-2-enoic acid: Synthesis, structure and magnetic properties.
Journal of Molecular Structure, 1092 (2015) 202–210.
doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.03.008
2. Wiesława Ferenc, Beata Cristóvão, Jan Sarzyński and **Dariusz Osypiuk**.
Complexes of some transition metal ions with selected dichlorophenoxyacetic acid. Thermal, spectral and magnetic properties.
Journal of Thermal and Analytical Calorimetry. 126 (2016) 129–139.
DOI 10.1007/s10973-016-5321-1
3. Aleksandra Drzewiecka-Antonik, Wiesława Ferenc, Anna Wolska, Marcin T. Klepka, Beata Cristóvão, Jan Sarzyński, Paweł Rejmak, **Dariusz Osypiuk**.
The Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid – Synthesis and structural studies.
Chemical Physics Letters, 667 (2017) 192–198.
doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.053
4. Aleksandra Drzewiecka-Antonik, Wiesława Ferenc, Paweł Rejmak, Anna Wolska, Marcin T. Klepka, Beata Cristóvão, Barbara Mirosław, Jan Sarzyński, **Dariusz Osypiuk**.
Coordination environment of new Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 4-bromophenoxyacetic acid: Structural, spectroscopic and theoretical studies.
Polyhedron, 133 (2017) 54–62.
doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.005
5. Aleksandra Tesmar, Wiesława Ferenc, Dariusz Wyrzykowski, Artur Sikorski, Iwona Inkielewicz-Stępnia, **Dariusz Osypiuk**, Joanna Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz, Lech Chmurzyński.

-
- Structural characterization and biological properties of a new dinuclear oxidovanadium(IV) *N*-(phosphonomethyl)iminodiacetate complex with the 4-amino-2-methylquinolinium cation.
Polyhedron, 133 (2017) 75–81.
doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.020
6. W. Ferenc, **D. Osypiuk**, B. Cristóvão, J. Sarzyński, H. Głuchowska.
New Complexes of 3,4-Dimethoxyphenylacetic Acid with Selected Transition Metal Ions: Spectral, Thermal and Magnetic Properties.
Russian Journal of General Chemistry, 87 (9) (2017) 2045–2055.
DOI: 10.1134/S1070363217090213
7. W. Ferenc, P. Sadowski, B. Tarasiuk, B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, J. Sarzyński.
New Complexes of 4-[(4-Fluorophenyl)amino]-4-oxobut-2-enoic Acid with Selected Transition Metal Ions: Synthesis, Thermal, and Magnetic Properties.
Russian Journal of General Chemistry, 87 (11) (2017) 2719–2727.
DOI: 10.1134/S1070363217110305
8. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel.
Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic properties of new heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ complexes incorporating N_2O_4 -donor Schiff base ligands.
Polyhedron, 144 (2018) 225–233.
doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.023
9. W. Ferenc, **D. Osypiuk**, J. Sarzyński, H. Głuchowska.
The New Complexes of Selected Transition Metal Ions with a Ligand Formed by Condensation of Isatin with Amino Acid: Spectral, Thermal and Magnetic Properties.
Russian Journal of General Chemistry, 88 (7) (2018) 1525–1532.
DOI: 10.1134/S1070363218070277
10. Aleksandra Drzewiecka-Antonik, Wiesława Ferenc, Anna Wolska, Marcin T. Klepka, Cristina A. Barboza, Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Jan Sarzyński, Bogdan Tarasiuk, Emilia Grosicka-Maciąg, Dagmara Kurpios-Piec, Marta Struga.
Structural characterization and cytotoxic evaluation of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid.
Polyhedron, 165 (2019) 86-96.
doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.004

-
11. Barbara Mirosław, **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão and Halina Głuchowska.
Symmetry in Recognition of Supramolecular Synthons—Competition between Hydrogen Bonding and Coordination Bond in Multinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-4f}$ Complexes with Bicompartamental Schiff Base Ligand.
Symmetry, 11(4) (2019) 460.
doi.org/10.3390/sym11040460
12. Barbara Mirosław, Ghodratt Mahmoudi, Wiesława Ferenc, Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Jan Sarzyński, Halina Głuchowska, Antonio Franconetti, Antonio Frontera.
Halogen interactions in dinuclear copper(II) 2,4-dibromophenoxyacetate – crystal structure and quantum chemical calculations.
Journal of Molecular Structure, 1202 (2020) 127227.
doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127227
13. Wiesława Ferenc, **Dariusz Osypiuk**, Jan Sarzyński, Halina Głuchowska.
Complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with ligand formed by condensation reaction of isatin with glutamic acid.
Eclética Química Journal, 45(3) (2020) 12-27.
doi: 10.26850/1678-4618eqj.v45.3.2020.p12-27
14. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel.
Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies.
Polyhedron 188 (2020) 114703.
doi.org/10.1016/j.poly.2020.114703
15. **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão and Agata Bartyzel.
New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands—crystal structure, thermal and spectral investigations.
Crystals 10(11) (2020) 1004.
doi:10.3390/cryst10111004
16. Józef Magyari, Berta Barta Holló, Marko V. Rodić, Ljiljana Jovanović, Katalin Mészáros Szécsényi, Wiesława Ferenc, **Dariusz Osypiuk**, Tímea Mosolygó, Annamária Kincses, Gabriella Spengler.
Synthesis, characterization, thermal properties and biological activity of diazine-ring containing hydrazones and their metal complexes.

-
- Journal of Thermal and Analytical Calorimetry* 147 (2022) 229–242.
doi:10.1007/s10973-020-10194-z
17. Aleksandra Drzewiecka-Antonik, Wiesława Ferenc, Barbara Mirosław, **Dariusz Osypiuk**, Jan Sarzynski.
Structure, thermal stability and magnetic behavior of Mn(II) complexes with phenoxyacetic acid herbicides.
Polyhedron, 207 (2021) 115370.
doi.org/10.1016/j.poly.2021.115370
18. V. Kapustianyk, B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, Yu. Eliyashevskyy, Yu. Chornii, B. Sadovyi.
Magnetic and ferroelectric properties of new potential magnetic multiferroic $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$.
Acta Physica Polonica A, 140 (5) (2021) 450-454.
doi: 10.12693/APhysPolA.140.450
19. Adrianna Biedrzycka, Ewa Skwarek, **Dariusz Osypiuk** and Beata Cristóvão.
Synthesis of hydroxyapatite/iron oxide composite and comparison of selected structural, surface, and electrochemical properties.
Materials, 15 (2022) 1139.
doi.org/10.3390/ma15031139
20. **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão, Liliana Mazur.
New heteronuclear complexes of $Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II}$ with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties.
Journal of Molecular Structure, 1261 (2022) 132924.
doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132924
21. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel.
New heterotrinnuclear $Cu^{II}Ln^{III}Cu^{II}$ ($Ln = Ho, Er$) compounds with the Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties.
Materials, 15 (12) (2022) 4299.
doi.org/10.3390/ma15124299
22. Dariusz Osypiuk, Agata Bartyzel and Beata Cristóvão.
N,N'-Bis(3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)-phenylene-1,3-diamine Methanol Solvate.
Molbank 3 (2023) M1688.
doi.org/10.3390/M1688

23. Agata Bartyzel, Beata Cristóvão and Dariusz Osypiuk.

Bis(μ_2 -2,2'-((2-(hydroxy)propane-1,3-diyl)bis((nitrilo)eth-1-yl-1-ylidene))diphenolato)-dicobalt(III).

Molbank 3 (2023) M1690.

doi.org/10.3390/M1690

24. Dariusz Osypiuk, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão.

Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases.

Journal of Molecular Structure 1294(2) (2023) 136337.

doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136337

Wykaz monografii i recenzowanych materiałów pokonferencyjnych:

1. B. Cristóvão, B. Mirosław, M. Antonijević-Nikolić, W. Ferenc, **D. Osypiuk**.
Właściwości fizykochemiczne kompleksu Cu(II) z *N,N',N'',N'''*-tetrakis(2-pirydylometylo)-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanem.
Nauka i Przemysł, Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-939465-1-8, (2014), tom II, 741-745
2. W. Ferenc, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, M. T. Klepka, **D. Osypiuk**, B. Cristóvão.
Właściwości spektroskopowe, termiczne i magnetyczne 2,4-dichlorofenoksyoctanów Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-939465-5-6, (2015) tom I, 137-141
3. **D. Osypiuk**, W. Ferenc, B. Cristóvão.
Wybrane właściwości kompleksów kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego z Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-1-3, (2016), tom I, 87-91.
4. Poster: W. Ferenc, P. Sadowski, Cherif Ben Nasr, **D. Osypiuk**, B. Tarasiuk, B. Cristóvão.
Właściwości kompleksów Cu(II) z wybranymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-1-3, (2016), tom I, 82-86.
5. W. Ferenc, P. Sadowski, **D. Osypiuk**, B. Tarasiuk.
Kompleksy jonu Ni(II) z niektórymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017), 137 – 140.
6. W. Ferenc, **D. Osypiuk**, B. Cristóvão, I. Rusinek.
Właściwości spektroskopowe kompleksów Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) z wybranym ligandem heterocyklicznym.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017), 141 – 144.
7. B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, J. M. Narvaez Lopez, W. Ferenc, A. Bartyzel, H. Gluchowska, I. Rusinek.
A new complex of Cu(II) with N_2O_5 -donor ligand – synthesis, structure, spectral and thermal investigations.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017) 145 – 148.

-
8. B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, B. Mirosław.
Badania spektroskopowe, strukturalne i magnetyczne kompleksów Cu(II)-Ln(III) z zasadami Schiffa typu salenu.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017) 149 – 156.
 9. W. Ferenc, B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, B. Mirosław.
Nowe kompleksy Cu(II) z wybranymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-4-4, (2018) 63-66.
 10. W. Ferenc, P. Sadowski, **D. Osypiuk**, B. Tarasiuk, I. Rusinek.
Porównanie właściwości fizykochemicznych kompleksów Mn(II) z niektórymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-4-4, (2018) 67-70.
 11. B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, A. Bartyzel, H. Gluchowska.
Wybrane metody spektroskopowe stosowane w badaniu ligandów typu zasad Schiffa oraz ich homo- i heterordzeniowych połączeń koordynacyjnych.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 332 – 342.
 12. **D. Osypiuk**, B. Cristóvão, W. Ferenc, B. Mirosław.
Heterordzeniowe związki kompleksowe liganda *N,O*-donorowego – badania spektroskopowe.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 343 – 346.
 13. **D. Osypiuk**, B. Cristóvão, W. Ferenc.
Badania spektroskopowe kompleksów heterordzeniowych zasad Schiffa: *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)-2,2'-dimetylopropyleno-1,3-diaminy i *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksypropyleno-1,3-diaminy.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 363 – 366.
 14. W. Ferenc, K. Sobutka, B. Tarasiuk, **D. Osypiuk**, I. Rusinek.
2-(3,4-Dichlorofenoksy)propioniany Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 367 – 370.
 15. **D. Osypiuk**, B. Cristóvão.
Analiza TG-FTIR wybranych kompleksów heterordzeniowych Cu^{II}-4f.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, ISBN 978-83-227-9369-5, (2020) 207 – 210.
 16. W. Ferenc, **D. Osypiuk**, B. Tarasiuk, H. Gluchowska, I. Rusinek.
Badania wybranych właściwości fizykochemicznych 2-(2,5-dichlorofenoksy)propionianów Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, ISBN 978-83-227-9369-5, (2020) 211 – 214.
 17. B. Cristóvão, **D. Osypiuk**.
Synteza i analiza spektroskopowa kompleksu Pd^{II}-La^{III}-Pd^{II} z *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminą.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, ISBN 978-83-227-9369-5, (2020) 203 – 206.
 18. **D. Osypiuk**, B. Cristóvão, A. Bartyzel.
Techniki spektroskopowe w badaniu heterordzeniowych kompleksów Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II}.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, ISBN 978-83-227-9602-3, (2022) 251 – 254.
 19. A. Fitowska, B. Cristóvão, A. Bartyzel, **D. Osypiuk**.
Synteza i analiza spektroskopowa kompleksu Ni^{II}-Ce^{III}-Ni^{II} z ligandem N₂O₅-donorowym.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, ISBN 978-83-227-9603-0, (2022) 185 – 188.

Udział w konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych:

Komunikaty:

1. IX Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 7–9.06.2016.
 - **D. Osypiuk***, W. Ferenc, B. Cristóvão.
Wybrane właściwości kompleksów kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego z Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-1-3, (2016), tom I, 87-91.
2. X Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 21–23.06.2017.
 - B. Cristóvão*, **D. Osypiuk**, B. Mirosław.
Badania spektroskopowe, strukturalne i magnetyczne kompleksów Cu(II)-Ln(III) z zasadami Schiffa typu salenu.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017), 149 – 156.
3. XI Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 26–28.06.2018.
 - W. Ferenc, B. Cristóvão, **D. Osypiuk***, B. Mirosław.
Nowe kompleksy Cu(II) z wybranymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2018, ISBN 978-83-945225-4-4, (2018), 63-66.
4. 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 7th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, Budapest 18–21.09.2019, Hungary.
 - Beata Cristóvão*, **Dariusz Osypiuk**, Agata Baryzel, Barbara Mirosław, Renata Lyszczek.
Heteronuclear CuII/ZnII-LnIII complexes with N,O-donor ligands – Synthesis, crystal structures and thermal properties.
Book of Abstracts ISBN 978-963-454-416-6 page 148.
5. XII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 25–27.06.2019.
 - B. Cristóvão*, **D. Osypiuk**, A. Bartyzel, H. Gluchowska.
Wybrane metody spektroskopowe stosowane w badaniu ligandów typu zasad Schiffa oraz ich homo- i heterordzeniowych połączeń koordynacyjnych.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2019, ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 332 – 342.
 - **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, W. Ferenc.
Badania spektroskopowe kompleksów heterordzeniowych zasad Schiffa: *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)-2,2'-dimetylopropyleno-1,3-diaminy i *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksypropyleno-1,3-diaminy.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2019, ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 363 – 366.
6. XIII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 23–25.06.2020.
 - **D. Osypiuk***, B. Cristóvão.

Analiza TG-FTIR wybranych kompleksów heterordzeniowych Cu^{II}-4f.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, ISBN 978-83-227-9369-5, (2020) 207 – 210.

Postery:

1. VII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 10-12.06.2014.
 - B. Cristóvão, B. Mirosław, M. Antonijević-Nikolić, W. Ferenc, **D. Osypiuk***.
Właściwości fizykochemiczne kompleksu Cu(II) z *N,N',N'',N'''*-tetrakis(2-pirydylometylo)-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanem.
Nauka i Przemysł, Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-939465-1-8, (2014), tom II, 741-745.
2. 57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Chemia – Nadzieje i Marzenia, Częstochowa, 14-18.09.2014.
 - W. Ferenc, **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, H. Głuchowska, B. Tarasiuk.
2,4-Dichlorofenoksyoctany jonów wybranych pierwiastków przejściowych.
S05-P31 str. 255
 - W. Ferenc, P. Sadowski, **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, B. Tarasiuk.
Kompleksy kwasu 4-oxo-4-[[3-(trifluorometylo)fenylo]amino]but-2-enowego z jonami metali d- i 4f-elektronowych.
S05-P32 str. 255
3. VIII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 9-11.06.2015.
 - W. Ferenc, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, M. T. Klepka, **D. Osypiuk***, B. Cristóvão.
Właściwości spektroskopowe, termiczne i magnetyczne 2,4-dichlorofenoksyoctanów Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-939465-5-6, (2015), tom I, 137-141
4. Konferencja Międzynarodowa, 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane 6–10.09.2015, Poland.
 - W. Ferenc*, P. Sadowski, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska, M. T. Klepka, **D. Osypiuk**, B. Tarasiuk.
Thermal stability of Ni(II) complexes with some organic ligands.
M. C. Skłodowska University Press, 6–10.09.2015, Book of Abstracts S05_P2, 300 – 301.
 - W. Ferenc*, P. Sadowski, B. Cristóvão A. Drzewiecka-Antonik, **D. Osypiuk**.
Complexes of Cu(II) with selected carboxylic acid ligands – thermal properties.
M. C. Skłodowska University Press, 6–10.09.2015, Book of Abstracts S05_P3, 302 – 303
5. IX Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 7–9.06.2016.
 - W. Ferenc, P. Sadowski, Cherif Ben Nasr, **D. Osypiuk***, B. Tarasiuk, B. Cristóvão.
Właściwości kompleksów Cu(II) z wybranymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-1-3, (2016), tom I, 82-86.
6. 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Między nami jest chemia, Poznań, 19-23.09.2016.

-
- W. Ferenc, B. Cristóvão, Cherif Ben Nasr, **D. Osypiuk***.
Kompleksy jonów Cu(II) z 4-amino-6-metoksypirymidyną i kwasem 4-bromofenoksyoctowym.
S02P14 str. 120
 - W. Ferenc, **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, I. Rusinek.
Isatin – jego kompleksy heteroligandowe z jonami Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II). Synteza oraz badania spektroskopowe.
S02P17 str. 121
7. X Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 21–23.06.2017.
- W. Ferenc, P. Sadowski, **D. Osypiuk***, B. Tarasiuk.
Kompleksy jonu Ni(II) z niektórymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017), 137 – 140.
 - W. Ferenc, **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, I. Rusinek.
Właściwości spektroskopowe kompleksów Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) z wybranym ligandem heterocyklicznym.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017), 141 – 144.
 - B. Cristóvão*, **D. Osypiuk**, J. M. Narvaez Lopez, W. Ferenc, A. Bartyzel, H. Gluchowska, I. Rusinek.
A new complex of Cu(II) with N_2O_5 -donor ligand – synthesis, structure, spectral and thermal investigations.
Wydawnictwo UMCS, Lublin ISBN 978-83-945225-3-7, (2017), 145 – 148.
8. 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17-21.09.2017.
- Wiesława Ferenc, **Dariusz Osypiuk***, Beata Cristóvão, Halina Głuchowska.
Właściwości termiczne kompleksów metali *d*-elektronowych wybranego laktamu z aminokwasami.
S02P07 str. 726
 - Wiesława Ferenc, **Dariusz Osypiuk***, Beata Cristóvão, Cherif Ben Nasr, Mahjoub Ben Nasr.
Kompleksy jonu Cu(II) z 3-amino-5-metyloizoksazolem. Wybrane właściwości fizykochemiczne.
S02P08 str. 727
 - Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk***, Wiesława Ferenc, Agata Bartyzel, Halina Głuchowska
Synteza, struktura i właściwości fizykochemiczne dwurdzeniowego kompleksu Cu(II) z ligandem *N,O*-donorowym typu zasady Schiffa.
S02P09 str. 728
9. XI Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 26–28.06.2018.
- W. Ferenc, P. Sadowski, **D. Osypiuk***, B. Tarasiuk, I. Rusinek.
Porównanie właściwości fizykochemicznych kompleksów Mn(II) z niektórymi ligandami organicznymi.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2018, ISBN 978-83-945225-4-4, (2018), 67-70.

-
10. Konferencja Międzynarodowa, XVI Polish – Ukrainian Symposium, Theoretical and Experimental Studied of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications, Lublin, 28–31.08.2018.
- W. Ferenc*, B. Cristóvão, B. Mirosław, **D. Osypiuk**, K. Kaabi, F. Lefebvre, Ch. Jelsch, Cherif Ben Nasr.
Complexes of Cu(II) ions with selected organic ligands. Surface characterization, structure and magnetic properties.
Printed by Bema Graphics S. C. Lublin 2018; ISBN 978-83-60988-26-8, p.37.
 - W. Ferenc*, P. Sadowski, B. Tarasiuk, B. Cristóvão, **D. Osypiuk**, A. Drzewiecka-Antonik.
Physicochemical properties of selected transition metal compounds with some of organic ligands.
Printed by Bema Graphics S. C. Lublin 2018; ISBN 978-83-60988-26-8, p.38.
11. Konferencja Międzynarodowa, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane 2–6.09.2018, Poland.
- Beata Cristóvão*, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Wiesława Ferenc, Agata Baryzel, Halina Głuchowska.
Crystal structures and thermal properties of $\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{-Ln}^{\text{III}}_2$ (Ln = Ho, Er, Tm) complexes with the *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropane.
Book of Abstracts S03_P11, 82.
 - Wiesława Ferenc, Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk***, Halina Głuchowska, Iwona Rusinek.
Complexes of Pr(III), Gd(III) and Ho(III) with isatin and amino acid – thermal properties.
Book of Abstracts S03_P19, 90.
 - Wiesława Ferenc, **Dariusz Osypiuk***, Beata Cristóvão, A. Drzewiecka–Antonik, Halina Głuchowska.
Comparison of Ni(II) 2,4–dichloro– and 2,4–dibromophenoxyacetate physico–chemical properties.
Book of Abstracts S03_P20, 91.
12. XII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 25–27.06.2019.
- **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, W. Ferenc, B. Mirosław.
Heterordzeniowe związki kompleksowe liganda *N,O*–donorowego – badania spektroskopowe.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2019, ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 343 – 346.
 - W. Ferenc, K. Sobutka, B. Tarasiuk, **D. Osypiuk***, I. Rusinek.
2-(3,4-Dichlorofenoksy)propioniany Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II).
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2019, ISBN 978-83-227-9219-3, (2019) 367 – 370.
13. XIII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 23–25.06.2019. (nie odbyło się corona-virus)
- W. Ferenc, **D. Osypiuk***, B. Tarasiuk, H. Głuchowska, I. Rusinek.
Badania wybranych właściwości fizykochemicznych 2-(2,5-dichlorofenoksy)propionianów Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II).

-
- Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, ISBN 978-83-227-9369-5, (2020) 211 – 214.
- B. Cristóvão, D. Osypiuk.
Synteza i analiza spektroskopowa kompleksu $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-La}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$ z *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminą.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2020, ISBN 978-83-227-9369-5, (2020) 203 – 206.
14. X Ogólnopolskie Sympozjum: „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie”
Lublin, 27.06.2022.
- Fitowska, B. Cristóvão, A. Bartyzel, **D. Osypiuk**.
Synteza i analiza spektroskopowa kompleksu $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ce}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ z ligandem N_2O_5 -donorowym.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, ISBN 978-83-227-9603-0, (2022) 185 – 188.
15. XV Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce
nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 28–29.06.2022.
- **D. Osypiuk***, B. Cristóvão, A. Bartyzel.
Techniki spektroskopowe w badaniu heterordzeniowych kompleksów $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$.
Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, ISBN 978-83-227-9602-3, (2022) 251 – 254.

***osoba prezentująca**

Łączna ilość wystąpień ustnych (jako autor prezentujący i współautor): 7, w tym 1 konferencje międzynarodowe i 6 konferencje krajowe.

Łączna ilość posterów (jako autor prezentujący i współautor): 27, w tym 7 konferencje międzynarodowe i 20 konferencje krajowe.

Udział w szkoleniach, nagrody i inne osiągnięcia organizacyjne:

Członek komitetu organizacyjnego międzynarodowej konferencji naukowej: *13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis* 2-6 September 2018 Zakopane, Poland.

Członek komitetu organizacyjnego krajowej konferencji naukowej: *64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego* 11-16 Września 2022 Lublin, Polska.

Nagroda Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej za wysoko punktowany artykuł naukowy PCB-1160-21/2022

Nagroda Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej za wysoko punktowany artykuł naukowy PCB-1160-32/2022

Nr 38/ANG/BKiA/2022 udział w szkoleniu w zakresie języka angielskiego dla kadry dydaktycznej UMCS w ramach projektu **POWR.03.05.00-00-Z039/18**.

Udział w szkoleniu: „*Marie Skłodowska-Curie Research and Innovation Staff Exchange (RISE)*” w ramach programu HORYZONT 2020, które odbyło się 15 stycznia 2015 roku na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej.

Udział w szkoleniu dotyczącym korzystania z bazy *Reaxys* i narzędzia *Mendeley*, 9 stycznia 2018 roku na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Udział w szkoleniu: "*Application of hyphenated techniques in material analysis using TG-FTIR Prekin-Elmer Inc Equipment*" conducted by Pro-Environment, Zakopane, 04th September 2018.

Udział w szkoleniu: "*Badanie materiałów przy użyciu zaawansowanych metod analizy termicznej i spektroskopii FT-IR*"; Netzsch, Lublin, 21 Luty 2019.

Udział w szkoleniu: "*Zastosowanie metod sprzężonych w analizie termicznej do badania polimerów*"; Netzsch, Lublin, 26 May 2020.

Udział w szkoleniu: "*Measuring principle, instrumentation, application*"; Netzsch, Lublin, 03 Listopad 2020.

Udział w szkoleniu: "*Podstawy metody ATR*"; MS Spectrum, Lublin, 06 Lipiec 2021.

Udział w szkoleniu: "*Kluczowe aspekty w pomiarach ciepła spalania – kalorymetry IKA*"; IKA, Lublin, 14 Wrzesień 2021.

Udział w szkoleniu: "*MS Spektrum – Twój partner w spektrometrii*"; MS Spectrum, Lublin, 30 Listopad 2021.

Udział w szkoleniu: "*How to benefit from combining TG and FT-IR: Material compositio.*"; Netzsch, Lublin, 27 Styczeń 2022.

Udział w szkoleniu: "*Nabiurkowy NMR - prawdziwe narzędzie czy zabawka?*"; MS Spectrum, Lublin, 03 Luty 2022.

Udział w szkoleniu: "*The effect of water on solid pharmaceuticals*"; Netzsch, Lublin, 09 Marzec 2022.

Udział w szkoleniu: "*Zastosowanie metody FTIR w badaniach środowiskowych*"; MS Spectrum, Lublin, 17 Marzec 2022.

Udział w szkoleniu: "*The basics of differential scanning calorimetry*"; Netzsch, Lublin, 19 Kwiecień 2022.

Udział w szkoleniu: "*Hot spots in coupling – the new TG-FTIR coupling*"; Netzsch, Lublin, 24 Październik 2022.

Udział w szkoleniu: "*Interview with a polymer processing rheologist*"; Netzsch, Lublin, 24 Luty 2023.

Działalność popularyzatorska:

Udział w **Lubelskim Festiwalu Nauki 18-24.09.2021 „Barwy Chemii” U015.**

Udział w **Drzwiach Otwartych UMCS** na Wydziale Chemii w latach **2016, 2017, 2018, 2022.**

29.03.2023 organizacja i przeprowadzenia warsztatów z chemii w Katedrze Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii dla uczniów Zespołu Szkół Nr. 2 im. Księcia P. K. Sanguszeki w Lubartowie.

**ANEKS – PUBLIKACJE WŁASNE BĘDĄCE PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
WRAZ Z OŚWIADCZENIAMI WSPÓŁAUTORÓW**

[D1]. Dariusz Osypiuk, Beata Cristóvão and Agata Bartyzel.

New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands — crystal structure, thermal and spectral investigations.

Crystals 10(11) (2020) 1004. doi:10.3390/cryst10111004

[D2]. Dariusz Osypiuk, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão.

Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases.

Journal of Molecular Structure 1294(2) (2023) 136337.
doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136337

[D3]. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel.

Heterometallic di- and trinuclear Cu^{II}Ln^{III} (Ln^{III} = La, Ce, Pr, Nd) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies.

Polyhedron 188 (2020) 114703. doi.org/10.1016/j.poly.2020.114703

[D4]. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel.

New heterotrinary Cu^{II}Ln^{III}Cu^{II} (Ln = Ho, Er) compounds with the Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties.

Materials, 15 (12) (2022) 4299. doi.org/10.3390/ma15124299

[D5]. Dariusz Osypiuk, Beata Cristóvão, Liliana Mazur.

New heteronuclear complexes of Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties.

Journal of Molecular Structure, 1261 (2022) 132924. doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132924

[D1]. **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão and Agata Bartyzel. New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands—crystal structure, thermal and spectral investigations. *Crystals* 10(11) (2020) 1004. doi:10.3390/cryst10111004

dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão and Agata Bartyzel. New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands-crystal structure, thermal and spectral investigations. *Crystals* 10(11) (2020) 1004.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji, interpretacji otrzymanych wyników oraz współredagowaniu tekstu artykułu.

Beata Cristóvão
dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS



dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão and Agata Bartyzel. New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands-crystal structure, thermal and spectral investigations. *Crystals* 10(11) (2020) 1004.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji badań, interpretacji części otrzymanych wyników oraz redagowaniu artykułu.



dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS



Article

New Coordination Compounds of Cu^{II} with Schiff Base Ligands—Crystal Structure, Thermal, and Spectral Investigations

Dariusz Osypiuk , Beata Cristóvão  and Agata Bartyzel * 

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland; dariusz.osypiuk@poczta.umcs.lublin.pl (D.O.); beata.cristovao@poczta.umcs.lublin.pl (B.C.)

* Correspondence: agata.bartyzel@poczta.umcs.lublin.pl

Received: 19 October 2020; Accepted: 4 November 2020; Published: 5 November 2020



Abstract: The new mono-, di- and tetranuclear coordination compounds [Cu(HL¹)]·H₂O (1), [Cu₂(L¹)(OAc)(MeOH)]·2H₂O·MeOH (2), [Cu₄(L²)₂(OAc)₂]·4MeOH (3), and [Cu₄(L²)₂(OAc)₂]·4H₂O·4MeOH (4) were synthesized by the direct reaction of 2,2'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis[nitrilomethylidene]bis(4-bromo-6-methoxyphenol) (H₃L¹) or 2,2'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(nitriloeth-1-yl-1-ylidene)diphenol (H₃L²) and the Cu(II) salt. They were characterized by elemental analysis, X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, simultaneous thermal analysis and differential scanning calorimetry (TG/DSC), and thermal analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) techniques and the single crystal X-ray diffraction study. In the dinuclear complex 2, the copper(II) ions are bridged by an alkoxo- and a carboxylato bridges. The tetranuclear complexes 3 and 4 are formed from dinuclear species linkage through the phenoxo oxygen atoms of the fully deprotonated H₃L². Compounds 1–4 are stable at room temperature. During heating in air, at first, the solvent molecules (water and/or methanol) are lost and after that, the organic part undergoes defragmentation and combustion. The final decomposition solid product is CuO. The main gaseous products resulting from the thermal degradation of 1–4 in a nitrogen atmosphere were: H₂O, MeOH, CH₃COOH, CH₄, C₆H₅OH, CO₂, CO, and NH₃.

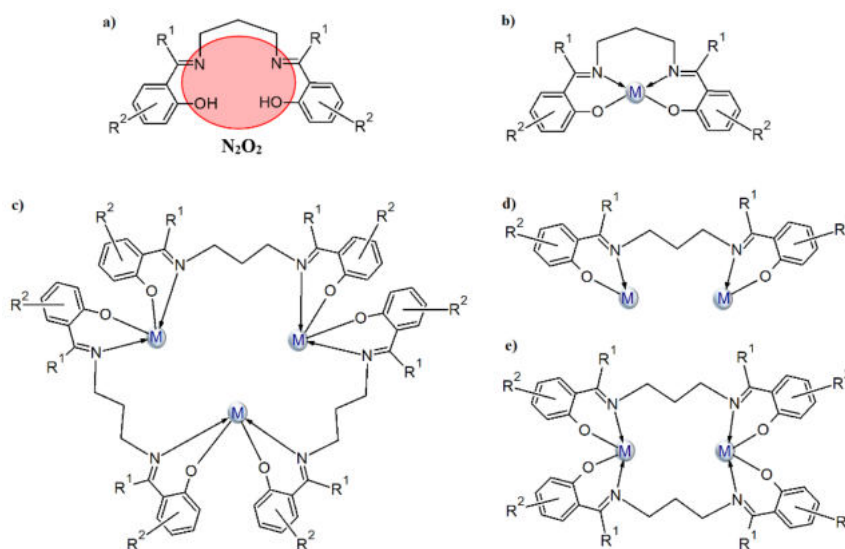
Keywords: Schiff base; N,O-donor ligand; complexes of Cu(II); crystal structure; thermal properties

1. Introduction

The interest in the N,O-donor Schiff bases in the field of coordination chemistry has increased over the last several years because they can form stable coordination compounds with most transition metals [1–21]. These types of ligands and their complexes show interesting properties that can be potentially used in various fields such as catalysis [7–9], analytical chemistry [10,11], magnetic [5,6,12–15], and photoluminescence materials [4,16–19], etc. They also exhibit significant biological properties (e.g., antifungal, antibacterial, antimalarial, antiproliferative, anti-inflammatory, antiviral, and antioxidant [1,4,20–26]).

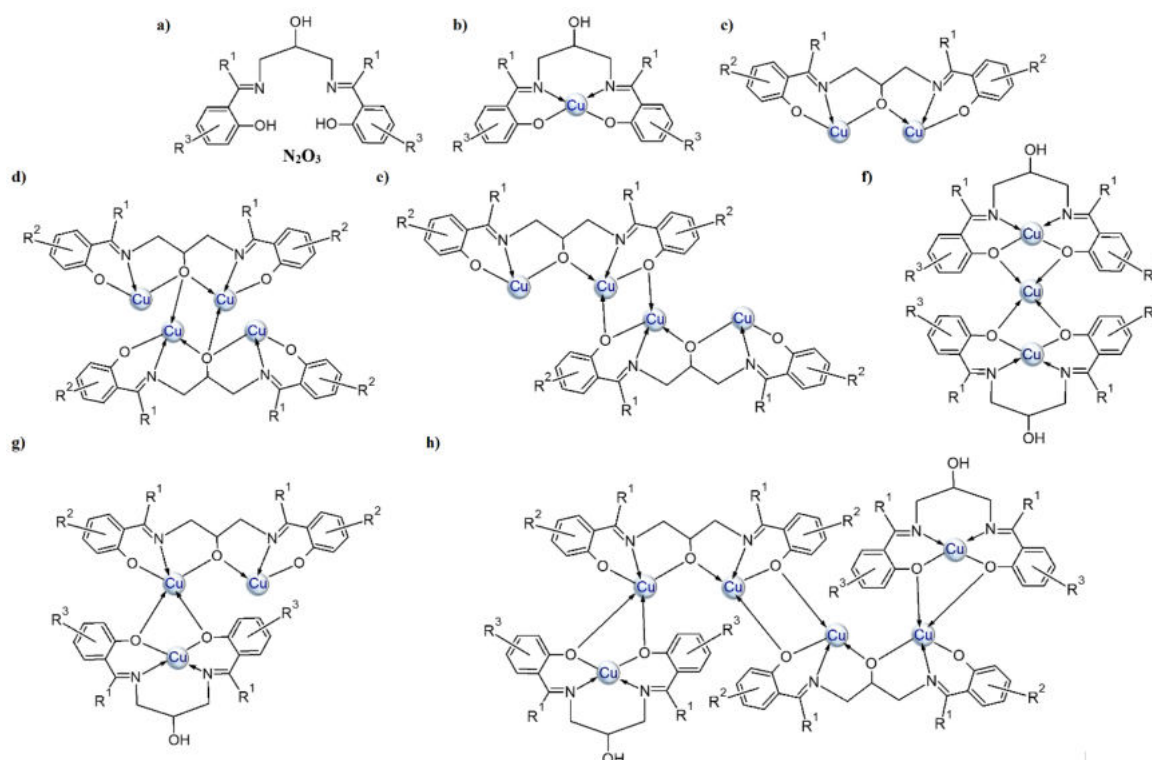
We are interested in the synthesis of Schiff bases based on aromatic aldehydes or ketones with flexible diamines (e.g., 1,3-diaminopropane) and the study of their coordination ability toward transition metal ions. Most Schiff bases, formed in reaction of 1,3-diaminopropane with *o*-hydroxy aromatic aldehydes/ketones (Scheme 1a), coordinate a single metal(II) ion in the N₂O₂ tetradentate cavity (Scheme 1b). The coordination environment of the metal ion consists of two oxygen and two nitrogen atoms of one Schiff base and occasionally, additional donor atoms derived from other molecules

(e.g., a solvent) are also present. Structures in which two metal ions are built into the cavity of the above-mentioned derivatives of the Schiff base are very rare. A survey of the Cambridge Structural Database (CSD version 5.41 with updates August 2020 [27] revealed that there is only one crystal structure where two metal(II) ions are incorporated into the N_2O_2 Schiff base cavity. This type of complex was obtained by Li et al. (CSD code: OBEFUW [27,28]) where the Schiff base ligand coordinates two Cd^{II} ions via one azomethine nitrogen and one phenolate oxygen atom (Scheme 1c). Additionally, the coordination sphere of metal centers is supplemented by two pyridine molecules. As a result, a metallomacrocyclic structure is formed. In the case of metal ions with a valence other than two, the above-mentioned type of ligand can also coordinate two metals via N_2O_2 donor atoms as depicted in Scheme 1 (CSD codes: HIYRIQ [27] (Scheme 1d) and ABULAN [27] and HUWNIW [27], Scheme 1e).



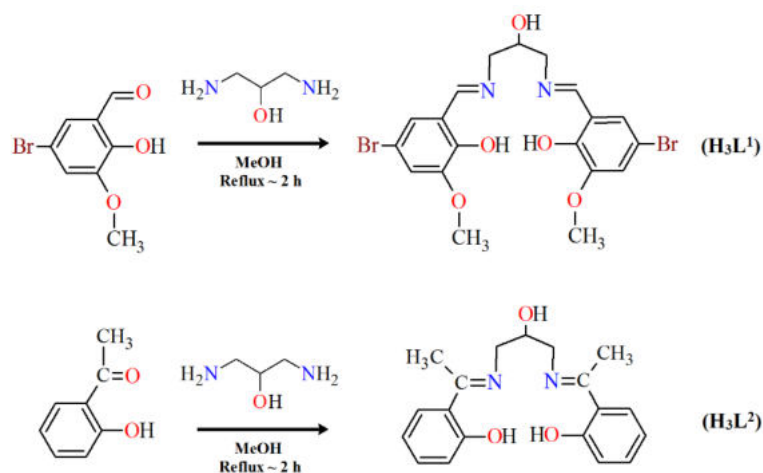
Scheme 1. The N_2O_2 -donor Schiff base ligands of 1,3-diaminopropane and *o*-hydroxy aromatic ketones/aldehydes (a) and their possible coordination modes (b–e).

In this paper, we present Cu^{II} complexes with similar types of ligands as depicted in Scheme 2a. The Schiff bases contain an additional hydroxyl group, which enhances their ability to coordinate more than one metal ion (see Scheme 2b–h and Table S1). According to the information found in the CSD database, two types of copper(II) ions coordination are most common (i.e., one ion is coordinated in the N_2O_2 cavity of the Schiff base (Scheme 2b) or when additional deprotonation of the alcoholic group occurs, two copper atoms are bound by N_2O_3 donor atoms of the ligand (Scheme 2c). Tetranuclear copper(II) complexes, where there is an additional oxygen atom either from the (Scheme 2d) alkoxide or phenoxide (Scheme 2e) group of the second Schiff base in the coordination environment of the central ion, are also quite often observed. Structures with a mixed type of coordination (Scheme 2g,h) are less common. Mukherjee et al. [29] synthesized cationic complexes consisting of a trinuclear copper(II) core (CSD codes: ILAPEQ [27] and ILAPIU [27]) where the coordination geometry of two terminal copper atoms was distorted square planar while the central ones had a distorted square-pyramidal. Yang and co-workers [30] also described a hexanuclear copper(II) complex (Scheme 2h).



Scheme 2. General depiction of the structures that bis *o*-hydroxy Schiff bases of 1,3-diamino-2-propanol and *o*-hydroxy aromatic ketones/aldehydes adopt with copper(II) ions: (a) imine ligand, (b–h) the possible coordination modes.

Herein, we report the crystal structures, thermal, and spectral properties of four new Cu(II) Schiff base complexes. In the research, we used two Schiff bases as ligands that differed in the amount and kind of substituents in the benzene ring (Scheme 3). 2,2'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl) bis[nitrilomethylidene])bis(4-bromo-6-methoxyphenol) H₃L¹, possessing two imino nitrogen atoms, two phenolic oxygen atoms, one alcoholic oxygen atom, and two oxygen atoms of the methoxy groups, can potentially act as a seven-coordinated ligand. 2,2'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl) bis(nitriloethyl-1-ylidene))diphenol H₃L² with two imino nitrogen and three oxygen (phenolic and alcoholic) atoms can react as a five-coordinated ligand.



Scheme 3. The route to the synthesis of H₃L¹ and H₃L².

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The reagent grade chemicals (i.e., 1,3-diamino-2-propanol (97%), 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (98%), 2'-hydroxyacetophenon (99%), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%), and methanol (99.8%)) were purchased from commercial sources and used as received without further purification.

2.2. Methods

Elemental analysis for C, H, and N was carried out using a CHN 2400 Perkin Elmer analyzer. The content of the copper was determined using an ED XRF spectrophotometer Canberra-Packard. The Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) of 1, 2, and H_3L^1 was performed on a M-80 spectrophotometer Carl Zeiss Jena using KBr pellets. In the case of 3, 4, and H_3L^2 , the infrared spectra ($4000\text{--}520\text{ cm}^{-1}$) were recorded on a Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR equipped with a Smart iTR diamond ATR accessory with a resolution of 4 cm^{-1} for 16 scans. Thermal analysis of 1–4 was carried out by the thermogravimetric (TG, DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods using the SETSYS 16/18 analyzer (Setaram). The experiments were carried out under air flow in the temperature range of $20\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The samples of 5.99 mg (1), 7.74 mg (2), 5.24 mg (3), and 6.31 mg (4) were heated in Al_2O_3 crucibles. The TG–FTIR analysis of 1–4 was carried out using a TGA Q5000 analyzer TA Instruments, New Castle, Delaware, USA, interfaced to the Nicolet 6700 FTIR spectrophotometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). The samples of 1–4 were placed in an open platinum crucible and heated from ambient temperature to $700\text{ }^\circ\text{C}$ with a heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Gas analysis was performed by matching the spectra against those from the spectrum library Nicolet TGA Vapor Phase of the software Ominic.

2.3. Synthesis

2.3.1. Synthesis of 2,2'-((2-hydroxypropane-1,3-diy)bis[nitrilomethylidene])bis(4-bromo-6-methoxyphenol) (H_3L^1)

The Schiff base H_3L^1 was synthesized from 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (2.31 g, 10 mmol) and 1,3-diamino-2-propanol (0.45 g, 5 mmol) in hot methanol (100 mL) according to the literature [31]. Yield 79%. *Anal.* (%) for $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5$ (MW: 516.18). Calcd: C, 44.21; H, 3.91; N, 5.43. Found: C, 44.10; H, 3.50; N, 5.00.

2.3.2. Synthesis of 2,2'-((2-hydroxypropane-1,3-diy)bis(nitriloeth-1-yl-1-ylidene))diphenol (H_3L^2)

The Schiff base H_3L^2 was synthesized from 2'-hydroxyacetophenon (1.36 g, 10 mmol) and 1,3-diamino-2-propanol (0.45 g, 5 mmol) in hot methanol (50 mL) according to the literature [3,32].

Yield 83%. *Anal.* (%) for $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (MW: 344.40). Calcd: C, 66.26; H, 7.02; N, 8.13. Found: C, 66.20; H, 7.00; N, 8.40.

2.3.3. Synthesis of $[\text{Cu}(\text{HL}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)

The 10 mL methanol solution of the copper(II) acetate (0.4 mmol, 0.0798 g) was drop-wise added to a hot solution of the Schiff base H_3L^1 (0.4 mmol, 0.2065 g) and the reaction mixture was stirred at a higher temperature ($\sim 45\text{ }^\circ\text{C}$) for about 30 min. The resulting solution was filtered off. Brown colored crystals resulted from the slow evaporation of the solution at low temperature ($\sim 6\text{ }^\circ\text{C}$).

Yield 45%, *Anal.* (%) for $\text{C}_{19}\text{H}_{19.5}\text{Br}_2\text{CuN}_2\text{O}_6$ (MW: 595.73). Calcd: C, 38.27; H, 3.27; N, 4.70; Cu, 10.66. Found: C, 38.10; H, 3.15; N, 4.50; Cu, 10.20.

2.3.4. Synthesis of $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (2)

Complex 2 was obtained in the same manner as 1. The synthesis was different by the ratio of the used reagents (copper(II) salt to the Schiff base H_3L^1). In the case of 1, it was 1:1 and in the case of 2,

it was 2:1, respectively. The amount of used substance was as follows: 0.8 mmol (0.1596 g) of copper(II) acetate monohydrate and 0.4 mmol (0.2065 g) of H_3L^1 . Deep green colored crystals 2 resulted from the slow evaporation of the solution at low temperature ($\sim 6^\circ C$).

Yield 52%, *Anal.* (%) for $C_{23}H_{32}Br_2Cu_2N_2O_{11}$ (MW: 799.40). Calcd: C, 34.53; H, 4.00; N, 3.50; Cu, 15.88. Found: C, 34.20; H, 4.30; N, 3.30; Cu, 16.10.

2.3.5. Synthesis of $[Cu_4(L^2)_2(OAc)_2] \cdot 4MeOH$ (3)

The synthesis of complex 3 was also performed in a methanol solution. The ratio of the copper(II) acetate monohydrate to the Schiff base H_3L^2 was 1:1. To a hot solution of the Schiff base (1 mmol, 0.3444 g), the stoichiometric amount of the copper(II) acetate monohydrate (1 mmol, 0.1997 g) was added. The reaction mixture was refluxed for 1 h. The green solution was left at room temperature ($20^\circ C$) for evaporation of the excess solvent. After a few days, green crystals started to form in the reaction mixture.

Yield, 43%; *Anal.* (%) for $Cu_4C_{46}H_{60}N_4O_{14}$ (MW 1147). Calcd C 48.16, H 5.27, N 4.88, Cu 22.16; found C 48.40, H 5.30, N 4.70; Cu 22.00.

2.3.6. Synthesis of $[Cu_4(L^2)_2(OAc)_2] \cdot 4H_2O \cdot 4MeOH$ (4)

The synthesis of complex 4 was carried out under similar conditions as complex 3 with the difference in the stoichiometric ratio of the copper(II) ions to the Schiff base H_3L^2 (2:1). The Schiff base was also dissolved in methanol at $55^\circ C$ and then the solution of the copper(II) acetate was added dropwise. After one hour of heating, the mixture was cooled and left at room temperature to evaporate the solvent. Dark, green crystals formed after a few days.

Yield, 66%; *Anal.* (%) for $Cu_4C_{48}H_{68}N_4O_{18}$ (MW 1219.20). Calcd C 45.31, H 5.62, N 4.60, Cu 20.85; Found C 45.20, H 5.70; N 4.30; Cu 21.00

2.4. X-ray Crystal Structure Determination

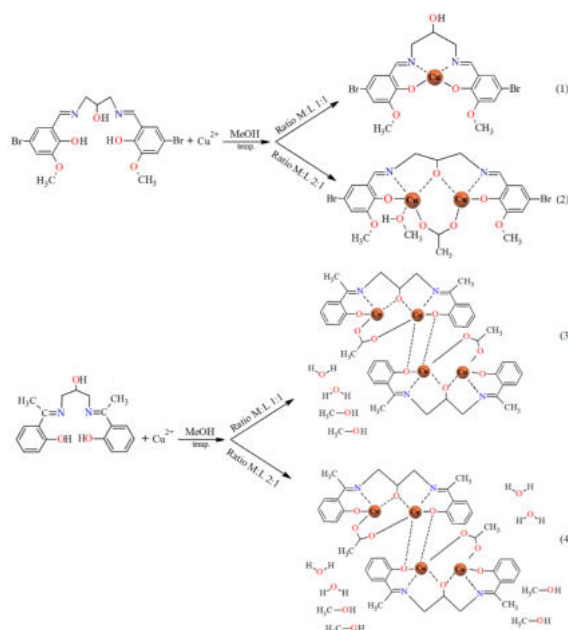
Data collections of complexes (1–4) were performed on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer (programs CrysAlis CCD [33]) by using graphite-monochromated $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Datasets were collected at 100 K or 293 K using the ω scan technique, with an angular scan width of 1.0° . CrysAlis Red [33] was used for cell refinement and data reduction. All the data were corrected for Lorentz and polarization effects. The structures were solved by direct methods using the SHELXS-2018 program and refined on F^2 by full-matrix least-squares methods using SHELXL-2018 [34] (both implemented in the WinGX software package [35]). The carbon atom (C(10)) linked to hydroxyl oxygen atom (protonated or deprotonated) (for complexes 1, 2 and 4) and atom C(9) (for 1) exhibited disorder and were modeled over two sites with occupancies of 0.343/0.657 (1), 0.435/0.565 (2) and 0.808/0.192 (4). Additionally, in the case of 1, the distances of O(10A)–C(11), O(3)–C(10A), and O(3)–C(10B) were restrained using the DFIX command. All C-bound H atoms were placed at calculated positions and refined using a riding model with $U_{is}O(H) = 1.2$ or $1.5 U_{eq}(C)$. The water-hydrogen atoms for complexes 1 and 4 (H3W and H4W) were located on the Fourier map and refined using the DFIX command with a fixed O–H distance of $0.84/0.87 \text{ \AA}$. Next, when water hydrogen atoms with appropriate position were determined, the DFIX commands were removed and the hydrogen atoms were refined again using the AFIX 3 command with an appointed temperature factor data of -1.5000 . The water hydrogen atoms for complexes 2 and 4 (two other hydrogens H1W and H2W) were positioned geometrically and refined using a riding model (AFIX 6). The OH groups were idealized and refined using rigid groups allowed to rotate about the O–H bond (AFIX 147). A summary of crystal data, experimental details, and refinement results is provided in Table 1. The molecular plots were drawn with ORTEP3 for Windows [35] and Mercury [36] The PLATON program was used to perform the geometrical calculations [37] The CIF file refinement can be retrieved from the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC).

Table 1. Crystal data and structure refinement for complexes 1–4.

Compound	1	2	3	4
CCDC	2039095	2039094	2039096	2039097
Temperature K	100 (2)	100 (2)	100 (2)	293 (2)
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a (Å)	9.7268 (5)	11.0947 (4)	12.3661 (4)	11.4074 (3)
b (Å)	9.9259 (5)	11.3975 (5)	15.4875 (4)	15.4271 (4)
c (Å)	11.5160 (6)	12.1621 (4)	13.6765 (4)	14.2363 (3)
α (°)	92.895 (4)	92.688 (3)	90.00	90.00
β (°)	108.791 (5)	106.584 (3)	116.231 (4)	92.094 (2)
γ (°)	98.226 (4)	104.224 (4)	90.00	90.00
Volume (Å ³)	1036.2 (1)	1417.4 (1)	2349.6 (1)	2503.67 (11)
Z	2	2	2	2
Calculated density (g cm ⁻³)	1.909	1.873	1.621	1.617
μ (mm ⁻¹)	4.950	4.380	1.857	1.754
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
F(000)	590	800	1184	1264
Crystal size (mm)	0.60 × 0.30 × 0.20	0.20 × 0.10 × 0.05	0.45 × 0.25 × 0.20	0.35 × 0.35 × 0.20
θ range (°)	2.66 to 27.10	2.72 to 27.10	2.63 to 26.37	2.61 to 26.37
Reflections collected/unique	7749/4571	10884/6261	16637/4764	10392/4993
R _i /N _t	0.0271	0.0340	0.0319	0.0326
Data/restraints/parameters	4571/3/293	6261/0/381	4764/0/314	4993/0/360
Goof on F ²	1.095	1.048	1.057	1.083
Final R indices[I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0999	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0958	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0789	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0850
R indices(all data)	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1075	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1054	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0842	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0919
Largest diff. peak/hole, e Å ⁻³	1.144/−1.012	1.853/−0.558	1.143/−0.387	0.811/−0.419

3. Results

The reaction of copper(II) acetate and Schiff bases gives rise to mono-, di-, or tetranuclear derivatives, depending on the reaction conditions: ratio of reagents and the nature of the substituent in the benzene ring of the N,O-donor ligands. The results are summarized in Scheme 4.



Scheme 4. The route to the synthesis of 1–4 (for complex 1 and 2, the solvent molecules in the outer coordination sphere were omitted).

3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectra

The used Schiff bases: 2,2'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis[nitrilomethylidene]]bis(4-bromo-6-methoxyphenol) H_3L^1 and H_3L^2 , respectively, are potentially capable of forming coordinate bonds with various metal ions through the azomethine, phenolic, hydroxyl, or methoxy groups. The FTIR spectra of the Cu(II) coordination compounds 1–4 were compared with the spectra of H_3L^1 and H_3L^2 (Figures 1 and 2, Figures S1–S6) in order to obtain information about the binding mode of the Schiff base ligands to copper(II) ions. The position and/or the intensities of the peaks are expected to be changed upon complexation.

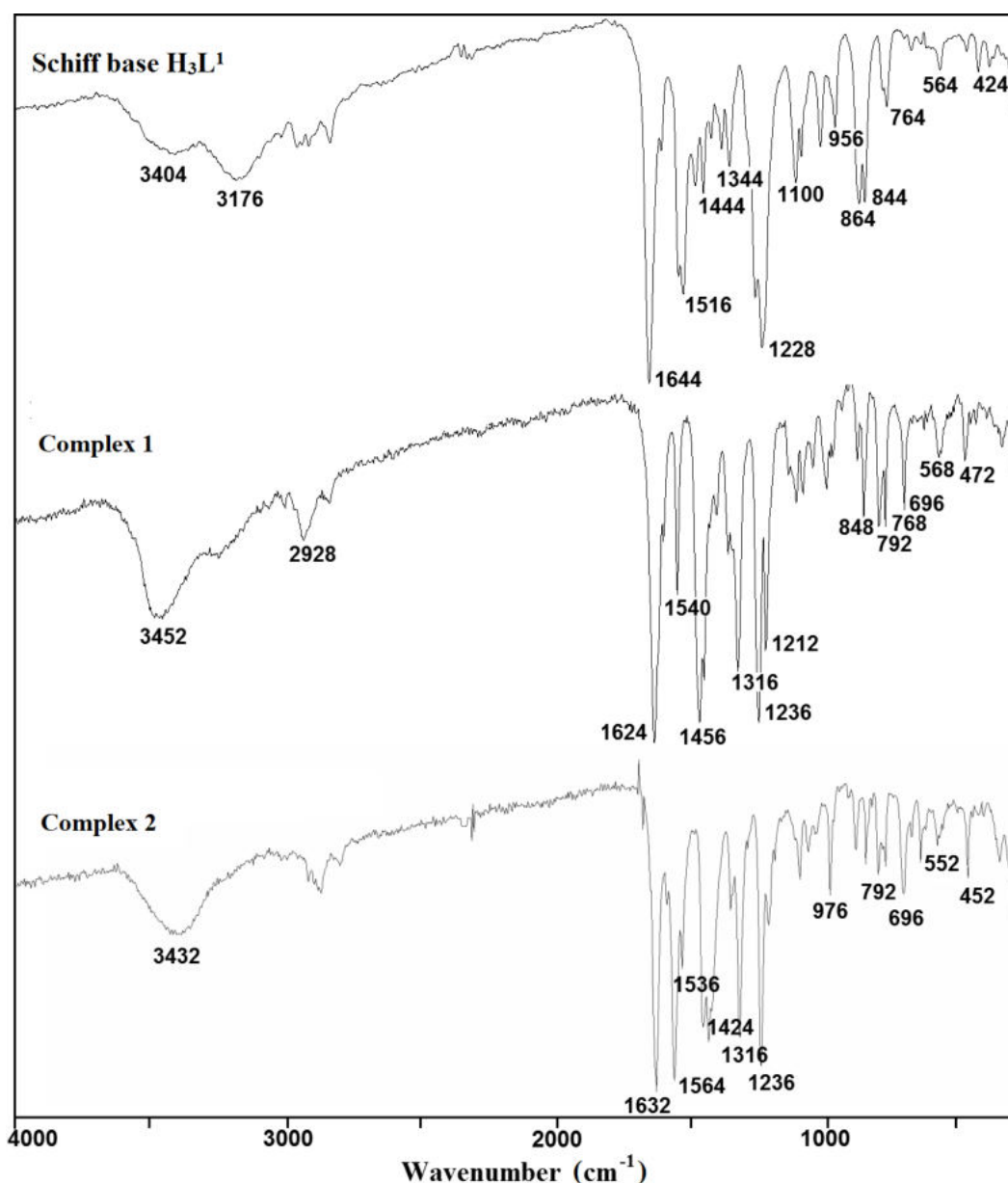


Figure 1. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the Schiff base ligand H_3L^1 and complexes 1 and 2.

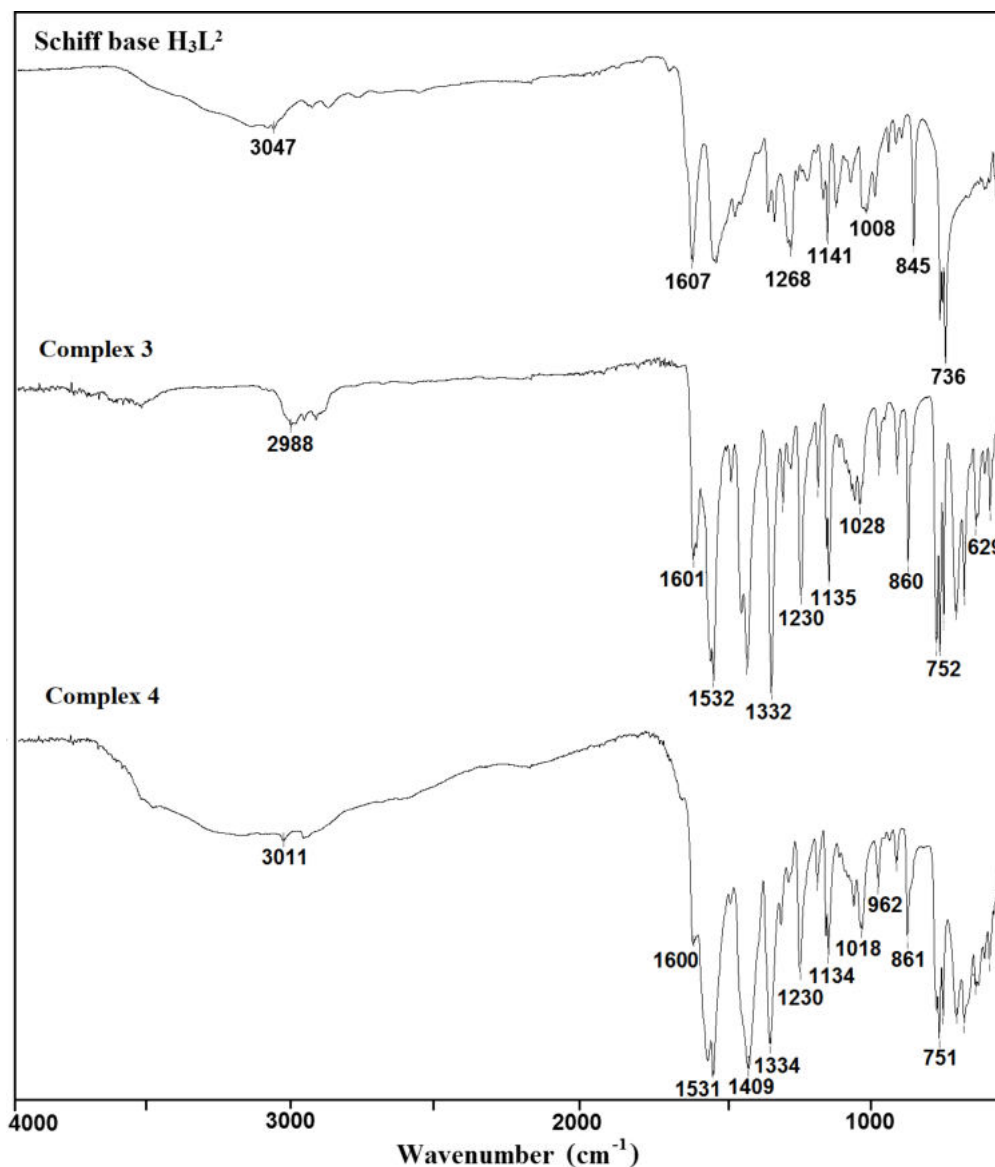


Figure 2. FTIR spectra of the Schiff base ligand H_3L^2 and complexes 3 and 4.

In the spectra of the free ligands H_3L^1 and H_3L^2 , strong sharp absorption bands present at around 1644 and 1607 cm^{-1} , respectively, can be assigned for the imine stretching frequency $\nu(C=N)$. Upon complexation of H_3L^1 , this band is redshifted to 1624 (1) and 1632 cm^{-1} (2). A similar downward shift was observed in the peak positions of $\nu(C=N)$ stretch vibrations of 3 (1601 cm^{-1}) and 4 (1600 cm^{-1}) having in the crystal structure deprotonated H_3L^2 as a ligand (1607 cm^{-1}). This feature may be explained by the withdrawing of electrons from nitrogen to Cu(II) ions due to the coordination. The strong phenolic stretching vibration $\nu(C-O)$ at 1236 (1 and 2) and 1230 cm^{-1} (3 and 4) confirmed that oxygen atoms coordinate to metal ions. A medium or weak broad band with a maximum at around 3452 (1), 3432 (2), 3490 (3), and 3180 cm^{-1} (4) can be assigned to the OH stretching vibrations, $\nu(O-H)$ of OH groups with different chemical environments (i.e., water/methanol molecules and/or hydroxyl groups of the Schiff base ligand that remain protonated in compound 1, as confirmed by X-ray analysis). In the FTIR spectra of complexes 2–4, the strong bands characteristic of asymmetric $\nu_{as}(OCO)$ and symmetric $\nu_s(OCO)$ stretching vibrations of the carboxylate group were observed at 1564 and 1424 (2), 1532 and 1417 (3), and 1531 and 1409 cm^{-1} (4), respectively [38–40]. The differences between values of asymmetric $\nu_{as}(OCO)$ and symmetric $\nu_s(OCO)$ stretching vibrations (115–140 cm^{-1}) of a bridging carboxylate group of the acetic ion corresponded with those reported in the literature [32,41].

3.2. Description of the Molecular Structure

The results of X-ray analysis are presented in Figures 3–10, Figures S7 and S8. The selected bond distances and bond angles are given in Table 2. The hydrogen bond parameters are listed in Table S2 (Supplementary Materials).

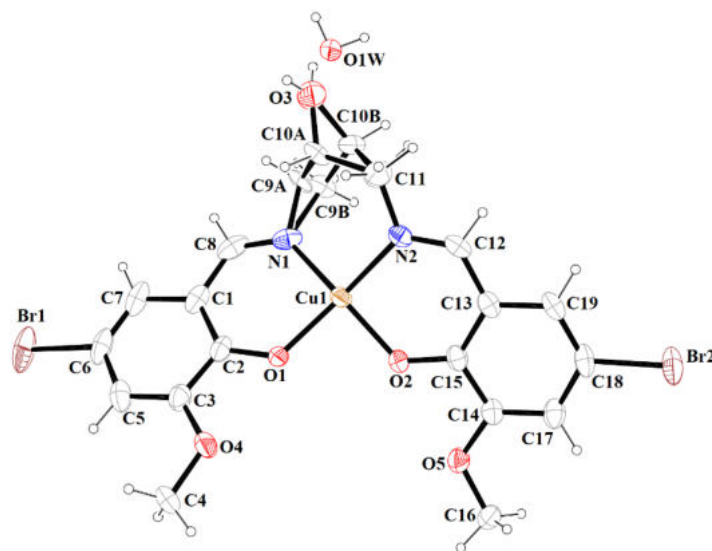


Figure 3. A view of 1 with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 60% probability level.

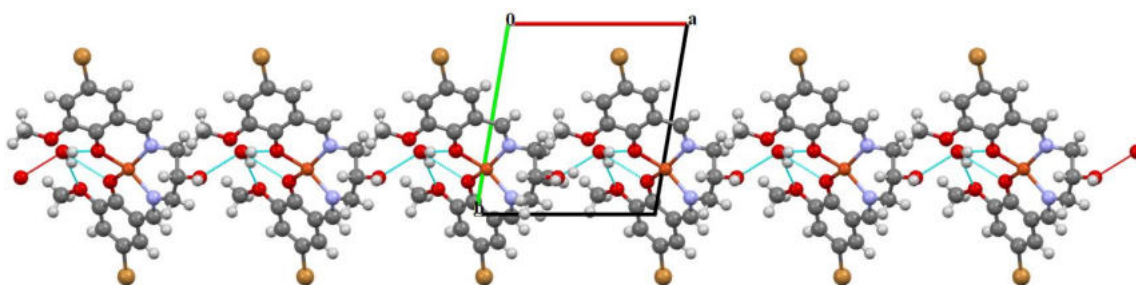


Figure 4. Part of the crystal structure of complex 1 showing O–H...O hydrogen bonds and formation of the 1D chain along the *a* direction.

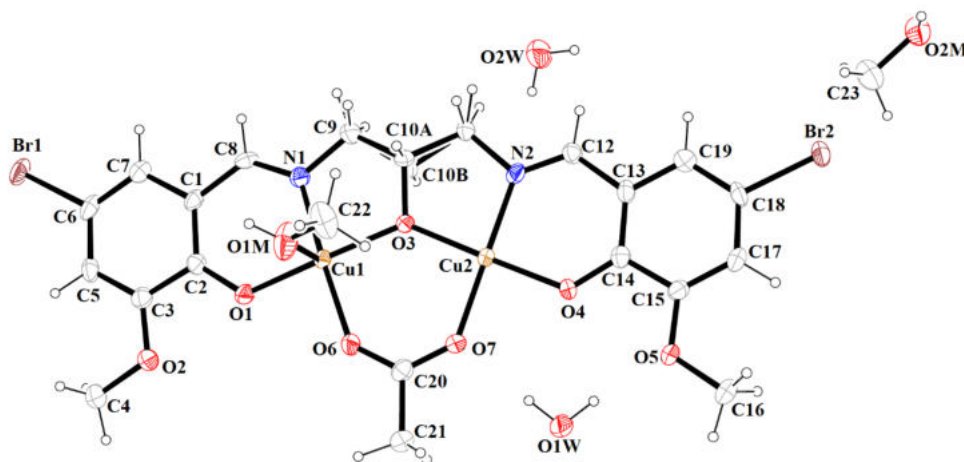


Figure 5. Molecular structure and numbering atoms scheme of 2. Displacement ellipsoids are drawn at the 60% probability level.

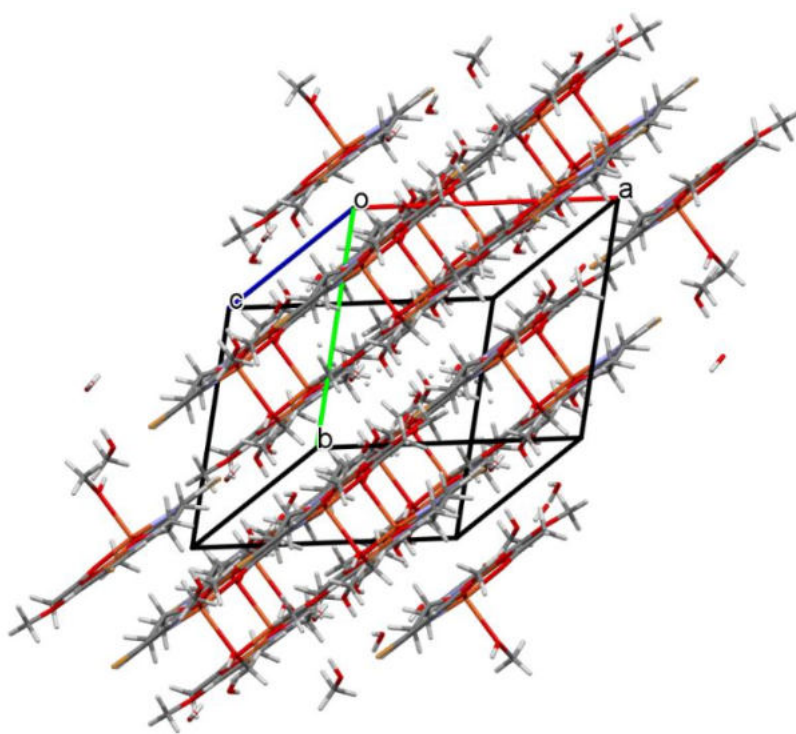


Figure 6. Packing of complex 2 (the hydrogen bonds were omitted for the sake of clarity).

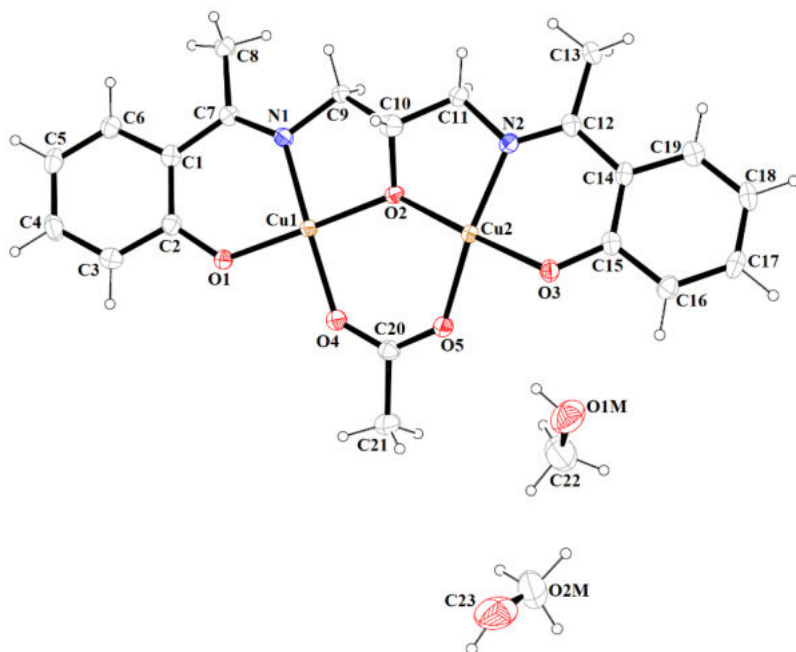


Figure 7. A view of asymmetric unit of 3, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 60% probability level.

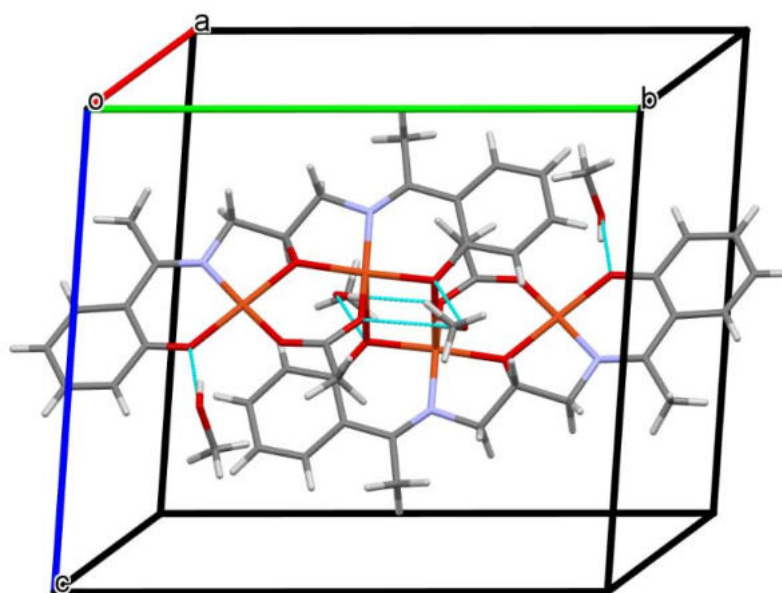


Figure 8. A view of O–H...O hydrogen bonds in a tetranuclear unit of 3.

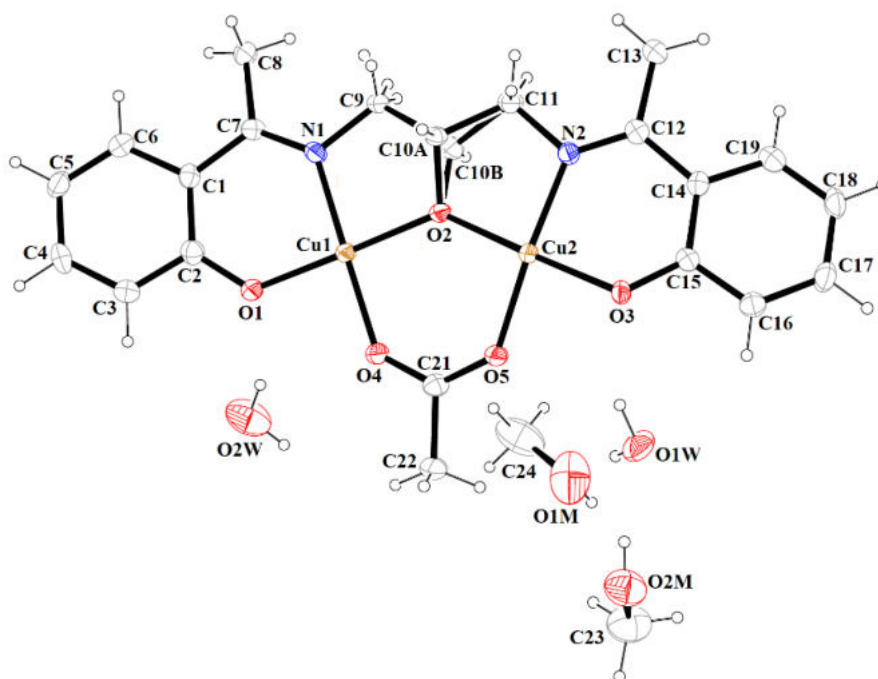


Figure 9. A view of asymmetric unit of 4, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 60% probability level.

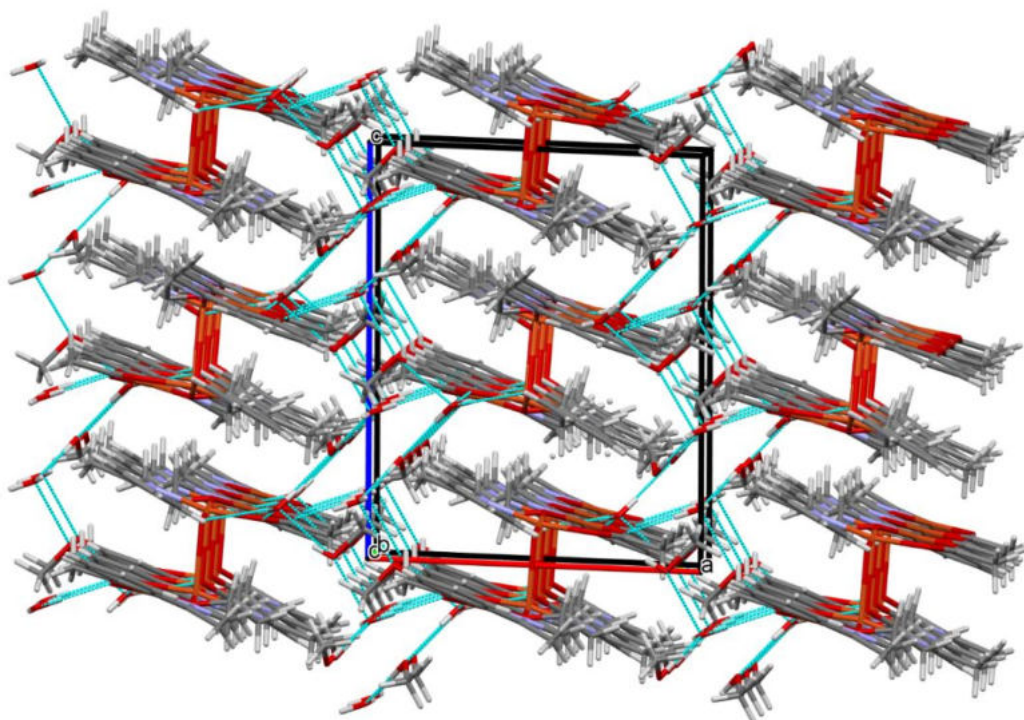


Figure 10. Part of the crystal structure of complex 4 showing the O–H...O hydrogen bonds and the formation of a three-dimensional supramolecular network.

Table 2. Selected geometric parameters for the copper(II) complexes 1–4.

1			
<i>Bond lengths (Å)</i>			
Cu(1)–N(1)	1.951 (3)	Cu(1)–O(1)	1.912 (2)
Cu(1)–N(2)	1.955 (3)	Cu(1)–O(4)	1.910 (3)
<i>Angle (°)</i>			
O(4)–Cu(1)–O(1)	88.80 (11)	N(1)–Cu(1)–N(2)	94.37 (14)
O(4)–Cu(1)–N(1)	156.13 (12)	O(4)–Cu(1)–N(2)	93.45 (12)
O(1)–Cu(1)–N(1)	92.83 (13)	O(1)–Cu(1)–N(2)	156.70 (12)
2			
<i>Bond lengths (Å)</i>			
Cu(1)–N(1)	1.946 (3)	Cu(2)–O(3)	1.905 (2)
Cu(1)–O(1)	1.918 (2)	Cu(2)–N(2)	1.925 (3)
Cu(1)–O(3)	1.934 (2)	Cu(2)–O(4)	1.895 (2)
Cu(1)–O(6)	1.965 (3)	Cu(2)–O(7)	1.952 (3)
Cu(1)–O(1M)	2.321 (3)		
<i>Angles (°)</i>			
O(1)–Cu(1)–O(3)	168.39 (12)	N(1)–Cu(1)–O(1M)	94.32 (13)
O(1)–Cu(1)–N(1)	93.04 (11)	O(6)–Cu(1)–O(1M)	92.78 (12)
O(3)–Cu(1)–N(1)	84.24 (11)	O(4)–Cu(2)–O(3)	178.70 (11)
O(1)–Cu(1)–O(6)	87.53 (10)	O(4)–Cu(2)–N(2)	93.33 (11)
O(3)–Cu(1)–O(6)	93.79 (10)	O(3)–Cu(2)–N(2)	85.39 (11)
N(1)–Cu(1)–O(6)	172.86 (12)	O(4)–Cu(2)–O(7)	86.81 (11)
O(1)–Cu(1)–O(1M)	91.84 (11)	O(3)–Cu(2)–O(7)	94.48 (11)
O(3)–Cu(1)–O(1M)	99.61 (11)	N(2)–Cu(2)–O(7)	177.03 (13)

Table 2. Cont.

3			
<i>Bond lengths (Å)</i>			
Cu(1)–O(1)	1.882 (2)	Cu(2)–O(2)	1.911 (2)
Cu(1)–O(2)	1.905 (2)	Cu(2)–O(3)	1.898 (2)
Cu(1)–O(4)	1.951 (2)	Cu(2)–O(5)	1.991 (2)
Cu(1)–N(1)	1.955 (2)	Cu(2)–N(2)	1.970 (2)
		Cu(2)–O(3) ^{3a}	2.399 (2)
<i>Angles (°)</i>			
O(1)–Cu(1)–O(2)	178.33 (7)	O(2)–Cu(2)–N(2)	84.89 (8)
O(1)–Cu(1)–O(4)	87.32 (8)	O(3)–Cu(2)–O(5)	87.87 (7)
O(2)–Cu(1)–O(4)	93.96 (7)	O(2)–Cu(2)–O(5)	94.31 (7)
O(1)–Cu(1)–N(1)	93.15 (8)	N(2)–Cu(2)–O(5)	162.05 (8)
O(2)–Cu(1)–N(1)	85.69 (8)	O(3)–Cu(2)–O(3) ^{3a}	85.82 (7)
O(4)–Cu(1)–N(1)	174.11 (8)	O(2)–Cu(2)–O(3) ^{3a}	95.48 (7)
O(3)–Cu(2)–O(2)	177.47 (7)	N(2)–Cu(2)–O(3) ^{3a}	108.34 (7)
O(3)–Cu(2)–N(2)	92.63 (8)	O(5)–Cu(2)–O(3) ^{3a}	89.60 (7)
4			
<i>Bond lengths (Å)</i>			
Cu(1)–O(1)	1.883(2)	Cu(2)–O(2)	1.907(2)
Cu(1)–O(2)	1.902(2)	Cu(2)–O(3)	1.903(2)
Cu(1)–O(4)	1.943(2)	Cu(2)–O(5)	1.952(2)
Cu(1)–N(1)	1.952(2)	Cu(2)–N(2)	1.955(2)
		Cu(2)–O(3) ^{4a}	2.485(2)
<i>Angles (°)</i>			
O(1)–Cu(1)–O(2)	178.67(8)	O(2)–Cu(2)–O(5)	94.36(8)
O(1)–Cu(1)–O(4)	86.64(8)	O(3)–Cu(2)–N(2)	93.08(9)
O(2)–Cu(1)–O(4)	94.69(8)	O(2)–Cu(2)–N(2)	85.13(9)
O(1)–Cu(1)–N(1)	93.42(9)	O(5)–Cu(2)–N(2)	166.83(8)
O(2)–Cu(1)–N(1)	85.26(9)	O(2)–Cu(2)–O(3) ^{4a}	95.48(7)
O(4)–Cu(1)–N(1)	176.48(8)	O(3)–Cu(2)–O(3) ^{4a}	86.13(7)
O(3)–Cu(2)–O(2)	177.87(8)	O(5)–Cu(2)–O(3) ^{4a}	86.60(7)
O(3)–Cu(2)–O(5)	87.13(8)	N(2)–Cu(2)–O(3) ^{4a}	106.56(7)

Symmetry codes: (3a) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (4a) $-x + 1, -y, -z$.

The mononuclear complex $[\text{Cu}(\text{HL}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) crystallizes in the centrosymmetric triclinic system, space group $P-1$. The doubly deprotonated Schiff base $(\text{HL}^1)^{2-}$ acts as a tetradentate ligand and the Cu^{II} is coordinated by a pair of phenolate oxygen (O(1) and O(4)) and imine nitrogen (N(1) and N(2)) atoms (Figure 3). The alcohol group of the aliphatic chain of the Schiff base ligand remains protonated and acts as a hydrogen bond donor to a molecule of water. The water molecule further acts as a hydrogen bond donor, interacting with two phenolate and one methoxy oxygen atoms of the Schiff base ligand (Table S2). Consequently, this results in the formation of the hydrogen bonded chain that propagates parallel to the crystallographic a -axis (Figure 4). The central atom has distorted square planar coordination with a significant tetrahedral distortion as indicated by the less than linear bond angles ($156.13(12)^\circ$ O(4)–Cu(1)–N(1) and $156.70(12)^\circ$ O(1)–Cu(1)–N(2)) and the dihedral angle between the two N–Cu(1)–O planes ($\theta = 32.42^\circ$). This can be confirmed by the structural index parameters τ_4 [42] and τ_4' [43], which were equal to 0.33. The Cu–O and Cu–N bonds were within normal values and comparable to those observed in the related copper(II) complexes (Table S1).

In contrast to 1, complex 2 crystallizes in the triclinic system, space group $P-1$ as a binuclear unit $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{OAc})\text{MeOH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (Figure 5). In its crystal structure, the metal centers Cu(1) and Cu(2) are double bridged by the oxygen atoms of the alkoxide group and the carboxylate group of the acetate ion, respectively. Compound 2 crystallizes with two methanol and two water molecules, one methanol molecule is axially coordinated to one copper atom Cu(1) (Cu(1)–O(1M) = 2.322(3) Å), leading to almost ideal square pyramidal geometries (formed by O(2), O(3), O(6), O(1M), and N(1) atoms), which was confirmed by the value of the τ_5 parameter (0.03) [44]. In the case of the Cu(2) center, the NO_3 atoms showed less tetrahedral distortion from the square planar geometry than that observed for N_2O_2 core around the Cu^{II} center in complex 1, as indicated by the structural index

parameters ($\tau_4 = 0.13$ and $\tau_4' = 0.12$). The presence of O–H...O and C–H...O bonds (Table S2) expanded the structure of complex 2 into the 3D network presented in Figure 6.

Complex 3 crystallizes in the centrosymmetric monoclinic space group $P2_1/n$. Single-crystal X-ray analysis showed that the asymmetric unit of 3 contains two crystallographically independent Cu(II) centers, one deprotonated Schiff base ($(L^2)^{3-}$), the acetate ion, and two methanol molecules (Figure 7). Both Cu^{II} ions are coordinated by one phenoxy, alkoxy, and carboxylate oxygen and imine nitrogen atoms. Additionally, the Cu(2) ion is bound by the phenolate oxygen of second $(L^2)^{3-}$ ions, which leads to the formation of a tetranuclear complex. The Cu(1) atom resides in an almost perfect square planar environment that was confirmed by the values of the τ_4 and τ_4' parameters [42,43], which were equal to 0.05 and 0.04, respectively. In contrast to complex 2, the coordination polyhedron around the Cu(2) ion was a significant distorted square pyramid ($\tau_5 = 0.26$) [44]. The Cu–O and Cu–N bonds were within the normal values and were comparable to those observed in the related copper(II) complexes [3,32,45]. The dimeric units $[Cu_4(L^2)_2(OAc)_2]$ and methanol molecules were consolidated by the O–H...O hydrogen bonds (Figure 8). The presence of weak C–H...O interactions connects the discrete units into a layered structure (Figure S8).

Complex 4 crystallizes in the monoclinic crystal system in space group $P2_1/c$ with the asymmetric unit shown in Figure 9. Similar to complex 3, the asymmetric dimeric units are linked through the phenoxo oxygen atom of the Schiff base. The coordination environments around metal centers are also similar to those observed for complex 3. In complex 4, the structural index parameters τ_4 and τ_4' were equal to 0.03, indicating less significant tetrahedral distortion from the square planar geometry than observed for 3. The coordination polyhedrons around Cu(2) ions had a distorted square pyramidal geometry that was confirmed by the value of τ_5 parameter (0.18). The structure of complex 4 also differed from 3 in the number and type of solvent molecules (i.e., it contains four additional water molecules). The presence of methanol and water molecules cause the stabilization of a structure by the formation of O–H...O hydrogen bonds and consolidates tetranuclear units into a three-dimensional supramolecular network (Figure 10).

3.3. Thermal Analysis

The thermal properties of complexes 1–4 were studied in an air atmosphere and the thermogravimetric (TG), the differential thermal analysis (DTG) and the differential scanning calorimetric (DSC) curves and TG-FTIR spectra are presented in Figures 11–16, Figures S9 and S10.

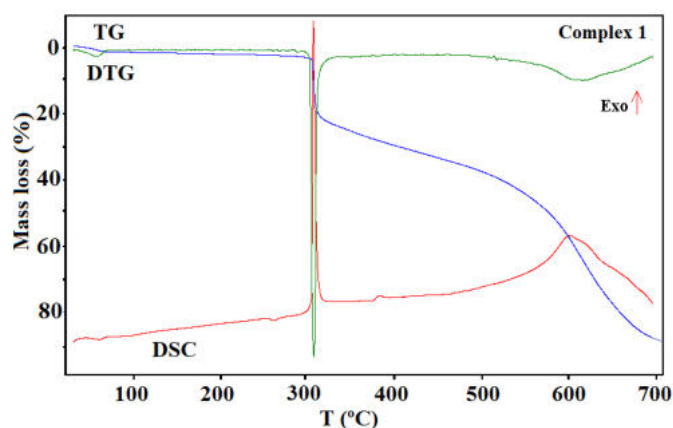


Figure 11. The thermogravimetric (TG), the differential thermal analysis (DTG), and the differential scanning calorimetric (DSC) curves of the thermal decomposition of complex 1 in air.

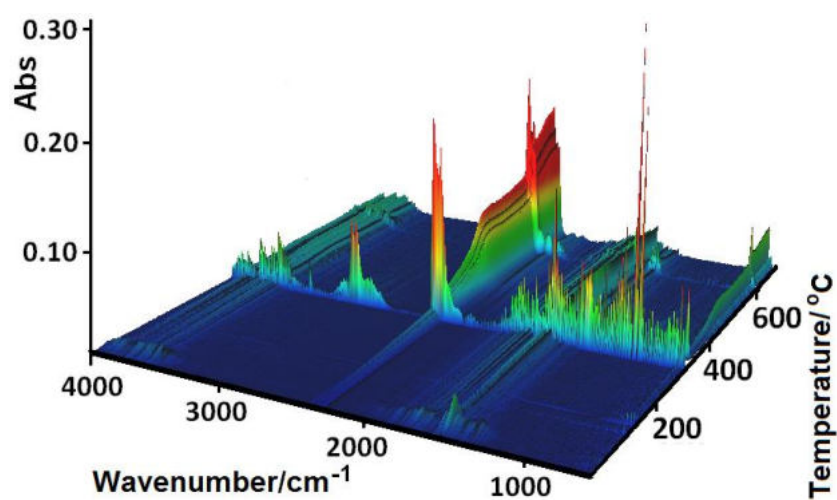


Figure 12. FTIR spectra of the gaseous products evolved during the decomposition process of 1.

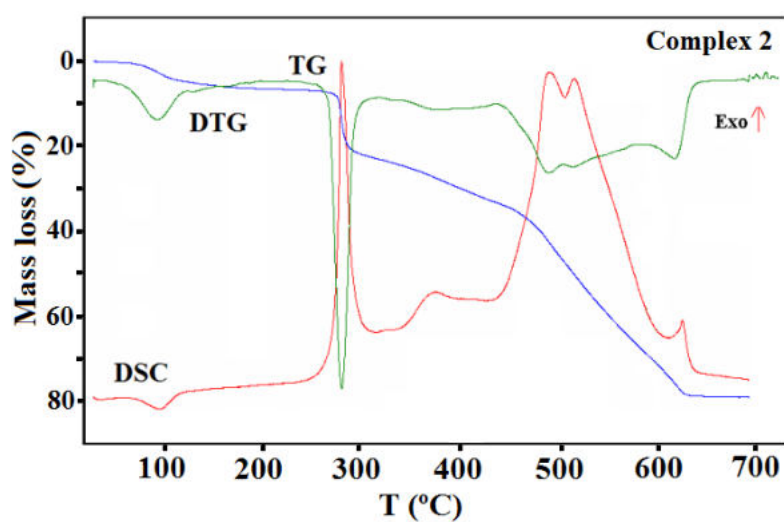


Figure 13. TG, DTG, and DCS curves of thermal decomposition of complex 2 in air.

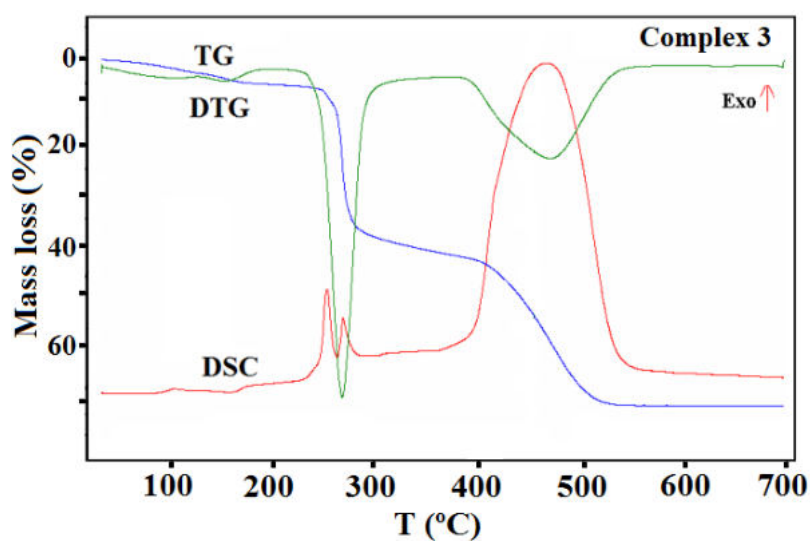


Figure 14. TG, DTG, and DCS curves of thermal decomposition of complex 3 in air.

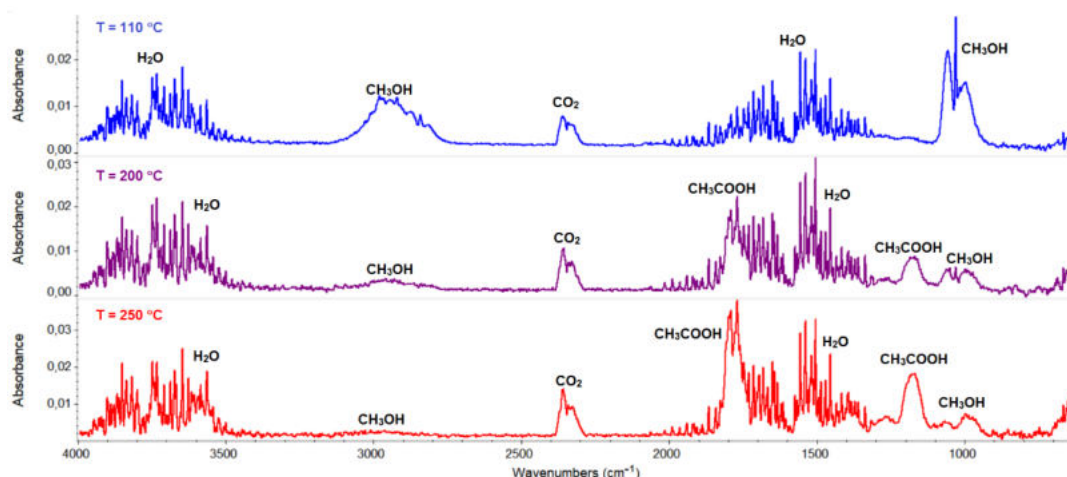


Figure 15. FTIR spectra of gaseous products evolved during the decomposition process of 3.

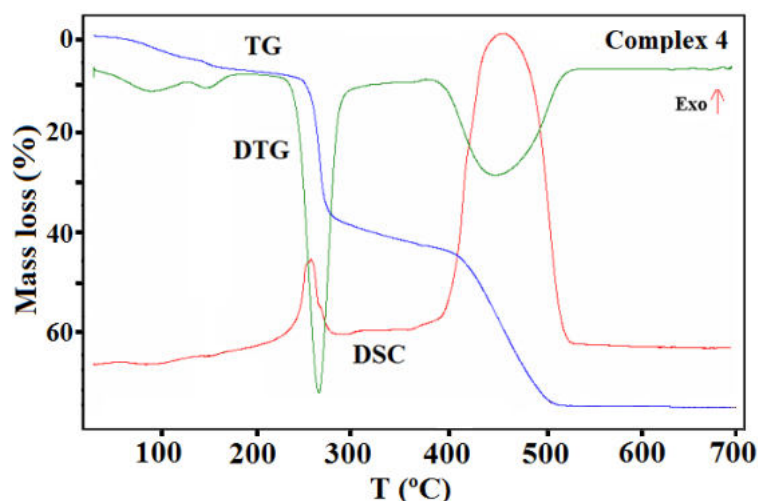


Figure 16. TG, DTG, and DSC curves of the thermal decomposition of complex 4 in air.

The shape of the TG curves indicates that 1–4 are stable at room temperature. In 1 (Figure 11), the initial decomposition step seen in the range of 45–70 °C (centered at ca. 59 °C) concerns the release of one water molecule with a mass loss of 2.60% (calcd. 3.02%). This step is accompanied by the small endothermic effect recorded on the DSC curve related to the dehydration process. The obtained product is stable until ca. 290 °C, and then decomposes until stabilization at a temperature about 700 °C. In the DSC plot, two exothermic processes were detected. The final product mass loss was 13.40% for the initial compound 1 sample, being consistent with CuO (calcd. 13.35%). Similar mass losses were found on the TG curve recorded under nitrogen. The FTIR spectra of the emitted gases confirmed that during this stage, molecules of water were removed from the structure of 1. The main gaseous products resulting from thermal degradation of 1 were mainly: H₂O, CO₂, CO, and NH₃ (Figure 12).

The TG, DTG, and DSC curves of compound 2 are shown in Figure 13. The first step recorded on the TG curve in the temperature range of 70–110 °C (centered at ca. 97 °C) was related to the dehydration process and concerned the release of two water molecules with a mass loss of 4.90% (calcd. 4.50%).

This step was also accompanied by an endothermic effect. The rapid mass loss of 15.00% at 270 °C can be accounted for by the loss of the methanol molecules and the acetic acid (calcd. 15.40%). The next step of the decomposition occurred in the range of 320–630 °C and can be due to the Schiff base ligand decomposition. The final product mass was 19.80%, which is comparable to the calculated value of

19.90% for CuO. The TG-FTIR of the gaseous product released during thermal analysis under an inert atmosphere is presented in Figure S9.

In the case of complex 3 (Figure 14), the mass changes on the TG curve at a temperature up to 185 °C can be assigned to the desolvation processes. During this stage, two methanol molecules are gradually removed from the structure (calcd. mass loss 5.58%, found 6.32%). The remaining solvent molecules are lost in the next step together with the acetate ions. This step also relates to the partial defragmentation, which results in the release of volatile fragments of the organic ligand. The formed intermediate, unstable organic matrix undergoes combustion in the last stage, which was confirmed by the large exothermic effect on the DSC curve. The final decomposition product formed at 558 °C was CuO. The found overall mass loss was 71.83% while the calculated one was 72.26%.

The thermal behavior of complex 3 was also studied in the inert atmosphere of nitrogen. The first stage was similar to that observed in air (i.e., desolvation process). In contrast to the oxidizing atmosphere, a smaller amount of solvent (one and half molecule, found mass loss 4.1%) was released. The remaining methanol molecules were removed from the complex together with the acetate ions, which was confirmed in the FTIR spectra of the gaseous products. The characteristic vibration bands of CH₃OH were observed in the wavenumber ranges between 2750–3150 and 950–1100 cm⁻¹, together with those assigned to the acetic acid and their products of the pyrolysis (i.e., CO₂ and H₂O) (Figure 15). The further heating of the sample was related to the pyrolysis of the Schiff base ligand, which led to the formation of the following gaseous products: CO₂, NH₃, H₂O, C₆H₅OH, and CO [46].

Complex 4 undergoes similar processes on heating as compound 3 (Figure 16). The desolvation process starts ca. 45 °C. In the first step, three water molecules were probably lost (calcd. mass loss 4.43%, found 4.36%). The same process was also observed on the TG curve recorded in a nitrogen atmosphere (the found initial mass loss was 4.06%).

Analysis of the FTIR spectra of the evolved gas phase confirmed that only water molecules were released during first step of the desolvation process (Figure S10). The remaining water molecule was given off in the next stage, during which the methanol was also gradually removed from the structure. At 175 °C, the mass loss found on the TG curve was 6.94%, which corresponded to a loss of four water molecules and a half molecule of methanol (calcd. mass loss 7.22% in an oxidizing and 6.85% in an inert atmosphere). The other methanol molecules were lost along with the release of the acetate ions. The acetic ions were registered in the FTIR spectra of gaseous products as acetic acid (Figure S10). During this stage, at higher temperature, the decomposition and the combustion/pyrolysis of the Schiff base was also observed. The final product of the thermal decomposition of 4 in air was CuO, which formed at 525 °C. In contrast, under nitrogen stream, the decomposition process of ligand is not finished; the residue remaining after the analysis at 700 °C was 44.40%. Pyrolysis of the Schiff base ligand was associated with the emission of gases similar to those mentioned for complex 3 as well as CH₄.

4. Conclusions

The deprotonated heptadentate and pentadentate Schiff base ligands H₃L¹ and H₃L² in all compounds coordinated Cu(II) ions through the azomethine as well as phenolate groups. The presence of an additional hydroxyl group in the structure of the Schiff bases allowed us to synthesis di- and tetranuclear complexes. In the crystal structure of polynuclear compounds, the metal ions are additionally linked via acetate ions and the alkoxy group. In 2, 3, and 4, two types of metal center were present (i.e., four- and five-coordinated). The coordination environment around the Cu^{II} centers can be described as a distorted square pyramid (C.N. = 5) or square planar (C.N. = 4).

Thermal analysis indicated that the coordination compounds 1–4 are thermally stable at room temperature. Their decomposition processes in air appear to follow a similar trend, starting from losing the crystallization solvent molecules, followed by the ligand decomposition, and finally forming CuO. In contrast to an oxidizing atmosphere, under a nitrogen atmosphere, the pyrolysis process of Schiff base ligands is not finished.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4352/10/11/1004/s1>, Table S1: List of chosen mono- and polynuclear Schiff base complexes of Cu^{II} found in the CSD search. Table S2: Hydrogen bonding and C–H... π interactions geometry [Å] for complexes 1–4. Figure S1: FTIR spectra of the Schiff base ligand H₃L¹ and complex 1. Figure S2: FTIR spectra of the Schiff base ligand H₃L¹ and complex 2. Figure S3: FTIR spectra of the complexes 1 and 2. Figure S4: FTIR spectra of the Schiff base ligand H₃L² and complex 3. Figure S5: FTIR spectra of the Schiff base ligand H₃L² and complex 4. Figure S6: FTIR spectra of the complexes 3 and 4. Figure S7: The packing of structure 1 along the *a* direction. Figure S8: The crystal structure packing of complex 3 showing formed layers via C–H...O interactions. Figure S9: FTIR spectra of gaseous products of complex 2, decomposition in nitrogen. Figure S10: FTIR spectra of gaseous products of complex 4 decomposition in nitrogen.

Author Contributions: Conceptualization, D.O., B.C., and A.B.; Writing—original draft preparation, D.O., B.C., and A.B.; Investigation, D.O., B.C., and A.B.; Formal analysis, D.O., B.C., and A.B.; Methodology, B.C. and A.B.; Software, A.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. More, M.S.; Joshi, P.G.; Mishra, Y.K.; Khanna, P.K. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: A review. *Mater. Today Chem.* **2019**, *14*, 100195. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Vigato, P.A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S. Acyclic and cyclic compartmental ligands: Recent results and perspectives. *Co-Ord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 953–1114. [[CrossRef](#)]
3. Bartyzel, A.; Kaczor, A. Synthesis, crystal structure, thermal, spectroscopic and theoretical studies of N3O2-donor Schiff base and its complex with Cu^{II} ions. *Polyhedron* **2018**, *139*, 271–281. [[CrossRef](#)]
4. Ermiş, E.; Durmuş, K. Novel thiophene-benzothiazole derivative azomethine and amine compounds: Microwave assisted synthesis, spectroscopic characterization, solvent effects on UV-Vis absorption and DFT. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1217*, 128354. [[CrossRef](#)]
5. Rigamonti, L.; Cinti, A.; Forni, A.; Pasini, A.; Piovesana, O. Copper(II) complexes of tridentate Schiff Bases of 5-substituted salicylaldehydes and diamines—The role of the substituent and the diamine in the formation of mono-, di- and trinuclear species—Crystal structures and magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *23*, 3633–3647. [[CrossRef](#)]
6. Rigamonti, L.; Forni, A.; Pievo, R.; Reedijk, J.; Pasini, A. Copper(II) compounds with NNO tridentate Schiff base ligands: Effect of subtle variations in ligands on complex formation, structures and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 373–382. [[CrossRef](#)]
7. Hegade, S.; Jadhav, Y.; Chavan, S.; Mulik, G.; Gautam, G. Catalytic assay of Schiff base Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes for N-alkylation of heterocycles with 1,3-dibromopropane. *J. Chem. Sci.* **2020**, *132*, 92–98. [[CrossRef](#)]
8. Shukla, N.S.; Gaur, P.; Bagri, S.S.; Mehrotra, R.; Chaurasia, B.; Raidas, M.L. Pd(II) complexes with ONN pincer ligand: Tailored synthesis, characterization, DFT, and catalytic activity toward the Suzuki-Miyaura reaction. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1225*, 129071. [[CrossRef](#)]
9. Karman, M.; Romanowski, G. *Cis*-dioxidomolybdenum(VI) complexes with chiral tetradentate Schiff bases: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity in sulfoxidation and epoxidation. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *511*, 119832. [[CrossRef](#)]
10. Das, B.; Jana, A.; Mahapatra, A.D.; Chattopadhyay, D.; Dhara, A.; Mabhai, S.; Dey, S. Fluorescein derived Schiff base as fluorimetric zinc(II) sensor via ‘turn on’ response and its application in live cell imaging. *Spectrochim. Acta A* **2019**, *212*, 222–231. [[CrossRef](#)]
11. Oiyé, É.N.; Muzetti Ribeiro, M.F.; Toia Katayama, J.M.; Tadini, M.C.; Balbino, M.A.; Eleotério, I.C.; Magalhães, J.; Castro, A.S.; Mota Silva, R.S.; da Cruz Júnior, J.W.; et al. Electrochemical sensors containing Schiff bases and their transition metal complexes to detect analytes of forensic, pharmaceutical and environmental interest. A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2019**, *49*, 488–509. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Buta, I.; Ardelean, A.; Lönnecke, P.; Novitchi, G.; Hey-Hawkins, E.; Andruh, M.; Costisor, O. Structural and magnetic properties of three one-dimensional nitrate-, azido- and phenoxido-bridged copper(II) coordination polymers. *Polyhedron* **2020**, *190*, 114766. [[CrossRef](#)]

13. Rigamonti, L.; Forni, A.; Sironi, M.; Ponti, A.; Ferretti, A.M.; Baschieri, C.; Pasini, A. Experimental and theoretical investigations on magneto-structural correlation in trinuclear copper(II) hydroxido propellers. *Polyhedron* **2018**, *145*, 22–34. [[CrossRef](#)]
14. Zhang, S.; Deng, Q.; Zhang, H.; Zhang, S. Cobalt cubane clusters based on Schiff base: Synthesis, characterization, magnetic properties and Hirshfeld surface analysis. *J. Clust. Sci.* **2020**, *31*, 685–691. [[CrossRef](#)]
15. Gao, X.-S.; Ni, C.-C.; Ren, X.-M. Syntheses, crystal structures, photoluminescent and magnetic properties of complexes of zinc(II) and copper(II) with Schiff-base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine. *Polyhedron* **2017**, *138*, 225–231. [[CrossRef](#)]
16. Gusev, A.N.; Kiskin, M.A.; Braga, E.V.; Chapran, M.; Wiosna-Salyga, G.; Baryshnikov, G.V.; Minaeva, V.A.; Minaev, B.F.; Ivaniuk, K.; Stakhira, P.; et al. Novel zinc complex with an ethylenediamine Schiff base for high-luminance blue fluorescent OLED applications. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 11850–11859. [[CrossRef](#)]
17. Sutradhara, D.; Chowdhury, H.; Banerjee, S.; Sahad, N.M.; Ghosha, B.K. Syntheses, crystal structures and luminescence behaviors of four neutral penta-/hexacoordinate cadmium(II) compounds containing a tridentate Schiff base: Variation in coordination numbers, nuclearities and dimensionalities by changing halides/pseudohalides. *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *485*, 86–97. [[CrossRef](#)]
18. Zheng, Z.-P.; Ou, Y.-J.; Hong, X.-J.; Wei, L.-M.; Wan, L.-T.; Zhou, W.-H.; Zhan, Q.-G.; Cai, Y.-P. Anion-dependent assembly of four sensitized near-infrared luminescent heteronuclear Zn^{II}–Yb^{III} Schiff base complexes from a trinuclear Zn^{II} complex. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9625–9632. [[CrossRef](#)]
19. Dong, Y.; Fan, R.-Q.; Chen, W.; Zhang, H.-J.; Song, Y.; Du, X.; Wang, P.; Wei, L.-G.; Fan, R. Different conjugated system Zn(II) Schiff base complexes: Supramolecular structure, luminescent properties, and applications in the PMMA-doped hybrid materials. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1266–1276. [[CrossRef](#)]
20. Shiju, C.; Arish, D.; Kumaresan, S. Novel water soluble Schiff base metal complexes: Synthesis, characterization, antimicrobial-, DNA cleavage, and anticancer activity. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1221*, 128770. [[CrossRef](#)]
21. Sangwan, V.; Singh, D.P. Macrocyclic Schiff base complexes as potent antimicrobial agents: Synthesis, characterization and biological studies. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *105*, 110119. [[CrossRef](#)]
22. Laila, H.; Abdel-Rahman Ahmed, M.; Abu-Dief Emad, F.; Hamdan, S.K. Some new nano-sized Cr(III), Fe(II), Co(II), and Ni(II) complexes incorporating 2-((E)-(pyridine-2-ylimino)methyl)naphthalen-1-ol ligand: Structural characterization, electrochemical, antioxidant, antimicrobial, antiviral assessment and DNA interaction. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2016**, *160*, 18–31.
23. Laila, H.; Abdel-Rahman Ahmed, M.; Abu-Dief Maram Basha Azza, A.; Abdel-Mawgoud, A.A.H. Three novel Ni(II), VO(II) and Cr(III) mononuclear complexes encompassing potentially tridentate imine ligand: Synthesis, structural characterization, DNA interaction, antimicrobial evaluation and anticancer activity. *Appl. Organometal. Chem.* **2017**, *31*, 271–285.
24. Laila, H.; Abdel-Rahman Mohamed Shaker, S.; Adam Ahmed, M.; Abu-Dief, H.; Moustafa Maram, T.; Basha Ahmed, S.; Ahmed, H.E.-S. Synthesis, theoretical investigations, biocidal screening, DNA binding, in vitro cytotoxicity and molecular docking of novel Cu (II), Pd (II) and Ag (I) complexes of chlorobenzylidene Schiff base: Promising antibiotic and anticancer agents. *Appl. Organometal. Chem.* **2018**, *32*, 527–535.
25. Laila, H.; Abdel-Rahman Ahmed, M.; Abu-Dief Mohamed, R.; Shehata Faten, M.; Atlam Azza, A.; Abdel-Mawgoud, H. Some new Ag(I), VO(II) and Pd(II) chelates incorporating tridentate imine ligand: Design, synthesis, structure elucidation, density functional theory calculations for DNA interaction, antimicrobial and anticancer activities and molecular docking studies. *Appl. Organometal. Chem.* **2019**, *33*, 4699–4708.
26. Ahmed, M.; Abu-Dief Laila, H.; Abdel-Rahman Azza, A.; Abdel-Mawgoud, H. A robust in vitro Anticancer, Antioxidant and Antimicrobial Agents Based on New Metal-Azomethine Chelates Incorporating Ag(I), Pd (II) and VO (II) Cations: Probing the Aspects of DNA Interaction. *Appl. Organometal. Chem.* **2020**, *34*, 1–13.
27. Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179. [[CrossRef](#)]
28. Li, S.L.; Liu, L.; Xu, Q.T.; Jiang, H.H.; Li, D.; Líu, D.X.; Chen, S.H.; Yang, Z.H. Crystal structure of a mixed ligand trinuclear complex of cadmium(II). *J. Coord. Chem.* **1998**, *46*, 97–104. [[CrossRef](#)]
29. Mukherjee, A.; Rudra, I.; Naik, S.G.; Ramasesha, S.; Nethaji, M.; Chakravarty, A.R. Covalent linkage of the type-2 and type-3 structural mimics to model the active site structure of multicopper oxidases: Synthesis and magneto-structural properties of two angular trinuclear copper(II) complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5660–5668. [[CrossRef](#)]

30. Yang, F.-L.; Shao, F.; Zhu, G.-Z.; Shi, Y.-H.; Gao, F.; Li, X.-L. Structures and magnetostructural correlation analyses for two novel hexanuclear complexes based on a pentadentate Schiff base ligand. *Chem. Sel.* **2017**, *2*, 110–117. [CrossRef]
31. Dolai, M.; Mistri, T.; Panja, A.; Ali, M. Diversity in supramolecular self-assembly through hydrogen-bonding interactions of non-coordinated aliphatic –OH group in a series of heterodinuclear Cu^{II}M (M = Na^I, Zn^{II}, Hg^{II}, Sm^{III}, Bi^{III}, Pb^{II} and Cd^{II}). *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *399*, 95–104. [CrossRef]
32. Bartyzel, A. Synthesis, thermal behaviour and some properties of Cu^{II} complexes with N,O-donor Schiff bases. *J. Therm. Anal. Cal.* **2018**, *131*, 1221–1236. [CrossRef]
33. Agilent Technologies Ltd. *CrysAlis PRO*; Agilent Technologies Ltd.: Oxfordshire, UK, 2014.
34. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
35. Farrugia, L.J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854. [CrossRef]
36. Macrae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Cryst.* **2020**, *53*, 226–235. [CrossRef]
37. Spek, A. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13. [CrossRef]
38. Raman, N.; Pothiraj, K.; Baskaran, T. DNA interaction, antimicrobial, electrochemical and spectroscopic studies of metal(II) complexes with tridentate heterocyclic Schiff base derived from 20-methylacetoacetanilide. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1000*, 135–144. [CrossRef]
39. Deelod, W.; Wannapaiboon, S.; Pansiri, P.; Kumpeerakij, P.; Phomphrai, K.; Laobuthee, A.; Hanlumyung, Y.; Suramit, S.; Piyanut, P.; Worawat, W. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(triethanolamine)nickel(II) dinitrate complex and a revelation of its characteristics via spectroscopic, electrochemical and DFT studies towards a promising precursor for metal oxides synthesis. *Crystals* **2020**, *10*, 474. [CrossRef]
40. Ignatyev, I.; Kondratenko, Y.; Fundamensky, V.; Kochina, T. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions. *Transit. Met. Chem.* **2017**, *43*, 127–136. [CrossRef]
41. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2006.
42. Yang, L.; Powell, D.R.; Houser, R.P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Trans.* **2007**, *9*, 955–964. [CrossRef]
43. Okuniewski, A.; Rosiak, D.; Chojnacki, J.; Becker, B. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron* **2015**, *90*, 47–57. [CrossRef]
44. Addison, A.W.; Rao, N.T.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G.C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *7*, 1349–1356. [CrossRef]
45. Mukherjee, A.; Saha, M.K.; Rudra, I.; Ramasesha, S.; Nethaji, M.; Chakravarty, A.R. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of quasi-linear tetranuclear copper(II) Schiff base complexes formed by covalent linkage of asymmetrically bridged dicopper(II) units. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1077–1082. [CrossRef]
46. Thermo Scientific. *Nicolet TGA Vapor Phase, FTIR Spectra Library by Software OMNIC*; Thermo Scientific: Waltham, MA, USA, 2007.

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

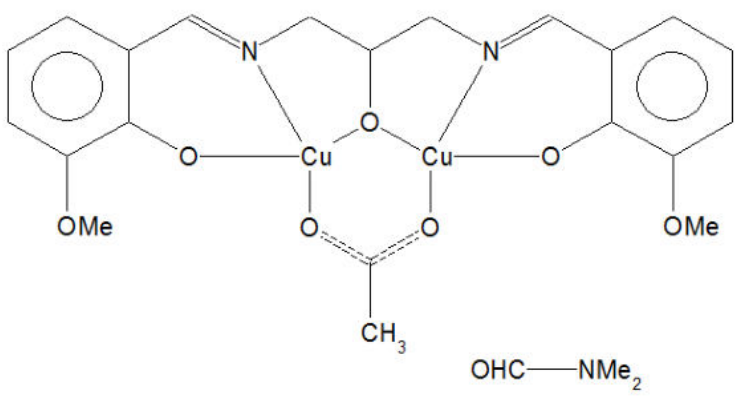
New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands – crystal structure, thermal and spectral investigations.

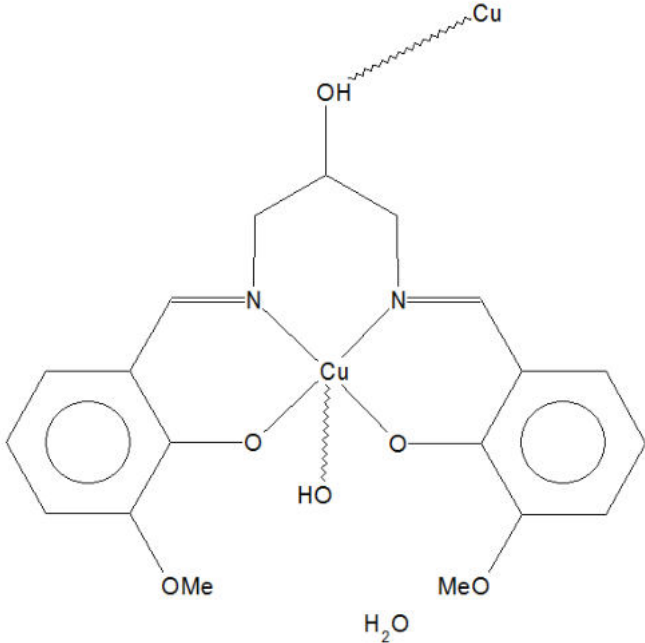
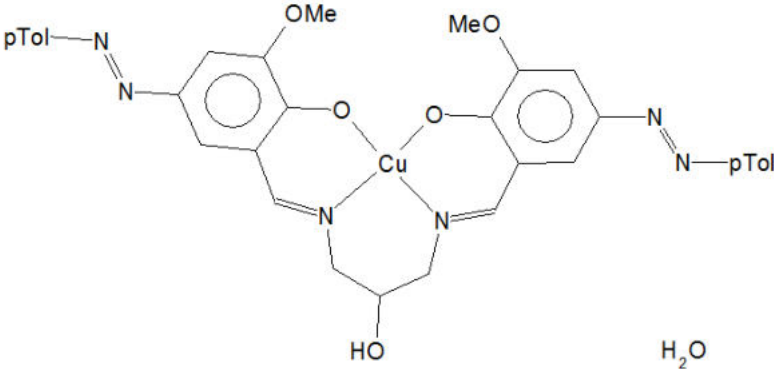
Dariusz Osypiuk, Beata Cristóvão, Agata Bartyzel*

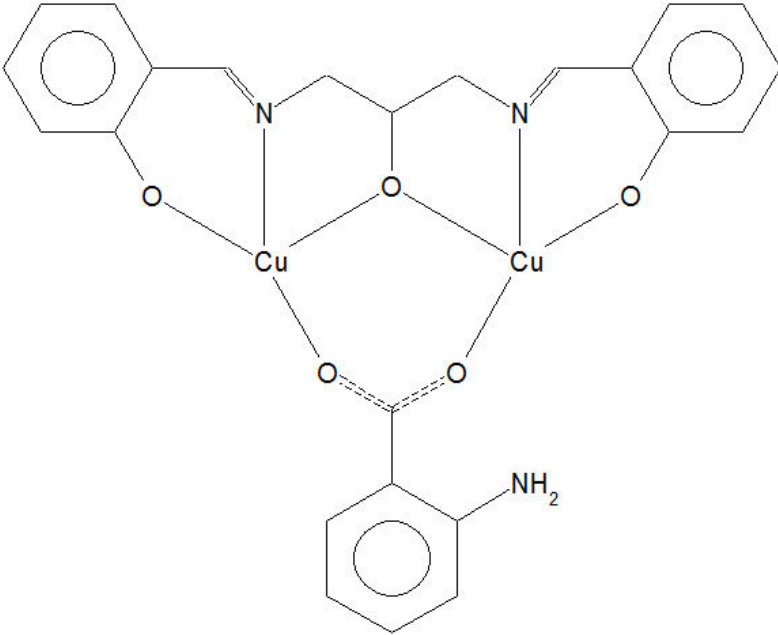
Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

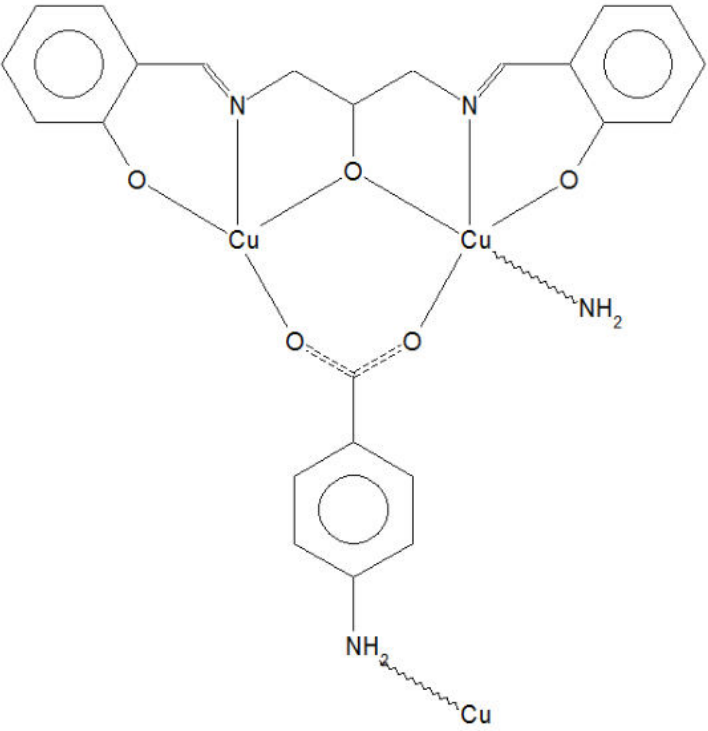
*agata.bartyzel@poczta.umcs.lublin.pl

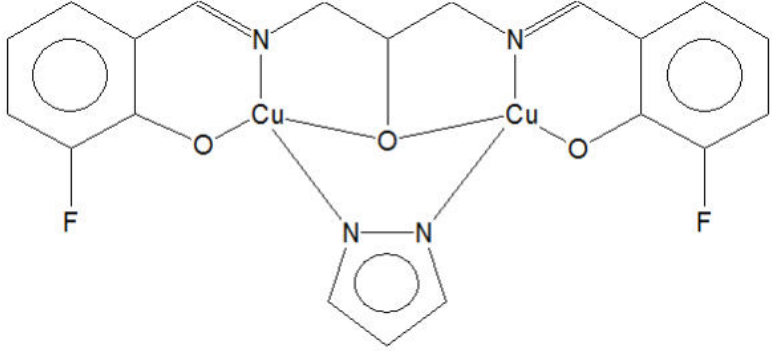
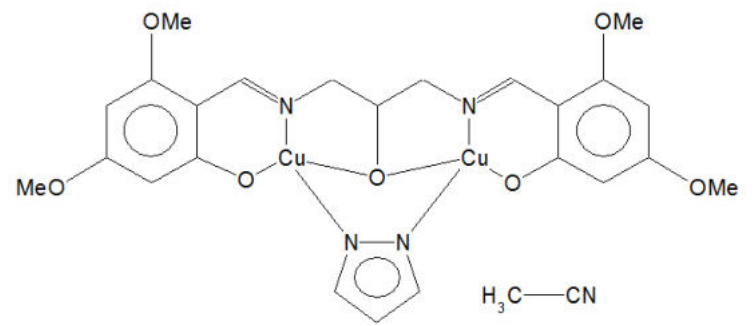
Table S1. List of chosen mono- and polynuclear Schiff base complexes of Cu^{II} found in the CSD search [1]

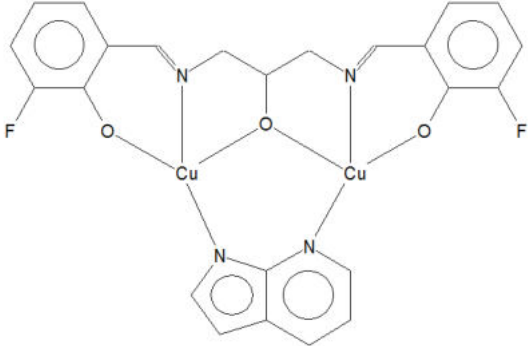
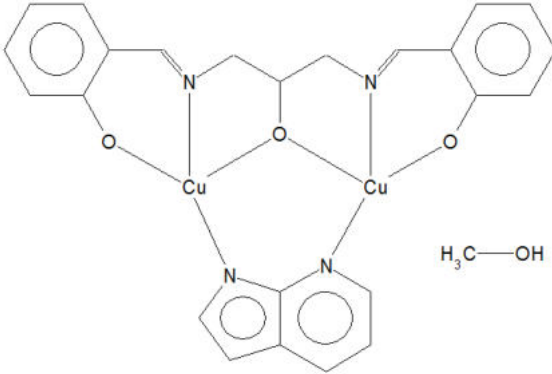
Complex (CSD refcodes)	Cu–N (Å)	Cu–O _{phen} (Å)	Cu–O _{hydr} (Å)	Cu–O _{methoxy} (Å)	Ref.
Cu^{II}					
[Cu ₂ (L)(O ₂ CMe)]·(C ₃ H ₇ NO) (IWIHEB)	1.926(1) 1.933(1)	1.913(1) 1.923(2)	1.939(1) 1.983(1)	–	[2]
					

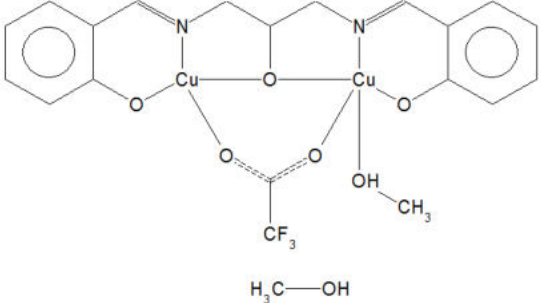
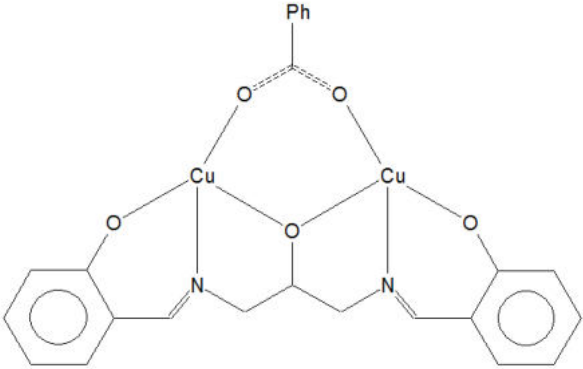
<p>[Cu(L)(H₂O)]_n (REFJIX)</p> 	2.010	1.951	–	–	[3]
<p>Cu(HL)(N₂)(pTol)₂ (GEPNEX)</p> 	1.946(4) 1.950(4)	1.901(3) 1.900(4)	–	–	[4]

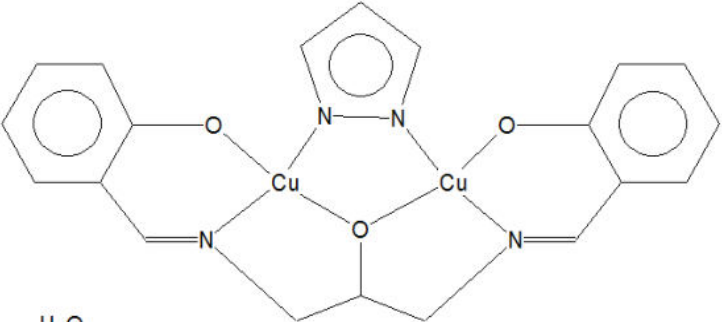
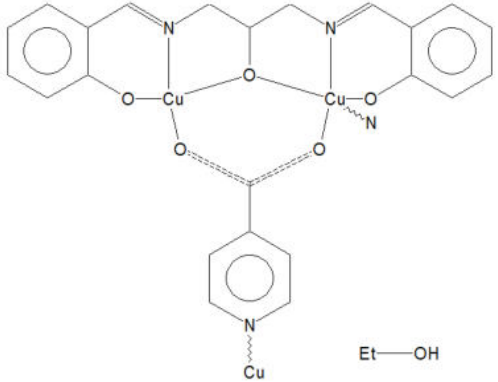
<p>[Cu₂L(O₂CC₆H₄-<i>o</i>-NH₂)] (ABIWIS)</p> 	<p>1.941(4) 1.933(5)</p>	<p>1.906(3) 1.884(4)</p>	<p>1.896(3) 1.914(3)</p>	<p>–</p>	<p>[5]</p>
<p>[Cu₂L(O₂CC₆H₄-<i>p</i>-NH₂)] (ABIWOY)</p>	<p>1.943(4) 1.926(4)</p>	<p>1.891(3) 1.892(3)</p>	<p>1.913(3) 1.927(3)</p>	<p>–</p>	<p>[6]</p>

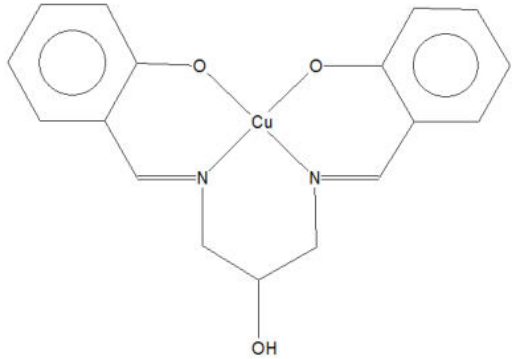
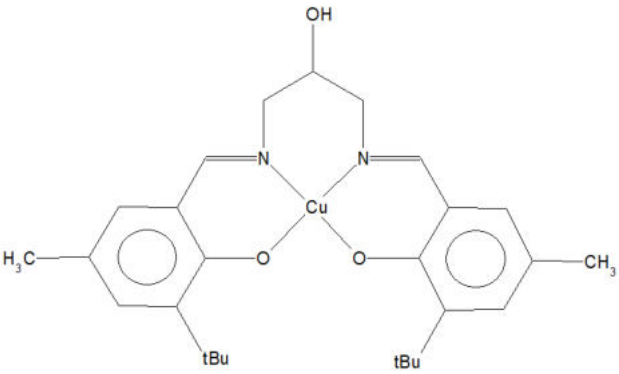
					
$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1\text{-F})(\mu\text{-prz})]$ (AWAWAW)	1.942(2) 1.946(2)	1.886(2) 1.895(2)	1.902(1) 1.903(2)	–	[6]

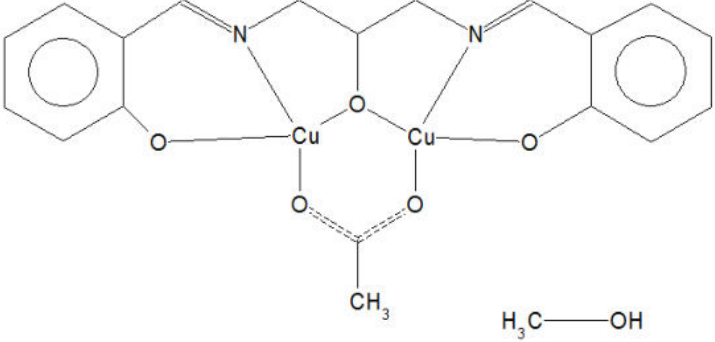
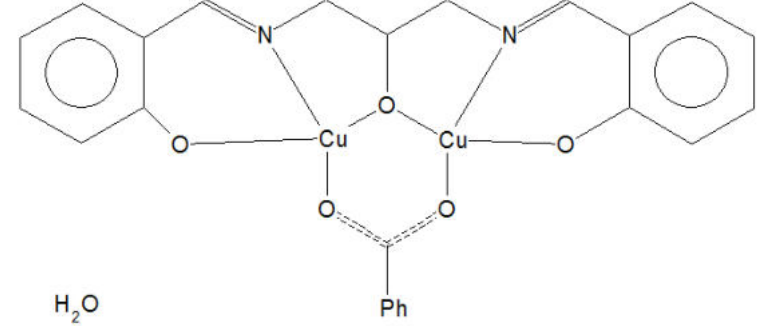
					
<p data-bbox="197 606 828 638">$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1\text{-2OMe})(\mu\text{-prz})] \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{CN}$ (AWAWEA)</p> 	<p data-bbox="1019 606 1120 638">1.933(8)</p> <p data-bbox="1019 654 1120 686">1.925(9)</p>	<p data-bbox="1198 606 1299 638">1.870(6)</p> <p data-bbox="1198 654 1299 686">1.897(5)</p>	<p data-bbox="1406 606 1507 638">1.917(6)</p> <p data-bbox="1406 654 1507 686">1.933(5)</p>	<p data-bbox="1657 606 1680 630">-</p>	<p data-bbox="1825 606 1870 638">[6]</p>
<p data-bbox="197 1029 627 1061">$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L-F})(\mu\text{-C}_7\text{H}_5\text{N}_2)]$ (AYEYOS)</p>	<p data-bbox="1019 1029 1120 1061">1.956(6)</p> <p data-bbox="1019 1077 1120 1109">1.937(5)</p>	<p data-bbox="1198 1029 1299 1061">1.907(6)</p> <p data-bbox="1198 1077 1299 1109">1.918(5)</p>	<p data-bbox="1406 1029 1507 1061">1.959(4)</p> <p data-bbox="1406 1077 1507 1109">1.950(4)</p>	<p data-bbox="1657 1029 1680 1053">-</p>	<p data-bbox="1825 1029 1870 1061">[7]</p>

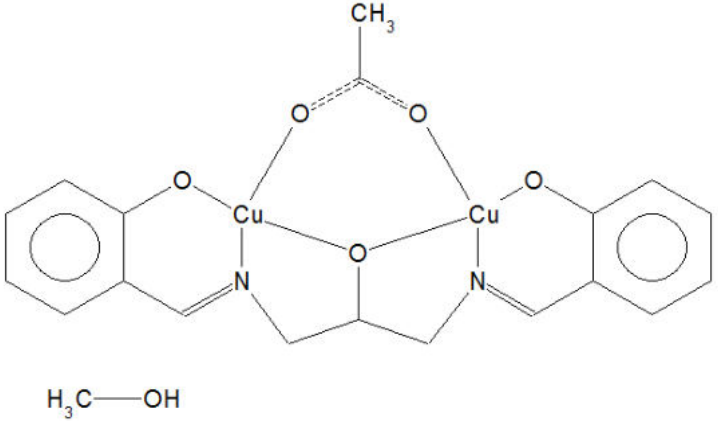
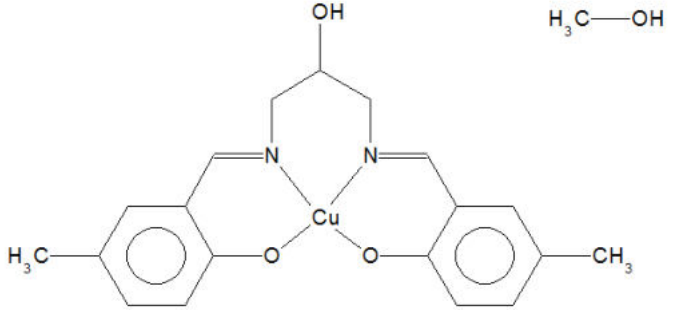
					
<p data-bbox="197 577 741 609">$[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L-H})(\mu\text{-C}_7\text{H}_5\text{N}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (AYEYUY)</p> 	<p data-bbox="1016 577 1120 609">1.919(9)</p> <p data-bbox="1016 630 1120 662">1.928(8)</p>	<p data-bbox="1193 577 1296 609">1.907(9)</p> <p data-bbox="1193 630 1296 662">1.892(7)</p>	<p data-bbox="1402 577 1505 609">1.957(7)</p> <p data-bbox="1402 630 1505 662">1.955(6)</p>	<p data-bbox="1659 577 1682 609">–</p>	<p data-bbox="1832 577 1877 609">[7]</p>
<p data-bbox="197 1040 913 1072">$\{[\text{Cu}_2\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3(\text{CF}_3\text{COO})\text{CH}_3\text{OH}]\}(\text{CH}_3\text{OH})$ (BATVEZ)</p>	<p data-bbox="1016 1040 1120 1072">1.929(4)</p> <p data-bbox="1016 1093 1120 1125">1.921(5)</p>	<p data-bbox="1193 1040 1296 1072">1.915(4)</p> <p data-bbox="1193 1093 1296 1125">1.901(3)</p>	<p data-bbox="1402 1040 1505 1072">1.942(3)</p> <p data-bbox="1402 1093 1505 1125">1.902(3)</p>	<p data-bbox="1659 1040 1682 1072">–</p>	<p data-bbox="1832 1040 1877 1072">[8]</p>

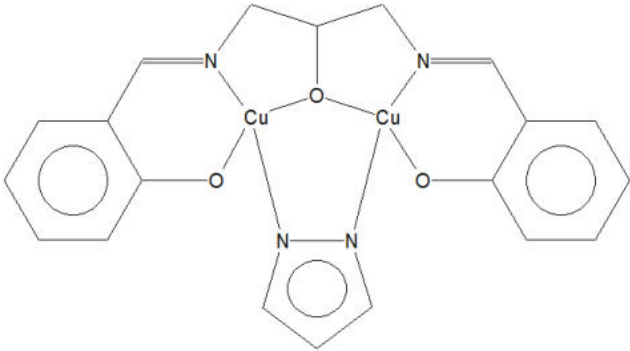
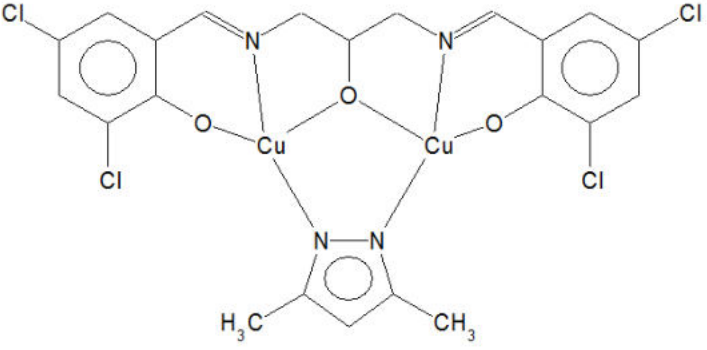
					
<p>[Cu₂(L¹)(m-C₆H₅CO₂)] (DEXNAV01)</p> 	<p>1.930(3) 1.932(3)</p>	<p>1.890(3) 1.895(3)</p>	<p>1.913(3) 1.918(3)</p>	<p>–</p>	<p>[9]</p>
<p>C₂₀H₁₈Cu₂N₄O₃, H₂O (DICDEY)</p>	<p>1.93(1) 1.92(1)</p>	<p>1.92(1) 1.89(1)</p>	<p>1.89(1) 1.90(1)</p>	<p>–</p>	<p>[10]</p>

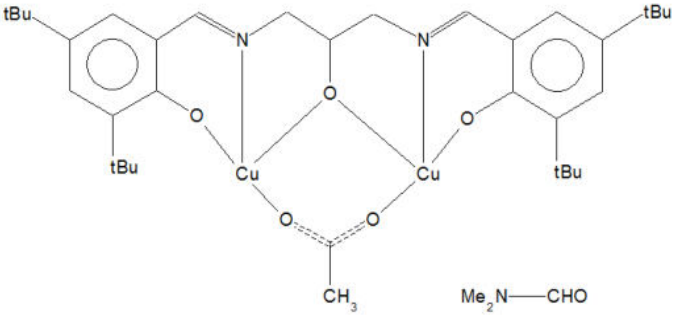
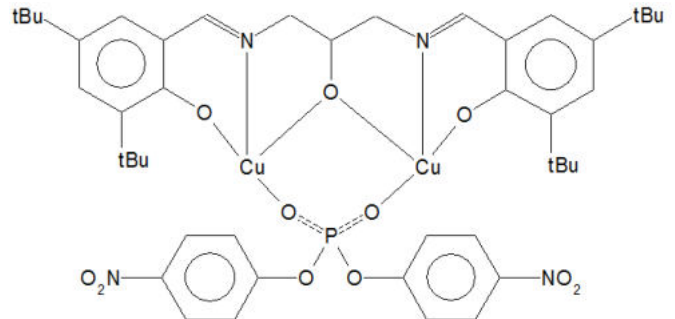
 <p>H₂O</p>					
<p>[{Cu₂L(O₂CC₃H₄N)}·C₂H₅OH]_x (DINCUY)</p>  <p>Et—OH</p>	<p>1.956(6) 1.929(6)</p>	<p>1.908(6) 1.900(7)</p>	<p>1.932(6) 1.908(5)</p>	<p>—</p>	<p>[11]</p>
<p>C₁₇H₁₆CuN₂O₃ (DUNPIL)</p>	<p>1.937(3) 1.947(3)</p>	<p>1.899(2) 1.901(2)</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>[12]</p>

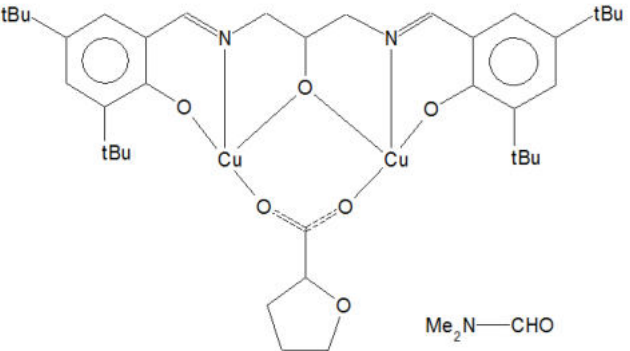
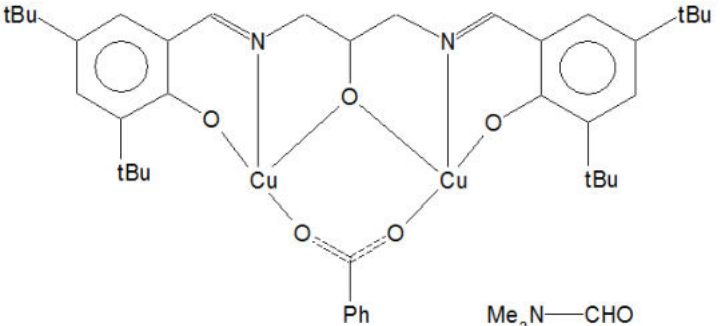
					
<p>$C_{27}H_{36}CuN_2O_3$ (FANLUB)</p> 	<p>1.974(6) 1.959(6)</p>	<p>1.904(5) 1.941(5)</p>	<p>–</p>	<p>–</p>	<p>[13]</p>
<p>$[Cu_2(L^5)(O_2CMe)] \cdot MeOH$ (FAPGOS)</p>	<p>1.93(1) 1.94(1)</p>	<p>1.85(1) 1.868(9)</p>	<p>1.878(9) 1.911(9)</p>	<p>–</p>	<p>[14]</p>

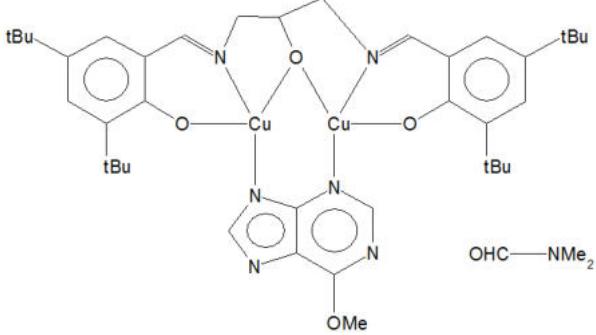
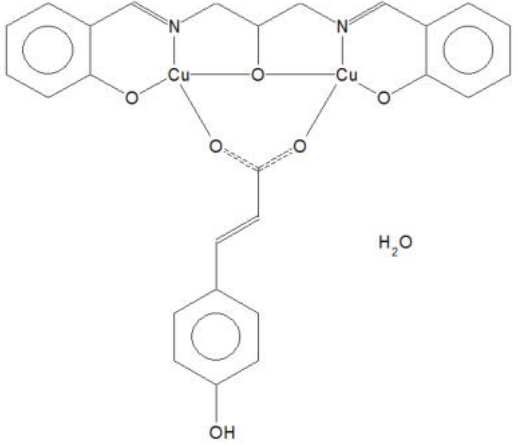
 <p style="text-align: center;">CH₃ H₃C—OH</p>					
<p>[Cu₂(L⁵)(O₂CPh)]·H₂O (FAPGUY)</p>  <p style="text-align: center;">H₂O Ph</p>	<p>1.915(7) 1.924(7)</p>	<p>1.925(6) 1.883(6)</p>	<p>1.885(6) 1.918(6)</p>	<p>—</p>	<p>[14]</p>
<p>C₁₉H₁₈Cu₂N₂O₅, C H4 O (FAPGOS01)</p>	<p>1.929(3) 1.922(3)</p>	<p>1.892(3) 1.904(3)</p>	<p>1.913(3) 1.909(3)</p>	<p>—</p>	<p>[15]</p>

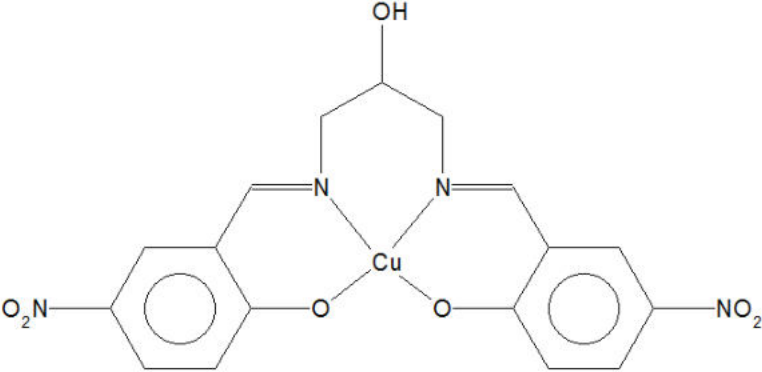
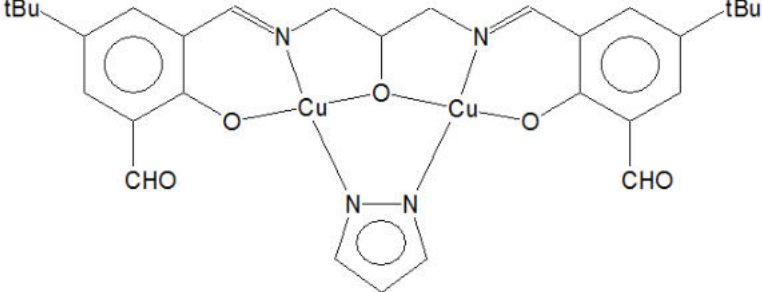
 <p>$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$</p>					
<p>[CuHL](CH₃OH) (FIQNAX)</p>  <p>$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$</p>	1.943(2)	1.909(1) 1.906(2)	-	-	[16]
<p>Cu₂(L)(prz) (FUXVAV)</p>	1.932(4) 1.945(5)	1.871(4) 1.891(4)	1.918(4)	-	[17]

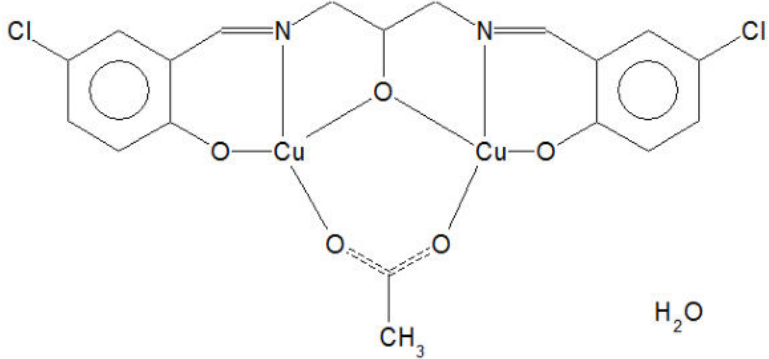
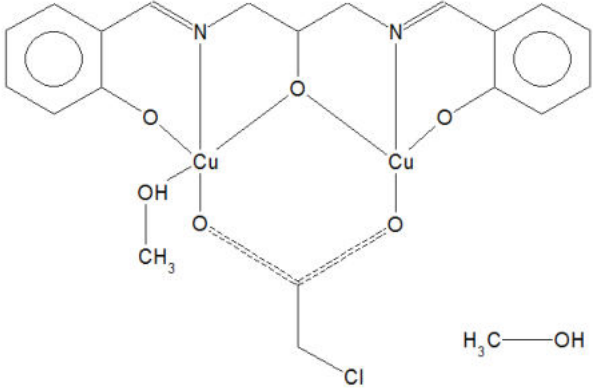
					
<p>$C_{22}H_{18}Cl_4Cu_2N_4O_3$ (IYETEL)</p> 	<p>1.962(6) 1.960(7)</p>	<p>1.922(5) 1.910(6)</p>	<p>1.907(6) 1.893(6)</p>	<p>–</p>	<p>[18]</p>
<p>$[Cu_2(L)(OAc)] \cdot 3DMF$ (HOWYEY)</p>	<p>1.984(2) 2.000(2)</p>	<p>1.916(2) 1.887(2)</p>	<p>1.953(2) 1.927(2)</p>	<p>–</p>	<p>[19]</p>

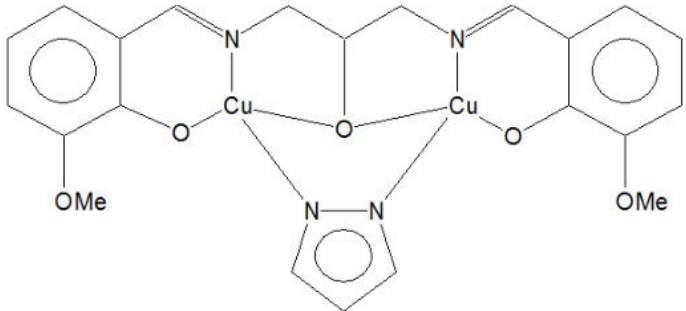
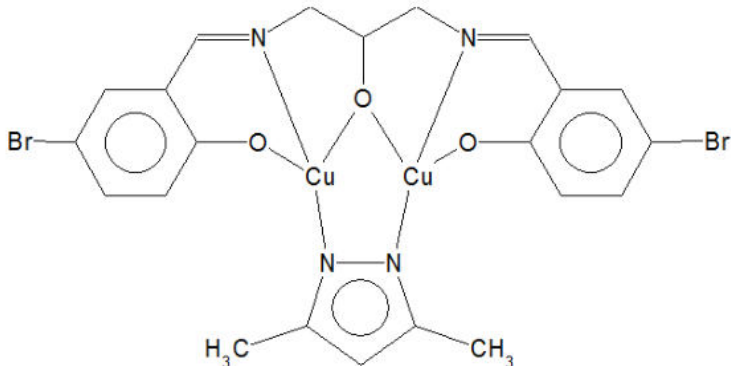
					
<p>[Cu₂(L)(OAc)]₂·3DMF (HOWYIC)</p> 	<p>1.916(5) 1.934(5)</p>	<p>1.920(4) 1.902(3)</p>	<p>1.972(4) 1.955(3)</p>	<p>–</p>	<p>[19]</p>
<p>[Cu₂(L)(Fa)]·2DMF (HOWYOI)</p>	<p>1.929(2) 1.915(2)</p>	<p>1.897(2) 1.907(2)</p>	<p>1.941(2) 1.970(2)</p>	<p>–</p>	<p>[19]</p>

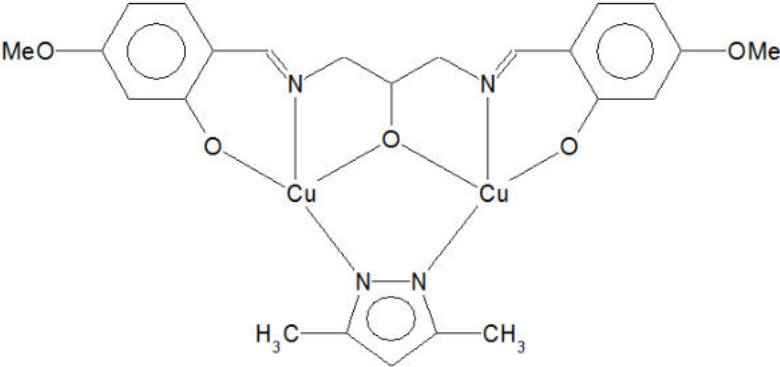
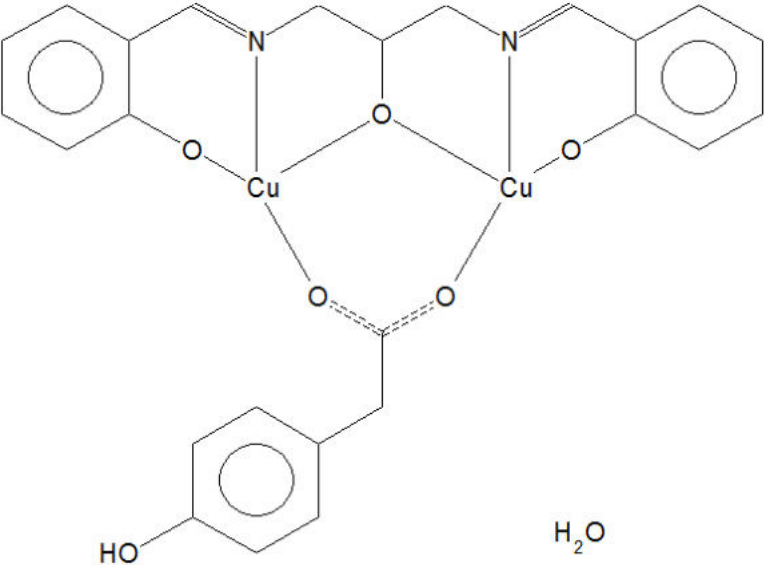
 <p style="text-align: center;">Me₂N—CHO</p>					
<p>[Cu₂(L)(Pa)]·DMF (HOWYUO)</p>  <p style="text-align: center;">Ph Me₂N—CHO</p>	1.923(5) 1.923(6)	1.900(4) 1.893(4)	1.935(4) 1.906(4)	–	[19]
<p>[Cu₂(L)(μ-6-meo-pur)(dmf)] (IGEJEK)</p>	1.905(3) 1.919(3)	1.895(2) 1.906(3)	1.961(2) 1.966(3)	–	[20]

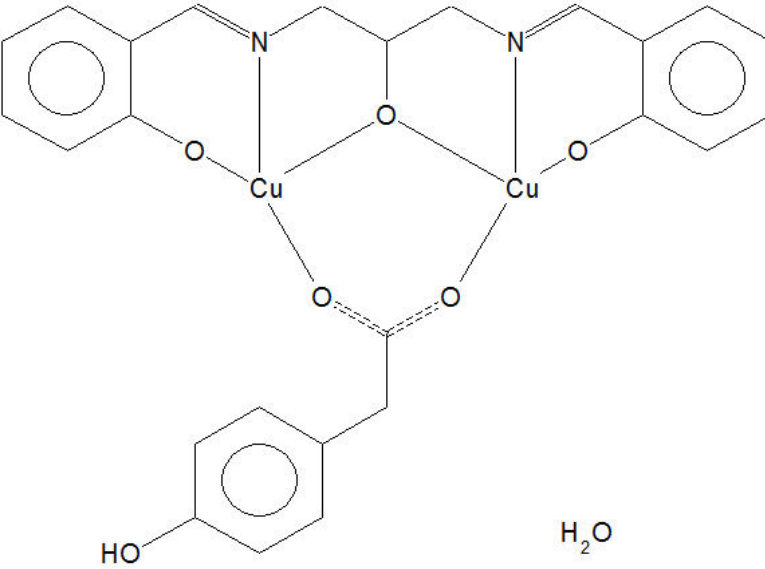
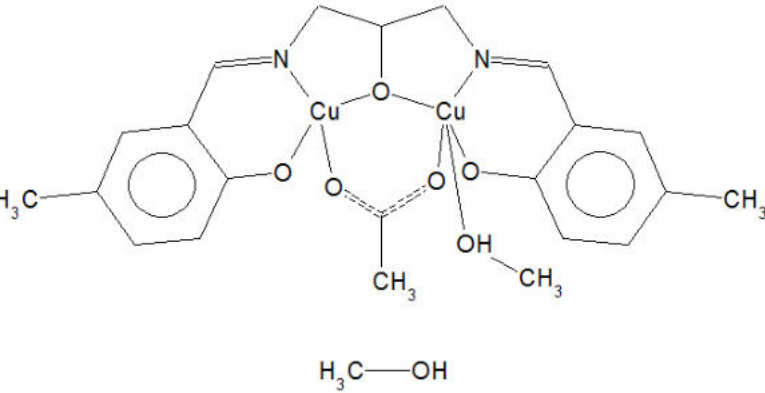
					
<p data-bbox="197 558 705 590">$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{O}_2\text{CCHCHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OH})]$ (IVAXIM)</p> 	<p data-bbox="1019 558 1120 590">1.932(8)</p> <p data-bbox="1019 606 1120 638">1.936(8)</p>	<p data-bbox="1198 558 1299 590">1.902(8)</p> <p data-bbox="1198 606 1299 638">1.905(7)</p>	<p data-bbox="1400 558 1500 590">1.926(6)</p> <p data-bbox="1400 606 1500 638">1.910(7)</p>	<p data-bbox="1657 558 1680 590">-</p>	<p data-bbox="1825 558 1881 590">[21]</p>
<p data-bbox="197 1082 548 1114">$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_7$ (LIBNAM01)</p>	<p data-bbox="1030 1082 1108 1114">1.952</p>	<p data-bbox="1209 1082 1288 1114">1.930</p>	<p data-bbox="1444 1082 1467 1114">-</p>	<p data-bbox="1657 1082 1680 1114">-</p>	<p data-bbox="1825 1082 1881 1114">[22]</p>

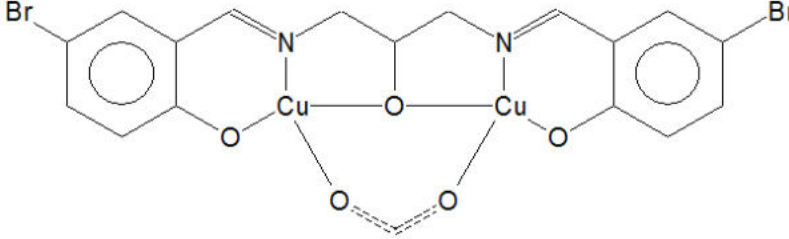
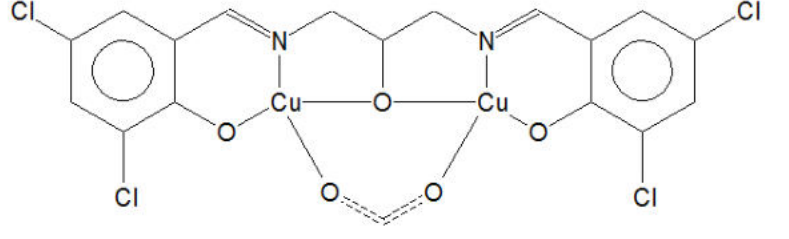
					
<p data-bbox="197 619 533 651">$C_{30}H_{34}Cu_2N_4O_5$ (LOGPUU)</p> 	<p data-bbox="1014 619 1122 651">1.937(4)</p> <p data-bbox="1014 667 1122 699">1.931(4)</p>	<p data-bbox="1193 619 1301 651">1.903(4)</p> <p data-bbox="1193 667 1301 699">1.900(3)</p>	<p data-bbox="1402 619 1509 651">1.905(4)</p> <p data-bbox="1402 667 1509 699">1.902(3)</p>	<p data-bbox="1659 619 1682 651">–</p>	<p data-bbox="1821 619 1883 651">[23]</p>
<p data-bbox="197 1053 674 1085">$C_{19}H_{16}Cl_2Cu_2N_2O_5 \cdot 0.5(H_2O)$ (MIXXIA)</p>	<p data-bbox="1014 1053 1122 1085">1.916(3)</p> <p data-bbox="1014 1101 1122 1133">1.91(1)</p>	<p data-bbox="1193 1053 1301 1085">1.891(8)</p> <p data-bbox="1193 1101 1301 1133">1.876(5)</p>	<p data-bbox="1402 1053 1509 1085">1.903(9)</p> <p data-bbox="1402 1101 1509 1133">1.903(7)</p>	<p data-bbox="1659 1053 1682 1085">–</p>	<p data-bbox="1821 1053 1883 1085">[24]</p>

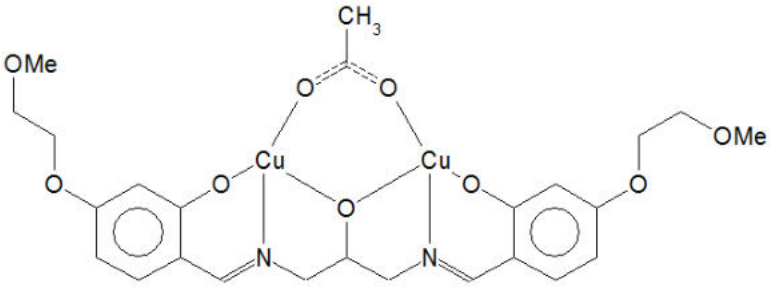
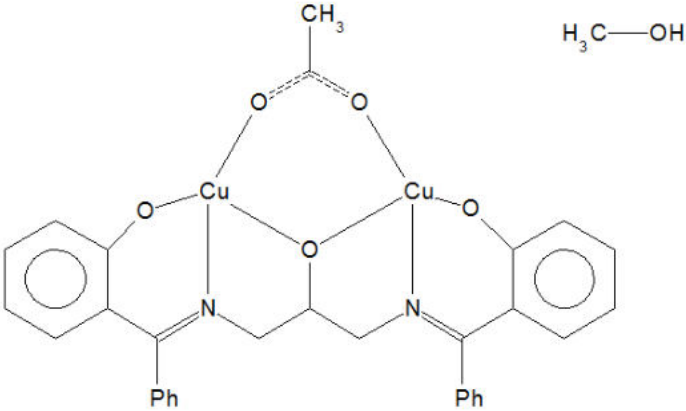
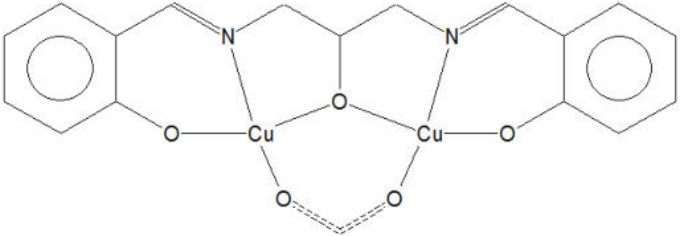
 <p style="text-align: right;">H_2O</p>					
<p>$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClCu}_2\text{N}_2\text{O}_6$, CH_4O (NEFFIO)</p>  <p style="text-align: right;">$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$</p>	<p>1.916(5) 1.938(4)</p>	<p>1.925(4) 1.935(4)</p>	<p>1.907(4) 1.929(4)</p>	<p>–</p>	<p>[25]</p>
<p>$[\text{Cu}_2(\text{L})(\mu\text{-pz})]$ (NIWNEP)</p>	<p>1.962(9) 1.96(1)</p>	<p>1.894(9) 1.88(1)</p>	<p>1.877(9) 1.89(1)</p>	<p>–</p>	<p>[26]</p>

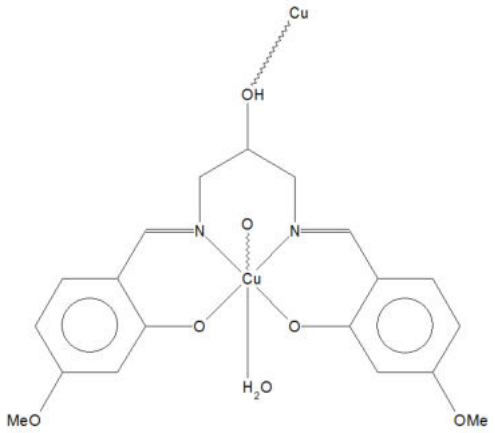
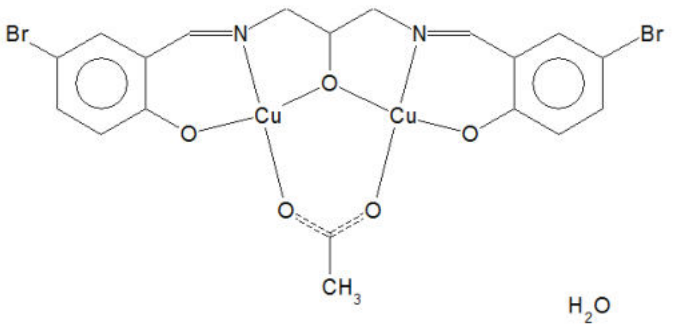
					
<p data-bbox="197 550 560 582">$C_{22}H_{20}Br_2Cu_2N_4O_3$ (OCIDOT)</p> 	<p data-bbox="1019 550 1120 582">1.941(2)</p> <p data-bbox="1019 598 1120 630">1.975(2)</p>	<p data-bbox="1198 550 1299 582">1.922(1)</p> <p data-bbox="1198 598 1299 630">1.916(2)</p>	<p data-bbox="1406 550 1507 582">1.896(1)</p> <p data-bbox="1406 598 1507 630">1.884(1)</p>	<p data-bbox="1657 550 1680 582">–</p>	<p data-bbox="1825 550 1881 582">[27]</p>
<p data-bbox="197 1013 537 1045">$C_{24}H_{26}Cu_2N_4O_5$ (ODAXUM)</p>	<p data-bbox="1019 1013 1120 1045">1.946(3)</p>	<p data-bbox="1198 1013 1299 1045">1.897(3)</p>	<p data-bbox="1422 1013 1489 1045">1.890</p>	<p data-bbox="1657 1013 1680 1045">–</p>	<p data-bbox="1825 1013 1881 1045">[28]</p>

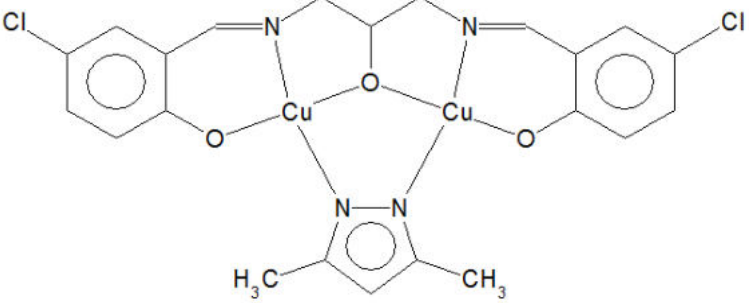
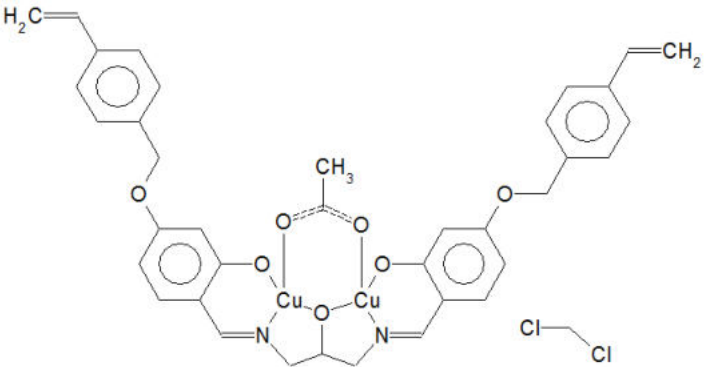
					
<p data-bbox="199 600 786 632">$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SAQMON)</p> 	<p data-bbox="1016 600 1122 632">1.914(7)</p> <p data-bbox="1016 647 1122 679">1.911(6)</p>	<p data-bbox="1196 600 1301 632">1.893(6)</p> <p data-bbox="1196 647 1301 679">1.903(6)</p>	<p data-bbox="1404 600 1509 632">1.903(6)</p> <p data-bbox="1404 647 1509 679">1.916(6)</p>	<p data-bbox="1659 600 1682 632">–</p>	<p data-bbox="1823 600 1883 632">[29]</p>
<p data-bbox="199 1337 813 1369">$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{O}_2\text{C}-\text{CHCH}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SAQMUT)</p>	<p data-bbox="1016 1337 1122 1369">1.925(3)</p>	<p data-bbox="1196 1337 1301 1369">1.894(2)</p>	<p data-bbox="1404 1337 1509 1369">1.894(2)</p>	<p data-bbox="1659 1337 1682 1369">–</p>	<p data-bbox="1823 1337 1883 1369">[29]</p>

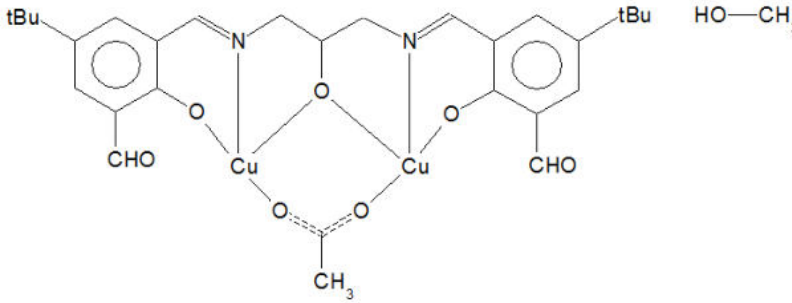
 <p style="text-align: center;">H_2O</p>	1.902(3)	1.879(2)	1.904(2)		
<p>$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})(\text{CH}_3\text{OH})[\text{CH}_3\text{OH}]$ (TAWMOV)</p>  <p style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$</p>	1.925(3) 1.936(3)	1.891(3) 1.892(3)	1.898(3) 1.913(3)	-	[30]

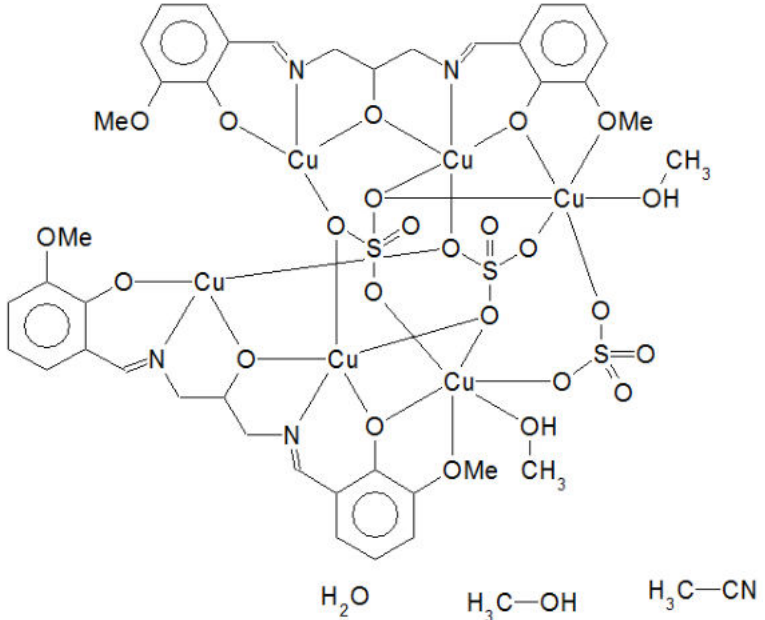
<p>[Cu₂(L¹)(μ-HCO₂)] (TEFTAA)</p> 	<p>1.935(3) 1.925(3)</p>	<p>1.886(2) 1.898(2)</p>	<p>1.921(2) 1.910(2)</p>	<p>–</p>	<p>[31]</p>
<p>[Cu₂(L²)(μ-HCO₂)] dmf (TEFTII)</p>  <p>OHC—NMe₂</p>	<p>1.946(5) 1.957(5)</p>	<p>1.906(4) 1.892(5)</p>	<p>1.935(3) 1.920(3)</p>	<p>–</p>	<p>[31]</p>
<p>Cu₂(EGbsdpo)(OAc) (TOMYOK)</p>	<p>1.925(4) 1.921(4)</p>	<p>1.893(3) 1.898(3)</p>	<p>1.910(3) 1.921(3)</p>	<p>–</p>	<p>[32]</p>

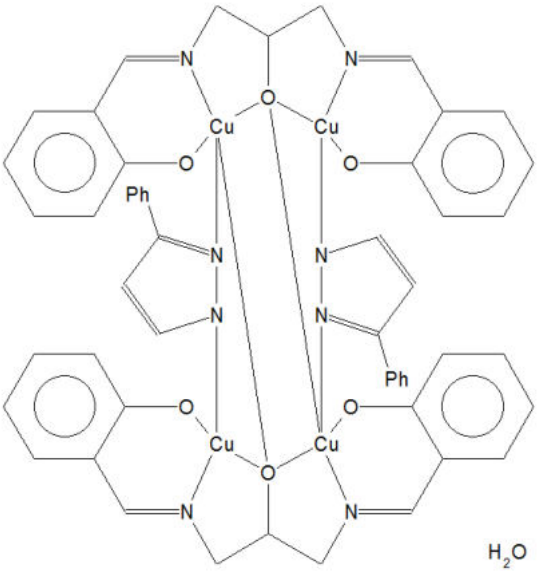
					
<p>$C_{31}H_{26}Cu_2N_2O_5$, CH_4O (VIDBAO)</p> 	<p>1.941(2) 1.951(2)</p>	<p>1.878(2) 1.882(2)</p>	<p>1.904(2) 1.891(2)</p>	<p>–</p>	<p>[33]</p>
<p>$[Cu_2(C_{17}H_{15}N_2O_3)(HCOO)]$ (WAZPIW)</p> 	<p>1.937(6) 1.933(6)</p>	<p>1.921(4) 1.884(4)</p>	<p>1.960(4) 1.901(4)</p>	<p>–</p>	<p>[34]</p>
<p>$(C_{19}H_{22}CuN_2O_6)_n$ (WOBNUY)</p>	<p>1.983</p>	<p>1.938</p>	<p>–</p>	<p>–</p>	<p>[35]</p>

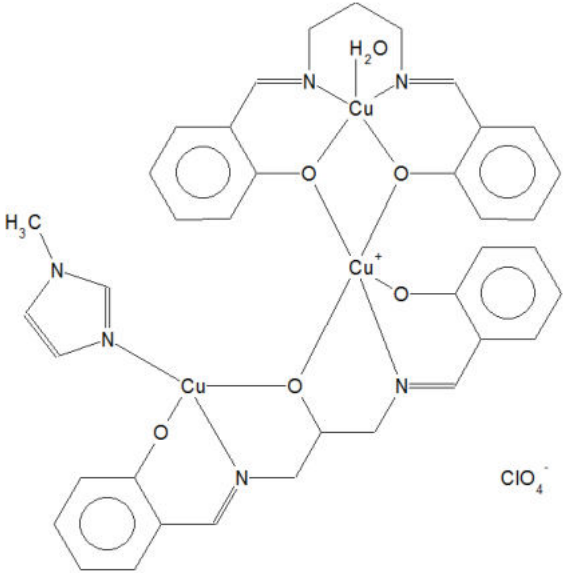
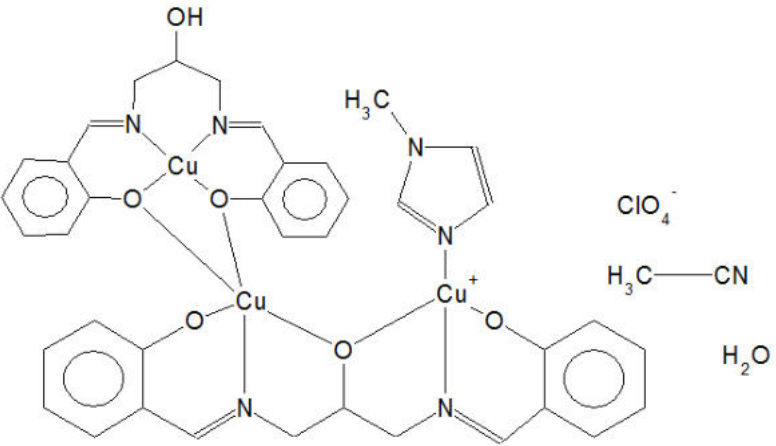
					
<p>(C₁₉H₁₆Br₂Cu₂N₂O₅), H₂O (XAZNOB)</p> 	1.940(3) 1.938(3)	1.890(3) 1.879(3)	1.914(2) 1.907(3)	–	[36]
<p>C₂₂H₂₀Cl₂Cu₂N₄O₃ (XEFSAC)</p>	1.965(4) 1.957(4)	1.919(4) 1.887(4)	1.900(4) 1.888(4)	–	[37]

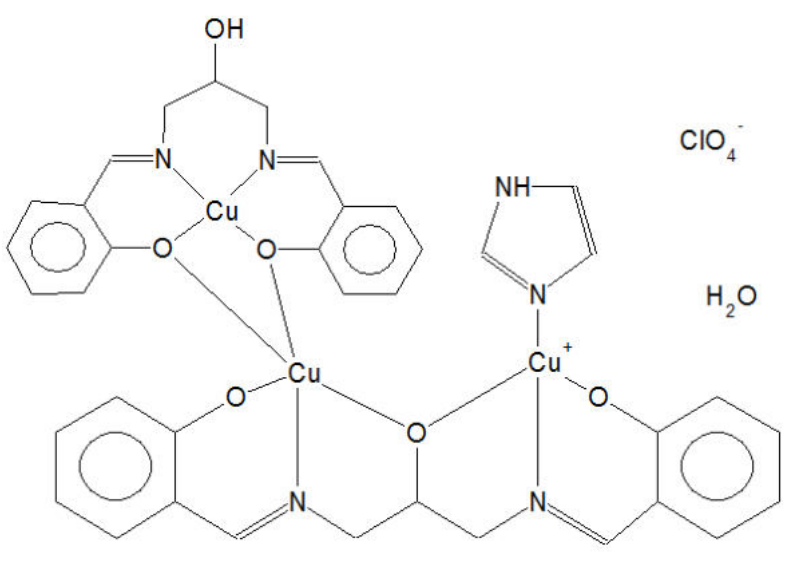
					
<p data-bbox="197 539 609 571">$C_{37}H_{34}Cu_2N_2O_7 \cdot CH_2Cl_2$ (XEHFIB)</p> 	<p data-bbox="1016 539 1120 571">1.919(2)</p> <p data-bbox="1016 587 1120 619">1.914(2)</p>	<p data-bbox="1196 539 1299 571">1.898(2)</p> <p data-bbox="1196 587 1299 619">1.893(2)</p>	<p data-bbox="1404 539 1507 571">1.916(2)</p> <p data-bbox="1404 587 1507 619">1.910(2)</p>	<p data-bbox="1659 539 1682 571">–</p>	<p data-bbox="1823 539 1883 571">[38]</p>
<p data-bbox="197 1040 667 1072">$C_{29}H_{34}Cu_2N_2O_7 \cdot 0.5(CH_4O)$ (XEPDOO)</p>	<p data-bbox="1016 1040 1120 1072">1.941(2)</p>	<p data-bbox="1196 1040 1299 1072">1.895(3)</p>	<p data-bbox="1404 1040 1507 1072">1.920(3)</p>	<p data-bbox="1659 1040 1682 1072">–</p>	<p data-bbox="1823 1040 1883 1072">[39]</p>

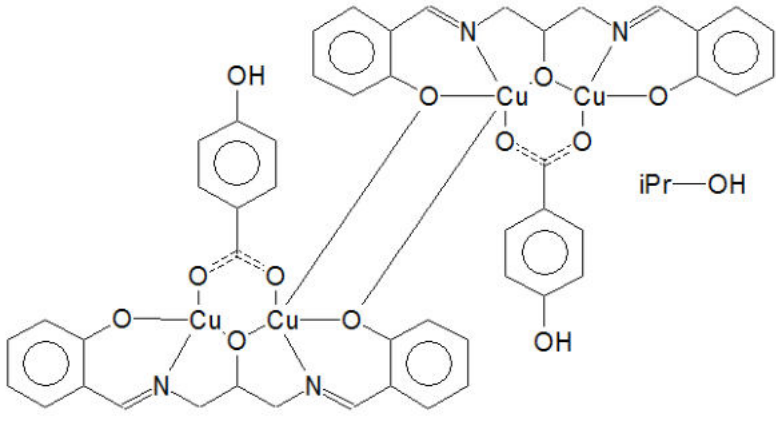
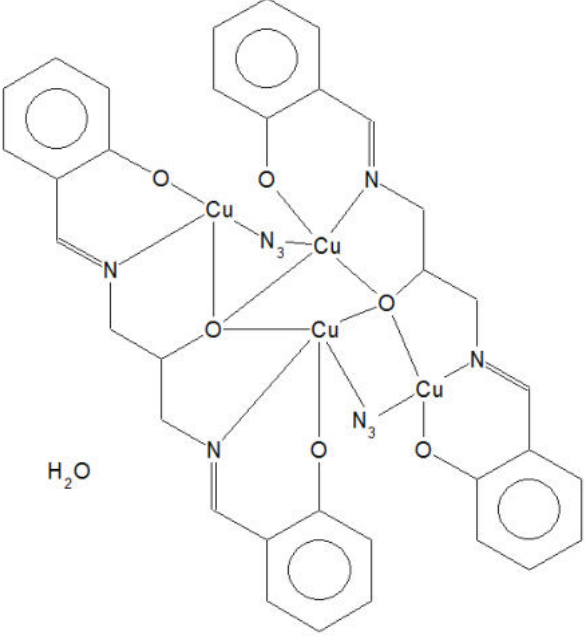
	1.928(2)	1.891(3)	1.906(3)		
$[\text{Cu}^{\text{II}}_6(\text{L}_5)_2(\mu_5\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-SO}_4)(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 15.5(\text{MeOH}) \cdot 15.5(\text{MeCN})$ (BOQMEA)	1.929(9) 1.907(9)	1.934(7) 1.883(7) 1.987(6)	1.929(7) 1.924(7)	2.286(7)	[40]

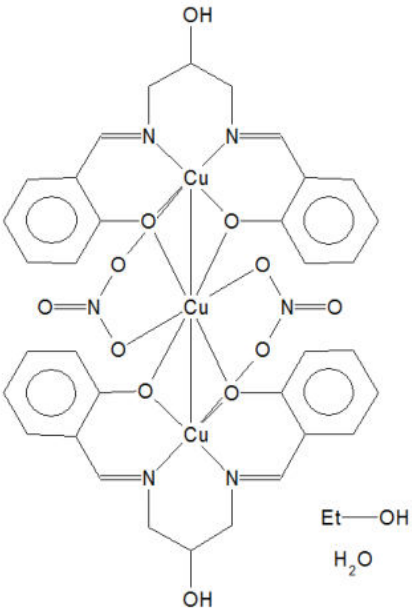
 <p style="text-align: center;"> H_2O $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ </p>					
$[\text{Cu}_4\text{L}_2(3\text{-ppz})_2]$ (CEPKUE)	1.942(5) 1.935(6)	1.928(3) 1.890(4)	1.978(3) 2.360(4)	–	[41]

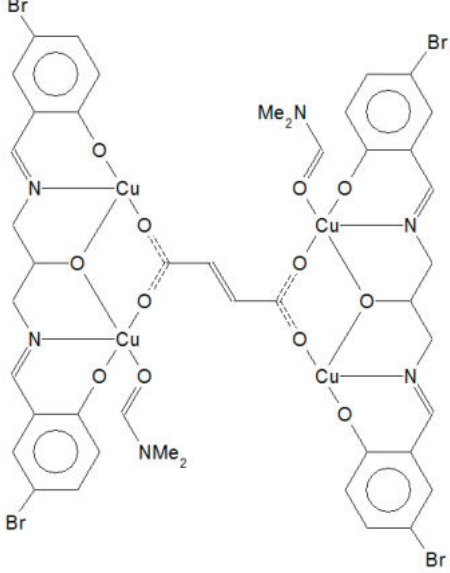
 <p style="text-align: right;">H₂O</p>					
$[Cu_3L^1L^2(1-MeIm)(H_2O)](ClO_4)$ (AWERID)	1.920(3) 1.932(2) 1.967(3) 1.980(3)	2.061(2) 1.897(2) 1.911(2)	1.974(2) 1.961(2)	–	[42]

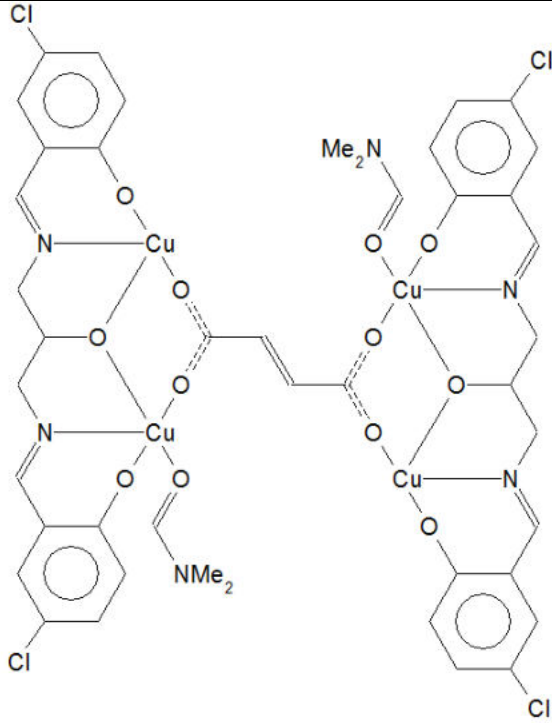
 <p style="text-align: right;">ClO_4^-</p>					
<p>$[\text{Cu}_3(\text{HL})\text{LL}^+](\text{ClO}_4)$ (ILAPIU)</p>  <p style="text-align: right;">ClO_4^- $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ H_2O</p>	<p>1.919(7) 1.949(7) 1.967(7)</p>	<p>1.916(5) 1.913(6) 2.069(5) 1.941(5) 2.217(5)</p>	<p>1.959(5) 1.962(4)</p>	<p>—</p>	<p>[43]</p>

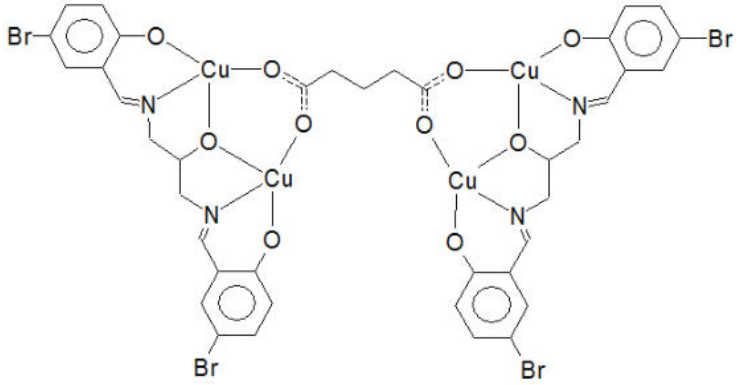
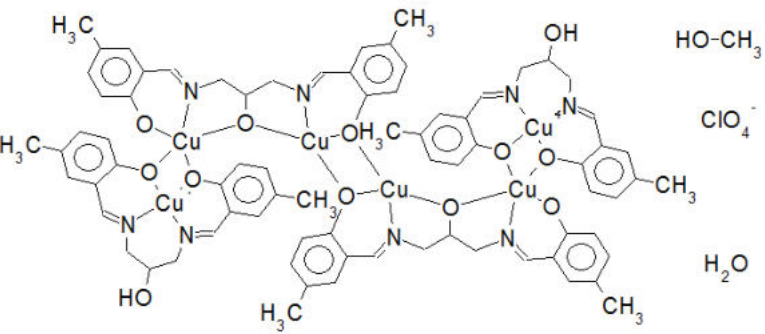
<p>[Cu₃(HL)LL⁺](ClO₄) (ILAPEQ)</p> 	<p>1.958(6) 1.988(6)</p>	<p>1.982(4) 1.902(4) 1.911(4) 1.906(4)</p>	<p>1.976(5) 1.941(4)</p>	<p>–</p>	<p>[44]</p>
<p>[Cu₄L₂(O₂CC₆H₄-p-OH)₂] (IVESAD)</p>	<p>1.931(7) 1.930(6)</p>	<p>1.932(6) 1.917(5) 2.401(4)</p>	<p>1.926(6) 1.896(5)</p>	<p>–</p>	<p>[44]</p>

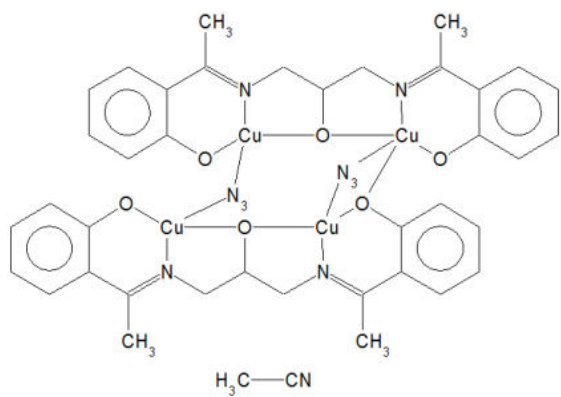
					
<p>[Cu₄L₂(μ_{1,1}-N₃)₂]·5H₂O (GAFQAG)</p> 	<p>1.922(2) 1.947(3)</p>	<p>1.904(2) 1.874(2) 1.885(2) 1.879(2)</p>	<p>1.979(2) 1.958(2) 1.971(2) 1.977(2)</p>	<p>—</p>	<p>[45]</p>

$C_{34}H_{32}Cu_3N_6O_{12}, C_2H_6O \cdot H_2O$ (TETCEB) 	1.947(5) 1.959(4)	1.940(3) 1.951(4)	—	—	[46]
$[Cu_4(L-Br)_2(\mu-C_4H_4O_4)(dmf)_2]$ (FIYFAV)	1.920(5) 1.931(5)	1.886(5) 1.885(5)	1.928(4) 1.926(5)	—	[47]

					
$[Cu_4(L-Cl)_2(\mu-C_4H_4O_4)(dmf)_2]$ (FIYFEZ)	1.942(4) 1.929(4)	1.882(3) 1.883(3)	1.924(3)	–	[48]

					
$[Cu_4(L^2)_2(\mu-C_5H_6O_4) \cdot 2H_2O \cdot 2CH_3CN]$ (DOYSOA)	1.932(3) 1.936(2)	1.891(2) 1.893(2)	1.904(2) 1.901(2)	–	[48]

 <p style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ H_2O </p>					
<p>$\text{C}_{76}\text{H}_{78}\text{Cu}_6\text{N}_8\text{O}_{12}^{2+} \cdot 2(\text{CH}_3\text{O}) \cdot 2(\text{ClO}_4^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MAPDEP)</p>  <p style="text-align: right;"> $\text{HO}-\text{CH}_3$ ClO_4^- H_2O </p>	<p>1.949(4) 1.957(5) 1.929(4) 1.925(4)</p>	<p>1.932(3) 1.898(4) 1.930(3) 1.893(3)</p>	<p>1.918(3) 1.977(3)</p>	<p>—</p>	<p>[49]</p>
<p>$[\text{Cu}_4\text{L}_2(\mu_{1,1}-\text{N}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (KUKTAM)</p>	<p>1.949(3)</p>	<p>1.888(4)</p>	<p>1.938(3)</p>	<p>—</p>	<p>[50]</p>



1.945(4)

1.870(3)

2.428(3)

1.974(4)

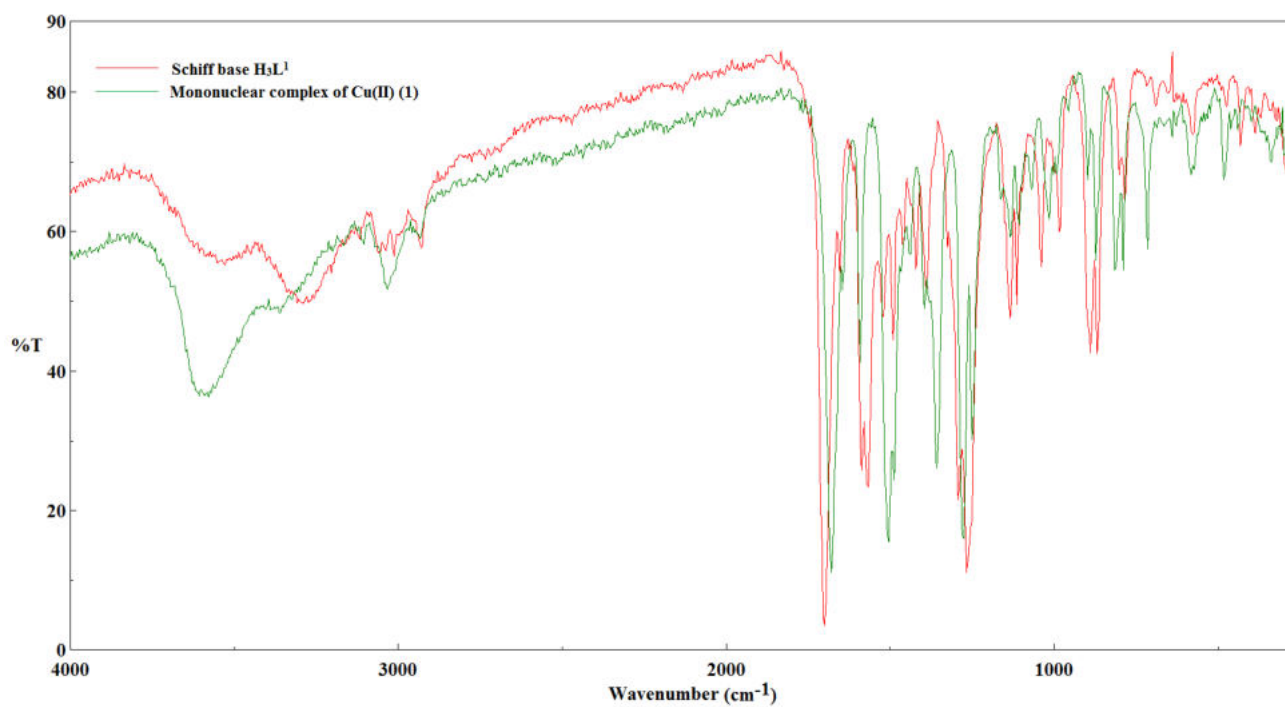


Figure S1. FTIR spectra of the Schiff base ligand **H₃L¹** and complex **1**.

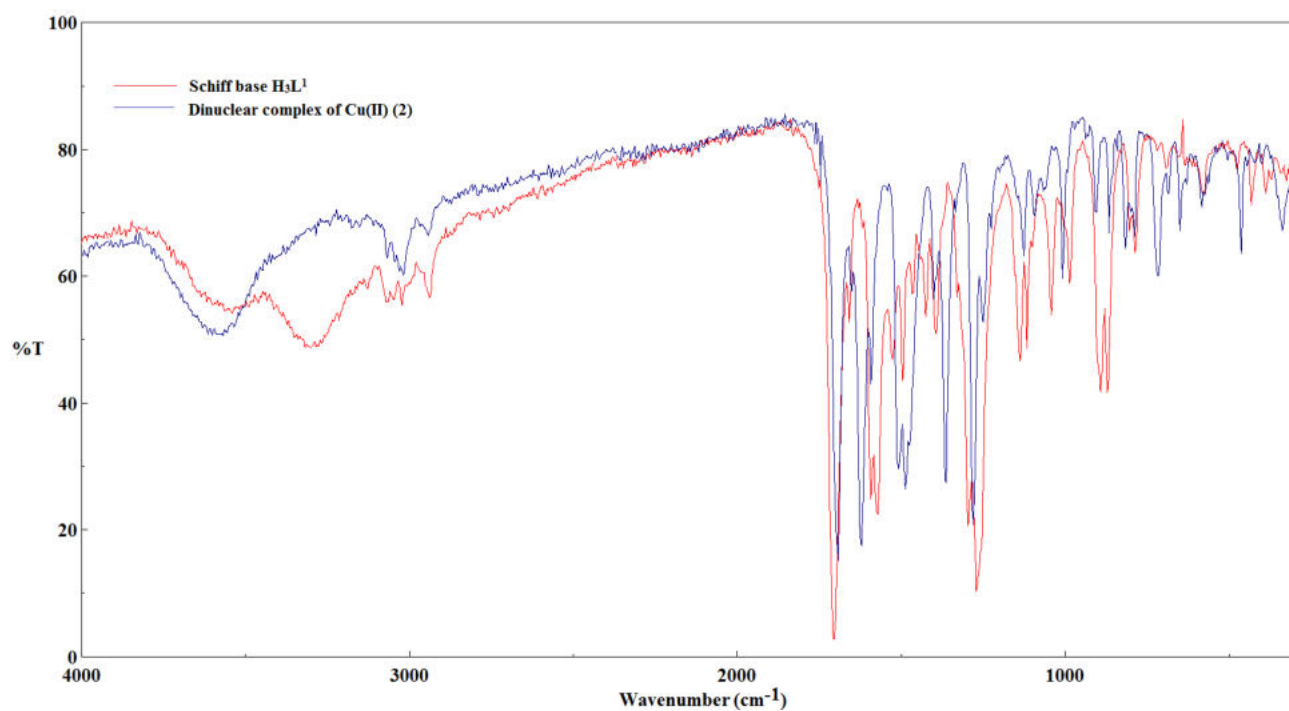


Figure. S2. FTIR spectra of the Schiff base ligand **H₃L¹** and complex **2**.

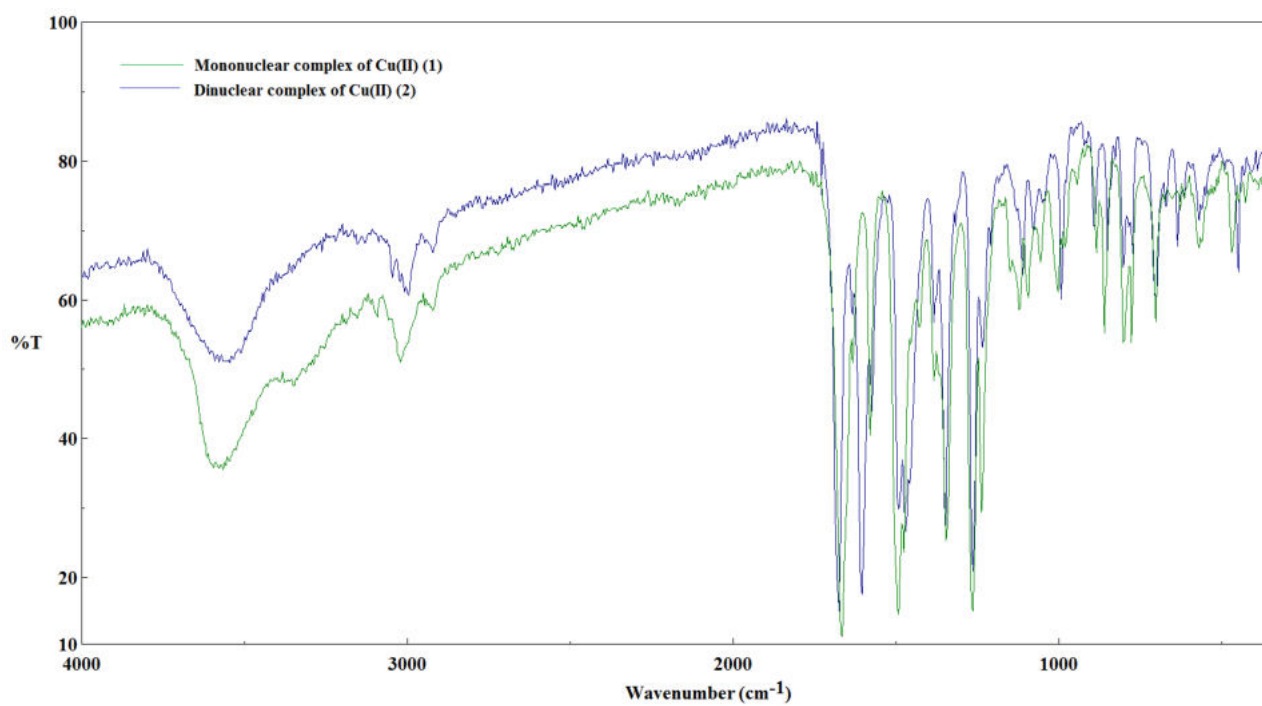


Figure S3. FTIR spectra of the complexes **1** and **2**.

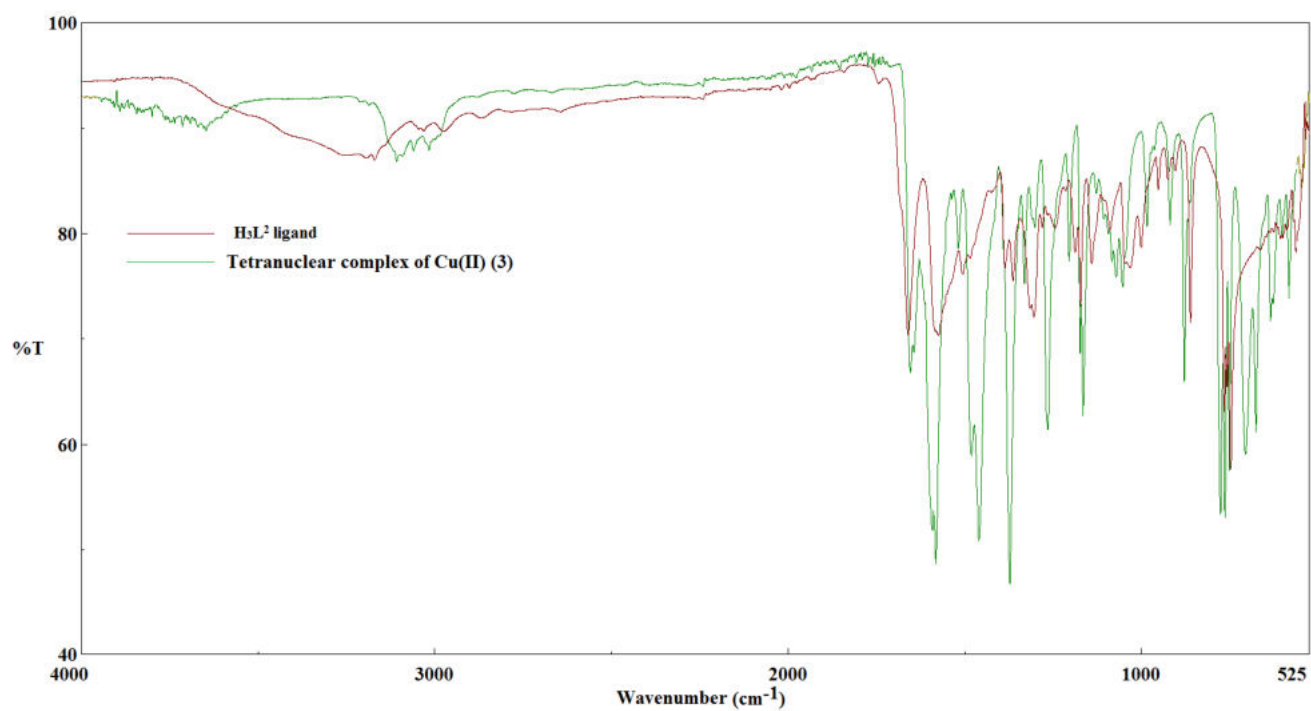


Figure S4. FTIR spectra of the Schiff base ligand H_3L^2 and complex **3**.

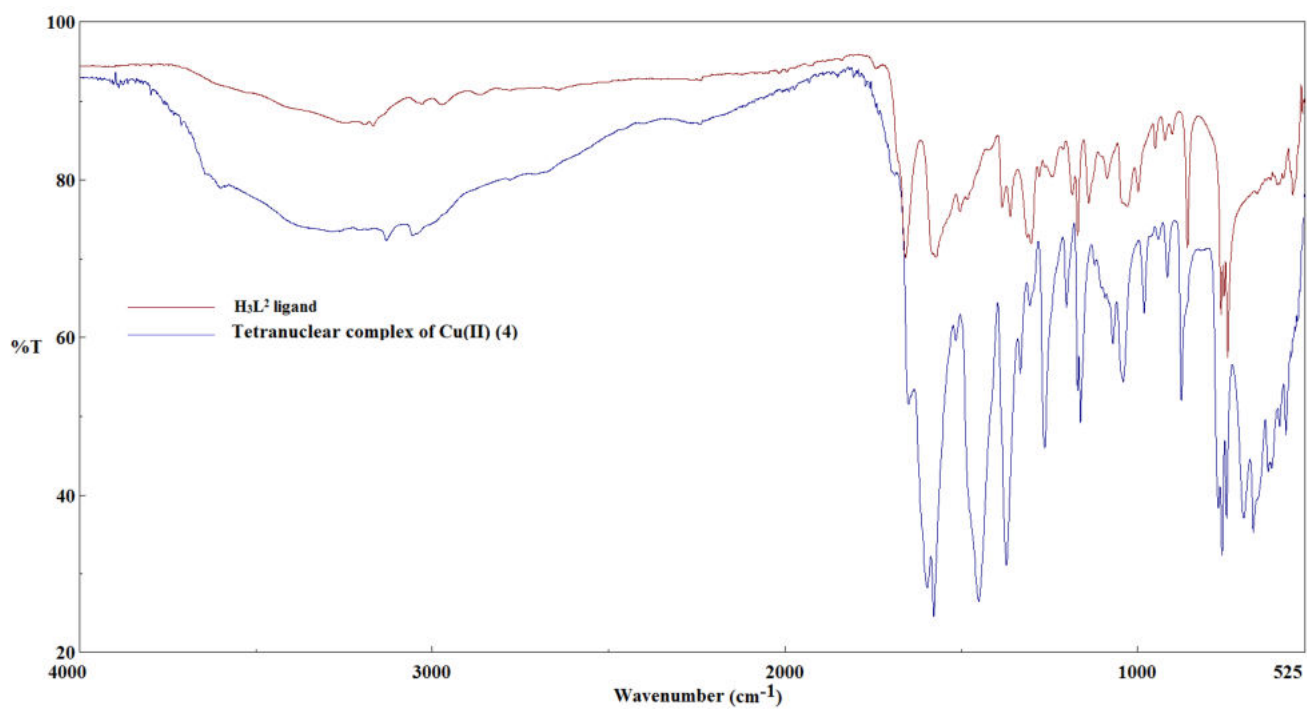


Figure S5. FTIR spectra of the Schiff base ligand H_3L^2 and complex 4.

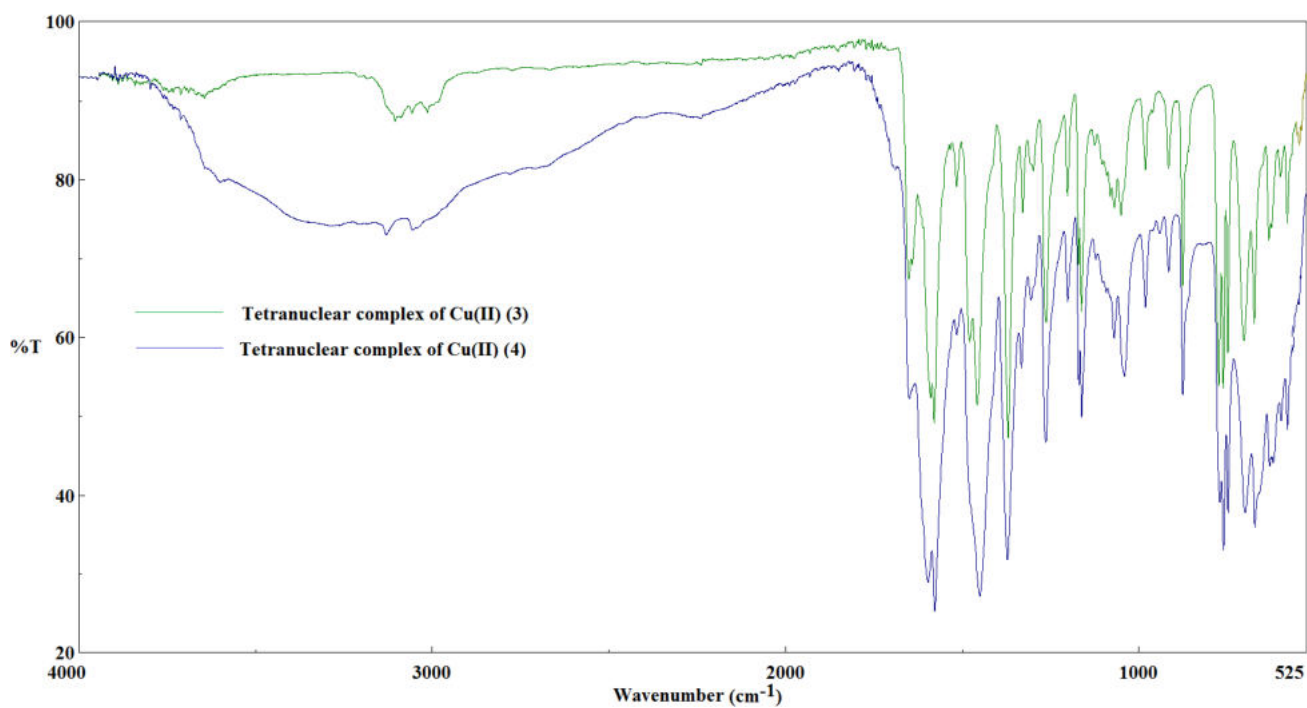


Figure S6. FTIR spectra of the complexes 3 and 4.

Table S2. Hydrogen bonding and C-H $\cdots\pi$ interactions geometry [\AA , $^\circ$] for complexes **1-4**.

Hydrogen bonds				
D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle DHA
1				
O(1W)–H(1W) \cdots O(4) ^{1a}	0.83	2.28	2.884(4)	130
O(1W)–H(1W) \cdots O(5) ^{1a}	0.83	2.11	2.897(4)	157
O(1W)–H(2W) \cdots O(1) ^{1a}	0.83	1.97	2.803(4)	174
O(3)–H(3B) \cdots O(1W)	0.84	2.02	2.734(4)	142
C(4)–H(4B) \cdots O(3) ^{1b}	0.98	2.52	3.222(6)	128
C(11)–H(11D) \cdots O(3) ^{1c}	0.99	2.47	3.444(5)	168
2				
O(1M)–H(1M) \cdots O(2M) ^{2a}	0.84	1.86	2.700(5)	174
O(1W)–H(1W) \cdots O(7)	0.87	1.97	2.834(5)	176
O2(M)–H(2M) \cdots O(1W) ^{2b}	0.84	1.82	2.646(5)	167
O(1W)–H(2W) \cdots O(5)	0.87	1.99	2.841(3)	166
O(2W)–H(3W) \cdots O(1) ^{2c}	0.86	2.30	3.095(4)	154
O(2W)–H(3W) \cdots O(6) ^{2c}	0.86	2.36	3.039(4)	135
O(2W)–H(4W) \cdots O(2) ^{2c}	0.86	2.41	2.949(5)	121
O(2W)–H(4W) \cdots O(2W) ^{2d}	0.86	2.30	2.891(6)	126
C(8)–H(8) \cdots O(2M)	0.95	2.46	3.407(5)	174
C(22)–H(22A) \cdots Br(2) ^{2e}	0.98	2.85	3.424(5)	118
3				
O(1M)–H(1M) \cdots O(3)	0.84	2.56	3.092(3)	123
O(1M)–H(1M) \cdots O(5)	0.84	2.25	3.080(3)	169
O(2M)–H(2M) \cdots O(1) ^{3b}	0.84	2.04	2.842(3)	159
C(11)–H(11B) \cdots O(2M) ^{3a}	0.99	2.60	3.535(3)	157
C(13)–H(13C) \cdots O(2M) ^{3a}	0.98	2.58	3.534(4)	166
4				
O(1W)–H(1WA) \cdots O(3)	0.85	2.17	2.963(3)	156
O(1W)–H(1WA) \cdots O(5)	0.85	2.40	3.049(3)	134
O(1M)–H(1M) \cdots O(2W) ^{4b}	0.82	1.88	2.697(4)	174
O(1W)–H(1WB) \cdots O(1M)	0.85	1.97	2.820(3)	176
O(2M)–H(2M) \cdots O(1W)	0.82	1.94	2.728(4)	160
O(2W)–H(2WA) \cdots O(1)	0.85	2.05	2.858(3)	158
C-H$\cdots\pi$ interactions				
C-H \cdots Cg	d(D-H)	d(H \cdots Cg)	d(C \cdots Cg)	\angle CHCg
1				
C(9B)–H(9C) \cdots Cg(5) ^{1a}	0.99	2.43	3.320(10)	150
C(11)–H(11C) \cdots Cg(6) ^{1d}	0.99	2.83	3.737(5)	153
C(10A)–H(10A) \cdots Cg(6) ^{1d}	1.00	2.94	3.761(11)	140

2				
C(23)–H(23A) \cdots Cg(8) ^{2a}	0.98	2.75	3.538(5)	138
3				
C(8)–H(8A) \cdots Cg7 ^{3c}	0.98	2.72	3.629(3)	155
C(13)–H(13A) \cdots Cg7 ^{3d}	0.98	2.65	3.539(4)	151
4				
C(8)–H(8A) \cdots Cg(9) ^{4c}	0.98	2.90	3.787(3)	155
C(13)–H(13A) \cdots Cg(9) ^{4d}	0.98	2.60	3.494(3)	155

Symmetry codes for complex **1**: (1a) $x+1,y,z$; (1b) $x-1,y,z$; (1c) $-x,-y+2,-z$; (1d) $-x, y-2, -z$; Cg(5) and Cg(6) are centroids of phenyl C(1)→C(7) and C(13)→(19) rings

Symmetry codes for complex **2**: (2a) $x,y-1,z+1$; (2b) $x, y, z-1$; (2c) $x-1, y-1, z-2$; (2d) $x-1, y-1, z-1$; (2e) $x, -y+1, -z+1$; Cg(8) is centroids of phenyl C(1)→C(7) ring

Symmetry codes for complex **3**: (3a) $-x+1,-y+1,-z+1$; (3b) $-x+3/2,y-1/2, -z+1/2$; (3c) $-x+1, -y+2, -z+1$; (3d) $-x+3/2,y-1/2, -z+3/2$; Cg(7) is centroids of phenyl C(1)→C(6) ring

Symmetry codes for complex **4**: (4b) $-x,y-1/2,-z+1/2$; (4c) $-x+1, -y+2, -z+1$; (4d) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; Cg(9) is centroids of phenyl C(1)→C(6) ring.

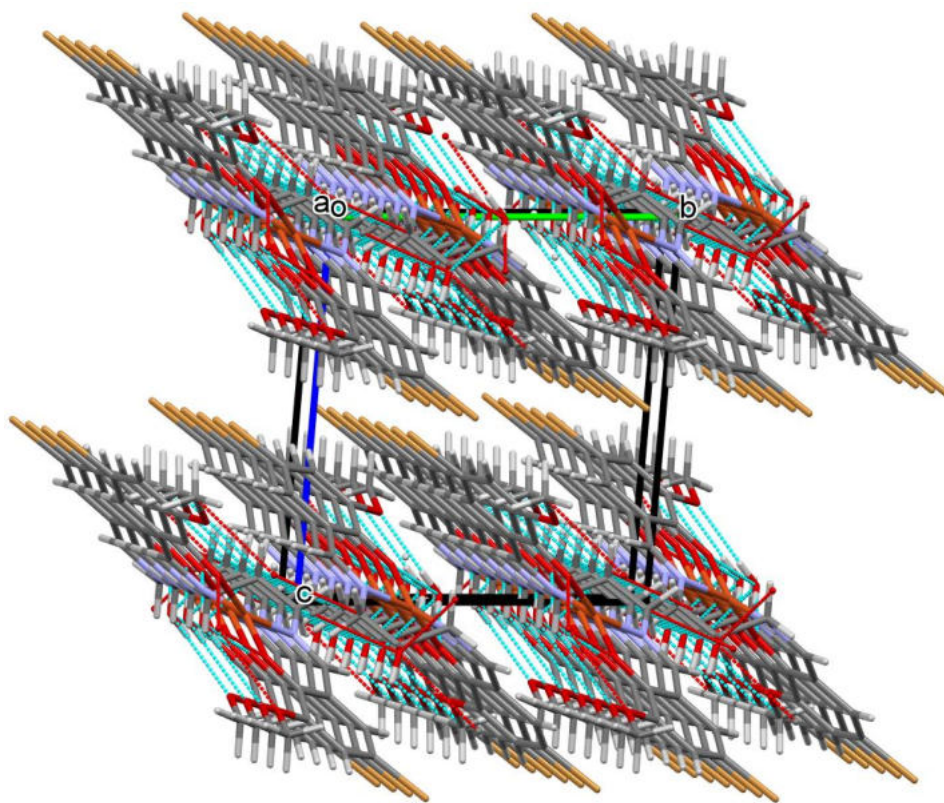


Figure S7. The packing of structure **1** along the a direction

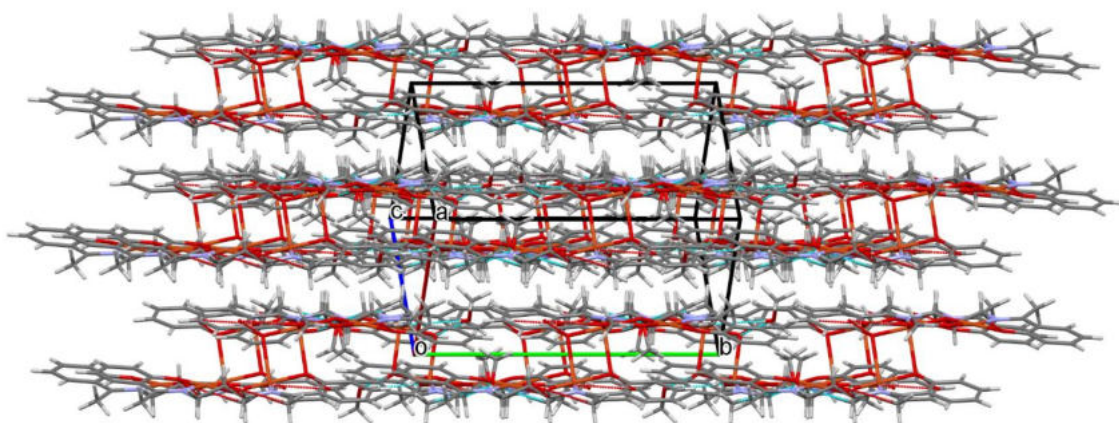


Figure S8. The crystal structure packing of complex **3** showing formed layers via C-H \cdots O interactions.

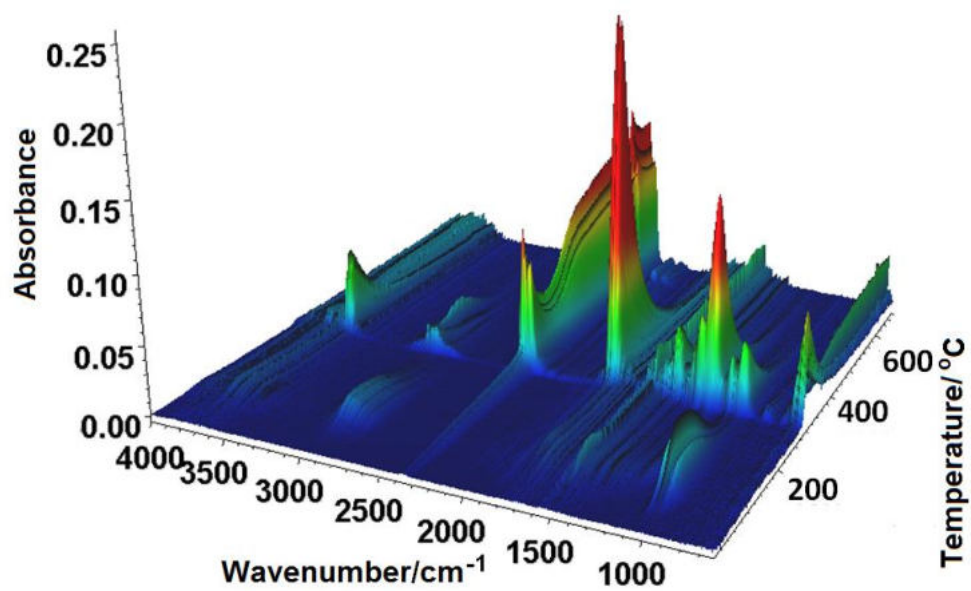


Figure S9. FTIR spectra of gaseous products of complex **2**, decomposition in nitrogen.

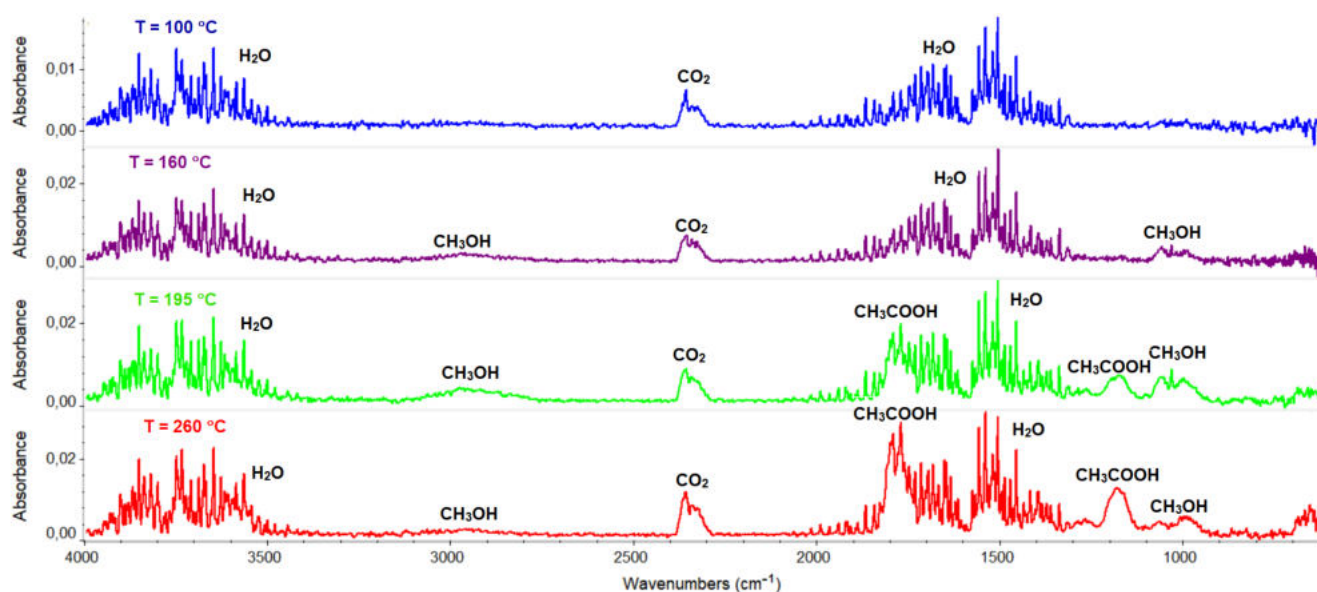


Figure S10. FTIR spectra of gaseous products of complex **4** decomposition in nitrogen.

References

- Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179.
- Elmali, A.; Zeyrek, C.T.; Elerman, Y. J. Crystal structure, magnetic properties and molecular orbital calculations of a binuclear copper(II) complex bridged by an alkoxo-oxygen atom and an acetate ion. *J. Mol. Struct.* **2004**, *693*, 225–234, doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.02.037.
- Datta, A.; Clegg, J.K.; Huang, J-H; Pevec, A.; Garribba, E.; Fondo, M.; Hydroxo-bridged 1-D coordination polymer of Cu(II) incorporating with salicyladimine precursor: Spectral and temperature dependent magneto structural correlation. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *24*, 216–220, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.07.017>.
- Banerjee, S.; Ghorai, P.; Brandao, P.; Ghosh, D.; Bhuiya, S.; Chattopadhyay, D.; Das, S.; Saha, A. Syntheses, crystal structures, DNA binding, DNA cleavage, molecular docking and DFT study of Cu(II) complexes involving N₂O₄ donor azo Schiff base ligands. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 246–259, doi.org/10.1039/C7NJ03293E.
- Mukherjee, A.; Saha, M.K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A.R. Dicopper(II) Schiff base aminobenzoates with discrete molecular and 1D-chain polymeric structures. *Polyhedron.* **2004**, *23*, 2177– 2182, doi.org/10.1016/j.poly.2004.06.014.
- Huang, S-F.; Chou, Y-Ch.; Misra, P.; Lee, Ch-J.; Mohanta, S.; Wei, H-H. Syntheses, structures, and magnetic properties of two new μ -alkoxo- μ -pyrazolato bridged dicopper(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 1627–1631, doi.org/10.1016/j.ica.2003.11.021.
- Chou, Y-Ch.; Huang, S-F.; Koner, R.; Lee, G-H.; Wang, Y.; Mohanta, S.; Wei, H-H. Ferromagnetic exchange in two dicopper(II) complexes using a μ -alkoxo- μ -7-azaindolate bridge. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2759–2761, doi.org/10.1021/ic035322t.
- Negodaev, I.; de Graaf, C.; Caballol, R.; Lukov, V.V. On the magnetic coupling in asymmetric bridged Cu(II) dinuclear complexes: The influence of substitutions on the carboxylato group. *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, *375*, 166–172, doi.org/10.1016/j.ica.2011.04.047.
- Chen, Ch-Y.; Lu, J-W.; Wei, H-H. Crystal structures, magnetic properties and catecholase-like activities of μ -alkoxo- μ -carboxylato double bridged dinuclear and tetranuclear copper(II) complexes. *J. Chin. Chem. Soc.(Taipei)*. **2009**, *56*, 89–97, doi.org/10.1002/jccs.200900013.

10. Mazurek, W.; Kennedy, B. J.; Murray, K. S.; O'Connor, M. J.; Rodgers, J. R.; Snow, M.R.; Wedd, A. G.; Zwack, P. R. Magnetic interactions in metal complexes of binucleating ligands. Synthesis and properties of binuclear copper(II) compounds containing exogenous ligands that bridge through two atoms. Crystal and molecular structure of a binuclear μ -pyrazolato- N,N' -bridged dicopper(II) complex of 1,3-bis(salicylideneamino)propan-2-ol. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3258–3264, doi.org/10.1021/ic00214a033.
11. Geetha, K.; Tiwary, S. K.; Chakravarty, A. R.; Ananthakrishna, G. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a polymeric copper(II) Schiff-base complex having binuclear units covalently linked by isonicotinate ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4463–4467, doi.org/10.1039/A907668I.
12. Kitajima, N.; Whang, K.; Moro-oka, Y.; Uchida, A.; Sasada, Y. Oxidations of primary alcohols with a copper(II) complex as a possible galactose oxidase model. *Chem. Commun.* **1986**, 1504–1505, doi.org/10.1039/C39860001504.
13. Hilms, E.; Elias, H.; Paulus, H.; Walz, L. Crystal structure and magnetic properties of dimeric [2-hydroxypropane-1,3-diylbis(3'-t-butyl-5'-methylsalicylideneiminato)]copper(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2169–2172, doi.org/10.1039/DT9860002169.
14. Nishida, Y.; Kida, S. Crystal structures and magnetism of binuclear copper(II) complexes with alkoxide bridges. Importance of orbital complementarity in spin coupling through two different bridging groups. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2633–2640, doi.org/10.1039/DT9860002633.
15. Lukov, V.V.; Kogan, V.A.; Tupolova, Yu. P.; Popov, L. D.; Gevorkyan, I. E.; Tkachev, V. V.; Shilov, G. V.; Makitova, D. D. Crystal structure and magnetic properties of new binuclear copper(II) chelates with an asymmetric exchange fragment. *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) Russ. J. Inorg. Chem.* **2004**, *49*, 1993.
16. Kaczmarek, M. T.; Skrobanska, M.; Zabiszak, M.; Walesa-Chorab, M.; Kubicki, M.; Jastrzab, R.; Coordination properties of N,N' -bis(5-methylsalicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine with d- and f-electron ions: crystal structure, stability in solution, spectroscopic and spectroelectrochemical studies. *RSC Advances*, **2018**, *8*, 30994–31007, doi.org/10.1039/C8RA03565B.
17. Nishida, Y.; Kida, S. An important factor determining the significant difference in antiferromagnetic interactions between two homologous (μ -alkoxo)(μ -pyrazolato- N,N')dicopper(II) complexes. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 447–452, doi.org/10.1021/ic00276a004.
18. Elerman, Y.; Kara, H.; Elmali, A. Relation between magnetic, spectroscopic and structural properties of binuclear copper(II) complexes of pentadentate Schiff-base ligand, semi-empirical and ab-initio calculations. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **2003**, *58*, 363–372.
19. Kou, Y.; Tian, J.; Li, D.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.; Liao, D.; Cheng, P. Synthesis, structure, magnetic properties and DNA cleavage of binuclear Cu(II) Schiff-base complexes. *Dalton Trans.* **2009**, 2374–2382, doi.org/10.1039/B819052F.
20. Lai, T-Ch.; Chen, W-H.; Lee, Ch-J.; Wang, B-Ch.; Wei, H-H. Structure and magnetic property of μ -alkoxo- μ -6-methoxypurinate double bridged dinuclear copper(II) complex. *J. Mol. Struct.* **2009**, *935*, 97–101, doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.06.041.
21. Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. Helical supramolecular host with aquapores anchoring alternate molecules of helical water chains. *Chem. Commun.* **2004**, 716–717, doi.org/10.1039/B316275C.
22. Chakraborty, J. CSD Communication. **2017**.
23. Levchenkov, S. I.; Shcherbakov, I. N.; Popov, L. D.; Tupolova, Yu. P.; Suponitsky, K. Yu.; Mazuritsky, M. I.; Kogan, V. A. Binuclear copper(II) and nickel(II) complexes based on N,N' -bis(3-

- formyl-5-tert-butylsalicylidene)-1,3-diaminopropan-2-ol: physicochemical and theoretical study. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 673–683.
24. Kavlakoglu, E.; Elmali, A.; Elerman, Y. Magnetic super-exchange mechanism and crystal structure of a binuclear μ -acetato-bridged copper(II) complex of pentadentate binucleating ligand. an influence of overlap interactions to magnetic properties. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2002**, *57*, 323, doi.org/10.1515/znb-2002-0301.
25. Kogan, V.A.; Lukov, V. V.; Novotortsev, V. M.; Eremenko, I. L.; Aleksandrov, G. G. Dinuclear copper(II) complexes with an unsymmetrical exchange fragment. *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim. (Russ.) Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 592–605.
26. Zarei, L.; Asadi, Z.; Dusek, M.; Eigner, V. Homodinuclear Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes derived from O-vanillin with a pyrazole bridge: Preparation, crystal structures, DNA and protein (BSA) binding, DNA cleavage, molecular docking and cytotoxicity study. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, *374*, 145–160, doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.001.
27. Elerman, Y.; Elmali, A. Magnetic properties and crystal structure of a 3,5-dimethylpyrazolate-bridged binuclear copper(II) complex. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 970–974, doi.org/10.1515/znb-2001-1002.
28. Elerman, Y.; Kara, H.; Elmali, A. Importance of orbital complementarity in spin coupling through two different bridging groups. Synthesis, crystal structure, magnetic properties and magneto-structural correlations in a dicopper(II) complex of endogenous alkoxo bridging ligand with exogenous pyrazolate. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1129–1137, doi.org/10.1515/znb-2001-1106.
29. Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. Effect of carboxylate spacers on the supramolecular self-assembly of dicopper(II) Schiff base complexes stabilizing water assemblies of different conformations. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 596–603, doi.org/10.1039/B415945D.
30. Mei, Y.; Zhou, J.; Zhou, H.; Pan, Z-Q. DNA-binding and cleavage activity of a new alkoxo and acetate-bridged dinuclear copper(II) complex. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 643–654, doi.org/10.1080/00958972.2012.658567.
31. Weng, Ch-H.; Cheng, S-Ch.; Wei, H-M.; Wei, H-H.; Lee, Ch-J. Magnetostructural correlations and catecholase-like activities of μ -alkoxo- μ -carboxylato double bridged dinuclear and tetranuclear copper(II) complexes. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 2029–2040, doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.047.
32. Striegler, S.; Gichinga, M. G. Disaccharide recognition by binuclear copper(II) complexes *Chem. Commun.* **2008**, 5930–5932, doi.org/10.1039/B813356E.
33. Bartyzel, A. Synthesis, thermal behaviour and some properties of Cu^{II} complexes with N,O-donor Schiff bases. *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* **2018**, *131*, 1221–1236, doi:10.1007/s10973-017-6563-2.
34. Kawata, T.; Ohba, S.; Nishida, Y.; Tokii, T. Structure of a binuclear copper(II) complex with both μ -alkoxo and μ -formato bridges, [Cu₂(C₁₇H₁₅N₂O₃)(HCOO)] *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 2070–2072, doi.org/10.1107/S0108270193004779.
35. Yardan, A.; Yahsi, Y.; Kara, H.; Karahan, A.; Durmus, S.; Kurtaran, R. Synthesis, characterization, crystal structure, magnetic studies of a novel polymeric zig-zag chain copper (II) complex. *Inorg. Chim. Acta.* **2014**, *413*, 55–59, doi.org/10.1016/j.ica.2014.01.006.
36. Zeyrek, C.T.; Elmali, A.; Elerman, Y.; Svoboda, I.; Fuess, H. Crystal structure and magnetic properties of a binuclear copper(II) complex bridged by an alkoxo-oxygen atom and an acetate ion. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, *55*, 1067–1073, doi.org/10.1515/znb-2000-1112.

37. Kara, H.; Elerman, Y.; Prout, K. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a (μ -hydroxo)(μ -pyrazolato) dicopper(II) complex. *Z. Naturforsch., B:Chem. Sci.* **2000**, *55*, 796–802, doi.org/10.1515/znb-2000-0903.
38. Striegler, S.; Dittel, M.; Kanso, R.; Alonso, N. A.; Duin, E. C. Hydrolysis of glycosides with microgel catalysts. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8869–8878, doi.org/10.1021/ic200837z.
39. Levchenkov, S. I.; Popov, L. D.; Tupolova, Yu. P.; Morozov, A. N.; Raspopova, E. A.; Starikova, Z. A.; Shcherbakov, I. N. Structure of the planar acetate-bridged binuclear copper(II) complex based on 1,3-bis(3-formyl-5-tert-butylsalicylideneimino)propanol-2. *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)*. **2017**, *43*, 630–634.
40. Lan, Y.; Novitchi, G.; Clerac, R.; Tang, J-K.; Madhu, N. T.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Brooker, S.; Powell, A. K. Di-, tetra- and hexanuclear iron(III), manganese(II/III) and copper(II) complexes of Schiff-base ligands derived from 6-substituted-2-formylphenols. *Dalton Trans.* **2009**, 1721–1727, doi.org/10.1039/B818113F.
41. Naik, S.G.; Mukherjee, A.; Raghunathan, R.; Nethaji, M.; Ramasesha, S.; Chakravarty, A. R. Magneto-structural study on a tetracopper(II) Schiff base complex stabilizing a decanuclear water aggregate. *Polyhedron*. **2006**, *25*, 2135–2141, doi.org/10.1016/j.poly.2005.12.025.
42. Gupta, S.; Mukherjee, A.; Nethaji, M. Chakravarty, A. R. An angular trinuclear copper(II) complex as a model for the active site of multicopper oxidases. *Polyhedron*. **2004**, *23*, 643–647, doi.org/10.1016/j.poly.2003.11.001.
43. Mukherjee, A.; Rudra, I.; Naik, S.G.; Ramasesha, S.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. Covalent linkage of the type-2 and type-3 structural mimics to model the active site structure of multicopper oxidases: synthesis and magneto- structural properties of two angular trinuclear copper(II) complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5660–5668, doi.org/10.1021/ic034565i.
44. Mukherjee, A.; Saha, M. K.; Rudra, I.; Ramasesha, S.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of quasi-linear tetranuclear copper(II) Schiff base complexes formed by covalent linkage of asymmetrically dibridged dicopper(II) units. *Inorg. Chim. Acta*. **2004**, *357*, 1077–1082, doi.org/10.1016/j.ica.2003.10.011.
45. Song, Y.; Massera, C.; Roubeau, O.; Gamez, P.; Lanfredi, A. M. M.; Reedijk, J. An unusual open cubane structure in a $\mu_{1,1}$ -azido- and alkoxo-bridged tetranuclear copper(II) complex, $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{L} = \text{N},\text{N}'\text{-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis-salicylideneimine}$). *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6842–6847, doi.org/10.1021/ic049317g.
46. Dieng, M.; Thiam, I.; Gaye, M.; Sall, A. S.; Barry, A. H.; Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties of a trinuclear $[\text{Cu}_3(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ complex and a $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ polymer with $\text{H}_3\text{L} = \text{N},\text{N}'\text{-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)-bis-(salicylaldimine)}$. *Acta Chim. Slov.* **2006**, *53*, 417–423.
47. Lee, Ch-J.; Cheng, S-Ch.; Lin, H-H.; Wei, H-H. Ferromagnetic exchange in μ -alkoxo- μ -dicarboxylato double bridged tetranuclear copper(II) complexes: $[\text{Cu}_4(\text{L-X})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{dmf})_2]$ ($\text{L} = 1,3\text{-bis(5-X-salicylideneamino)-2-propanol}$, $\text{X} = \text{Br, Cl}$). *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 235–238, doi.org/10.1016/j.inoche.2004.11.031.
48. Chen, Ch-Y.; Lu, J-W.; Wei H-H. Crystal structures, magnetic properties and catecholase-like activities of μ -alkoxo- μ -carboxylato double bridged dinuclear and tetranuclear copper(II) complexes. *J. Chin. Chem. Soc.(Taipei)*. **2009**, *56*, 89–97, doi.org/10.1002/jccs.200900013.
49. Yang, F-L.; Shao, F.; Zhu, G-Z.; Shi, Y-H.; Gao, F.; Li, X-L. *Chem. Sel.* **2017**, *2*, 110.
50. Basak, S.; Sen, S.; Rosair, G.; Desplanches, C.; Garribba, E.; Mitra, S. A novel $\mu_{1,1}$ -azido-, μ_2 -alkoxo-, and μ_2 -phenoxo-bridged tetranuclear copper(II) complex with a quinquedentate Schiff-base ligand: magneto-structural and DFT studies. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 366–375, doi.org/10.1071/CH08511.

[D2]. Dariusz Osypiuk, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão. Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases. *Journal of Molecular Structure* 1294(2) (2023) 136337. doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136337

dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão. Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases. *Journal of Molecular Structure* 1294(2) (2023) 136337.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu części badań i interpretacji otrzymanych wyników oraz współredagowaniu tekstu artykułu.



dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS





Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 5
20-031 Lublin

dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

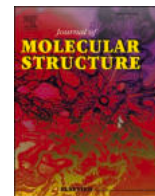
Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão. Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases. *Journal of Molecular Structure* 1294(2) (2023) 136337.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji oraz interpretacji otrzymanych wyników. Współredagowaniu tekstu artykułu oraz odpowiedzi dla recenzentów.

Beata Cristóvão
dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS





Review

Synthesis, thermal behaviour and evaluation of the antioxidant capacity of Zn^{II} complexes with polydentate Schiff bases

Dariusz Osypiuk^{*}, Agata Bartyzel, Beata Cristóvão^{*}

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska Sq. 2, Lublin 20-031, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
Schiff base
Zinc complexes
Thermal studies
Spectroscopic studies
Antioxidant activity

ABSTRACT

The aim of the study presented in this work was to obtain the new Zn^{II} complexes with different N₂O₂⁻, N₃O₄⁻, N₂O₅⁻ and N₂O₃⁻ donors Schiff bases (H₂L¹ (C₂₉H₂₆N₂O₂), H₂L² (C₂₉H₂₆N₂O₂), H₄L³ (C₃₀H₂₉N₃O₄), H₅L⁴·H₂O (C₂₉H₂₈N₂O₆), H₃L⁵·H₂O (C₁₉H₂₄N₂O₄)) and characterized them by various physicochemical methods, such as: elemental analysis, spectroscopic (FTIR) and thermal analysis (TG/DSC, TG-FTIR). The synthesized homonuclear complexes were obtained as polycrystalline solids, stable at ambient temperature with the following formulas: [Zn₃(L¹)₂(CH₃COO)₂] (1), [ZnL²·H₂O] (2), [ZnH₂L³]·0.5H₂O (3), [Zn₂L⁴(CH₃COO)] (4), [Zn₂L⁵(CH₃COO)]·1.5H₂O (5). The results of FTIR spectroscopy indicate that azomethine nitrogen and phenoxide oxygen atoms participate in the coordination of zinc ions, and in some cases, the coordination sphere is supplemented with amino nitrogen atom or oxygen atoms from an acetate ion, a deprotonated hydroxyl group or a water molecule. TG/DSC and TG-FTIR analysis indicate that the thermal decomposition of the Zn^{II} complexes is a multi-stage process depending on the applied Schiff base ligands and the used atmosphere (air or nitrogen). After heating, the complexes containing water molecules undergo a dehydration process, then an organic part is gradually defragmented and combusted/pyrolysed. The pyrolysis processes of the complexes are mainly associated with the release of water, carbon dioxide, ammonia, phenol, methane, carbon monoxide, and acetic acid (for 1, 4 and 5). Additionally, the antioxidant activities of the complexes in reducing power, FRAP (ferric reducing antioxidant power) were investigated. As a standard antioxidant compound, the ascorbic acid was used and the results were expressed as ascorbic equivalent (μmol of ascorbic acid equivalents (AAE) per L). Schiff bases exhibit good antioxidant activity, which is enhanced or comparable when complexed with zinc ions. The exception is complex 3, which has a significantly lower reducing capacity than the corresponding free ligand (H₄L³).

1. Introduction

In recent years, the coordination chemistry of transition metals with Schiff base ligands has attracted a great deal of interest due to their interesting structural, versatile properties and potential applications in various areas such as analytical chemistry, catalysis, luminescent probes, agrochemical, biological fields, etc. [1–9]. The thermal analysis plays an important role in studying the structure and properties of metal complexes with Schiff bases. The results of these studies allow us to obtain information about the thermal stability and decomposition pathways of such compounds. The number of steps and, in particular, the starting temperature of decomposition of complexes is dependant on the type of metal ions and the ligand nature e.g. the kind and amount of the substituents. Thermogravimetry coupled with differential scanning

calorimetry and Fourier-transform infrared is applied to monitor the thermal stability and processes that occur during the heating of coordination compound samples [10,11].

Zinc is one of the essential elements and its importance for health is increasingly appreciated. It is a catalytic component of more than 300 enzymes. It is required for growth, DNA synthesis, RNA transcription, cellular apoptosis, and normal development. Zinc plays also a key role in the immune system [12–16]. The N,O-polydentate Schiff base ligands are often used in the synthesis of Zn^{II} complexes. Complexes of this type allow for understanding the mechanisms of action of zinc enzymes and also show promising antibacterial, antiviral, and anticancer properties [15–21]. Zinc complexes with bis-Schiff bases containing symmetrical salen motifs, i.e., having ONNO donor sites, are of particular interest. This type of Schiff base provides an ideal environment for the

^{*} Corresponding authors.

E-mail addresses: dariusz.osypiuk@mail.umcs.pl (D. Osypiuk), beata.cristovao@mail.umcs.pl (B. Cristóvão).

coordination of transition metal ions, leaving two sites open for the coordination of extra ligands or donor atoms of additional substituents to form metal complexes with higher coordination numbers. For this reason, zinc ions can adopt the various coordination numbers (4, 5, or 6) with the appropriate geometries (tetrahedral, square planar, trigonal bipyramidal, square pyramidal, and octahedral) [22–25]. Due to their interesting properties (e.g., catalytic, photo- and electroluminescence, biological), Schiff base complexes of zinc have become of great interest as functional materials in various fields [15,22,24,26–29].

Significant applications of Schiff bases and their complexes inspired the synthesis and characterization of zinc complexes with different N,O-donor Schiff bases, as well as the evaluation of their antioxidant activity. The synthesized Zn^{II} complexes were characterized using elemental analysis, infrared spectroscopy, and thermal methods (TG/DSC, TG-FTIR). In order to explore their antioxidant properties, the method FRAP was selected. The antioxidant activities of complexes were expressed as equivalents of ascorbic acid and compared with those of the corresponding Schiff base.

2. Experimental

2.1. Materials

All chemicals and solvents were used without further purification and purchased from commercial sources as follows: 1,3-propanediamine, 1,2-propanediamine, diethylenetriamine, 2'-hydroxyacetophenone, 2,2'-dihydroxybenzophenone, 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ) - Sigma-Aldrich Co.; 2-hydroxybenzophenone, zinc acetate dihydrate - Alfa Aesar Co.; L(+)-ascorbic acid - Carl Roth; iron(III) chloride hexahydrate, methanol (MeOH), dimethyl sulfoxide (DMSO) - Chempur.

2.2. Preparation of Schiff bases

The Schiff base ligands (Scheme 1) were synthesized using a similar method described in previous papers [2,30–35]. All compounds were obtained as powders. The chosen physicochemical data are listed in Table 1.

2.3. Synthesis of Zn^{II} complexes

The synthesis of complexes was performed in the methanol solution with the ratio of metal ion to the Schiff base 1:1 (for complexes 1 and 2) or 2:1 (for complexes 3 - 5). An appropriate amount of zinc acetate dihydrate (i.e. 0,0505 g (1 and 2), 0,0886 g (3), 0,0877 g (4), and

0,1275 g (5)) dissolved in methanol (20 mL) was added to a stirred hot solution of appropriate Schiff base (0.1000 g) in MeOH (25 mL). Mixtures containing precipitates were refluxed for 0.5 h. After this time solid products were filtered off and washed several times with methanol. Yields of the formed compounds and some of their physicochemical properties are listed below:

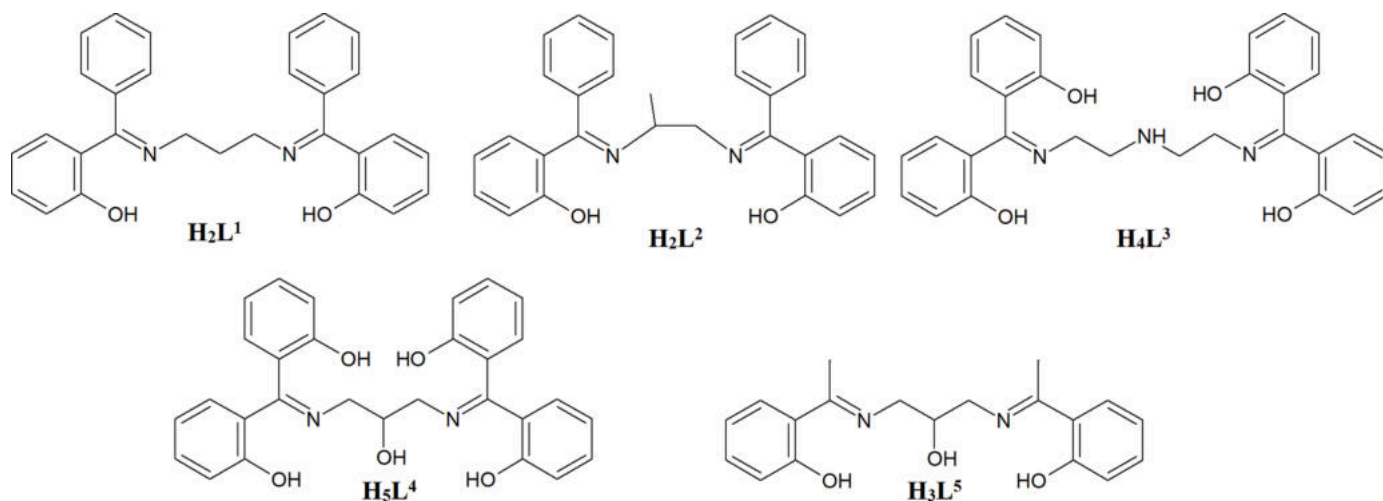
[Zn₃(L¹)₂(CH₃COO)₂] (1) – pale yellow powder; yield, 92.3% (90.5 mg); Elem. anal. for Zn₃C₆₂H₅₄N₄O₈ (FW 1179.34 g mol⁻¹) (%): calcd C 63.14, H 4.62, N 4.75; found C 63.07, H 4.52, N 5.11; FTIR bands (ν/cm⁻¹): 3077vw, 3060vw, 3011vw, 2958vw, 2925w, 1598s, 1588s, 1570vs, 1533vs, 1508w, 1490w, 1465s, 1435vs, 1374vw, 1347m, 1331w, 1323s, 1285w, 1260m, 1239s, 1176w, 1168w, 1152s, 1122m, 1071m, 1043m, 1026w, 1003vw, 994vw, 967vw, 945vw, 930m, 904m, 870w, 854m, 836m, 820m, 774m, 751vs, 721m, 702vs, 695w, 670s, 631m, 612w, 598m.

[ZnL²]·H₂O (2) - cream powder; yield, 84.3% (100.0 mg); Elem. anal. for ZnC₂₉H₂₆N₂O₃ (FW 515.94 g mol⁻¹) (%): calcd C 67.51, H 5.08, N 5.43; found C 67.65, H 5.15, N 5.62; FTIR bands (ν/cm⁻¹): 3288v(br), 3064vw, 3025vw, 2971w, 2925w, 2813vw, 1621m, 1593m(sh), 1586s, 1545w, 1537s, 1490w, 1464m, 1439s, 1433s, 1373w, 1329m, 1305m, 1295s, 1259w, 1233vs, 1175w, 1162m, 1146s, 1129w, 1113m, 1090m, 1074m, 1036m, 1001s, 948w, 911m, 853m, 835s, 823m, 779m, 769m, 764m, 748vs, 723s, 701vs, 676w, 669w, 630m, 614w, 585m, 554w.

[ZnH₂L³]·0.5H₂O (3) – white powder; yield, 54.7% (125.4 mg); Elem. anal. for ZnC₃₀H₂₈N₃O_{4.5} (FW 567.97 g mol⁻¹) (%): calcd C 63.44, H 4.97, N 7.40; found C 63.58, H 4.85, N 7.64; FTIR bands (ν/cm⁻¹): 3607vw, 3566vw, 3523vw, 3295w, 3011vw, 2927vw, 2862vw, 2689vw, 2561w, 1646vw, 1609m, 1586m, 1544m, 1506vw, 1466m, 1451m, 1435s, 1395w, 1314s, 1291m, 1275w, 1258w, 1238s, 1166w, 1148s, 1125w, 1097m, 1052w, 1037m, 1027w, 961w, 953w, 944m, 936m, 919m, 842m, 813m, 761s, 749vs, 721vw, 712w, 687m, 638w, 601w, 594m, 564w, 560vw, 556vw.

[Zn₂L⁴(CH₃COO)] (4) - pale yellow powder; yield, 62.6% (83.7 mg); Elem. anal. for Zn₂C₃₁H₂₆N₂O₇ (FW 669.36 g mol⁻¹) (%): calcd C 55.62, H 3.92, N 4.19; found C 55.26, H 4.27, N 4.52; FTIR bands (ν/cm⁻¹): 3527vw, 3054vw, 2925vw, 2908vw, 2855vw, 2705vw, 2571vw, 1617s, 1609m, 1596m, 1574vs, 1541m, 1507vw, 1502vw, 1489vw, 1471m, 1438vs, 1361m, 1331m, 1320s, 1307s, 1289m, 1276m, 1262m, 1240s, 1222w, 1177w, 1167w, 1151m, 1125m, 1111w, 1096m, 1059m, 1039w, 1028m, 977m, 945w, 920w, 910w, 864w, 847s, 825w, 761vs, 748vs, 705w, 694m, 687m, 678m, 669m, 638w, 610w, 597w, 569vw, 556m.

[Zn₂L⁵(CH₃COO)]·1.5H₂O (5) - white powder; yield, 38.3% (60.1 mg); Elem. anal. for Zn₂C₂₁H₂₅N₂O_{6.5} (FW 540.25 g mol⁻¹) (%): calcd C 46.69, H 4.66, N 5.19; found C 46.53, H 4.42, N 5.28; FTIR bands



Scheme 1. Polydentate Schiff base ligands used in the synthesis of complexes.

Table 1
Characterization data of Schiff base ligands.

Ligand	FW (g mol ⁻¹)	Yield (%)	Colour	Elemental analysis found/calcd. (%)			Refs.
				C	H	N	
H ₂ L ¹ (C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂)	434.53	62.0	yellow	79.96/80.16	5.89/6.03	6.26/6.45	[30]
H ₂ L ² (C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂)	434.53	59.9	yellow	79.77/80.16	5.99/6.03	6.03/6.45	[32]
H ₄ L ³ (C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O ₄)	495.57	97.0	yellow	72.97/72.71	5.85/5.90	8.24/8.48	–
H ₅ L ⁴ ·H ₂ O (C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₆)	500.54	86.4	yellow	69.26/69.59	5.70/5.64	5.68/5.60	[33]
H ₃ L ⁵ ·H ₂ O (C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₄)	344.40	85.4	yellow	66.21/66.26	6.95/7.02	8.44/8.13	[34]

(ν/cm⁻¹): 3206w(br), 3019vw, 2901vw, 2867vw, 1625s, 1605s, 1597s, 1573vs, 1541s, 1473m, 1439vs, 1422s, 1337w, 1309vs, 1296vs, 1259s, 1227s, 1221s, 1166m, 1160m, 1142m, 1104m, 1069m, 1059m, 1034w, 1019w, 989w, 962w, 944m, 902w, 874w, 846s, 762vs, 750vs, 678m, 664m, 630w, 613m, 588s, 553s.

2.4. Methods and physical measurements

A Perkin–Elmer 2400 CHN elemental analyser was used to determine the content of C, H, and N elements. The FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 FTIR using the ATR technique. The spectra were collected between 4000 cm⁻¹ and 540 cm⁻¹, with a resolution of 4 cm⁻¹ for 16 scans (Figs. S1–S5). The most important bands are given in Table 2. The thermogravimetric investigation (TG/DSC) was performed on a Setaram Setsys 16/18 thermal analyser in an open Al₂O₃ crucible in a flowing air atmosphere. Samples (6.90–7.94 mg) were heated (10 °C min⁻¹) in the temperature range of 30–800 °C. The thermal behaviour of complexes was also studied by thermogravimetry coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (TG–FTIR) in a nitrogen atmosphere. The measurements were performed using a TG Q5000 analyser interfaced with the Nicolet 6700 FTIR spectrophotometer. The analysis was run with 15.20–17.34 mg appropriate complex placed into an open platinum crucible, at a heating rate of 20 °C min⁻¹ from an ambient temperature (~22–30 °C) to 700 °C. The FTIR spectra were recorded in the range of 4000–600 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ and 6 scans per spectrum. The total antioxidant activity of free ligands and complexes was evaluated by FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) method. Experiment was performed according to the slightly modified method proposed by Benzie and Strain [36]. Working FRAP solution was prepared by mixing acetate buffer (300 mmol L⁻¹; pH 3.6), 10 mM TPTZ solution (in 40 mmol L⁻¹ HCl), and ferric chloride solution (20 mmol L⁻¹) in the ratio

10:1:1. The mixture was incubated for 15 min at 37 °C before use. The solution of Schiff bases and complexes (1000 μmol L⁻¹ for all compounds except 1) was prepared in DMSO due to the poor solubility of complexes in polar solvents such as methanol and ethanol. The compound 1 is much less soluble than others and for this reason, a lower concentration (500 μmol L⁻¹) stock solution was prepared. In a vial, the 3.15 mL of FRAP and the studied solution of tested compounds (350 μL or 105 μL in 245 μL of DMSO and also for complex 1: 210 μL in 140 μL of DMSO) were mixed and incubated at 37 °C for 30 min in dark. Each solution was prepared in sextuplicate. The absorbance of the mixture was measured against the blank (3.15 mL of FRAP with 350 μL of DMSO) at 593 nm by utilising a GENESYS 10S UV–Vis spectrophotometer (Thermo Scientific). The ascorbic acid (vitamin C) was used as a standard in this assay. A stock solution of ascorbic acid (100 μg mL⁻¹) was prepared in distilled water and its calibration curve was obtained by using its concentrations ranging from 0.75 μg mL⁻¹ (4.26 μmol L⁻¹) to 10.00 μg mL⁻¹ (56.78 μmol L⁻¹). The results were expressed as μmol of ascorbic acid equivalents (AAE) per L.

3. Results and discussion

The Schiff bases H₂L¹ and H₂L² used to synthesise compounds 1 and 2 contain four possible coordination sites (N₂O₂-core). Therefore, complexes were synthesised by the mixing metal ion and the respective ligand in methanol solutions in a 1:1 ratio. This led to the formation of trinuclear (1) and mononuclear (2) compounds. The H₂L¹ ligand was also utilised to prepare the Cu(II) and Ni(II) coordination compounds. Using the same ratio of reagents (1:1) and the same solvent resulted in the formation of mononuclear compounds [30,33]. Other ligands, i.e. H₄L³, H₅L⁴ and H₃L⁵, contain in their structure additional oxygen (-OH) and nitrogen (-NH-) donor atoms capable of coordinating with the Zn^{II}

Table 2
Selected infrared absorption bands of the Schiff base ligands and complexes 1–5 (cm⁻¹).

Compound	ν(O–H)	ν(C = N)	ν _{as} (COO ⁻)	ν _{as} (COO ⁻)	δ(O–H) ^a	ν(C–O)
H ₂ L ¹	2561 ^a	1606	–	–	1302	1257 ^a
1	–	1598	1571	1435	–	1239 ^a
H ₂ L ²	2556	1604	–	–	1413	1256 ^a
2	3288 ^c	1593	–	–	–	1233 ^a
H ₄ L ³	2513 ^a	1601	–	–	1328, 1300	1224 ^a
3	3607 ^c	1609	–	–	1314	1238 ^a
	3566 ^c					
	3523 ^a					
	2560 ^a					
H ₅ L ⁴	3612 ^b	1589	–	–	1336	1258 ^a , 1118 ^b , 1101 ^b
	3218 ^c					
	2548 ^a					
4	3527 ^a	1617	1574	1438	1331	1240 ^a , 1125 ^b , 1111 ^b , 1096 ^b
	2705 ^a					
	2571 ^a					
H ₃ L ⁵	3257 ^c	1608	–	–	1325	1269 ^a , 1112 ^b
	3144 ^b , 2760 ^a					
	2551 ^a					
5	3206 ^c	1625	1573	1439	–	1259 ^a , 1104 ^b

^a phenol/phenoxide.

^b alcohol/alkoxide.

^c H₂O.

ion. For this reason, the complexes **3–5** have been synthesised by mixing a methanol solution of zinc acetate salt and appropriate ligand in the molar ratio of 2:1, resulting in the formation of one mononuclear ($\text{ZnH}_2\text{L}^3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) and two dinuclear ($\text{Zn}_2\text{L}^4(\text{CH}_3\text{COO})$ and $\text{Zn}_2\text{L}^5(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 0.1.5\text{H}_2\text{O}$) compounds. The dinuclear complexes of H_5L^4 and H_3L^5 with copper(II) were also prepared [33,34].

3.1. Infrared spectroscopy

The FTIR spectra of the complexes, in comparison with those of the free ligands, display specific changes, which allows proposing possible types of coordination and their structure. Significant spectral bands of the free ligands and zinc complexes and their assignments are reported in Table 2. The FTIR spectra data of complexes are also reported in the Experimental section and shown in Figs. S1–S5, Supplementary material.

According to the literature [37], the C=N imine bond, characteristic of Schiff bases, absorbs in the range of 1690–1620 cm^{-1} . In FTIR spectra of synthesized Schiff base ligands, the sharp and intense peaks derived from the $\nu(\text{C}=\text{N})$ band are shifted towards lower frequencies (1606–1589 cm^{-1}) and coupled with the $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibration. The lowering of the frequency can be due to the presence of a strong intramolecular hydrogen bond $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}=\text{C}$, which causes a decrease in the C=N bond order [2,3,31,38]. In the spectra of complexes, this band is shifted towards lower (1 and 2) or higher (3–5) wavelengths (Table 2) which indicates the coordination of Zn^{II} centers via nitrogen atoms [2, 39–41]. The zinc ions are also coordinated by oxygen atoms of deprotonated phenol groups. The peak assigned for O–H in-plane bending vibration in the FTIR spectra of free ligands occurs at 1413–1300 cm^{-1} . This band is not observed for complexes 1, 2 and 5 indicating deprotonation of the phenolic groups and formation of the neutral complexes. Additionally, during the complexation process, the stretching vibrations $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ are shifted to lower wavenumbers confirming the coordination of the metal centre by oxygen atoms of phenoxy groups. In the case of complexes 3 and 4, the band observed at 1314 cm^{-1} and 1331 cm^{-1} (Table 2) can be associated with $\delta(\text{O}-\text{H})$ of phenol groups. These bands are shifted about 14/6 cm^{-1} , and their intensity changes compared to the corresponding free ligand. The H_4L^3 and H_5L^4 Schiff bases contain four phenol groups in their structure. The presence of $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{phenol}}$ vibrations in the spectra of complexes can indicate that only two phenolate groups participate in the coordination of Zn^{II} ions while the remaining phenolic groups are protonated [3,31,33,38]. The strong bands observed at 1574–1571 cm^{-1} and 1439–1435 cm^{-1} in spectra of complexes 1, 4 and 5 were assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibration of COO^- , respectively. The possible coordination of carboxylate groups in obtained compounds was determined based on the separation parameter $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$. This value for zinc acetate is 113 cm^{-1} , while sodium acetate equals 142 cm^{-1} . In studied complexes, the coordination mode of acetate ion is probably a bridging one. The $\Delta\nu$ values for complexes (134–136 cm^{-1}) are greater than those of the chelating (bidentate) complex ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) and close to the ionic value (sodium acetate) [42,43]. Complexes 2, 3 and 5 were obtained as hydrates. The bands characteristic of the water molecule are observed at 3288 and 1627 cm^{-1} (2), 3607, 3566 and 1646 cm^{-1} (3) and 3206 and 1625 cm^{-1} (5). This is characteristic of lattice water [9,42,44]. It is worth mentioning that in the case of complex 3 this band is coupled with stretching vibration of the $\nu(\text{C}=\text{N})$. In complexes 4 and 5 the metal ions are probably also coordinated by a deprotonated hydroxyl group present in the aliphatic chain. The $\nu(\text{C}-\text{O})$ vibrations of the $>\text{C}-\text{OH}$ group occur at 1118 cm^{-1} , 1101 cm^{-1} (for H_5L^4) and 1112 cm^{-1} (for H_3L^5). In the FTIR spectra of complexes, the peaks assigned to these vibrations are of lower intensity and shifted in relation to those observed for the appropriate free ligand (Table 2), which can confirm the coordination of metal centre by oxygen atoms of alkoxide group. The H_4L^3 Schiff base contains a secondary amine nitrogen atom in the structure, which probably also binds the metal centre. The very weak, sharp band of $\nu(\text{N}-\text{H})$ vibration

was recorded at 3361 cm^{-1} in the spectrum of the free ligand. This band is shifted toward lower frequencies and has a higher intensity for complex 3 (3295 cm^{-1}).

3.2. Thermal analysis

Thermal analysis of complexes 1–5 was studied by means of the TG/DSC (air) and TG-FTIR (nitrogen) techniques. The TG/DSC/DTG and TG curves providing information about the thermal behaviour of the complexes are shown in Fig. 1. Thermal decomposition data are also summarised in Table 3.

3.3. Complex 1

Complex 1 is stable at room temperature. As shown in Fig. 1a, in an air atmosphere the decomposition process proceeds in two stages, leaving zinc oxides as the final residue. The first step occurs at 310–394 °C with an initial mass loss of 36.06%. It is probably associated with the loss of acetate ions, as well as partial degradation and combustion of the Schiff base anions.

The intermediate products are unstable and immediately undergo further degradation and combustion, which is accompanied by a significant exothermic effect. The final product formed at 540 °C was identified as ZnO (found/calcd. total mass losses: 79.59/79.29%). The thermal behaviour of 1 was also studied under a nitrogen atmosphere (Fig. 1f) together with the infrared spectroscopy analysis of gaseous decomposition products (Fig. 2). The pyrolysis of 1 occurs in one well separated stage and the decomposition process is not completed under measurement conditions. The degradation of the complex in an inert atmosphere starts at a higher temperature (above 320 °C) than it was observed in air. At the beginning of the decomposition process in the N_2 stream, the elimination of acetate anions as acid molecules is observed (Fig. 3). The weak bands characteristic of CH_3COOH appear in FTIR spectra at 336 °C together with the product of its pyrolysis, i.e. water and carbon dioxide. The beginning of the Schiff base degradation begins at about 375 °C by breaking the azomethine bonds as evidenced by the presence of two characteristic maxima at 966 cm^{-1} and 931 cm^{-1} assigned to NH_3 molecule [2,33].

With the increasing temperature in FTIR spectra of the evolved gas phase, the bands related to phenol (386 - 657 °C) and benzonitrile (400 - 481 °C) are also detected (Fig. 3). At a higher temperature, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ bands disappeared in the spectra, whereas new peaks characteristic of CO (597 °C - double peaks at 2275–2050 cm^{-1}) [2,24] are noted. This stage is finished around 622 °C and only the bands characteristic of CO, CO_2 , H_2O , NH_3 and phenol are present in the FTIR spectra of the evolved gas phase. The second stage of pyrolysis, which is not clearly marked on the TG curve, starts at ca. 660 °C. The difference in the mass loss recorded at 660 °C and the final temperature (700 °C) is 0.65%.

During this slow pyrolysis, the new gaseous product methane (at the range 3175–2900 cm^{-1} with a characteristic maximum at 3016 cm^{-1}) appears. The CH_4 was probably emitted at a lower temperature, but the bands of phenol overlapped its vibrations.

3.4. Complex 2

Complex 2 was obtained as hydrate and its decomposition is preceded by water loss (Fig. 1b). The dehydration process occurs at 108–178 °C and is associated with an endothermic peak (enthalpy equals 19.62 kJ mol^{-1}). The observed mass loss for this step is 3.90% indicating that one molecule of water is eliminated (calcd. mass loss 3.49%). The anhydrous complex is stable up to 365 °C. Above this temperature, two steps of the decomposition process occur.

Within the first stage 32.57% of mass loss is observed (Table 3) resulting in the formation of an unstable, intermediate product at 449 °C. This interval is mainly related to the defragmentation of the Schiff base and releasing the volatile products of decomposition. The

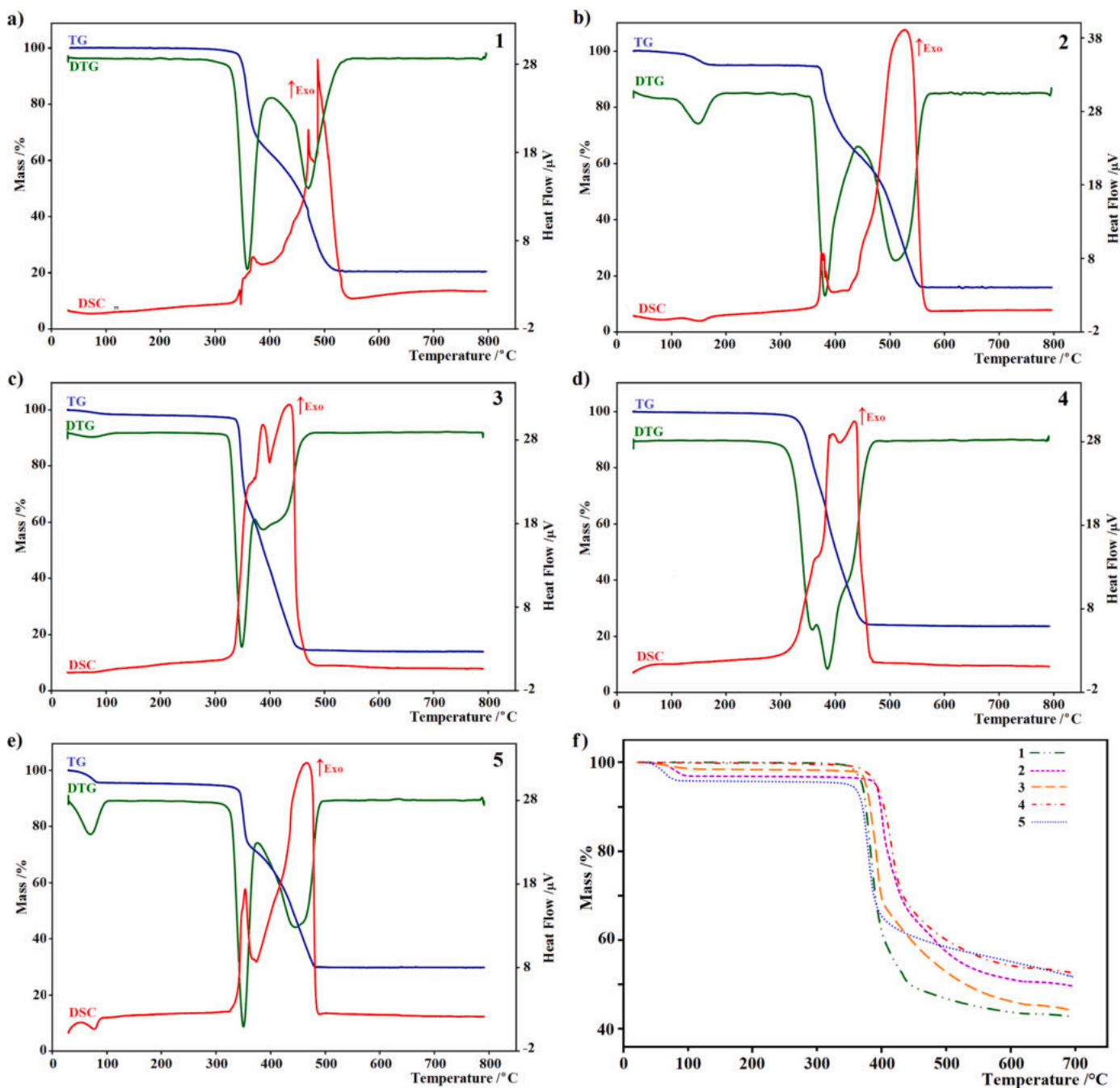


Fig. 1. (a)–(e) TG, DTG and DSC curves of 1–5 in air; (f) TG curves of 1–5 in nitrogen.

second stage is characterized by fast mass loss (47.69%) and involves the combustion of the remaining part of the organic ligand, which is accompanied by a significant exothermic effect. The final product, ZnO, is formed at 568 °C (found/calcd. overall mass loss: 84.16/84.22%). The thermal decomposition of **2** under a nitrogen atmosphere also begins with the desolvation process, which unexpectedly occurs in the lower range of temperature (51–99 °C) compare to that observed in an oxidizing atmosphere. The presence of characteristic bands of water molecules in the range 3450–4000 cm^{-1} and 1300–1950 cm^{-1} in the FTIR spectra of the evolved gas phase confirms that the complex has been synthesized as a hydrate (Fig. 4). The pyrolysis of the anhydrous complex starts at 373 °C and at the beginning of this process the bands of CH_4 (405 °C), NH_3 (408 °C), benzonitrile (414 °C), benzene (414 °C), CO_2 (405 °C) and H_2O (405 °C) were found in the FTIR spectra. This indicates that degradation of the Schiff base anion starts from the

aliphatic part of the compound (removing a methyl group) with the simultaneous breaking of the azomethine bonds. The further heating results in the release of phenol and carbon oxide molecules, which weak characteristic bands appear in the FTIR spectra at 465 °C and 578, respectively. At the end of this stage (622 °C) in the FTIR spectra only the bands characteristic of CO_2 , H_2O , NH_3 , CO and $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ were recorded. The further slow pyrolysis starts above 665 °C, and the mass loss in the range of 665–700 °C is 1.04%. This stage is associated with the pyrolysis of the remaining part of the unburned fragment of the organic matrix resulting in the evolution of the following gaseous products: CO , CO_2 , H_2O and traces amount of CH_4 , ammonium and phenol.

Table 3
Thermal analysis data for complexes (1–5).

Complex	Atm	Temperature range/ °C	T_{peak} / °C	Mass loss/%
1	Air	310–394	359	36.06
		394–540	471	43.55
	N ₂	335–622	383; 434	43.42
2	Air	660–	-	-
		108–178	148	3.90
		365–449	381	32.57
	N ₂	449–568	510	47.69
		51–99	80	3.13
3	Air	373–622	401; 414; 422	46.24
		665–	-	-
		39–114	72	1.61
	N ₂	329–366	349	35.46
		366–481	388	48.45
		41–105	69	1.56
		359–627	383; 393	53.04
4	Air	645–	-	-
	N ₂	299–468	358; 385	75.94
		343–627	413	46.29
5	Air	652–	-	-
		33–94	170	4.74
		311–370	350	23.74
	N ₂	370–493	446	41.41
		38–91	66	5.2
	338–	379	-	

Atm –atmosphere of analysis. T_{peak} – DTG peak temperature (maximum change of weight).

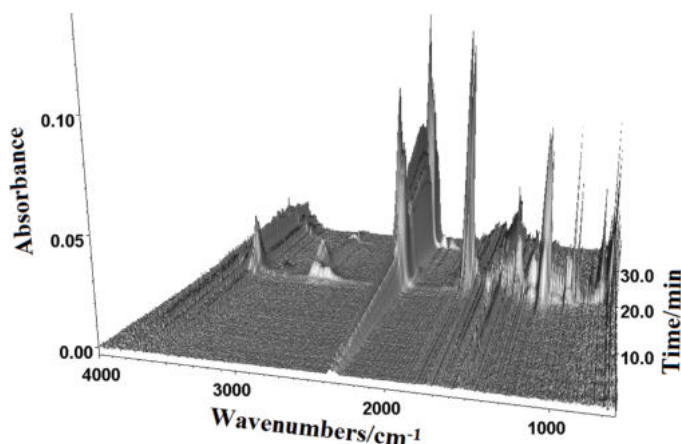


Fig. 2. FTIR spectra of gaseous products evolved during the decomposition of 1.

3.5. Complex 3

As can be seen on the TG curve (Fig. 1c) complex 3 similar to the previous one was obtained as a solvate. The first step of the compound thermal transformation appears at 39–114 °C (air) and 41–105 °C (nitrogen). This stage is associated with the desolvation process. Based on the TG-FTIR analysis of evolved gases, it was found that in this stage water molecules are released (Fig. 5). The calculated mass loss due to dehydration process (elimination of a half molecule of water) is 1.58%, while the measured mass loss is 1.61% (air) and 1.56% (nitrogen). Similar to 2, the degradation and combustion of anhydrous complex 3 under the oxidizing conditions follow in two steps. The decomposition of 3 begins at 329 °C. In contrast to compounds 1 and 2, this stage is related not only to the defragmentation of Schiff base and releasing the volatile products of its decomposition, but it is also primarily associated with their combustion as evidenced by the large exothermic effect. The formed product in this stage is unstable and immediately undergoes further decomposition and combustion to ZnO (found/calcd. total mass losses: 85.52/85.67%).

The thermal degradation of the organic part of the complex in nitrogen starts at a slightly higher temperature than in the air i.e. 359 °C. The first bands, which appear in the FTIR spectra of emitted gases, are characteristic of ammonia molecules. This can indicate that the pyrolysis process begins with the degradation of the aliphatic unit of 3 and the breaking of the amine and azomethine bonds. This results in destabilization and pyrolysis of the remaining part of the molecule and in the gaseous decomposition products appear the following molecules: water, carbon dioxide and phenol (Fig. S6). At the end of this stage (627 °C), in the mixture of emitted gasses the phenol, NH₃, CO₂, CO and H₂O are present. Heating over 645 °C leads to further slow pyrolysis. However, the decomposition process is not completed under measurement conditions, overall mass loss at the final temperature of analysis (700 °C) is 55.83%.

3.6. Complex 4

As can be seen on the TG curve (Fig. 1d), in contrast to the other studied complexes, the decomposition process in an oxidizing atmosphere of 4 takes place in one step. The final product, zinc oxide, is formed at 468 °C (found/calcd. mass loss: 75.94/75.68%). The pyrolysis process of 4 starts at a higher temperature (345 °C) than the combustion one. At the beginning, at 352 °C in the FTIR spectra the bands characteristic of acetic acid and products of their decomposition, i.e. CO₂ and H₂O, are only detected (Fig. 6). This confirmed the presence of acetic ion in the structure of complex 4. Further heating leads to the emission of carbon oxide (397 °C), methane (407 °C), ammonia (411 °C) and phenol (435 °C) indicating the pyrolysis of the Schiff base. At the end of this stage of pyrolysis as well as at the final temperature of analysis (700 °C) on the FTIR spectra only bands characteristic of CO₂, water and phenol are observed.

3.7. Complex 5

The TG/DSC curves registered for complex 5 are shown in Fig. 1e and indicate a three-step thermal decomposition pattern. The lattice water is eliminated in one step in the range 33–94 °C; the observed mass loss is 4.74% while calculated one equals 5.00%. This interval is accompanied by endothermic effects. The enthalpy of the dehydration process is 49.81 kJ mol⁻¹. A similar process is observed on the TG curve recorded in the nitrogen atmosphere (found mass loss of 4.91%). The analysis of the FTIR spectra of the gaseous products (Fig. 7) confirms that the water molecule is released during the first stage. The anhydrous compound in the air atmosphere is stable up to 311 °C. Heated above this temperature it undergoes degradation where probably at first the acetic ion, as well as partial defragmentation of Schiff base and releasing the volatile products of its decomposition, is observed. The formed at 370 °C products are unstable and immediately combusted forming the final residue ZnO, the found and calculated total mass losses are 70.09% and 69.86%, respectively. In an inert atmosphere after the dehydration process, the pyrolysis of 5 proceeds in one step, and it can be observed from the TG curve that it was not completed under the measurement condition (Fig. 1f).

The beginning of pyrolysis (338 °C) is associated with the removal of the acetate ion, which is confirmed by the FTIR spectra analysis of the gaseous products. At 344 °C, the characteristic bands of acetic acid, CO₂ and H₂O are observed. The destruction and partial pyrolysis of the Schiff base starts at around 360 °C, as indicated by the appearance of bands characteristic of the NH₃ (364 °C) and CH₄ (376 °C) molecules in FTIR spectra. The further degradation of the organic matrix involves the evolution of phenol. The first characteristic, qualitative bands for C₆H₅OH are detected at 410 °C. At the end of the analysis (700 °C), the pyrolysis process is associated with the emission of the following gaseous products: CO₂, H₂O, CH₄ and trace amounts of NH₃.

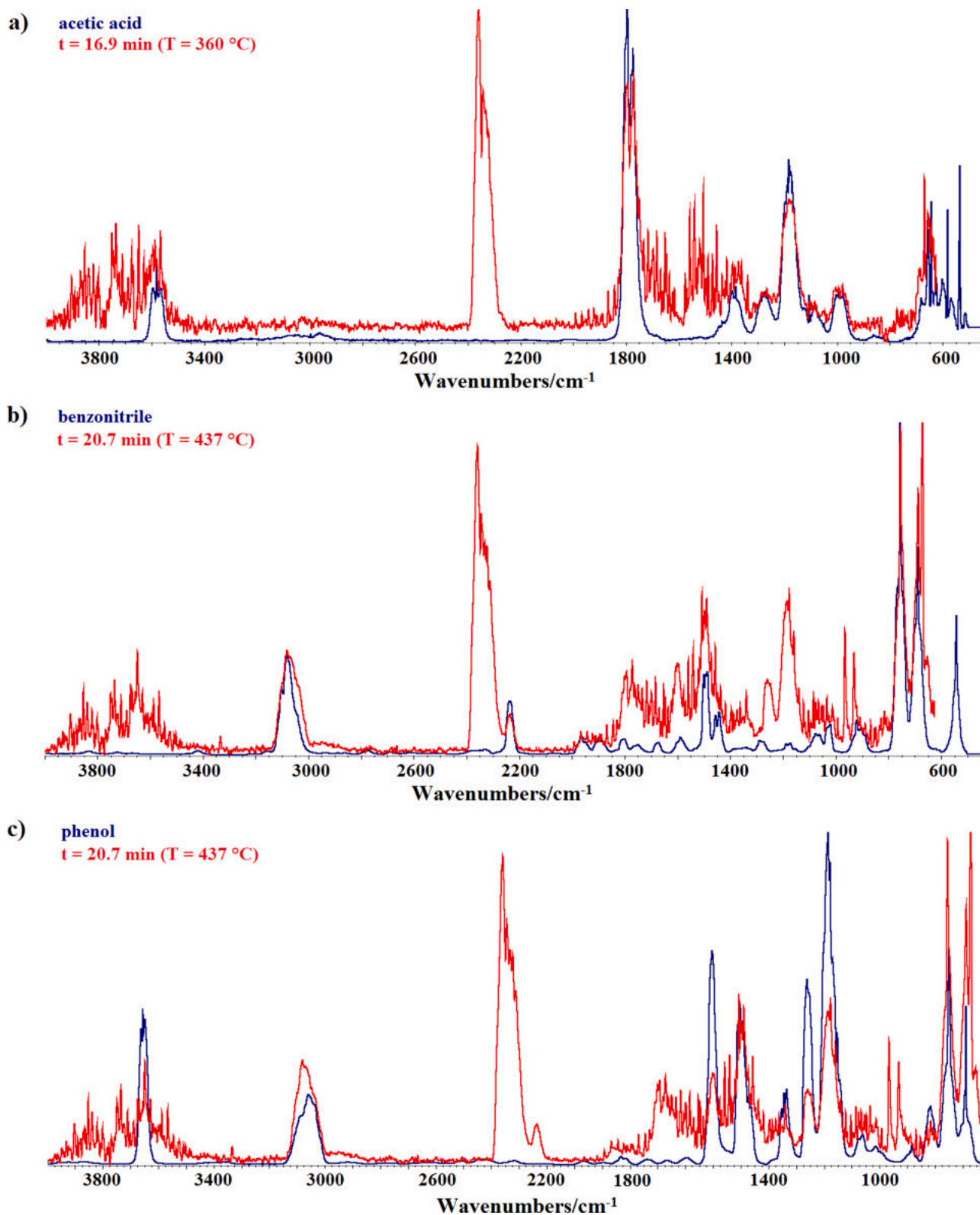


Fig. 3. (a) FTIR spectra of acetic acid in gas state and gaseous products of **1** decomposition at 360 °C; (b) FTIR spectra of benzonitrile in gas state and gaseous products of **1** decomposition at 437 °C; (c) FTIR spectra of phenol in gas state and gaseous products of **1** decomposition at 437 °C.

3.8. Proposed structure of synthesised Zn^{II} complexes

Based on elemental, thermal and spectroscopic analyses, the structure of synthesised Zn^{II} complexes was suggested (Fig. S7). Compound **1** was obtained as a trinuclear complex, whose structure is probably

similar to those obtained by Dey et al. [15], You et al. [25], and Ülkü et al. [45]. In trinuclear complex **1** two zinc centers are coordinated via the N₂O₂-core of two different (L¹)²⁻ ions and additionally via μ -O_{acetate} atom. The third zinc ion is surrounded by four phenolates and two carboxylate oxygen atoms (Fig. S7a). The coordination environment of

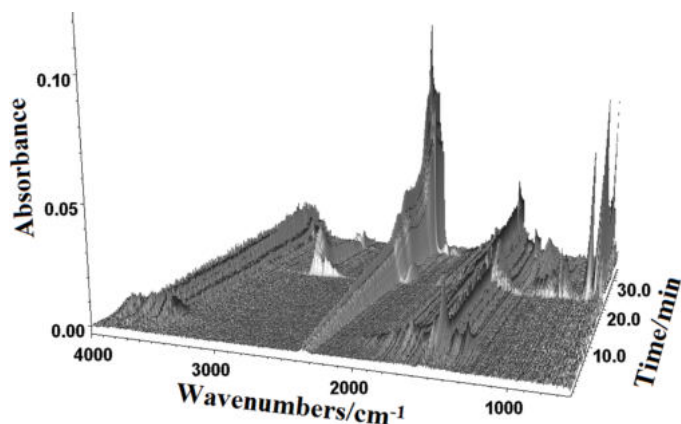


Fig. 4. FTIR spectra of gaseous products evolved during the decomposition of 2.

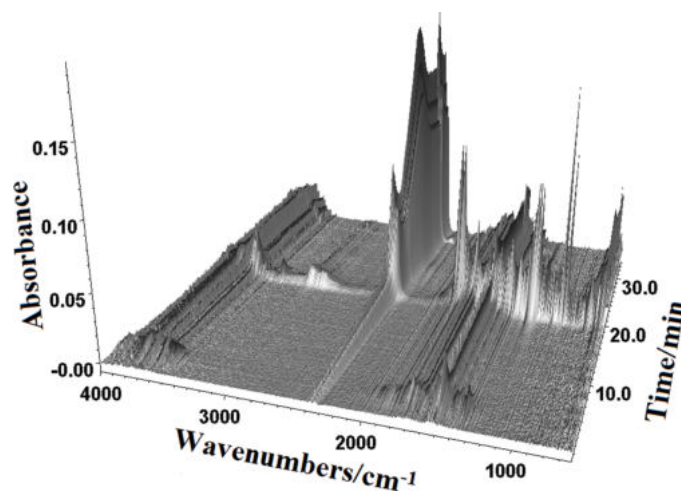


Fig. 7. FTIR spectra of gaseous products evolved during the decomposition of 5.

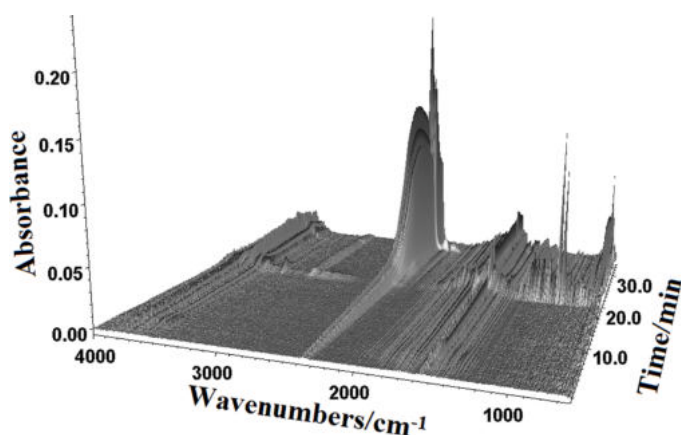


Fig. 5. FTIR spectra of gaseous products evolved during the decomposition of 3.

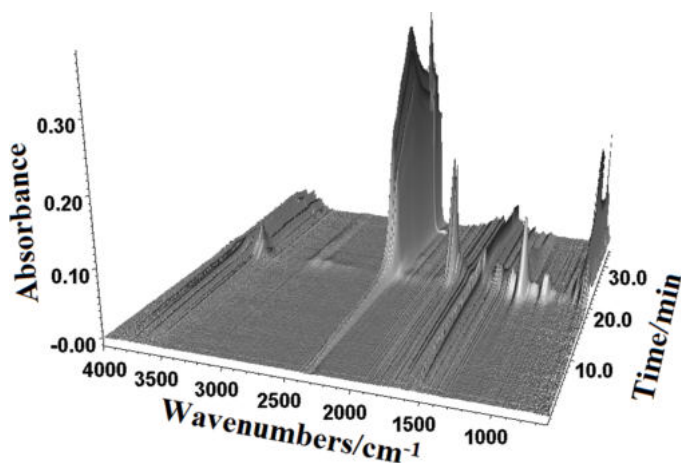


Fig. 6. FTIR spectra of gaseous products evolved during the decomposition of 4.

zinc ions in complex 2 is probably similar to related mononuclear hydrates previously described in the literature [21,28,29,46–48], i.e., it consists of two azomethine nitrogen atoms, two phenolates oxygen atoms, and one oxygen of a water molecule. In mononuclear complex 3, the H_4L^3 ligand coordinates the zinc ion via two azomethine N-atoms and two deprotonated phenolic O-atoms, and likely also by the nitrogen

atom of the amine group, as in the compound obtained by Freyberg and co-workers [49]. In the case of dinuclear complexes 4 and 5 the metal centers are probably doubly bridged by the μ -alkoxo oxygen and the μ -acetate anion, giving rise to a Zn_2O_3 metallacycle similar to that observed for previously reported complexes of copper(II) [33,34].

3.9. Antioxidant properties

A capacity to transfer a single electron, i.e. the antioxidant properties of free ligands and their zinc complexes, was determined by a FRAP assay, which belongs to the electron transfer reaction method (ET) where the relative reactivity of antioxidants is dependant on their deprotonisation and ionization potential [50]. All assays were carried out in sextuplicate and the average value was obtained. The reducing powers of the tested Schiff bases and their zinc complexes were studied for two different concentrations. The FRAP values were calculated based on a calibration curve of L(+)-ascorbic acid ($0-56,78 \mu\text{mol L}^{-1}$, Fig. S8) and were expressed as AAE. As can be seen in Fig. 8, all studied compounds can reduce Fe^{3+} ions to Fe^{2+} ions, and this ability increased with the increase of their concentrations. The present findings also indicated that almost all complexes have comparable or greater reducing ability than the appropriate free Schiff base.

The presence of hydroxyl groups plays a key role in the antioxidant properties of Schiff bases [50,51]. Phenolates are more easily oxidized than the corresponding phenols [36] which may be the reason for the improved antioxidant properties of the complexes. Compound 3 is the exception, this complex has lower antioxidant properties than free H_4L^3 ligand. There is an amino group (NH) in the structure of the ligand, which can also affect the antioxidant capacity of Schiff base and the appropriate complex [51,52]. The lower antioxidant activity of 3 compared to H_4L^3 may be due to the involvement of the nitrogen atom in the coordination of the zinc ion and thus the reduction of the electron-donating ability of the NH group [52].

4. Conclusions

The new mono-, di- and trinuclear solvate or solvent-free Zn^{II} complexes of Schiff base were synthesised and characterized. All complexes are stable at room temperature. The TG-FTIR analysis confirmed the presence of water molecules in the structure of 2, 3 and 5. At first, the solvated complexes undergo a dehydration process. Similar to the previously described nickel(II) and copper(II) complexes with appropriate Schiff bases [30,33,34], the solvent-free zinc complexes are characterized by good thermal stability. Their decomposition begins above 300°C



Fig. 8. Ferric reducing antioxidant potential (FRAP) values of Schiff bases and their zinc complexes solutions in terms of ascorbic acid equivalents. Results shown are the average value of six replicates with mean±SD ($n = 6$).

and proceeds in one (4) or two (1–3, 5) stages. The combustion of the organic part for compound **1** starts at a higher temperature compared to **2**. The ligands used for the synthesis of these complexes have similar molar mass, but they differ by the aliphatic chain. This may have influenced the composition and structure of **1** (trinuclear) and **2** (mononuclear). The number of metallic centers and the presence of the additional bridging ligand (acetate ion) reduce the thermal stability of the solvent-free compound. Complexes **4** and **5** have similar structures, i. e. they were synthesized as dinuclear compounds. In the structure of the H₅L⁴ used for synthesis **4**, there are four substituted benzene rings, whereas in the H₃L⁵ ligand applied for preparation of **5**, only two. The differences in the structure of ligands may have affected the temperature range and the number of combustion steps of compounds. The final, solid residue of combustion for all complexes in air is ZnO. The FTIR spectra of the gas phase products indicate that the pyrolysis of **1–5** is connected mainly with the release of water, carbon dioxide, ammonium, phenol, methane, carbon monoxide as well as acetic acid (for **1**, **4** and **5**). The same gaseous products were recorded in the FTIR spectra of nickel(II) and copper(II) complexes [30,33,34]. The Schiff bases and their zinc complexes exhibit significant ability to reduce Fe³⁺ ions to Fe²⁺ ions. The antioxidant activity of the present compounds could be attributed to the active phenol/phenolate, hydroxyl/hydroxylate and other electron donating groups. The relation between molecular structures and bioactivity requires further research.

CRedit authorship contribution statement

Dariusz Osypiuk: Conceptualization, Methodology, Writing – original draft, Formal analysis, Investigation. **Agata Bartyzel:** Resources, Methodology, Writing – original draft, Writing – review & editing, Formal analysis, Investigation. **Beata Cristóvão:** Methodology, Investigation, Supervision, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2023.136337.

References

- [1] E. Liu, L. Li, K. Davis, G. Zhang, Synthesis and structural characterization of dinuclear zinc(II) and europium(III) complexes based on a bis-hydrazone ligand, *J. Mol. Struct.* 1188 (2019) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.044>.
- [2] A. Bartyzel, Synthesis, thermal study and some properties of N₂O₄-donor Schiff base and its Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 2133–2147, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5804-0>.
- [3] B. Cristóvão, B. Mirosław, Propeller-like heterotrimeric Cu^{II}-Ln^{III}-Cu^{II} compounds – physicochemical properties, *Inorg. Chim. Acta* 401 (2013) 50–57, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.03.013>.
- [4] A.S. Assran, H. Elkik, M. Algethami, M.H.M.A. El-Wafa, M. Alsuhybani, T. A. Aljohani, Gamma-ray irradiation and characterization of synthesized bidentate and tetradentate Schiff base ligands and their complexes with some transition metal ions, *J. Saudi Chem. Soc.* (2023), 101618, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2023.101618>.
- [5] G.N. Reddy, V. Losetty, C.H. Yadav, Synthesis of novel Schiff base metal complexes and their spectroscopic characterization, biological activity and molecular docking investigation, *J. Mol. Struct.* 1282 (2023), 135161, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135161>.
- [6] M.S. More, P.G. Joshi, Y.K. Mishra, P.K. Khanna, Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review, *Mater. Today Chem.* 14 (2019), 100195, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100195>.
- [7] A.S. Gautam, R. Kumar, P. Singh, N. Gandhi, P. Jain, Pharmacological aspects of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes: an Insight, *Results Chem.* 5 (2023), 100849, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100849>.
- [8] N.R. Divyashree, H.D. Revanasiddappa, N.R. Bhavya, M. Mahendra, B. Jayalakshmi, C. Shivamallu, S.P. Kollur, Azaneylylidene-based tetradentate Schiff base as a new “ON-OFF” fluorescent probe for the detection of Cu(II) ion: synthesis, characterization and real sample analysis, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 292 (2023), 122435, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122435>.
- [9] A. Bartyzel, A.A. Kaczor, Synthesis, crystal structure, thermal, spectroscopic and theoretical studies of N₃O₂-donor Schiff base and its complex with Cu^{II} ions, *Polyhedron* 139 (2018) 271–281, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.003>.
- [10] W.A. Zoubia, A.A. Salih Al-Hamdani, Y.G. Koa, Schiff bases and their complexes: recent progress in thermal analysis, *Sep. Sci. Technol.* 52 (2017) 1052–1069, <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1267756>.

- [11] L. Zapala, M. Kosińska-Pezda, U. Maciolek, E. Byczyński, Study of the thermal behavior, evolved gas analysis and temperature diffraction patterns of new light lanthanide complexes with niflumic acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 169 (2023), 105794, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105794>.
- [12] M.G. Skalnaya, A.V. Skalnaya, *Essential Trace Elements in Human Health: A Physician's View*, Publishing House of Tomsk State University, Tomsk, 2018. Publishing House of Tomsk State University, vol. 224.
- [13] E. Mocchegiani, J. Romeo, M. Malavolta, L. Costarelli, R. Giacconi, L.E. Diaz, A. Marcos, Zinc: dietary intake and impact of supplementation on immune function in elderly, *Age* 35 (2013) 839–860, <https://doi.org/10.1007/s11357-011-9377-3>.
- [14] G. Parkin, Synthetic analogues relevant to the structure and function of zinc enzymes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 699–767, <https://doi.org/10.1021/cr0206263>.
- [15] D. Dey, G. Kaur, M. Patra, A.R. Choudhury, N. Kole, B. Biswas, A perfectly linear trinuclear zinc Schiff base complex: synthesis, luminescence property and photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticle, *Inorg. Chim. Acta* 421 (2014) 335–341, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.06.014>.
- [16] K.M. Wyss, E.E. Hardy, A.E.V. Gordon, An example of enhanced emission of a pyridine containing schiff base zinc²⁺ complex, *Inorg. Chim. Acta* 492 (2019) 156–160, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.032>.
- [17] D. Majumdar, D. Das, S.S. Sreejith, S. Dase, J.K. Biswas, M. Mondal, D. Ghosh, K. Bankura, D. Mishra, Dicyanamide-interlaced assembly of Zn(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde type compartmental ligands: syntheses, crystal structures, FMO, ESP, TD-DFT, fluorescence lifetime, *in vitro* antibacterial and anti-biofilm properties, *Inorg. Chim. Acta* 489 (2019) 244–254, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.022>.
- [18] S. Shahraiki, M.H. Majid, A. Heydari, Novel tetradentate Schiff base zinc(II) complex as a potential antioxidant and cancer chemotherapeutic agent: insights from the photophysical and computational approach, *J. Mol. Struct.* 1177 (2019) 536–544, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.005>.
- [19] M.I. Khan, S. Gul, M.A. Khan, Schiff Bases and Their Metallic Derivatives: Highly Versatile Molecules with Biological and a Biological Perspective, Stability and Applications of Coordination Compounds, IntechOpen, 2020, <https://doi.org/10.5772/intechopen.80799>.
- [20] A. Zengin, K. Serbest, M. Emirik, M. Özil, E. Menteşe, Ö. Faiz, Binuclear Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of hydrazone Schiff bases: synthesis, spectroscopy, DFT calculations, and SOD mimetic activity, *J. Mol. Struct.* 1278 (2023), 134926, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134926>.
- [21] Z.X. Hang, B. Dong, X.W. Wang, Synthesis, crystal structures, and antibacterial activity of zinc(II) complexes with bis-Schiff bases, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 42 (2012) 1345–1350, <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.680128>.
- [22] T.H. Sanatkar, A. Khorshidi, J. Janczak, Dinuclear Zn(II) and tetranuclear Co(II) complexes of a tetradentate N₂O₂ Schiff base ligand: synthesis, crystal structure, characterization, DFT studies, cytotoxicity evaluation, and catalytic activity toward benzyl alcohol oxidation, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) e5493, <https://doi.org/10.1002/aoc.5493>.
- [23] H. Kargar, M. Fallah-Mehrjardi, R. Behjatmanesh-Ardakani, H.A. Rudbari, A. A. Ardakani, S. Sedighi-Khavidak, K.S. Munawar, M. Ashfaq, M.N. Tahir, Binuclear Zn(II) Schiff base complexes: synthesis, spectral characterization, theoretical studies and antimicrobial investigations, *Inorg. Chim. Acta* 530 (2022), 120677, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120677>.
- [24] M. Maiti, D. Sadhukhan, S. Thakurta, S. Roy, G. Pilet, R.J. Butcher, A. Nonat, L. J. Charbonnière, S. Mitra, Series of dicyanamide-interlaced assembly of zinc Schiff base complexes: crystal structure and photophysical and thermal studies, *Inorg. Chim. Acta* 51 (2012) 12176–12187, <https://doi.org/10.1021/ic3012958>.
- [25] Z.L. You, H.L. Zhu, W.S. Liu, Solvothermal syntheses and crystal structures of three linear trinuclear Schiff base complexes of zinc(II) and cadmium(II), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 1617–1622, <https://doi.org/10.1002/zaac.200400125>.
- [26] D. Majumdar, J.K. Biswas, M. Mondal, M.S.S. Babu, R.K. Metre, S. Das, K. Bankura, D. Mishra, Coordination of N,O-donor appended Schiff base ligand (H₂L¹) towards zinc(II) in presence of pseudohalides: syntheses, crystal structures, photoluminescence, antimicrobial activities and Hirshfeld surfaces, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 745–757, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.052>.
- [27] M. Azam, S.I. Al-Resayes, Phenoxy-bridged binuclear Zn(II) complex holding salen ligand: synthesis and structural characterization, *J. Mol. Struct.* 1107 (2016) 77–81, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.017>.
- [28] C.K. Pal, S. Mahato, M. Joshi, S. Paul, A.R. Choudhury, B. Biswas, Transesterification activity by a zinc(II) Schiff base complex with theoretical interpretation, *Inorg. Chim. Acta* 506 (2020), 119541, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119541>.
- [29] S. Das, A. Sahu, M. Joshi, S. Paul, M. Shit, A.R. Choudhury, B. Biswas, Ligand-centered radical activity by a zinc Schiff base, complex towards catechol oxidation, *ChemistrySelect* 3 (2018) 10774–10781, <https://doi.org/10.1002/slct.201801084>.
- [30] A. Bartyzel, Effect of solvents on synthesis and recrystallization of Ni(II) complex with N₂O₂-donor Schiff base, *Inorg. Chim. Acta* 459 (2017) 103–112, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.01.027>.
- [31] A. Bartyzel, A.A. Kaczor, The formation of a neutral manganese(III) complex containing a tetradentate Schiff base and a ketone – synthesis and characterization, *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 3701–3717, <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1073268>.
- [32] R.S. Black, D.G. Billing, A. Bartyzel, E.M. Cukrowska, N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)(phenyl)-methylidene]propane-1,2-diamine, *Acta Cryst. E* 66 (2010) o1256–o1257, <https://doi.org/10.1107/S1600536810015291>.
- [33] A. Bartyzel, Synthesis, thermal behaviour and some properties of Cu^{II} complexes with N,O-donor Schiff bases, *J. Therm. Anal. Calorim.* 131 (2018) 1221–1236, <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6563-2>.
- [34] D. Osypiuk, B. Cristóvão, A. Bartyzel, New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands—crystal structure, thermal, and spectral investigations, *Crystals* 10 (2020) 1004, <https://doi.org/10.3390/cryst10111004>.
- [35] D. Osypiuk, B. Cristóvão, L. Mazur, New heteronuclear complexes of Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} with Schiff base ligand: synthesis, crystal structures and chemical properties, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022), 132924, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132924>.
- [36] I.F.F. Benzie, J.J. Strain, The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay, *Anal. Biochem.* 239 (1996) 70–76, <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.
- [37] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [38] B. Ambrozini, E. Dockal, É. Cavalheiro, Thermal behavior of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 979–986, <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3477-5>. DOI.
- [39] B. Cristóvão, Z. Hnatejko, Lanthanide(III) compounds with the N₂O₄-donor Schiff base – synthesis, spectral, thermal, magnetic and luminescence properties, *J. Mol. Struct.* 1088 (2015) 50–55, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.01.032>.
- [40] T. Gao, P.F. Yan, G.M. Li, J.W. Zhang, W.B. Sun, M. Suda, Y. Einaga, Correlations between structure and magnetism of three N,N'-ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine) gadolinium complexes, *Solid State Sci.* 12 (2010) 597–604, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.010>.
- [41] M.G. Alexandru, D. Visinescu, S. Shova, M. Andruh, F. Lloret, M. Julve, Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of two novel cyanido-bridged heterotrimetallic {Cu^{II}Mn^{II}Cr^{III}} Complexes, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 2258–2269, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02966>.
- [42] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [43] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, I. Kanekasa, Y. Kitagawa, K.T. Nakamura, Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates I. Zinc acetate dehydrate, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1827–1836, [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00063-8).
- [44] A. Bartyzel, Effect of molar ratios of reagents and solvent on the complexation process of nickel(II) ions by the N₂O₂-donor Schiff base, *Polyhedron* 134 (2017) 30–40, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.06.004>.
- [45] D. Ülkü, L. Tatar, O. Atakol, M. Aksu, Bis{(1-acetato)[1-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]zinc(II)}zinc(II), *Acta Cryst. C* 57 (2001) 273–274, <https://doi.org/10.1107/S0108270100019983>. C57.
- [46] S.S. Sreejith, Nithya Mohan, N. Aiswarya, M.R. Prathapachandra Kurup, Inclusion, pseudo-inclusion compounds and coordination polymer of Pd(II), Zn(II) and Cd(II) from salen-type Schiff base ligand with a 1,3-diimino spacer group: crystal structures, spectroscopic and thermal studies, *Polyhedron* 115 (2016) 180–192, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.007>.
- [47] S.S. Sreejith, N. Mohan, M.R. Prathapachandra Kurup, Experimental and theoretical studies on photoluminescent Zn(II) host complex with an open book structure: implication on potential bioactivity and comparison with its ligand and Zn(II), Pd(II) siblings, *Polyhedron* 135 (2017) 278–295, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.015>.
- [48] T. Basak, A. Frontera, S. Chattopadhyay, Synthesis and characterization of a mononuclear zinc(II) Schiff base complex: on the importance of C–H/p interactions, *RSC Adv.* 11 (2021) 30148–30155, <https://doi.org/10.1039/D1RA03943A>.
- [49] D.P. Freyberg, G.M. Mockler, E. Sinn, Structures and properties of zinc(II) complexes of NN-bis[(2-hydroxy-5-X-phenyl)phenylmethylene]-4-azaheptane-1,7-diamine (X = chloro or methyl): comparison of d¹⁰, d⁹, and d⁸ analogues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 447–454, <https://doi.org/10.1039/DT9760000447>.
- [50] R. Apak, M. Özyürek, K. Güçlü, E. Çapanoğlu, Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays, *J. Agric. Food Chem.* 64 (2016) 997–1027, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04739>.
- [51] N.C. Charlton, M. Mastuygin, B. Török, M. Török, Structural features of small molecule antioxidants and strategic modifications to improve potential bioactivity, *Molecules* 28 (2023) 1057, <https://doi.org/10.3390/molecules28031057>.
- [52] Y.Z. Li, X.L. Zhou, B.Q. Huo, D.Z. Chen, Z.H. Liu, X.H. Sheng, Reactions of the lipid hydroperoxides with aminic antioxidants: the influence of stereoelectronic and resonance effects on hydrogen atom transfer, *Front. Chem.* 7 (2019) 850, <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00850>.

SUPPORTING INFORMATION

FOR

SYNTHESIS, THERMAL BEHAVIOUR AND EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT CAPACITY OF Zn^{II} COMPLEXES WITH POLYDENTATE SCHIFF BASES*Dariusz Osypiuk, Agata Bartyzel**, *Beata Cristóvão**

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

*e-mail: agata.bartyzel@poczta.umcs.lublin.pl, beata.cristovao@mail.umcs.pl

Figure S1-5.	FTIR spectra of complexes.	S2-S4
Figure S6.	FTIR spectra of phenol in gas state and gaseous products of 3 decomposition at 431 °C.	S4
Figure S7.	The proposed structures of the Schiff base zinc complexes	S5
Figure S8.	Standard curve of ascorbic acid at 593 nm. Each value represents a mean±SD (n = 6).	S5

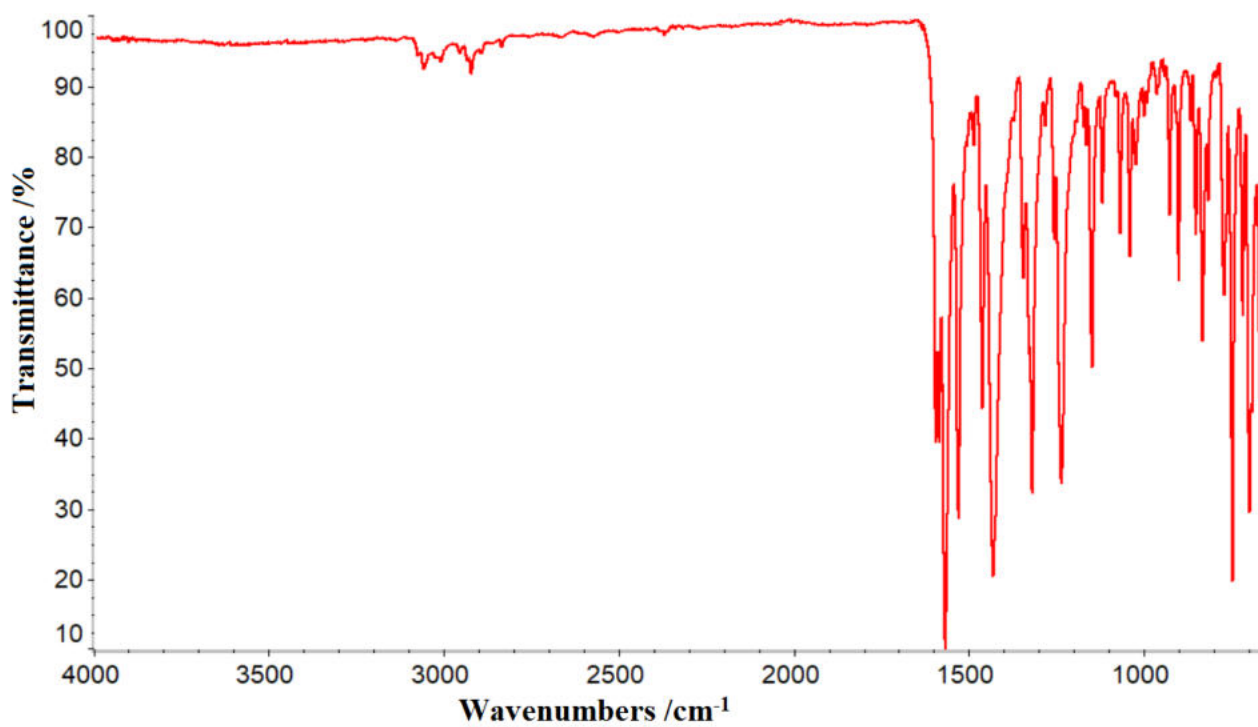


Figure S1. FTIR spectrum of $\text{Zn}_3(\text{L}^1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1)

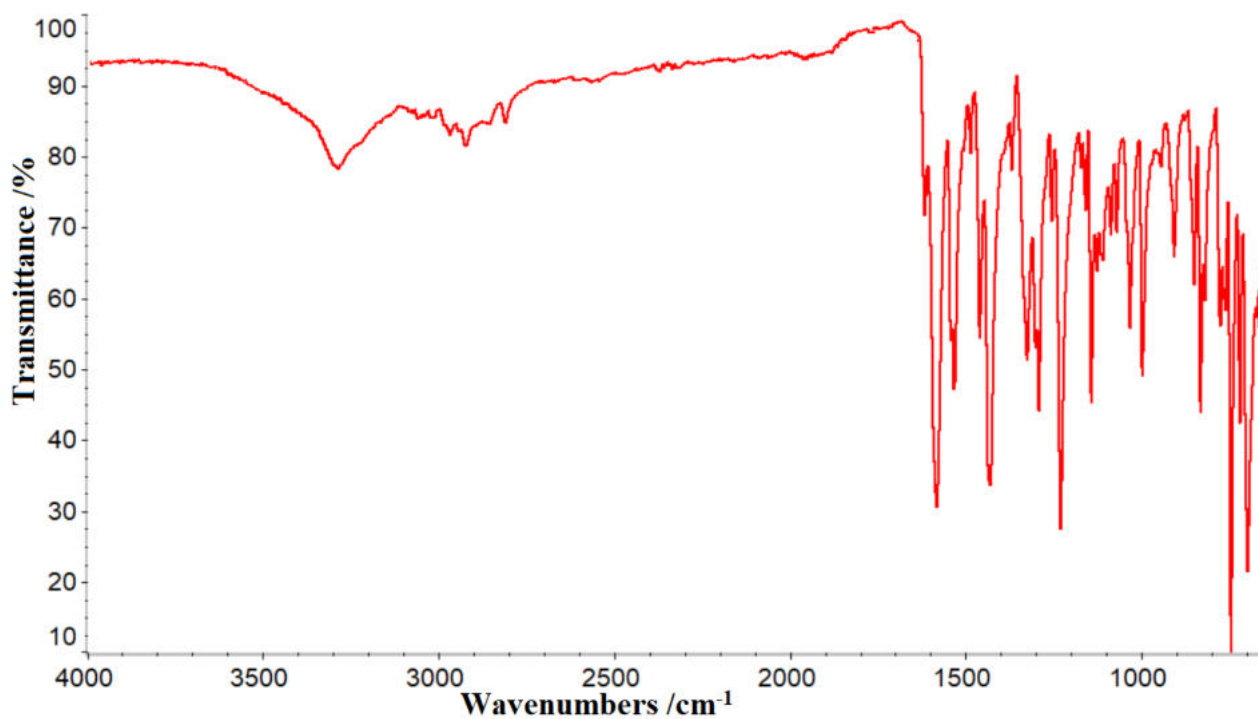


Figure S2. FTIR spectrum of $\text{ZnL}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

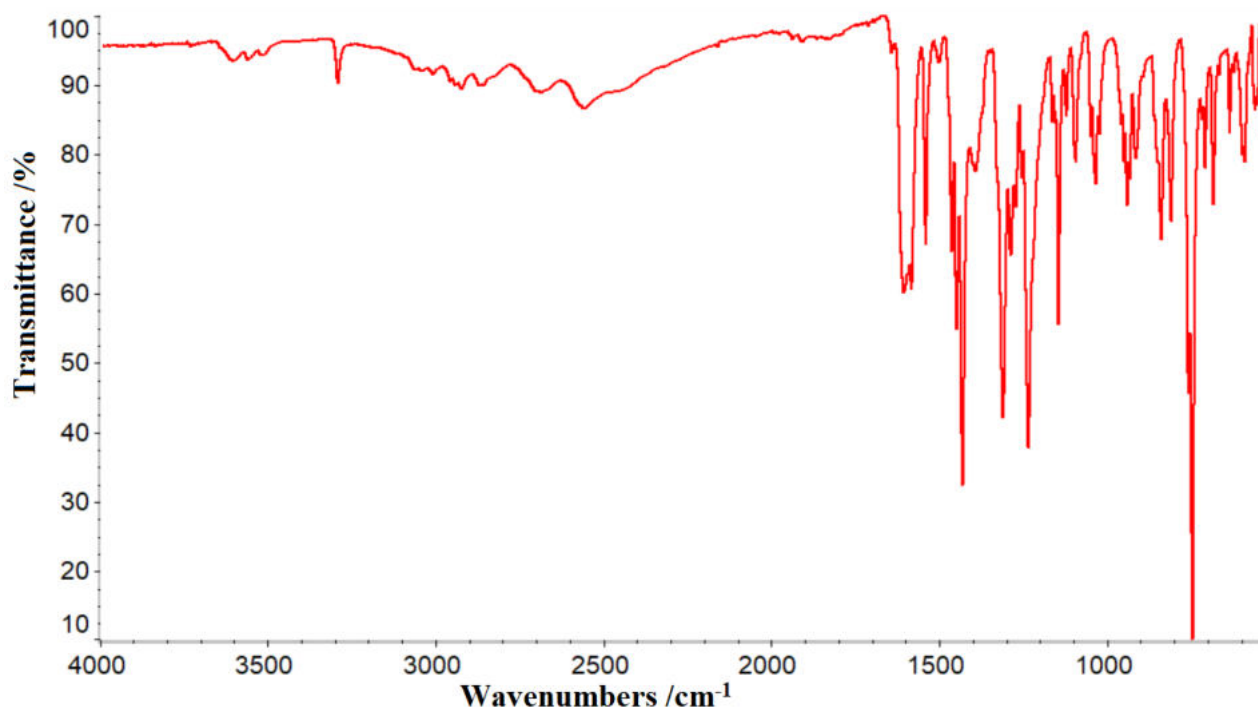


Figure S3. FTIR spectrum of ZnH₂L³·0.5H₂O (3).

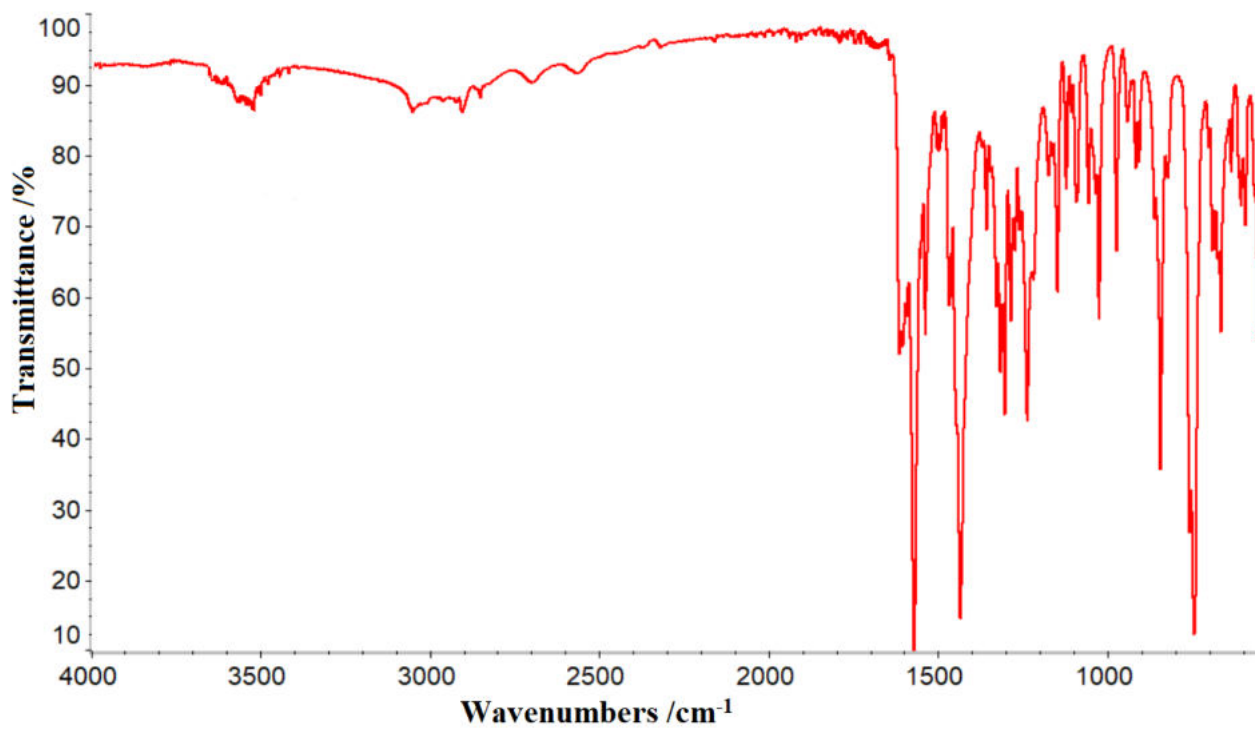


Figure S4. FTIR spectrum of Zn₂L⁴(CH₃COO) (4)

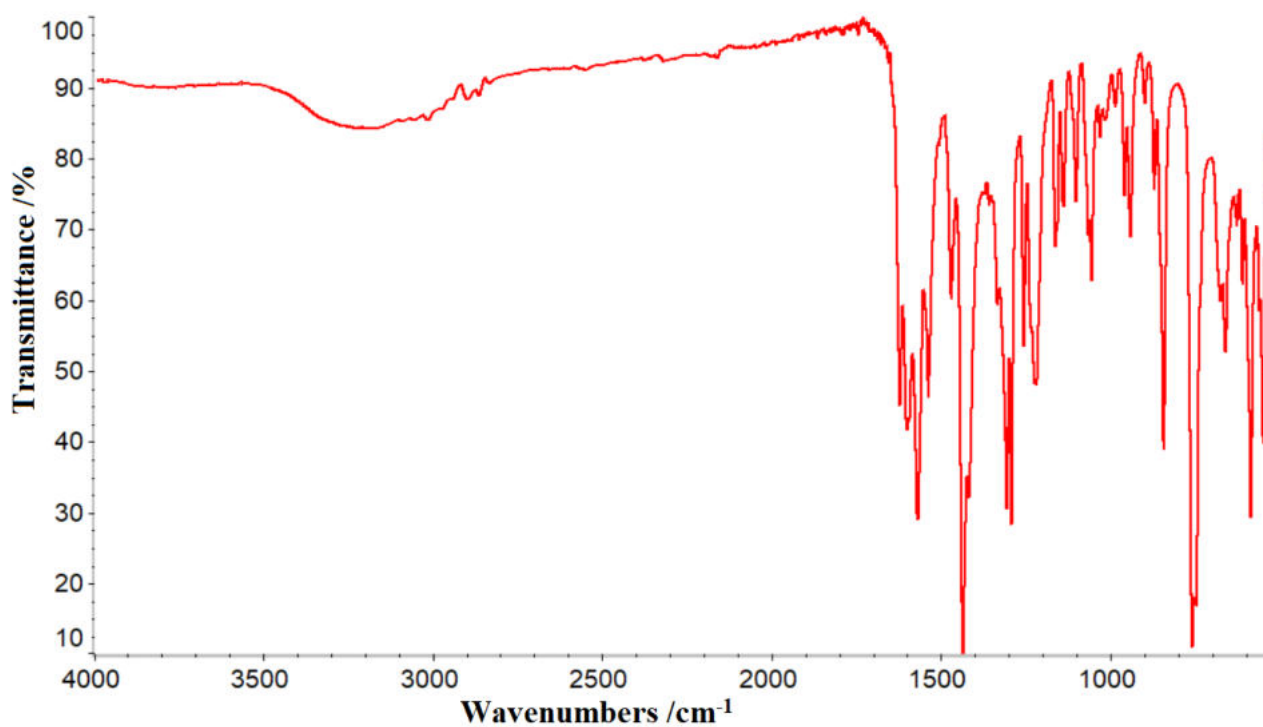


Figure S5. FTIR spectrum of $\text{Zn}_2\text{L}^5(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

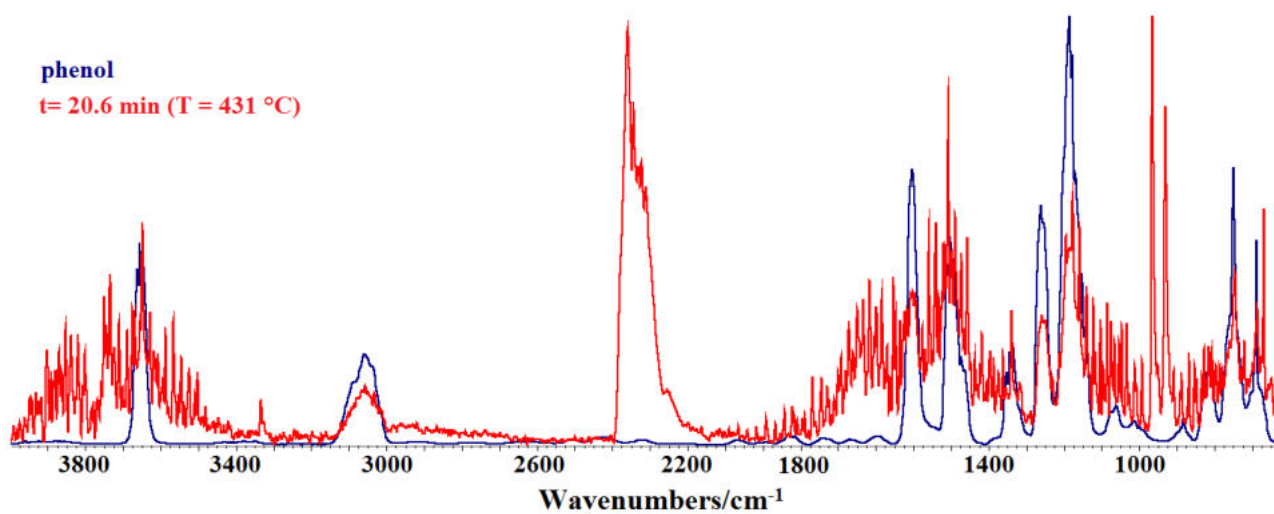


Figure S6. FTIR spectra of phenol in gas state and gaseous products of **3** decomposition at 431°C.

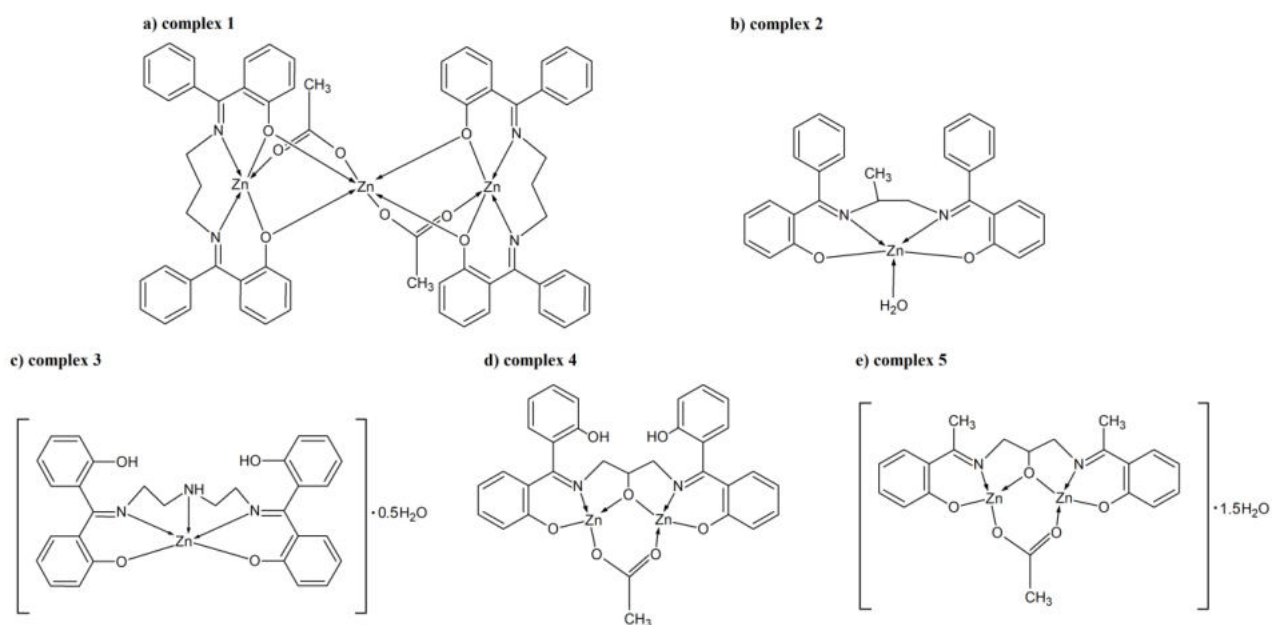


Figure S7. The proposed structures of the Schiff base zinc complexes.

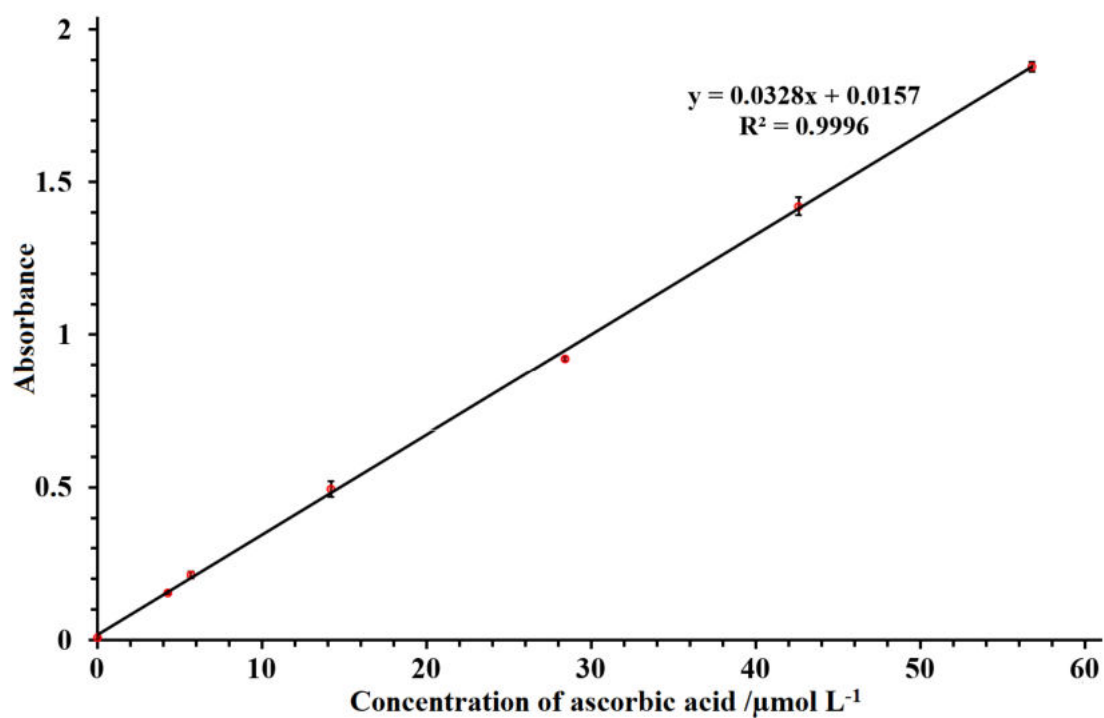


Figure S8. Standard curve of ascorbic acid at 593 nm. Each value represents a mean \pm SD (n = 6).

[D3]. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel. Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies.

Polyhedron 188 (2020) 114703. doi.org/10.1016/j.poly.2020.114703

dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel. Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies. *Polyhedron* 188 (2020) 114703.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji oraz interpretacji otrzymanych wyników. Współredagowaniu tekstu artykułu oraz odpowiedzi dla recenzentów.

Beata Cristóvão

dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS



dr Barbara Mirosław
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel. Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies. *Polyhedron* 188 (2020) 114703.; mój udział polegał na wykonaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej dla monokryształów kompleksów oraz w przygotowaniu tabel i rysunków wyżej wymienionych wyników badań.



dr Barbara Mirosław



dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

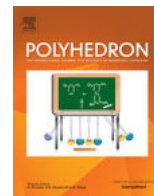
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel. Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies. *Polyhedron* 188 (2020) 114703.; mój udział polegał na wykonaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej liganda i rozwiązaniu jego struktury, współudziale w opracowaniu wyżej wymienionych wyników badań oraz współudziale w redagowaniu artykułu.



dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS





Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies



Beata Cristóvão*, Dariusz Osypiuk, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2020

Accepted 10 July 2020

Available online 15 July 2020

Keywords:

Multi-site Schiff base

Heteronuclear complex

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ complex

Thermal properties

Magnetic properties

ABSTRACT

The reaction of the multi-site Schiff base ligand 2,2'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis[nitrilomethylidene])bis(4-bromo-6-methoxyphenol) (H_3L) with copper(II) acetate, followed by the addition of lanthanide(III) nitrate afforded the new hetero- and heterodinuclear compounds $[\text{Cu}_2\text{La}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}_2\text{Ce}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}_2\text{Pr}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), and $[\text{CuNd}(\text{HL})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}(\text{MeOH})] \cdot 1.5\text{MeOH}$ (**4**). The single-crystal X-ray crystallography results show that in all reported complexes the Ln^{III} and Cu^{II} ions are connected through double phenoxido bridges and trinuclear complexes **1–3** are not linear entities. Compounds **1–4** are stable at room temperature and their decomposition processes proceed in a similar way. During heating in an air or nitrogen atmosphere, in the first step a desolvation process is observed. TG-FTIR analysis shows that the main gaseous products released over the whole decomposition process are water, methanol, ammonia, carbon dioxide and carbon monoxide. The final solid products for the decomposition of **1–4** in air are principally mixtures of CuO and Ln_2CuO_4 . The temperature dependence of the magnetic susceptibility indicated that in the reported heteronuclear complexes the interaction between the Cu^{II} and $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Pr}^{\text{III}}/\text{Nd}^{\text{III}}$ ions is antiferromagnetic.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Schiff bases are a very important class of organic compounds used to assemble stable homo- and heteropolynuclear complexes with a variety of topologies and potential applications in various fields, such as catalysis, magnetic materials, adsorption, sensors and fluorescence [1–16]. The crystal structures and properties of multinuclear complexes are influenced by various factors, such as kind and coordination geometries of the metal ions, nature of the ligands and ratio of the used reagents. The synthesis method (solvent evaporation and hydrothermal synthesis), reaction conditions (pH, solvents and dosage) and coligands (azide, methanol, chloride and acetate) also play vital roles in determining the final structure of the complexes and therefore their properties. The influence of the nature of the substituents (OMe, H, NO_2) in the phenyl ring of the salicylaldehyde moiety as well as the length of the aliphatic diamine group on the formation of compounds with different nuclearities were also investigated. The presence of an

electron-withdrawing group, e.g. NO_2 , causes the hydroxyl group of the salicylaldehyde to be more acidic. This influence on the electron density of the phenolato oxygen atom results in it becoming less negatively charged and its bridging ability decreases. In the case of the presence of a strong electron-donating group, e.g. OMe, the opposite effect is observed. The phenolato oxygen atom is more electron-rich and its bridging possibility is enhanced [17–19]. The flexible Schiff base ligand 2,2'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis[nitrilomethylidene])bis(4-bromo-6-methoxyphenol) (abbreviated here as H_3L) is a salicylaldimine derivative which contains seven potential donor atoms (two imino nitrogen atoms, two phenolic oxygen atoms, one alcoholic oxygen atom, and two oxygen atoms of the methoxyl group) (Fig. 1). In the Cambridge Structural Database (CSD) [20] there are several reported homo- and heteronuclear ($\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$) complexes with the above ligand [21–23]. In the crystals of homotetranuclear complexes with Co^{II} and Ni^{II} ions, the Schiff base ligand is trideprotonated. A magnetic investigation reveals the occurrence of ferromagnetic exchange interactions between the $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ ions. In contrast to the above compounds, the Cd^{II} complex consists of a trinuclear unit with a dideprotonated N_2O_5 -donor ligand (the alcoholic group remains

* Corresponding author.

E-mail address: beata.cristovao@poczta.umcs.lublin.pl (B. Cristóvão).

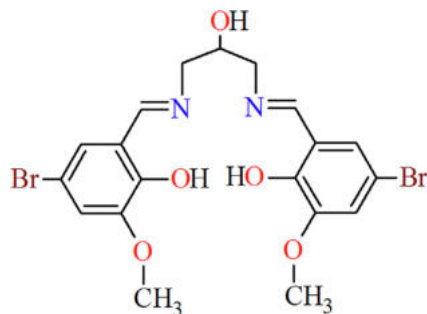


Fig. 1. Scheme of the heptadentate Schiff base ligand.

protonated).

The compound exhibits intense fluorescence emission bands in the solid state [21]. The non-fully deprotonated Schiff base is also present in the crystals of the heterotrimeric Zn_2Ln^{III} complexes, where the Zn^{II} ions occupy the smaller N_2O_2 cavity of the N_2O_5 -ligand whereas the Ln^{III} ions are accommodated in the larger O_2O_2 compartment. For the Zn_2Sm^{III} complex, the characteristic emission bands of $f-f^*$ transitions were observed [22,23]. Based on the CSD search, we did not find any information about heteronuclear $Cu^{II}Ln^{III}$ compounds with the above heptadentate Schiff base ligand (in the $3d/4f$ systems, those compounds including Cu^{II} ions are especially intriguing because of their interesting magnetic properties). Herein, we report the syntheses, structures, spectroscopic, thermal and magnetic properties of new heteronuclear $Cu^{II}Ln^{III}$ compounds with the alcohol-functionalized polydentate Schiff base ligand (**H₃L**).

2. Experimental

2.1. Materials and methods

The reagent grade chemicals 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 1,3-diamino-2-propanol, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ and methanol were purchased from commercial sources and used as received without further purification.

The carbon, hydrogen and nitrogen contents in the compounds were determined by elemental analysis using a CHN 2400 Perkin Elmer analyser. The metal contents were established using an ED XRF spectrophotometer (Canberra – Packard). Samples for FTIR spectra measurements were prepared as KBr discs. The FTIR spectra of the analysed compounds were recorded over the range $4000\text{--}340\text{ cm}^{-1}$ using an M-80 spectrophotometer (Carl Zeiss Jena).

Magnetic susceptibility measurements were performed on finely ground crystalline samples over the temperature range $1.8\text{--}300\text{ K}$ at a magnetic field of 0.1 T using a Quantum Design SQUID-VSM magnetometer. Corrections are based on subtracting the sample holder signal and χ_D contributions estimated from Pascal's constants [24].

2.2. 2,2'-((2-Hydroxypropane-1,3-diyl)bis[nitrilomethylidene])bis(4-bromo-6-methoxyphenol) (**H₃L**)

The ligand **H₃L** was synthesised from 1,3-diamino-2-propanol (0.45 g, 5 mmol) and 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (2.31 g, 10 mmol) in hot methanol (100 mL) by the same manner as described earlier [22]. Yield 78%. *Anal.* (%) for $C_{19}H_{20}Br_2N_2O_5$ (MW: 516.18). Calcd: C, 44.21; H, 3.91; N, 5.43. Found: C, 44.00; H, 3.70; N, 5.20.

2.3. General procedure for the preparation of the $Cu^{II}Ln^{III}$ compounds

The heteronuclear compounds **1–4** were synthesized as follows: a solution of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.4 mmol, 0.0799 g) in methanol (10 mL) was added dropwise to a stirred solution of the Schiff base **H₃L** (0.4 mmol, 0.2065 g) in methanol (100 mL) to produce a green coloured mixture. The resulting mixture was stirred for 30 min at about $45\text{ }^\circ\text{C}$. Next, a freshly prepared solution of $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol, 0.0860 g), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol, 0.0870 g) or $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.2 mmol, 0.0877 g) in methanol (5 mL) was added with constant stirring. The resulting a deep green solution was stirred for another 30 min, filtered and left undisturbed at about $4\text{ }^\circ\text{C}$ for several days, affording green X-ray-quality crystals.

2.3.1. $[Cu_2La(HL)_2(NO_3)_2(MeOH)_2]NO_3 \cdot 2MeOH \cdot 2H_2O$ (**1**)

Yield 37%, 122 mg. *Anal.* (%) for $C_{42}H_{55}Br_4Cu_2LaN_7O_{25}$ (MW: 1643.56). Calcd: C, 30.69; H, 3.37; N, 5.97; Br, 19.45; Cu, 7.73; La, 8.54. Found: C, 30.40; H, 3.20; N, 5.70; Br, 19.20; Cu, 7.50; La, 8.30.

2.3.2. $[Cu_2Ce(HL)_2(NO_3)_2(MeOH)_2]NO_3 \cdot MeOH \cdot 2H_2O$ (**2**)

Yield 40%, 129 mg. *Anal.* (%) for $C_{41}H_{52}Br_4Cu_2CeN_7O_{24}$ (MW: 1613.73). Calcd: C, 30.52; H, 3.25; N, 6.08; Br, 19.81; Cu, 7.88; Ce, 8.68. Found: C, 30.30; H, 3.00; N, 6.00; Br, 19.50; Cu, 7.60; Ce, 8.40.

2.3.3. $[Cu_2Pr(HL)_2(NO_3)_2H_2O]NO_3 \cdot H_2O$ (**3**)

Yield 35%, 106 mg. *Anal.* (%) for $C_{38}H_{40}Br_4Cu_2PrN_7O_{21}$ (MW: 1518.40). Calcd: C, 30.06; H, 2.66; N, 6.46; Br, 21.05; Cu, 8.37; Pr, 9.28. Found: C, 30.30; H, 3.00; N, 6.00; Br, 19.50; Cu, 7.60; Pr, 8.90.

2.3.4. $[CuNd(HL)(NO_3)_3H_2OMeOH] \cdot 1.5MeOH$ (**4**)

Yield 42%, 85 mg. *Anal.* (%) for $C_{21.50}H_{30}Br_2CuNdN_5O_{17.50}$ (MW: 1006.10). Calcd: C, 25.67; H, 3.01; N, 6.96; Br, 15.88; Cu, 6.32; Nd, 14.34. Found: C, 25.80; H, 3.20; N, 6.80; Br, 15.60; Cu, 6.00; Nd, 14.20.

2.4. Thermal characterization

Thermal analyses of **1**, **2**, **3**, **4** and the free **H₃L** ligand were carried out by thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods using a SETSYS 16/18 analyser (Setaram). The experiments were carried out under an air flow in the temperature ranges $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ (complexes) and $20\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ (**H₃L**) at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The samples, 6.15 mg (**H₃L**), 8.06 mg (**1**), 7.19 mg (**2**), 7.49 mg (**3**) and 7.65 mg (**4**), were heated in Al_2O_3 crucibles. TG-FTIR analysis of the Schiff base ligand and its complexes **1–4** were carried out using a TGA Q5000 analyzer TA Instruments, New Castle, Delaware, USA, interfaced to a Nicolet 6700 FTIR spectrophotometer (Thermo Scientific). The compound samples were put in an open platinum crucible and heated from ambient temperature to $700\text{ }^\circ\text{C}$. The analysis was carried out at a heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, the temperature in the gas cell and transfer line was set to 250 and $240\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Gas analysis was performed by matching the spectra against those from the spectrum library Nicolet TGA Vapor Phase of the software Ominic, together with literature sources.

2.5. X-ray crystal structure determination

Crystal data for **1**, **2** and **4** were collected at 100 K on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with $MoK\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Diffraction data for **3** were collected at room temperature on a SuperNova X-ray diffractometer with $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184\text{ \AA}$). Absorption corrections were made with CrysAlis-Pro 1.171.38.46 by empirical absorption correction using spherical

Table 1
Crystal data and structure refinement details for complexes **1–4**.

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₄₂ H ₅₅ Br ₄ Cu ₂ LaN ₇ O ₂₅	C ₄₁ H ₅₂ Br ₄ CeCu ₂ N ₇ O ₂₄	C ₃₈ H ₄₀ Br ₄ Cu ₂ PrN ₇ O ₂₁	C _{21.5} H ₃₀ Br ₂ CuNdN ₅ O _{17.5}
Formula weight	1643.56	1613.73	1518.40	1006.10
Temperature/K	100.1(3)	100.1(3)	297.4(3)	100.1(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	11.5945(4)	15.5275(7)	26.9530(10)	11.9370(3)
<i>b</i> /Å	13.4572(5)	14.9883(6)	8.3568(3)	20.0714(5)
<i>c</i> /Å	19.6502(7)	24.9272(9)	46.2711(18)	13.5695(4)
α /°	78.925(3)	90	90	90
β /°	85.498(3)	106.490(4)	104.885(4)	102.450(3)
γ /°	69.353(3)	90	90	90
Volume/Å ³	2815.45(18)	5562.7(4)	10072.4(7)	3174.69(14)
<i>Z</i>	2	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.939	1.927	2.003	2.105
μ/mm^{-1}	4.420	4.522	12.738	4.890
<i>F</i> (000)	1622.0	3180.0	5936.0	1972.0
Crystal size/mm ³	0.42 × 0.35 × 0.20	0.45 × 0.28 × 0.25	0.3 × 0.3 × 0.2	0.4 × 0.27 × 0.2
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54184)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	5.382–50.484	5.472–50.484	7.908–135.368	5.092–50.484
Index ranges	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, −23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	−17 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	−26 ≤ <i>h</i> ≤ 32, −10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, −55 ≤ <i>l</i> ≤ 39	−8 ≤ <i>h</i> ≤ 14, −24 ≤ <i>k</i> ≤ 23, −16 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	19,443	40,838	33,200	12,388
Independent reflections	10,146 [R _{int} = 0.0451, R _{sigma} = 0.0913]	10,053 [R _{int} = 0.0625, R _{sigma} = 0.0694]	9085 [R _{int} = 0.0663, R _{sigma} = 0.0499]	5731 [R _{int} = 0.0296, R _{sigma} = 0.0399]
Data/restraints/parameters	10146/9/654	10053/18/713	9085/12/655	5731/3/444
Goodness-of-fit on F ²	1.082	1.042	1.121	1.088
Final R indexes [I >= 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0768, wR ₂ = 0.1890	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1560	R ₁ = 0.0865, wR ₂ = 0.2228	R ₁ = 0.0367, wR ₂ = 0.0914
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1056, wR ₂ = 0.2076	R ₁ = 0.0886, wR ₂ = 0.1758	R ₁ = 0.0927, wR ₂ = 0.2303	R ₁ = 0.0436, wR ₂ = 0.0953
Largest diff. peak/hole/e Å ^{−3}	2.53/−2.11	2.86/−1.97	2.57/−1.56	0.91/−0.77

harmonics, implemented in the SCALE3 ABSPACK scaling algorithm [25]. The structures were solved by direct methods using ShelXT [26] and refined with the Olex2.refine refinement package [27]. Disordered nitrate ions were refined isotropically with the bond length restrained to 1.22(1) and 2.10(2) Å for the N–O and O–O distances, respectively. The C-bound H atoms were placed geometrically and refined with the ‘riding’ model. The crystallographic and refinement data for these compounds are summarized in Table 1.

3. Results and discussion

The Schiff base H₃L is a polydentate ligand which possesses multiple N and O donors, two imino nitrogen atoms, two phenolic oxygen atoms, one alcoholic oxygen atom and two oxygen atoms from the methoxyl groups. Because of its rich coordination patterns, this ligand is a good candidate to construct versatile polynuclear architectures. The reaction of copper acetate, the alcohol-functionalized, compartmental Schiff base ligand and lanthanide(III) nitrates, under the same reaction conditions, results in the formation of heterometallic di- and trinuclear complexes. All the compounds were synthesised as solvates, with the formula [Cu₂La(HL)₂(NO₃)₂(MeOH)₂][NO₃·2MeOH·2H₂O] (**1**), [Cu₂Ce(HL)₂(-NO₃)₂(MeOH)₂][NO₃·MeOH·2H₂O] (**2**), [Cu₂Pr(HL)₂(NO₃)₂H₂O][NO₃·H₂O] (**3**) and [CuNd(HL)(NO₃)₃H₂OMeOH]·1.5MeOH (**4**). The trinuclear compounds (**1–3**) are monocationic species, while the dinuclear compound (**4**) is a neutral complex.

3.1. Infrared spectra

The solid state infrared spectra of complexes **1–4** (Table 2, Fig. 2, Figs. S1–S3) are fully consistent with their single crystal structures, described below. In the FTIR spectra of **1–4**, the characteristic ν (C=N) stretching vibration appears as one strong band centred at 1624/1628 cm^{−1}, being shifted towards lower frequencies relative to the free Schiff base ligand value of 1644 cm^{−1}

(in accordance with the coordination of the imine nitrogen atoms to the metal centre). A strong peak characteristic of a phenolic ν (C–O) stretching vibration band, observed at 1252 cm^{−1} for free H₃L, occurs at 1236 cm^{−1} in the FTIR spectra of complexes **1–4**, indicating the involvement of the phenolic oxygen atoms in metal–ligand bonding [21,28,29]. An absorption at around 3400 cm^{−1} is associated with the stretching vibration of an O–H group, ν (O–H), and confirms the presence of coordinated and/or solvated water/methanol molecules in the complex structures [21,30].

3.2. Crystal and molecular structures

X-ray crystallographic analysis of **1–4** reveals that **1**, **2** and **3** are monocationic, trinuclear compounds, while **4** is a dinuclear, neutral one (Figs. 3–6 and Figs. S4–S6). Details for the structure solutions and refinements are summarized in Table 1. Selected bond distances are listed in Table 3. In the all crystal structures, the alcohol group of the Schiff base ligand remains protonated and is not involved in the metal ion coordination. Instead, the OH group is engaged in H-bonding interactions. Complexes **1** and **2** possess the same structural arrangement, with the coordination number of the Cu^{II} and Ln^{III} ions being equal to 5 and 12, respectively (Figs. 3, 4 and S4). In **3**, the copper(II) ions are in two different coordination spheres (five- and four-coordinate) (Figs. S5, S6). The coordination environment of the Cu^{II} ion in the dinuclear complex **4** is the same as in **1** and **2** (Figs. 5 and 6). The complexes **1–4** are formed by the coordination of the two (**1–3**) or one (**4**) deprotonated Schiff base ligand to the central Ln^{III} ion so that the Ln^{III} and Cu^{II} ions are connected by phenoxido bridging groups. In **1–3**, the two chelating nitrate co-ligands complete the twelve-coordination sphere of the Ln^{III} ion. Eight oxygen atoms, namely O1, O2, O3, O4, O6, O7, O8 and O9, correspond to the two metalloligands [Cu^{II}HL], presenting Ln–O distances in the range 2.487(7)–2.928(7) Å. The other four oxygen atoms, belonging to the nitrate

Table 2
Selected spectroscopic data (cm^{-1}) of the Schiff base ligand and complexes 1–4.

Ligand	1	2	3	4	Proposed assignments
3404 w	3424 m	3432 m	3424 m	3432 m	$\nu(\text{O-H}) + \nu(\text{C-H})$
3176 m	–	–	–	–	$\nu(\text{O-H}) \leftrightarrow \nu(\text{N-H})$
2952 w	2928 w	2924 w	2928 w	2926 w	$\nu(\text{CH}_3)_{as}$
2828 w	–	–	–	–	$\nu(\text{CH}_3)_s$
1644 vs	1624 vs	1628 vs	1628 vs	1624 vs	$\nu(\text{C=N})$
1600 w	–	–	–	–	$\nu(\text{C=C})$
1536 s	1552 w	1556 m	1556 m	1556 w	$\nu(\text{C=C})$
1516 s	–	–	–	–	$\delta(\text{N-H})$
1464 s	1468 vs	1472 vs	1468 vs	1468 vs	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{N-O})_{comp.}$
1444 m	1440 s	1440 s	–	1440 s	$\delta(-\text{CH}_3)$
1376 w	1384 s	1384 s	1384 s	1384 s	$sc(\text{C-H}) + \nu(\text{CCC})$
1344 m	–	–	–	–	$\delta(\text{O-H})$
–	1296 s	1288 vs	1288 s	1288 s	$\nu(\text{C-N}) + \omega(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
1252 vs	1236 s	1236 s	1236 s	1236 s	$\nu(\text{C-O})$
1228 vs	–	–	–	–	$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{O-H})$
1100 m	1100 w	1100 w	1100 w	1100 w	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-H})$
1080 m	1028 w	1040 w	1060 w	1036 w	$\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
1008 m	–	–	–	–	skeletal
956 w	952 w	952 w	964 w	–	$\rho(\text{C-H}) + \text{CH}_2 + \delta(\text{CCC})$
864 s	–	–	–	–	$\gamma(\text{O-H})$
844 s	848 w	844 m	844 w	840 w	$\delta(\text{C-N=C})$
764 w	788 m	792 m	792 m	792 m	$\gamma(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
–	696 m	696 m	696 m	696 w	$\gamma(\text{C-H})$
672 w	620 w	624 w	624 w	620 w	$\delta(\text{C=C}) + \text{ring deform.}$
–	572 w	568 w	560 w	564 w	$\nu(\text{M-O}) + \gamma(\text{C-H})$
424 w	492 w	492 w	492 w	468 m	$\gamma(\text{C-H})$
–	348 w	352 w	344 w	356 w	$\nu(\text{M-N})$

vs – very strong, s – strong, m – medium, w – weak, br – broad, ν – stretching, δ – deformation in plane, sc – scissoring, ω – wagging, tw – twisting, ρ – rocking, γ – deformation out of plane, as – asymmetric, sym – symmetric.

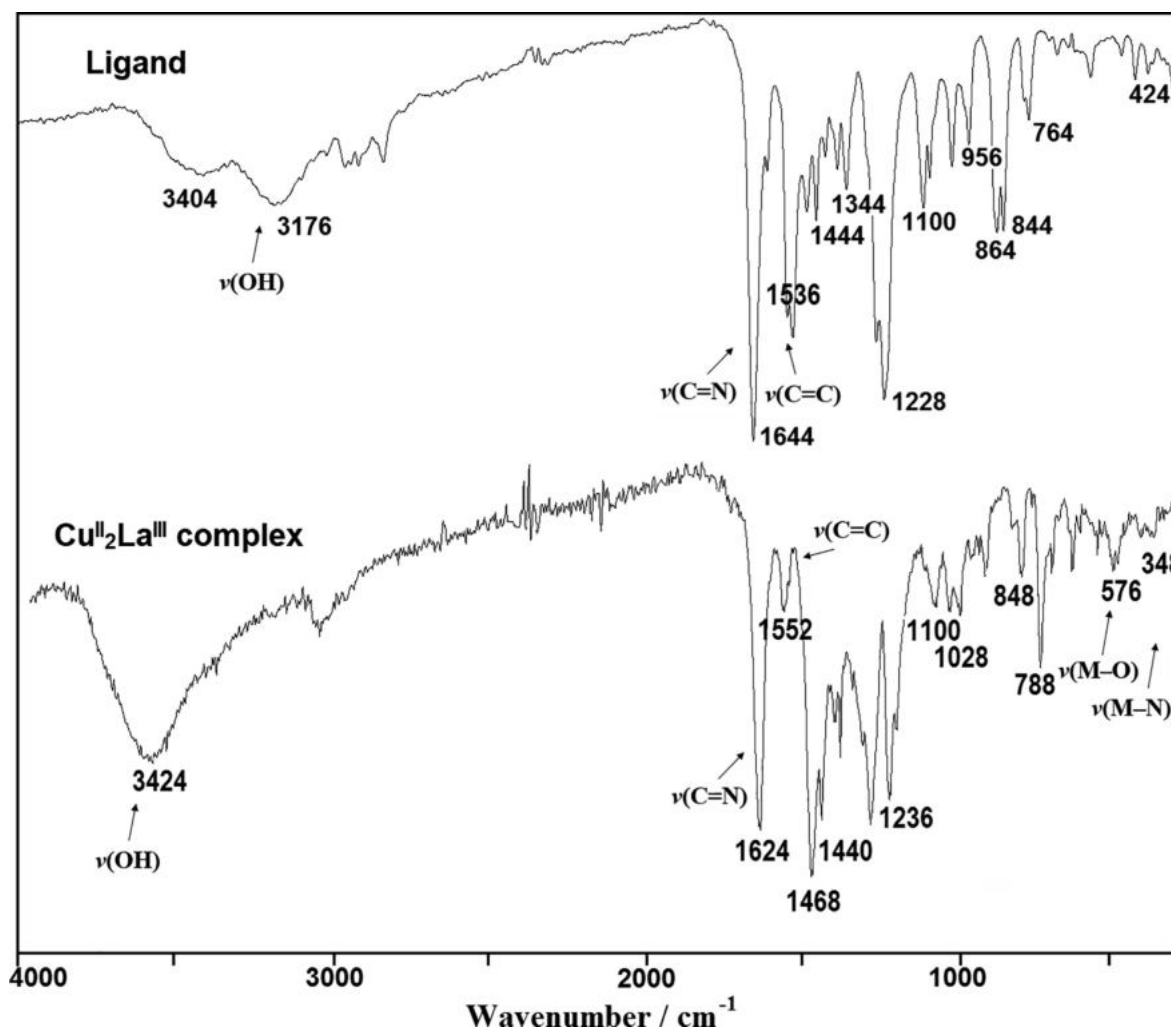


Fig. 2. FTIR spectra of the Schiff base ligand and complex 1.

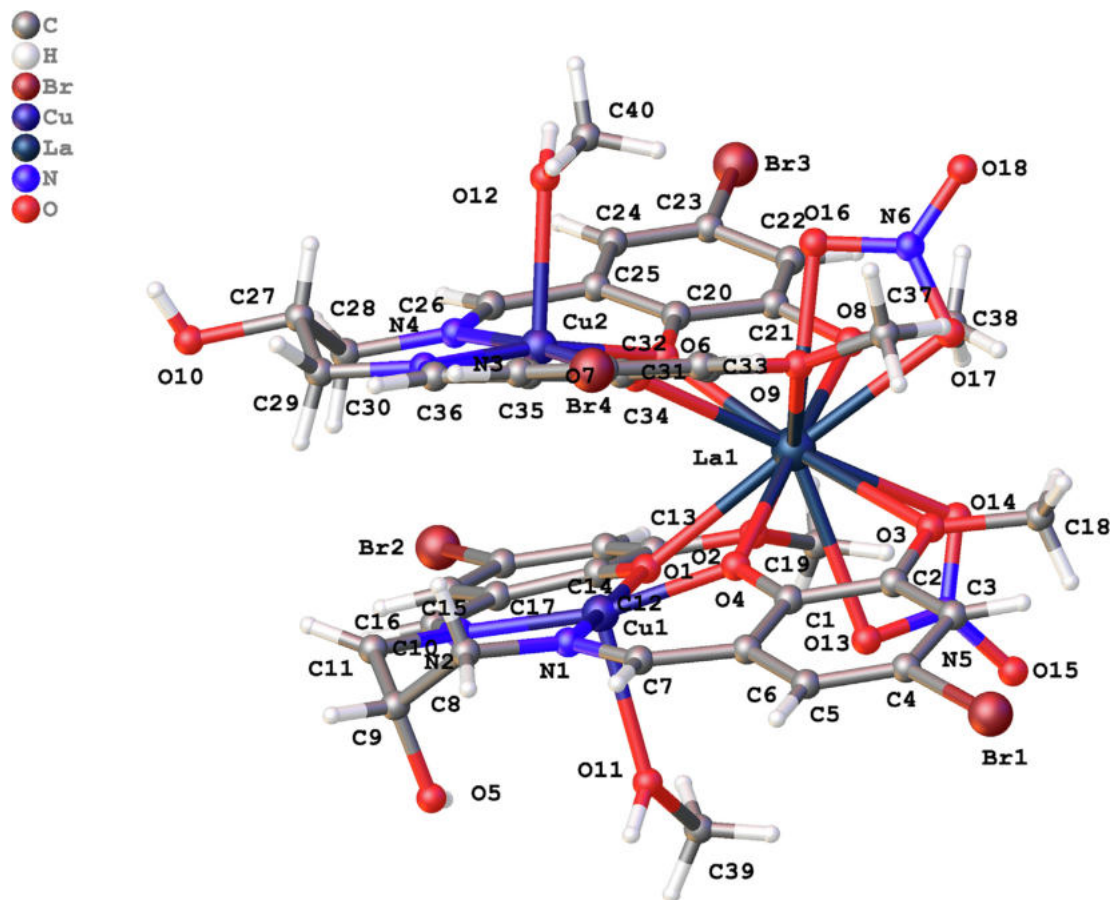


Fig. 3. Molecular structure with the atom numbering scheme for complex **1**. The outer coordination sphere solvent molecules are omitted for clarity.

co-ligands, are located at distances of 2.541(8)–2.744(8) Å. The penta-coordinated Cu^{II} ions (**1**–**3**) are in a square-pyramidal geometry, whereas the tetra-coordinated Cu^{II} ion (**3**) is in a square-planar geometry. The basal planes include four donor atoms of the Schiff base, namely two imine N atoms (N1, N2 for Cu1 and N3, N4 for Cu2) with Cu–N bond lengths in the range 1.974(8)–2.012(3) Å and two phenoxido O atoms (O1, O2 for Cu1 and O6, O7 for Cu2) with Cu–O bond lengths in the range 1.932(8)–1.987(6) Å. The methanol (**1**, **2**) or water (**3**) molecules occupy the axial positions of the square pyramid with distances in the range 2.326(7)–2.413(11) Å. As usually observed for this coordination geometry, the basal Cu–O and Cu–N bond distances are much shorter than the axial one (Table 3). These results are in good agreement with those reported by other authors for similar complexes (Table S1). The Addison structural index parameter (τ_5) amounts to 0.05 for Cu1 and 0.04 for Cu2 (**1**), 0.00 for Cu1 and 0.02 for Cu2 (**2**), 0.01 for Cu1 (**3**), 0.02 for Cu1 (**4**), indicating almost perfect square-pyramidal geometries for these copper(II) ions. The structural index parameter τ_4 , equals to 0.10, shows a slightly tetrahedrally distorted square planar geometry around Cu2 in **3** [31,32]. In complex **4**, the Ln^{III} ion is ten-coordinated, comprising of four oxygen atoms of the O₂O₂ Schiff base compartment and six oxygen atoms from chelating nitrate ions, the monodentate nitrate ion and the water molecule. The Ln–O bond distances are ca. 2.44 Å for the phenolate oxygen atoms, ca. 2.60 Å for the methoxy oxygen atoms and ca. 2.46–2.66 Å for the oxygen atoms coming from the remaining ligands. The Cu1...Ln1/Cu2...Ln1 and Cu1...Cu1/Cu2...Cu2 intramolecular separations are within the normal range of values for similar heteronuclear Cu^{II}–Ln^{III} complexes, being ca. 3.62–3.68 and 7.11–7.18 Å, respectively [33–36].

Table S1 shows a comparison of some structural parameters of homo- and heteronuclear complexes synthesised with H₃L. As can be noticed, the Schiff base behaves as a hexadentate ligand. In the case of complexes of Co^{II}, Ni^{II} and Zn^{II} ions, the Schiff base is trideprotonated, resulting in the formation of homotetranuclear compounds, whereas in the trinuclear Cd^{II} complex, the alcoholic group of H₃L remains protonated and the ligand is dideprotonated. The non-fully deprotonated Schiff base is also present in the crystals of Zn^{II}Ln^{III} heterotrinuclear complexes as well as in the here reported compounds **1**–**4**. In the crystal structures of the Zn^{II}Ln^{III} compounds, the Zn^{II} ions occupy the smaller N₂O₂ cavity of the N₂O₅-ligand, whereas the Ln^{III} ions are accommodated in the larger O₂O₂ compartment. A similar coordination is observed for **1**–**4** where the Zn^{II} ion is replaced by the Cu^{II} ion. The Zn^{II}–Ln^{III}–Zn^{II} metal centers in Zn^{II}Ln^{III} are arranged almost linearly, with the angles being above 170°, in contrast to the analogous angles in Cu^{II}Ln^{III} (**1**–**3**), where the Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} units are significant bent with the angles being below 70°. It is worth mentioning that in all the reported compounds, H₃L never behaves as the fully heptadentate ligand [21–23].

3.3. Thermal properties

The results of the thermal analysis gave us the possibility to confirm/evaluate the existence of solvent molecules (e.g. methanol, water) in the structure of the complexes and to determine the endothermic and/or exothermic effects joined with dehydration, desolvation, melting or decomposition processes. The TG and DSC curves of the N₂O₅-donor ligand and complexes **1**–**4** were recorded in an air atmosphere (Figs. 7, 8 and S7–S10). The Schiff base is stable up to 210 °C. The endothermic effect observed on

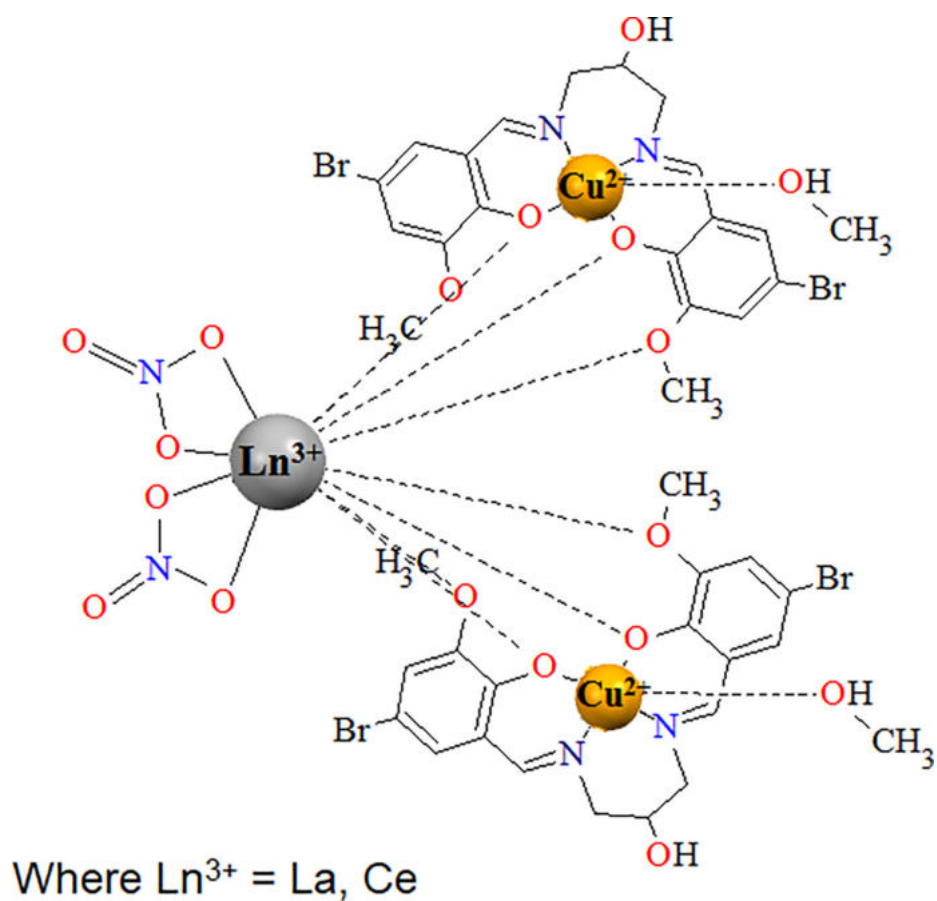


Fig. 4. Schematic diagram of complex 1.

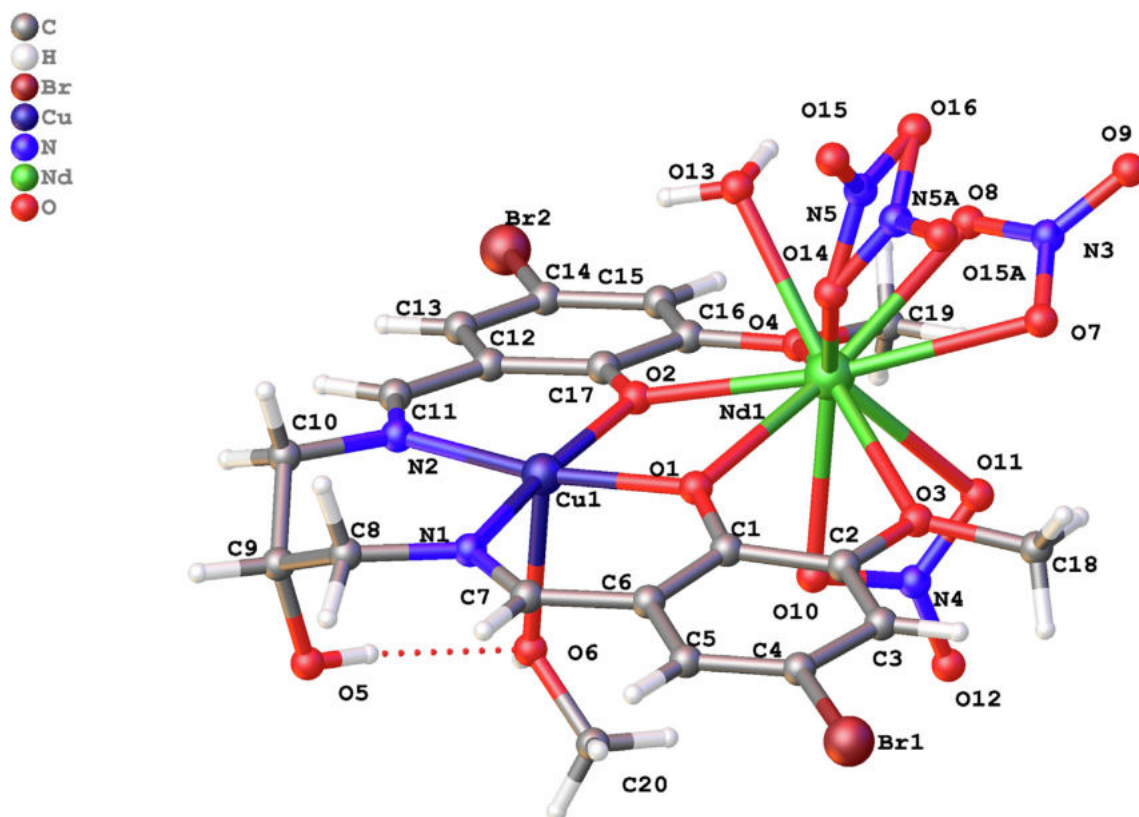


Fig. 5. Molecular structure with the atom numbering scheme for complex 4. The outer coordination sphere solvent molecules are omitted for clarity.

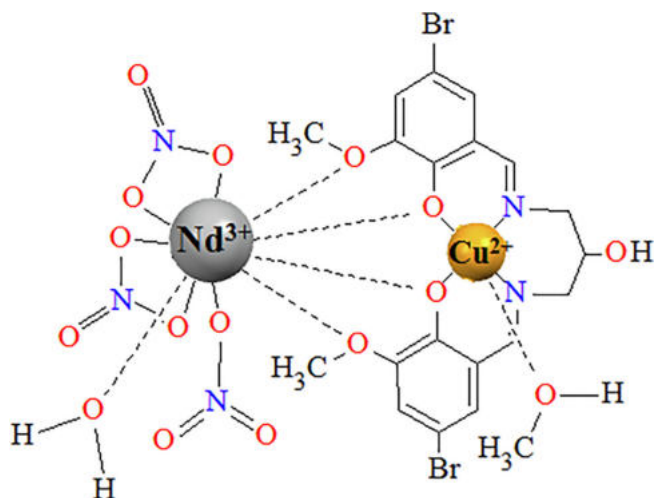


Fig. 6. Schematic diagram of complex 4.

the DSC curve at about 190 °C is connected with no mass loss and is characteristic of a melting process. The DSC peak is sharp which confirms that the Schiff base used for the synthesis of **1–4** was a crystalline, pure substance (Fig. S7). As shown in Fig. 8 and S8–S10, compounds **1–4** are stable at room temperature. The recorded TG curves of **1–3** display similar behaviour. As the temperature is increased, the mass of the complex samples decreases slowly up to about 180 °C. This decrease is equal to 6.5% (found), 6.1% (calcd.) (**1**), 4.3% (found), 4.2% (calcd.) (**2**), 2.8% (found), 2.4% (calcd.) (**3**) and 4.3% (found), 4.8% (calcd.) (**4**), and corresponds to the release of solvent molecules (methanol and/or water). The desolvation process is accompanied by a small endothermic effect, seen on the DSC curves with maxima at ~ 79 °C (**1**), ~89 °C (**2**), ~86 °C (**3**) and ~ 78 °C (**4**). These results are also confirmed by the TG-FTIR analysis (Figs. S11–S51). The characteristic vibration bands in the wavenumber ranges 4000–3400 and 2060–1260 cm^{-1} correspond to stretching and deforming vibrations of H_2O molecules, whereas the bands associated with the presence of CH_3OH are observed at 3368, 1307 and 1095 cm^{-1} . Once this temperature is exceeded, the mass decreases, which is indicative

of a decomposition process, which is accompanied with the exothermic effect seen on the DSC curves. Unfortunately, it was not possible to distinguish the intermediate solid products. The main gaseous compounds emitted at higher temperature are carbon dioxide, carbon monoxide and ammonia. The recorded TG-FTIR spectra show characteristic doublet bands at 2240–2400 and 669 cm^{-1} , respectively assigned to stretching and deformation vibrations of carbon dioxide molecules. The presence of carbon monoxide is confirmed by typical bands in the range 2060–2240 cm^{-1} . The specific bands at 1800–1400 and 1200–800 cm^{-1} are characteristic of ammonia molecules [37]. The residual % mass is about 18.5% (**1**), 20.6% (**2**), 19.9% (**3**) and 18.5% (**4**) (the theoretical values are 19.6% (**1**), 20.5% (**2**), 21.3% (**3**) and 24.6% (**4**)). The differences between the calculated and found values are probably caused by sublimation of the copper(II) oxide. The final solid products (mixtures of the metal oxides CuO and CuLn_2O_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) for **1, 3, 4** and CuO and CeO_2 for **2**) forming during the thermal decomposition of **1–4** in air were calculated from the TG curves and experimentally verified by X-ray diffraction powder patterns (Fig. 9 and S52–54).

3.4. Magnetic studies

The magnetic properties of **1–4** were measured using crushed single crystalline samples. The variations of the dc susceptibility were investigated in the temperature range 1.8–300 K under an applied magnetic field of 0.1 T. The plots $\chi_M T$ and χ_M^{-1} versus T (χ_M is the molar magnetic susceptibility and T is the absolute temperature) are presented in Fig. 10. At a high temperature (300 K), the experimental $\chi_M T$ values, equal to 0.710 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **1**, 1.35 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **2**, 2.16 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **3** and 1.97 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **4**, are in good agreement with the value anticipated for each $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ complex in the absence of an exchange interaction: 0.750 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **1** (calculated for two isolated paramagnetic Cu^{II} ions ($3d^9$, $S = 1/2$, $g = 2.00$) because there is no contribution from the diamagnetic La^{III} ion ($4f^0$, $S = 0$)), 1.55 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **2** (calculated for one Ce^{III} ($4f^1$, $J = 5/2$, $S = 1/2$, $L = 3$, $^2F_{5/2}$) and two Cu^{II} ($3d^9$, $S = 1/2$, $g = 2.00$) non-interacting metal ions), 2.35 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **3** (calculated for one Pr^{III} ($4f^2$, $J = 4$, $S = 1$, $L = 5$, 3H_4) and two Cu^{II} ($3d^9$, $S = 1/2$, $g = 2.00$) uncorrelated metal ions), 2.015 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$

Table 3
Selected bond distances (Å) for **1–4**.

1		2		3		4	
La1–O1	2.510(7)	Ce1–O1	2.531(5)	Pr1–O1	2.487(7)	Nd1–O1	2.438(3)
La1–O2	2.555(7)	Ce1–O2	2.488(5)	Pr1–O2	2.519(7)	Nd1–O2	2.443(3)
La1–O3	2.771(6)	Ce1–O3	2.881(6)	Pr1–O3	2.769(8)	Nd1–O3	2.612(3)
La1–O4	2.838(7)	Ce1–O4	2.757(6)	Pr1–O4	2.863(7)	Nd1–O4	2.591(3)
La1–O6	2.516(6)	Ce1–O6	2.533(6)	Pr1–O6	2.507(7)	Nd1–O7	2.659(4)
La1–O7	2.547(6)	Ce1–O7	2.484(5)	Pr1–O7	2.557(7)	Nd1–O8	2.582(4)
La1–O8	2.786(7)	Ce1–O8	2.904(6)	Pr1–O8	2.772(8)	Nd1–O10	2.579(4)
La1–O9	2.830(6)	Ce1–O9	2.739(6)	Pr1–O9	2.928(7)	Nd1–O11	2.563(4)
La1–O13	2.744(8)	Ce1–O11	2.710(7)	Pr1–O11	2.699(10)	Nd1–O13	2.458(4)
La1–O14	2.612(7)	Ce1–O12	2.580(7)	Pr1–O12	2.541(8)	Nd1–O14	2.465(4)
La1–O16	2.752(7)	Ce1–O14	2.548(6)	Pr1–O14	2.671(9)	Cu1–O1	1.975(3)
La1–O17	2.608(7)	Ce1–O15	2.685(6)	Pr1–O15	2.558(8)	Cu1–O2	1.961(3)
Cu1–O1	1.963(7)	Cu1–O1	1.942(6)	Cu1–O1	1.947(7)	Cu1–N1	1.989(4)
Cu1–O2	1.932(8)	Cu1–O2	1.949(6)	Cu1–O2	1.961(8)	Cu1–N2	2.005(4)
Cu1–O11	2.353(14)	Cu1–O17	2.326(7)	Cu1–O17	2.413(11)	Cu1–O6	2.390(4)
Cu1–N1	1.990(12)	Cu1–N1	1.974(8)	Cu1–N1	1.983(10)		
Cu1–N2	2.012(13)	Cu1–N2	1.979(7)	Cu1–N2	1.977(10)		
Cu2–O6	1.987(6)	Cu2–O6	1.961(5)	Cu2–O6	1.936(7)		
Cu2–O7	1.934(6)	Cu2–O7	1.948(6)	Cu2–O7	1.946(7)		
Cu2–N3	1.981(9)	Cu2–N3	1.975(7)	Cu2–N3	1.974(10)		
Cu2–N4	1.984(9)	Cu2–N4	1.997(6)	Cu2–N4	1.995(9)		
Cu2–O12	2.263(8)	Cu2–O18	2.282(7)				

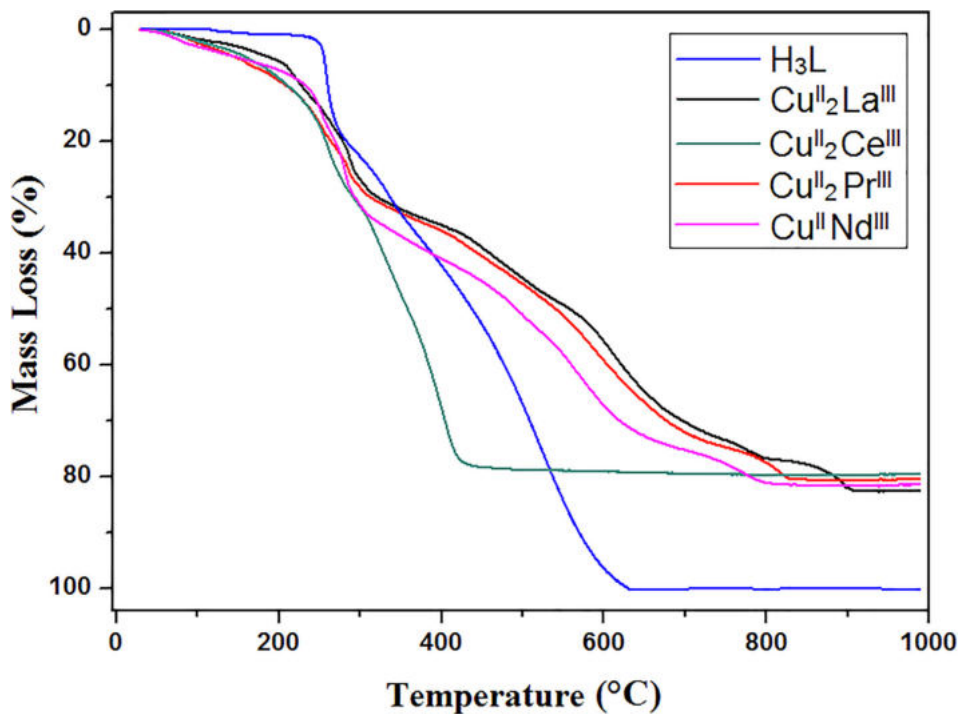


Fig. 7. TG curves for the thermal decomposition of the Schiff base ligand and the complexes **1–4** in air.

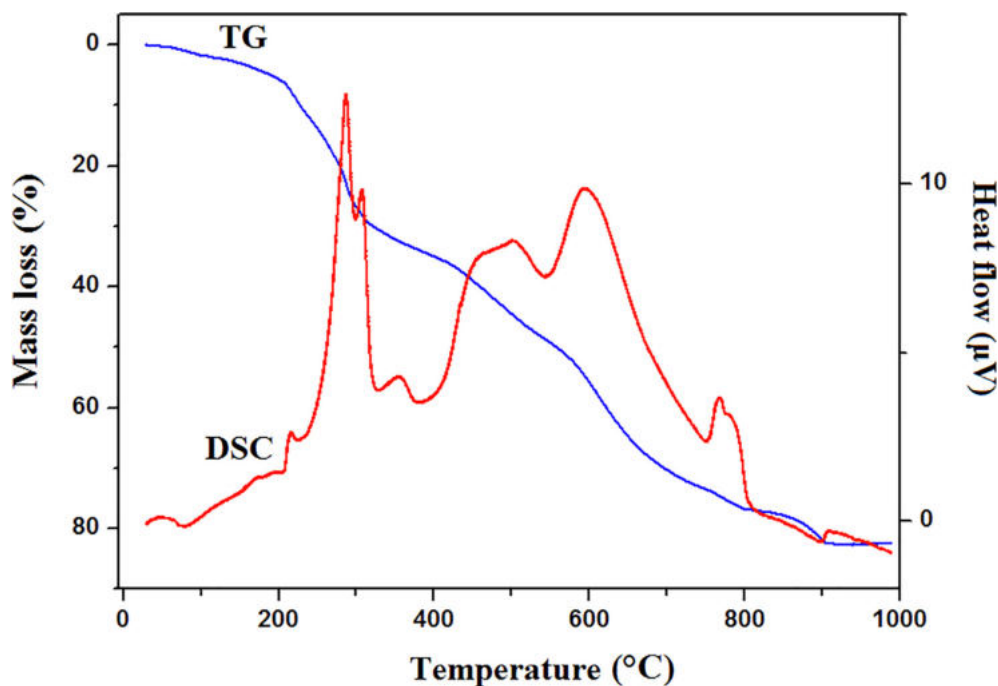


Fig. 8. TG and DCS curves for the thermal decomposition of complex **1** in air.

for **4** (calculated for one Nd^{III} ($4f^3, J = 9/2, S = 3/2, L = 6, {}^4I_{9/2}$) and one Cu^{II} ($3d^9, S = 1/2, g = 2.00$) metal ion). For compound **1**, lowering the temperature allows the $\chi_{\text{M}}T$ product to increase slightly up to $0.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 24 K and then to drop to $0.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 1.8 K. In the case of **2–4**, on decreasing the temperature the product of $\chi_{\text{M}}T$ slowly decreases to $0.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ for **2**, $0.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$

for **3** and $0.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ for **4** at 1.8 K. This decrease could be caused by a crystal field effect, as well as the antiferromagnetic interactions between neighboring Cu^{II} and Ln^{III} ions. These results are consistent with empirical studies concerning heterometallic $\text{Cu}^{\text{II}}\text{–}4f$ complexes, in which the $\text{Ln}(\text{III})$ ions display spin–orbit coupling [24,38,39].

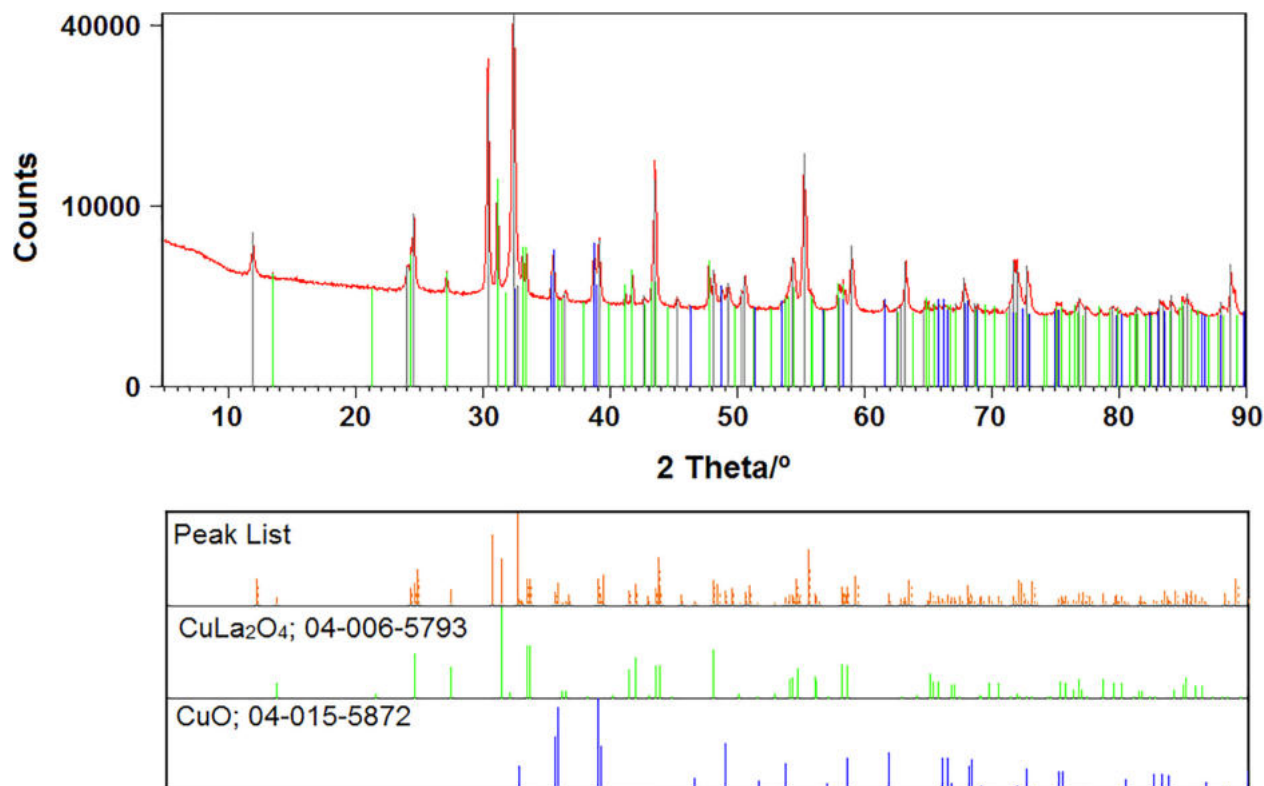


Fig. 9. The X-ray powder diffraction patterns of the final products for the decomposition of **1** in air.

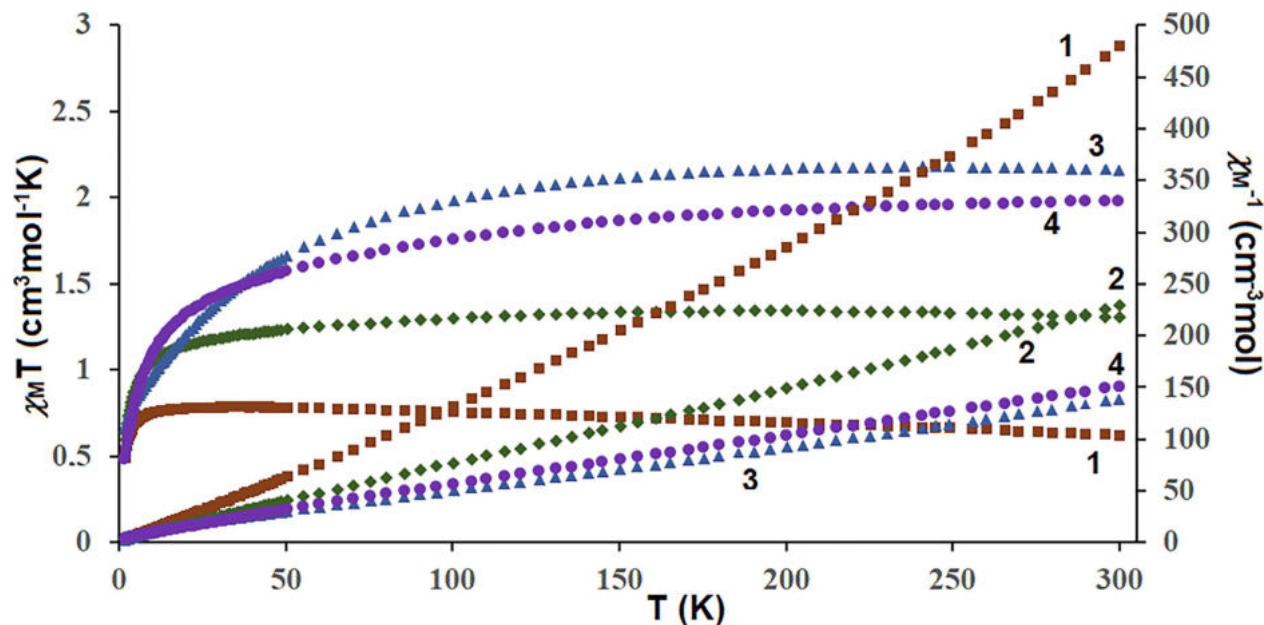


Fig. 10. Temperature dependence of the experimental $\chi_M T$ and χ_M^{-1} versus T for **1–4**.

4. Conclusion

We have synthesized, structurally characterized and investigated four heteronuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ complexes of a heptadentate Schiff base ligand. The main differences between **1**, **2**, **3** and **4** originate in the number of central ions and the nature of the polynuclear species (heterotrinnuclear cationic complexes (**1–3**) vs

heterodinuclear neutral complex(**4**)), the type and amount of solvent molecules in the outer coordination sphere and the type of ligands coordinated to the copper(II) ion. X-ray crystallography reveals that the Cu^{II} ion is exclusively coordinated to the N_2O_2 compartment of the Schiff base ligand, while the O_2O_2 compartment accommodates the Ln^{III} ion. The geometry of the Cu^{II} ions in **1**, **2** and **4** is square pyramidal (with a methanol molecule in

the apical position) whereas those for **3** are found to be square planar and square pyramidal (with a water molecule in the apical position). Compounds **1–4** are stable at room temperature. Their desolvation process is consistent with the loss of methanol and water molecules (**1**, **3**) or only methanol (**2**). Magnetic measurements show that in the high temperature region, the experimental χ_{MT} values approach the theoretical values.

CRedit authorship contribution statement

Beata Cristóvão: Conceptualization, Supervision, Investigation, Formal analysis, Writing-Reviewing, Editing. **Dariusz Osypiuk:** Conceptualization, Investigation, Formal analysis, Co-Writing-Reviewing, Editing. **Barbara Miroslaw:** Crystallography experiments, Crystal data, Visualisation of crystal data. **Agata Bartyzel:** Investigation, Co-Writing-Reviewing, Editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The research was carried out with equipment purchased with thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Operational Program Development of Eastern Poland 2007–2013 (Contract No. POPW.01.03.00-06-009/11-00, Equipping the laboratories of the Faculties of Biology and Biotechnology, Mathematics, Physics and Informatics, and Chemistry for studies of biologically active substances and environmental samples).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114703>.

References

- [1] G. Sasikumar, S. Arulmozhi, A. Ashma, A. Sudha, S.J. Askar Ali, J. Mol. Struct. 1187 (2019) 108–120.
- [2] K. Buldurun, I. Ozdemir, J. Mol. Struct. 1192 (2019) 172–177.
- [3] P.R. Dongare, A.H. Gore, B.D. Ajalkar, Inorg. Chim. Acta. 502 (2020) 119372.
- [4] S. Poornima, T. Premkumar, R.J. Butcher, S.J. Govindarajan, J. Therm. Anal. Calorim. 138 (2019) 3925–3937.
- [5] O.U. Abakedi, V.N. Mkenie, E.G. Ukpogon, Sci. Af. 7 (2020) e00256.
- [6] J.A. Lara-Cerón, V.M. Jiménez-Pérez, A.A. Molina-Paredes, M.E. Ochoa, R.M. Sábido, A.C. Amaral, R.R. da Silva, S.J.L. Ribeiro, H.S. Barud, B.M. Muñoz-Flores, Inorg. Chim. Acta. 505 (2020) 119490.
- [7] A. Reiss, M.C. Chifiriuc, E. Amzoiu, N. Cioateră, I. Dăbuleanu, P. Rotaru, J. Therm. Anal. Calorim. J. Therm. Anal. Calorim. 131 (2018) 2073–2085.
- [8] Y. Hou, X. Han, X. Hu, J. Shen, J. Wang, Y. Shi, J. Ji, Y.-P. Huad, W.M. Wang, Inorg. Chim. Acta. 502 (2020) 119290.
- [9] I. Zarafu, R. Olar, M.C. Chifiriuc, C. Bleotu, P. Ioniță, M. Muțescu, G. Ioniță, G. Grădișteanu, A. Tatibouët, M. Badea, J. Therm. Anal. Calorim. 134 (2018) 1851–1861.
- [10] R. Kalarani, M. Sankarganesh, G.G. Vinoth Kumar, M. Kalanithi, J. Mol. Struct. 1206 (2020) 127725.
- [11] M. Aghaei, A. Hossein Kianfar, M. Dinari, J. Polym. Res. (2020) 27–54.
- [12] S.M. El-Medani, A.A. Makhlof, H. Moustafa, M.A. Affi, M. Haukka, R.M. Ramadan, J. Mol. Struct. 1208 (2020) 127860.
- [13] M. Sönmez, H. Nazir, E. Emir, I. Svoboda, L. Aksu, O. Atako, J. Therm. Anal. Calorim. 131 (2018) 3077–3091.
- [14] S. Xiong, Y. Wang, X. Wang, J. Chu, R. Zhang, M. Gong, B. Wu, Z. Li, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 209 (2020) 110438.
- [15] X. He, Q. Xie, J. Fan, C.H. Xu, W. Xu, Y. Li, F. Ding, H. Deng, H. Chen, J. Shen, Dyes Pigm. 177 (2020) 108255.
- [16] E.S. Vikulova, S.A. Cherkasov, N.S. Nikolaeva, A.I. Smolentsev, S.V. Sysoev, N.B. Morozova, J. Therm. Anal. Cal. 135 (2019) 2573–2582.
- [17] L. Rigamonti, A. Cinti, A. Forni, A. Pasini, O. Piovesana, Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 3633–3647.
- [18] L. Rigamonti, A. Forni, R. Pievo, J. Reedijk, A. Pasini, Inorg. Chim. Acta 387 (2012) 373–382.
- [19] L. Rigamonti, A. Forni, M. Sironi, A. Ponti, A.M. Ferretti, C. Baschieri, A. Pasini, Polyhedron 145 (2018) 22–34.
- [20] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, Acta Cryst. B 72 (2016) 171–179.
- [21] L. Jiang, D.-Y. Zhang, J.-J. Suo, W. Gu, J.-L. Tian, X. Liu, S.-P. Yan, Dalton Trans. 45 (2016) 10233–10248.
- [22] B. Miroslaw, B. Cristovao, Z. Hnatejko, Molecules 23 (2018) 1761.
- [23] B. Miroslaw, B. Cristovao, Z. Hnatejko, Polyhedron 166 (2019) 83–90.
- [24] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers Inc, New York, 1993.
- [25] Rigaku Oxford Diffraction Ltd. CrysAlis-Pro Software System ver. 1.171.38.46, Rigaku Corporation Ltd., Oxford, UK. Rigaku Oxford Diffraction Ltd.: Rigaku Corporation, Oxford, UK 2016.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 71 (1) (2015) 3–8.
- [27] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, J. Appl. Crystallogr. 42 (2) (2009) 339–341.
- [28] A. Bartyzel, J. Coord. Chem. 66 (2013) 4292–4303.
- [29] R. Takjoo, A. Hashemzadeh, H.A. Rudbari, F. Nicolò, J. Coord. Chem. 66 (2013) 345–357.
- [30] M. Dolai, T. Mistri, A.A. Panja, M. Ali, Inorg. Chim. Acta 399 (2013) 95–104.
- [31] A.W. Addison, T.N. Rao, J. van Rijn, J. Reedijk, G.C. Verschoor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984) 1349–1356.
- [32] L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser, Dalton Trans. (2007) 955–964.
- [33] T. Kajiwaru, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaishi, M. Yamashita, Chem. Eur. J. 17 (2011) 196–205.
- [34] G. Novitchi, J.P. Costes, B. Donnadieu, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 1808–1812.
- [35] T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, Dalton Trans. 41 (2012) 13609–13619.
- [36] T. Kajiwaru, K. Takahashi, T. Hiraizumi, S. Takaishi, M. Yamashita, Polyhedron 28 (2009) 1860–1863.
- [37] Spectrum Library Nicolet TGA VaporPhase, Omnic program.
- [38] A.J. Blake, V.A. Cherepanov, A.A. Dunlop, C.M. Grant, P.E.Y. Milne, J.M. Rawson, R.E.P. Winpenny, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1994) 2719–2727.
- [39] G. Li, C.A. Jones, V.H. Grassian, S.C. Larsen, J. Catal. 234 (2005) 401–413.

Heterometallic di- and trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) complexes with the alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies.

Beata Cristóvão*, Dariusz Osypiuk, Barbara Mirosław, Agata Bartyzel

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

[*beata.cristovao@poczta.umcs.lublin.pl](mailto:beata.cristovao@poczta.umcs.lublin.pl)

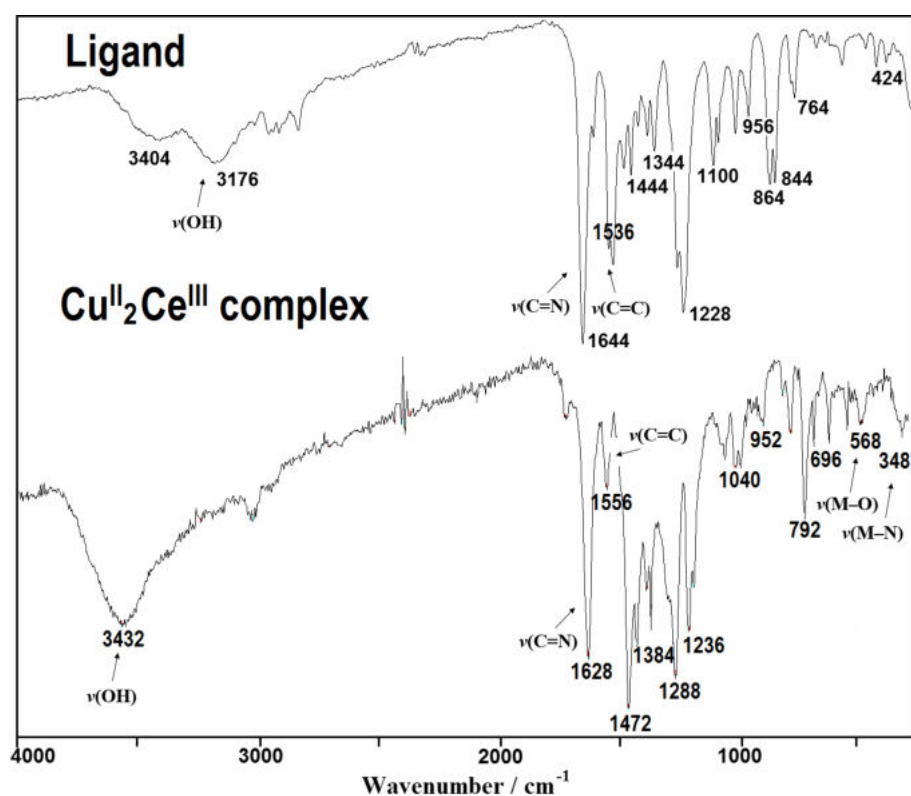


Fig. S1. FTIR spectra of the Schiff base ligand and complex 2

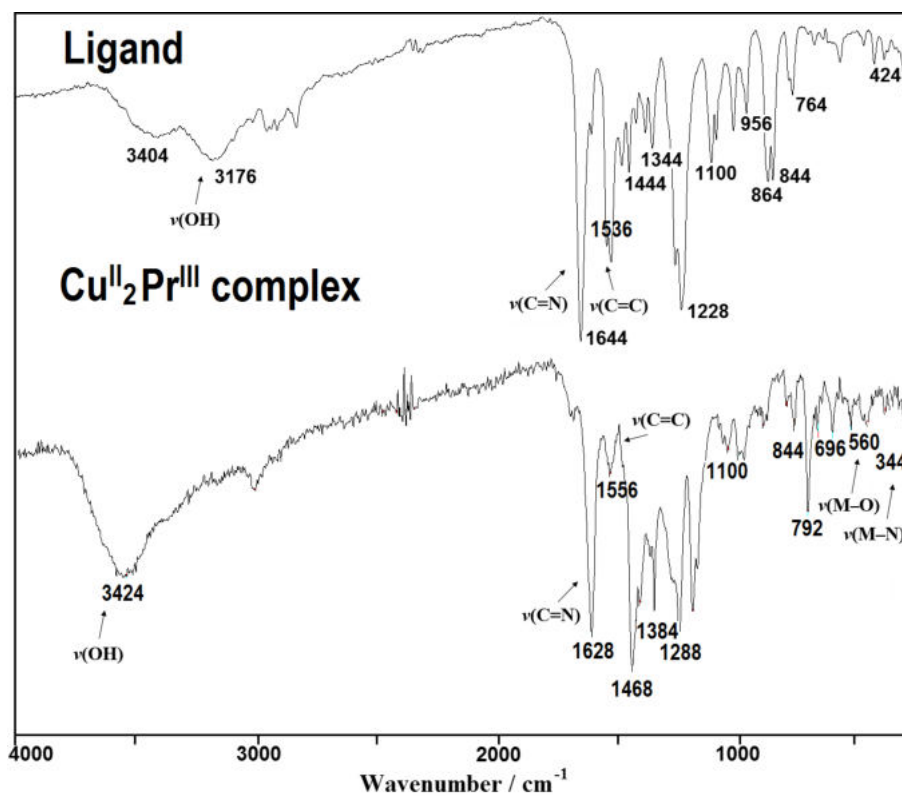


Fig. S2. FTIR spectra of the Schiff base ligand and complex **3**

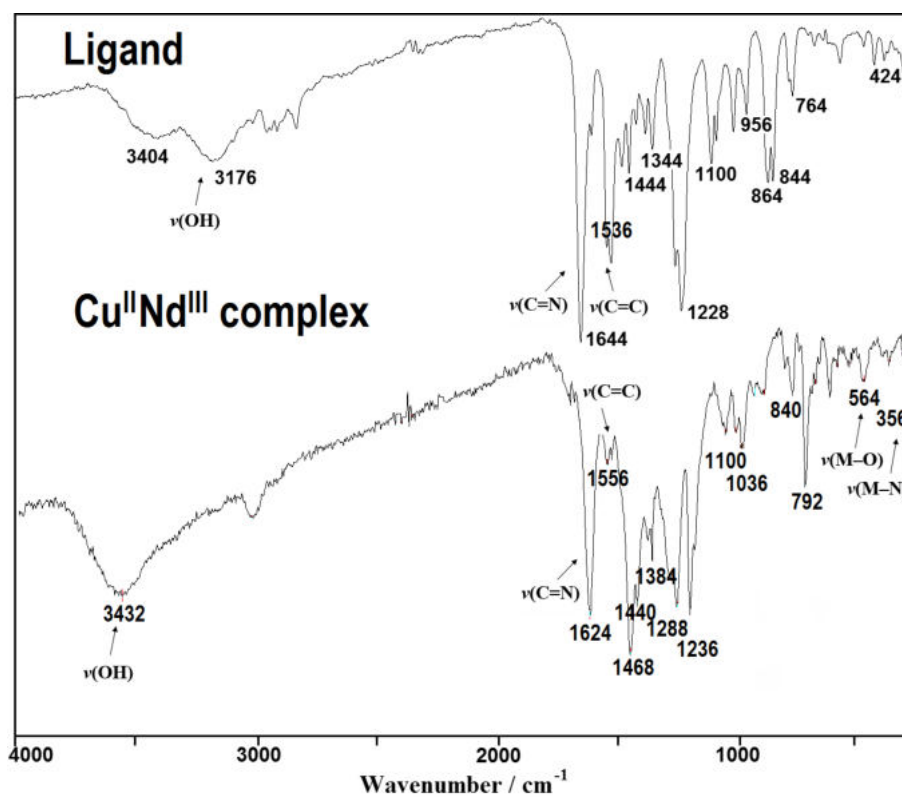


Fig. S3. FTIR spectra of the Schiff base ligand and complex **4**

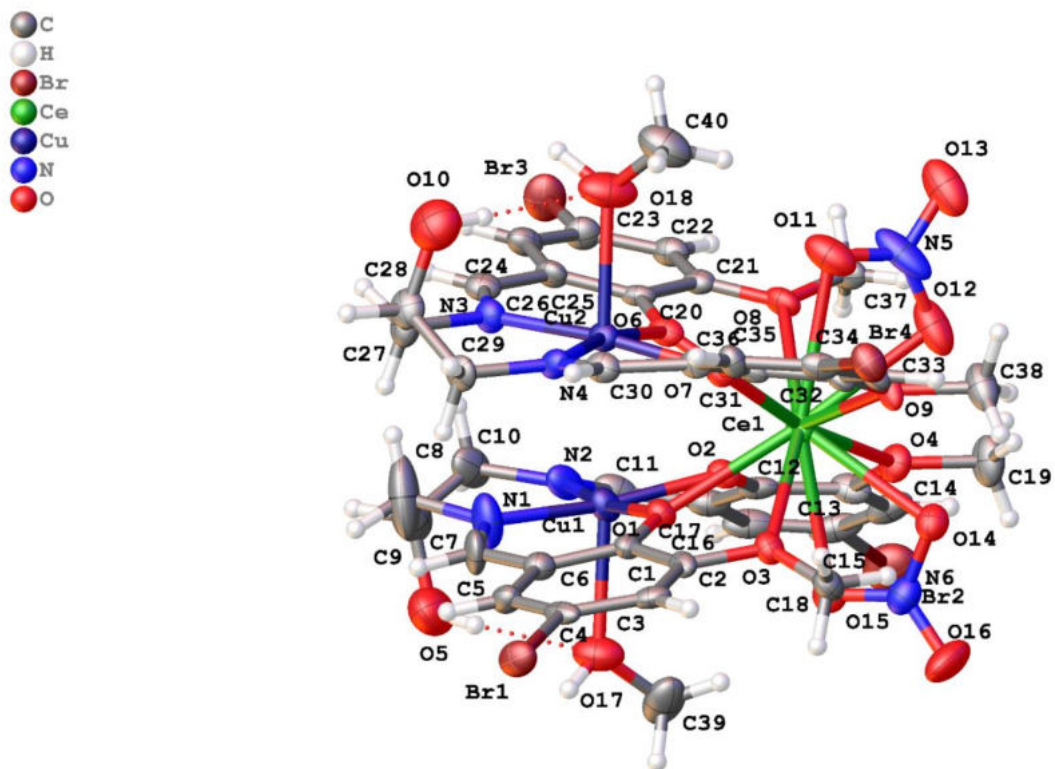


Fig. S4. Molecular structure with atom numbering scheme of the complex **2**. The outer coordination sphere solvent molecules were omitted for clarity.

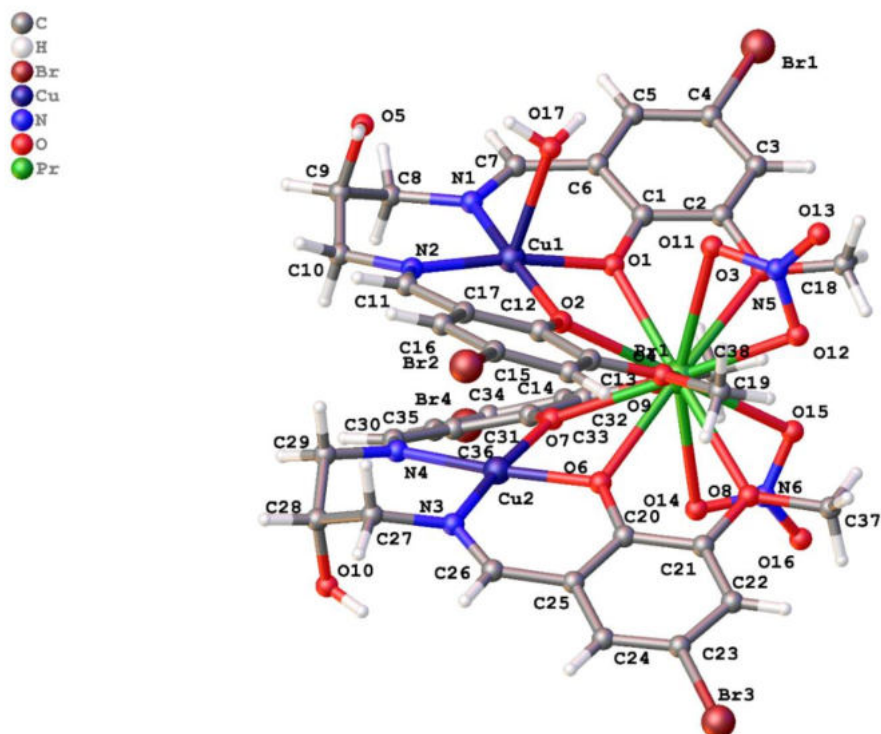


Fig. S5. Molecular structure with atom numbering scheme of the complex **3**. The outer coordination sphere solvent molecules were omitted for clarity.

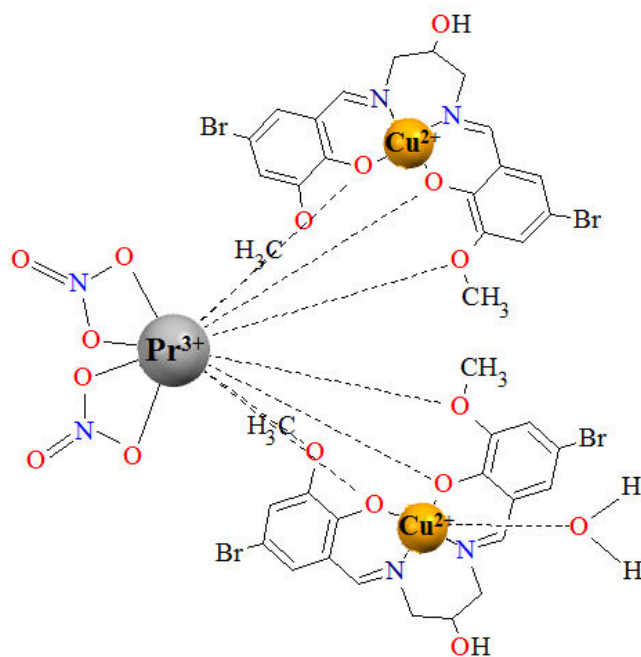


Fig. S6. Schematic diagram of the complex **3**

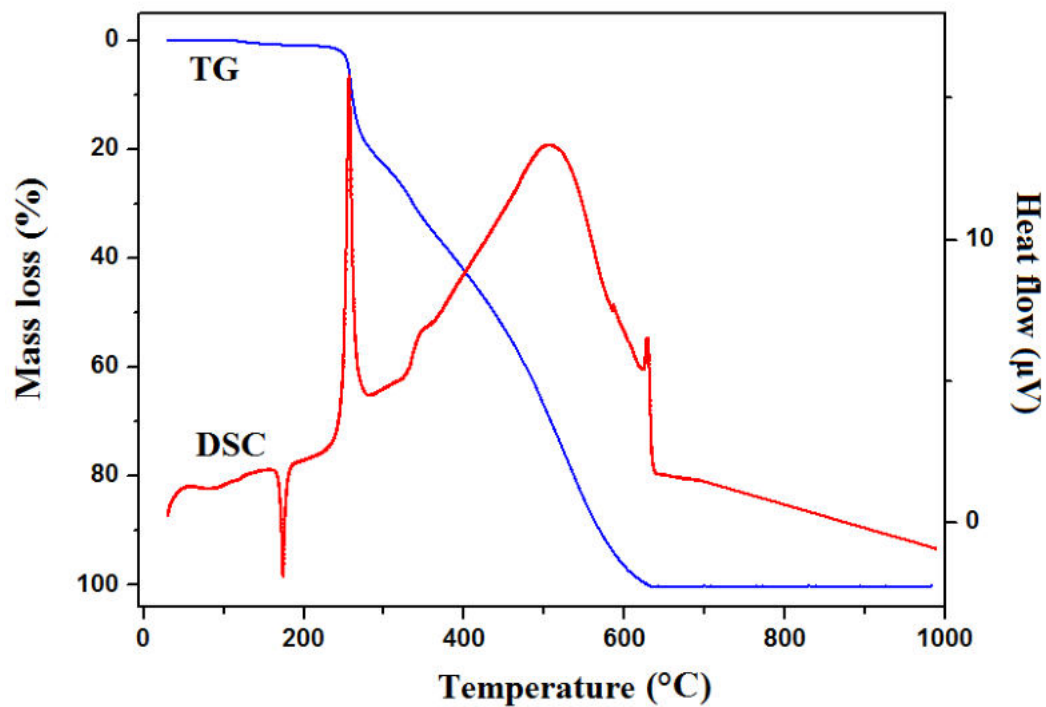


Fig. S7. TG and DCS curves of thermal decomposition of the Schiff base ligand in air

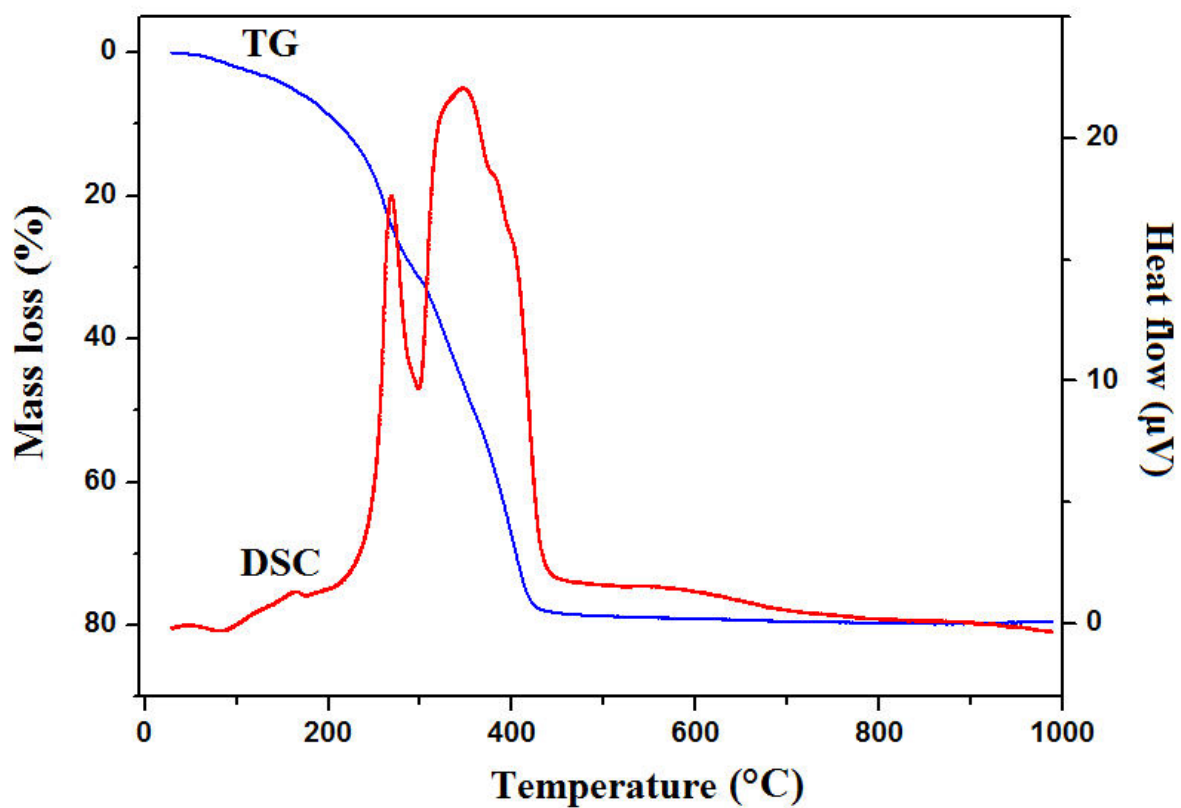


Fig. S8. TG and DCS curves of thermal decomposition of the complex 2 in air

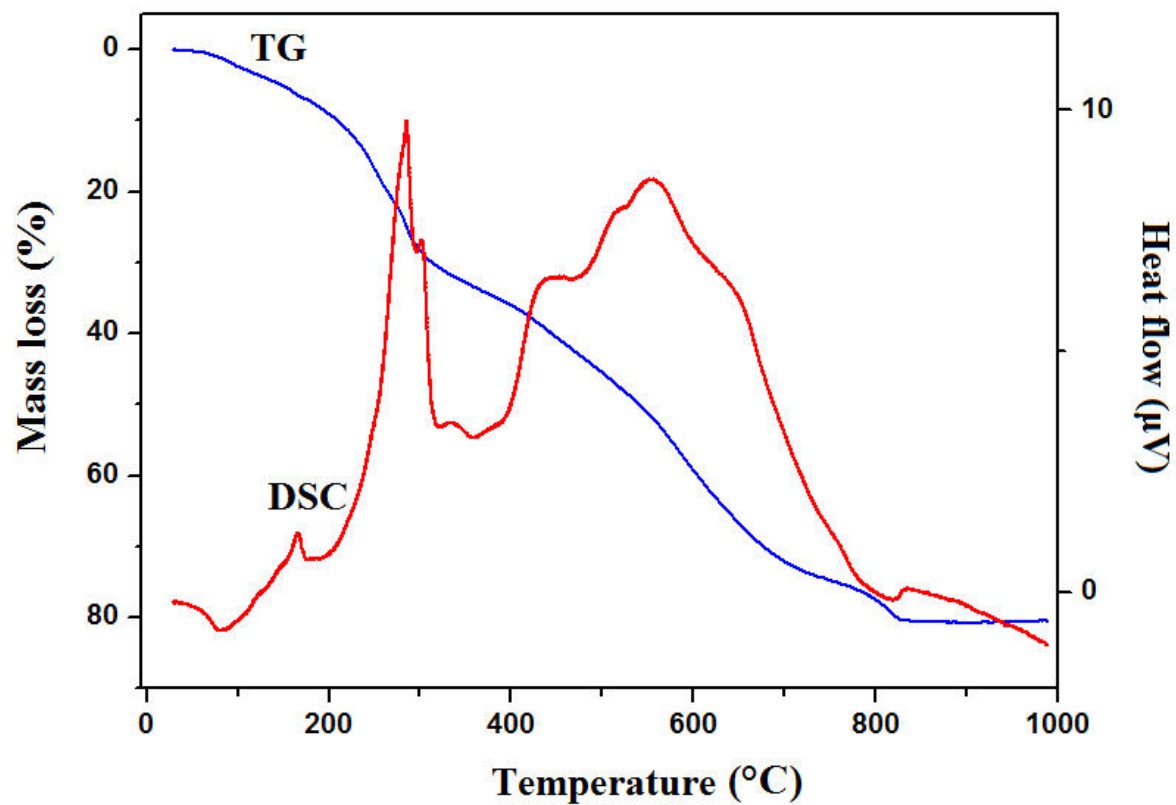


Fig. S9. TG and DCS curves of thermal decomposition of the complex 3 in air

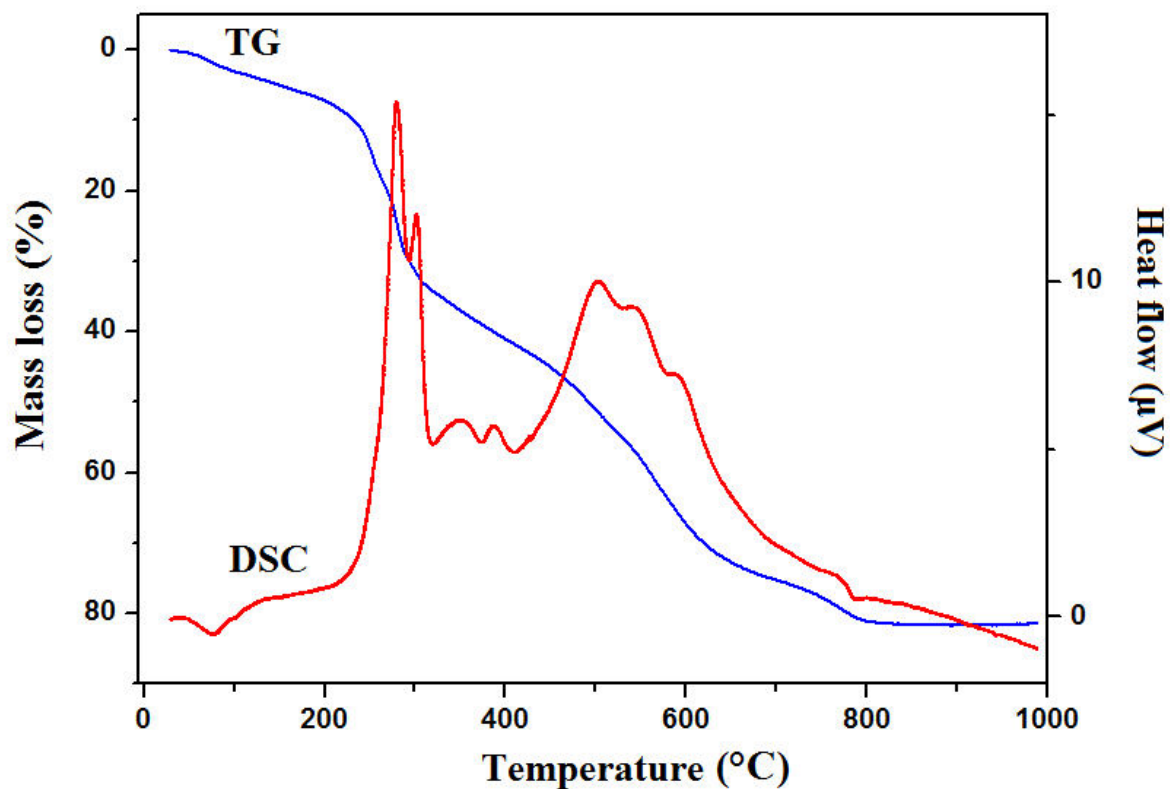


Fig. S10. TG and DCS curves of thermal decomposition of the complex 4 in air

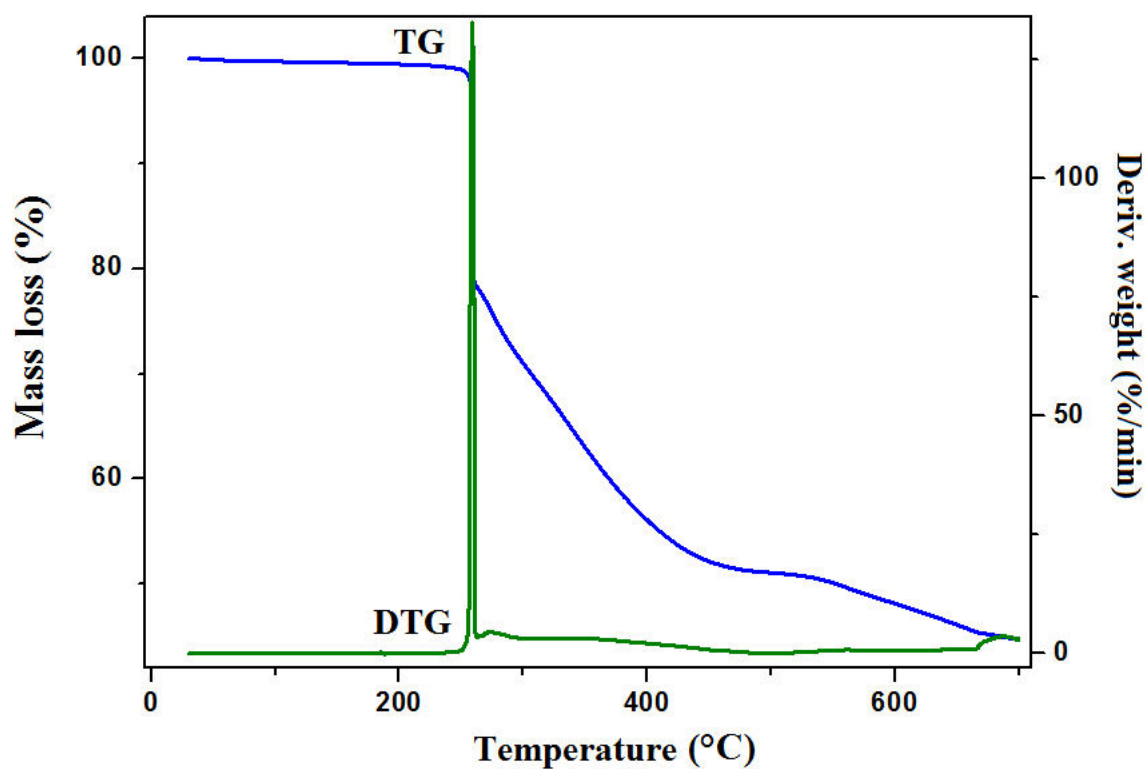


Fig. S11. TG and DTG curves of thermal decomposition of the Schiff base in nitrogen.

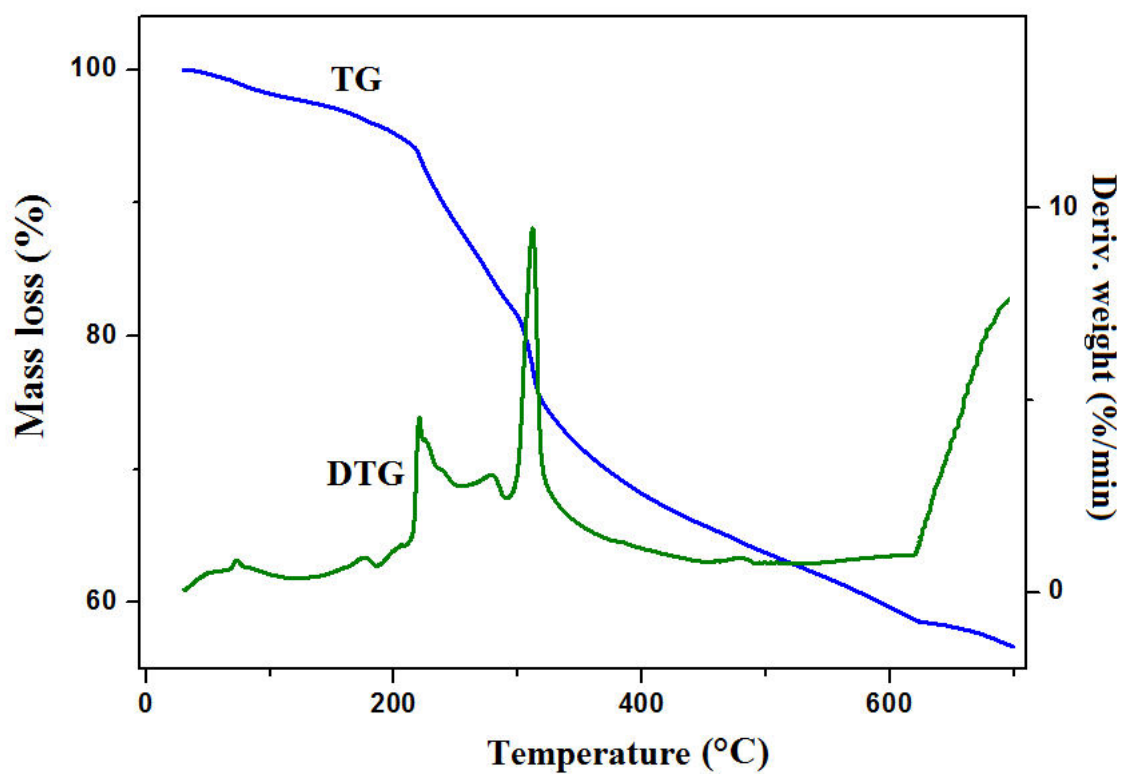


Fig. S12. TG and DTG curves of thermal decomposition of the complex 1 in nitrogen.

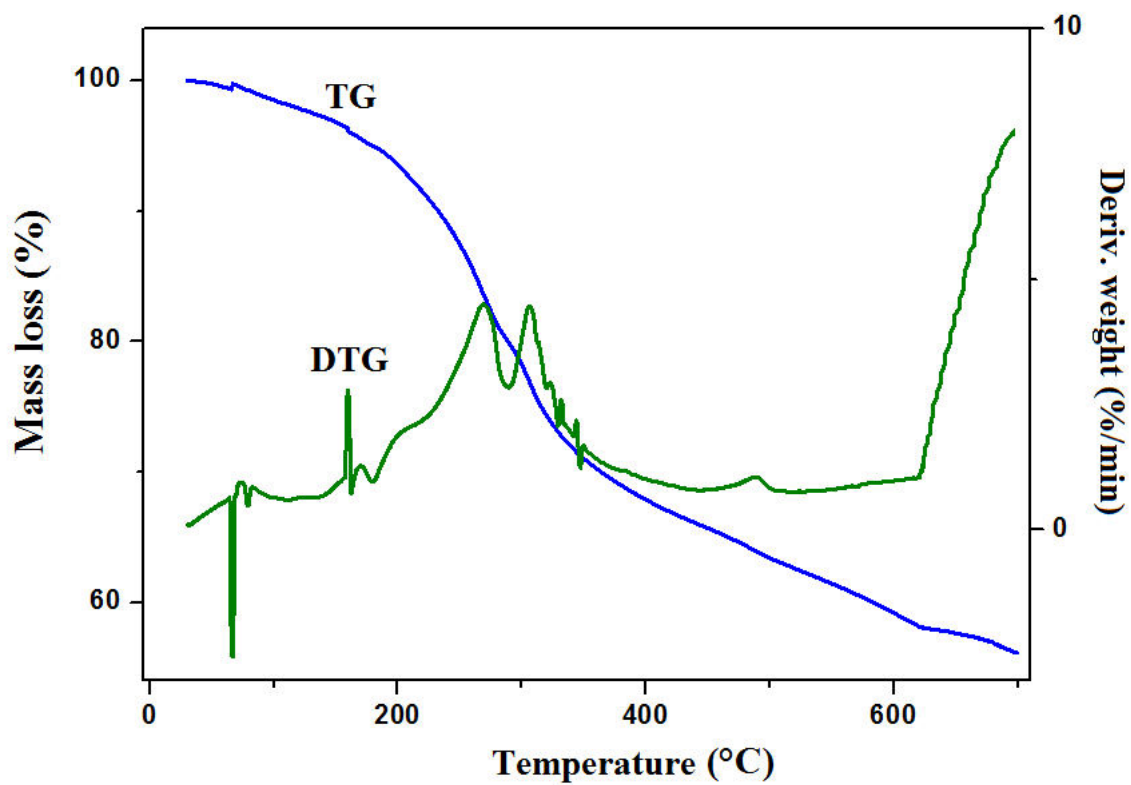


Fig. S13. TG and DTG curves of thermal decomposition of the complex 2 in nitrogen.

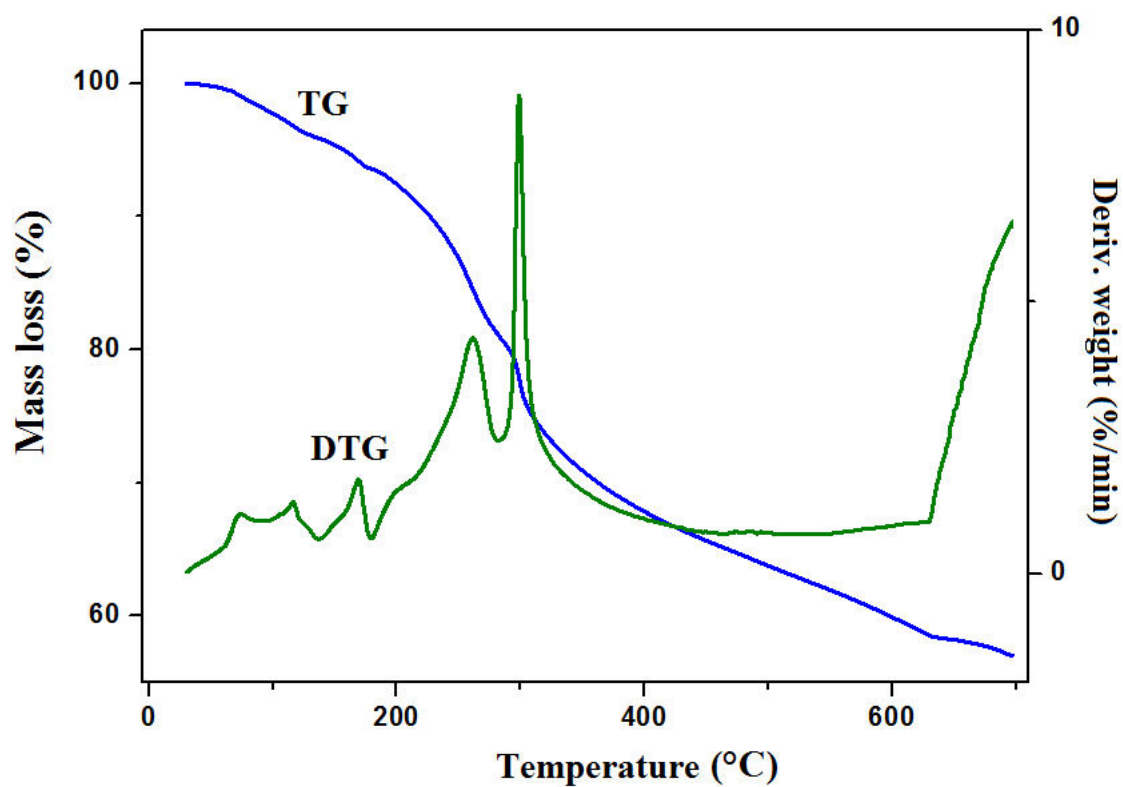


Fig. S14. TG and DTG curves of thermal decomposition of the complex 3 in nitrogen.

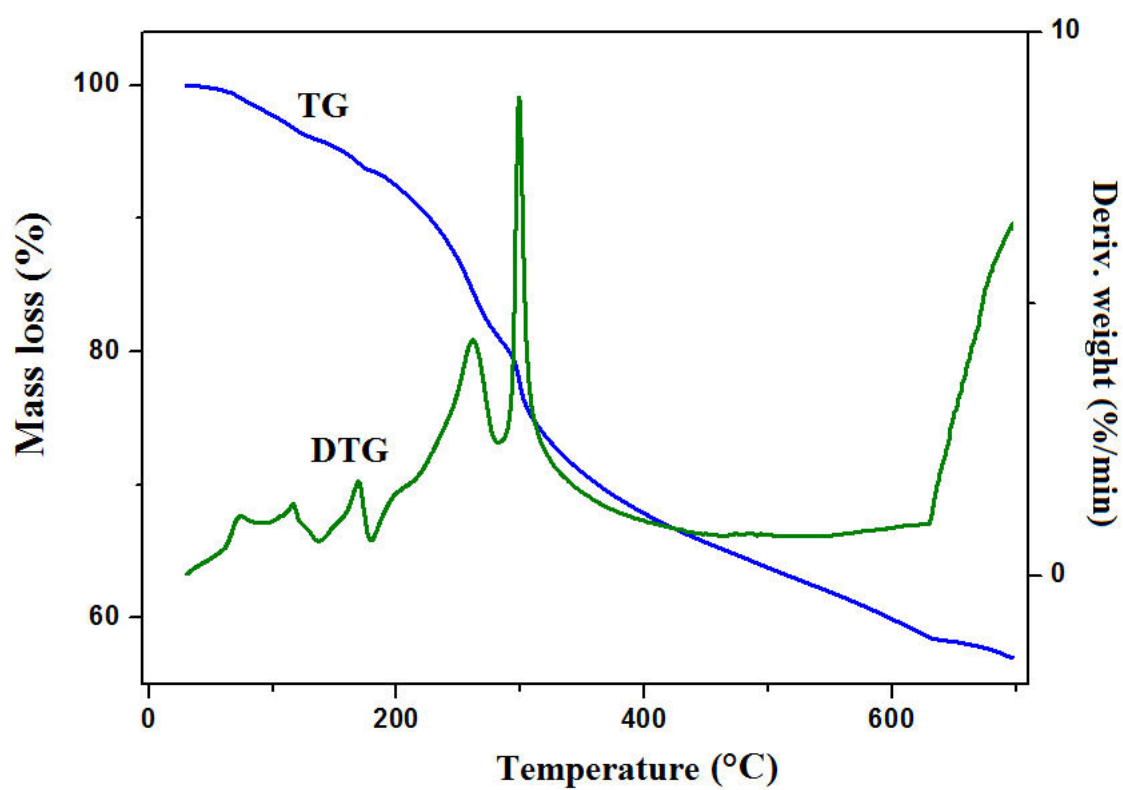


Fig. S15. TG and DTG curves of thermal decomposition of the complex 4 in nitrogen.

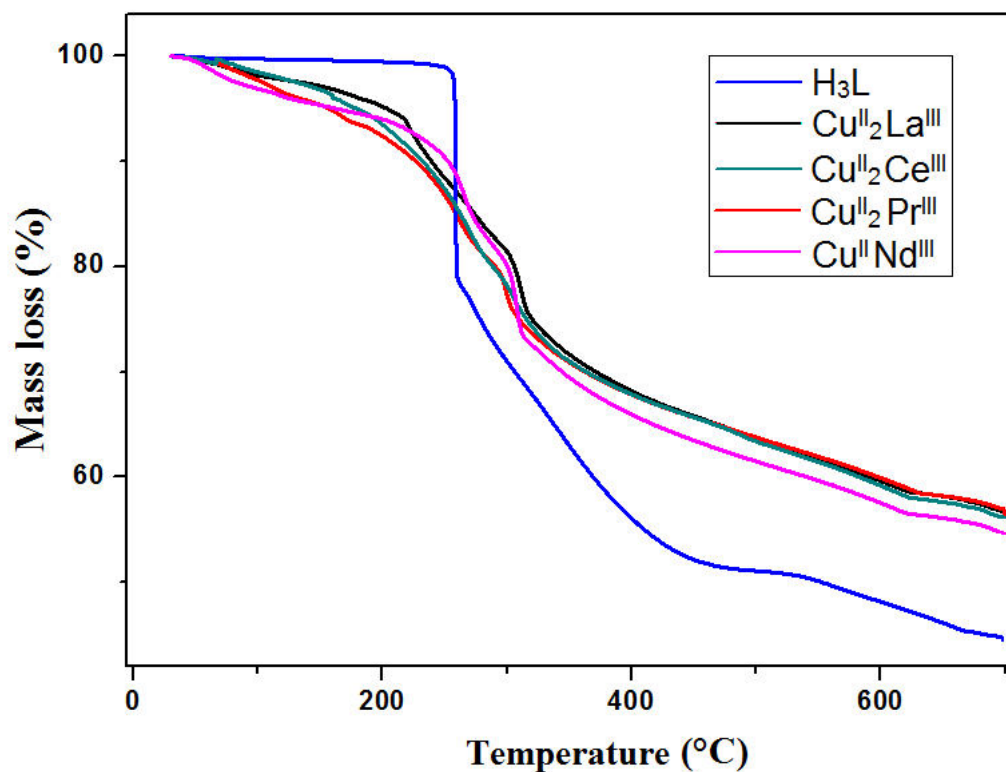


Fig. S16. TG and DTG curves of thermal decomposition of the Schiff base and its complexes 1-4 in nitrogen.

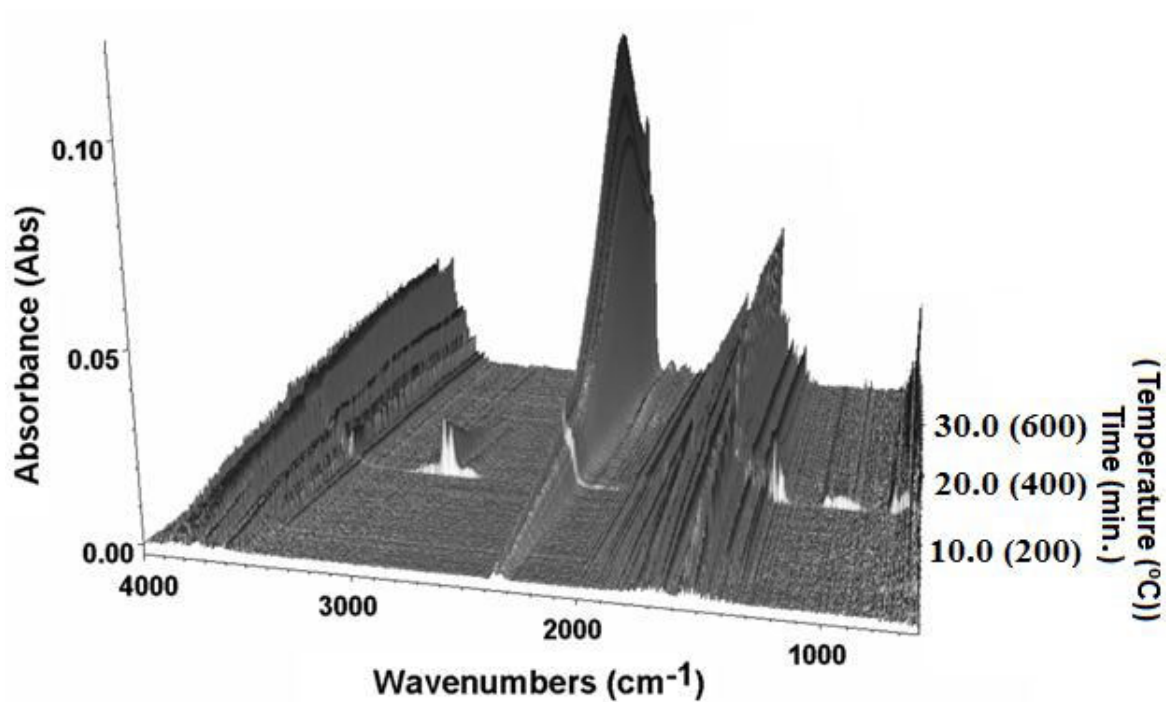


Fig. S17. FTIR spectra of gaseous products of the Schiff base ligand, decomposition in nitrogen.

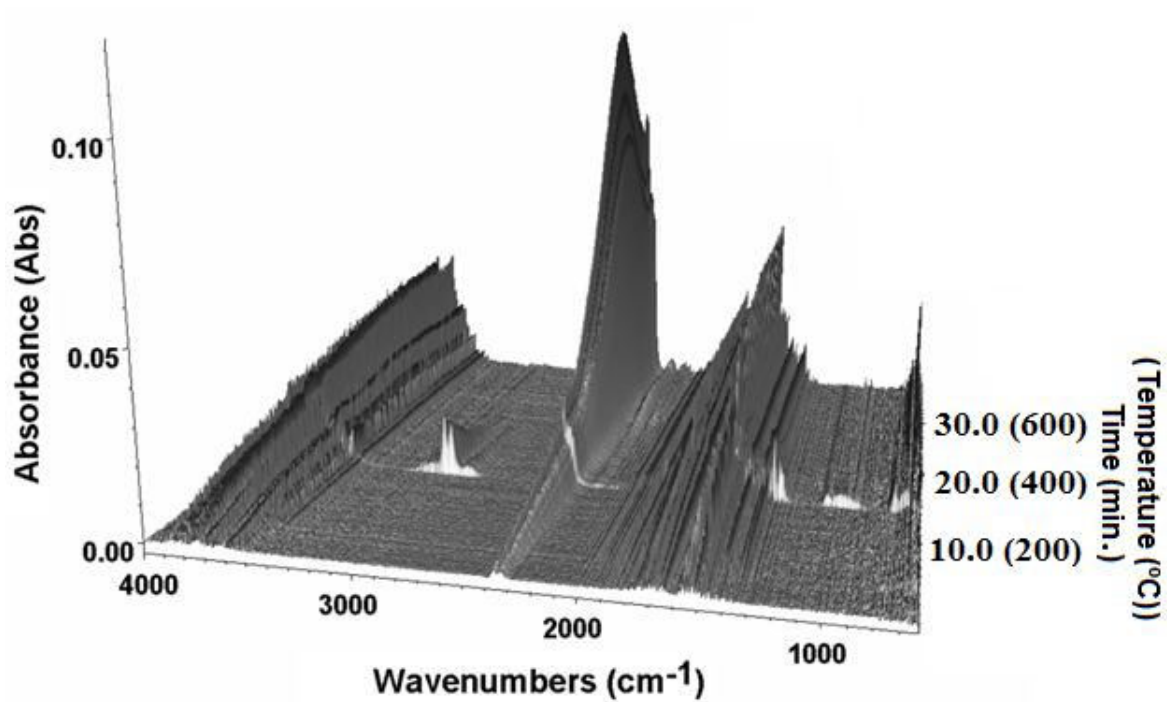


Fig. S18. FTIR spectra of gaseous products of complex 1, decomposition in nitrogen.

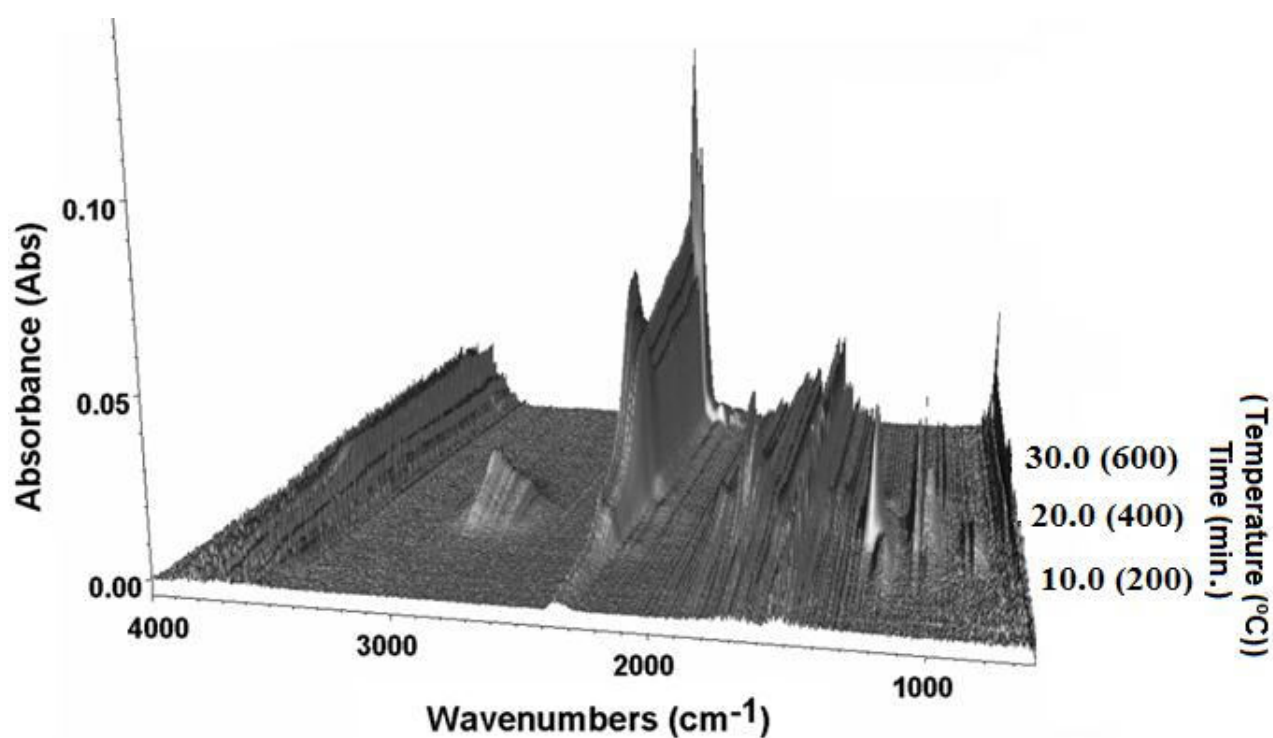


Fig. S19. FTIR spectra of gaseous products of complex 2, decomposition in nitrogen.

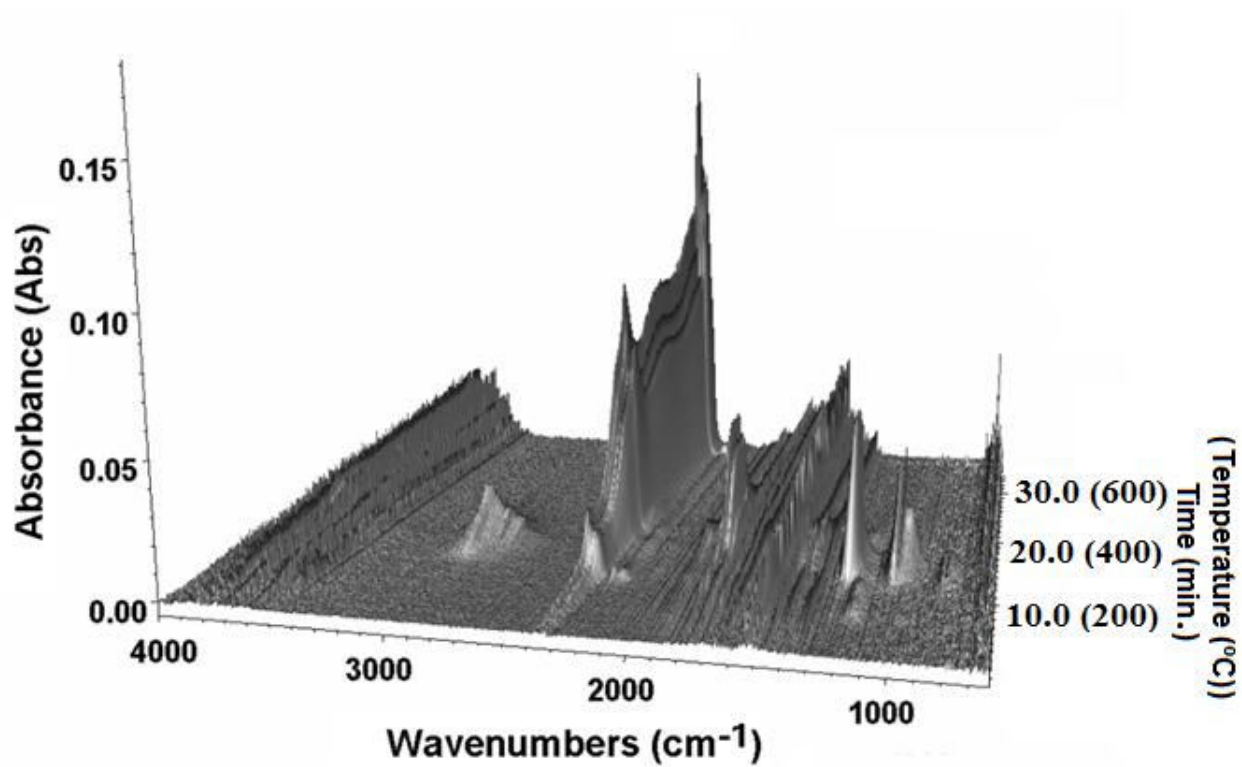


Fig. S20. FTIR spectra of gaseous products of complex 3, decomposition in nitrogen.

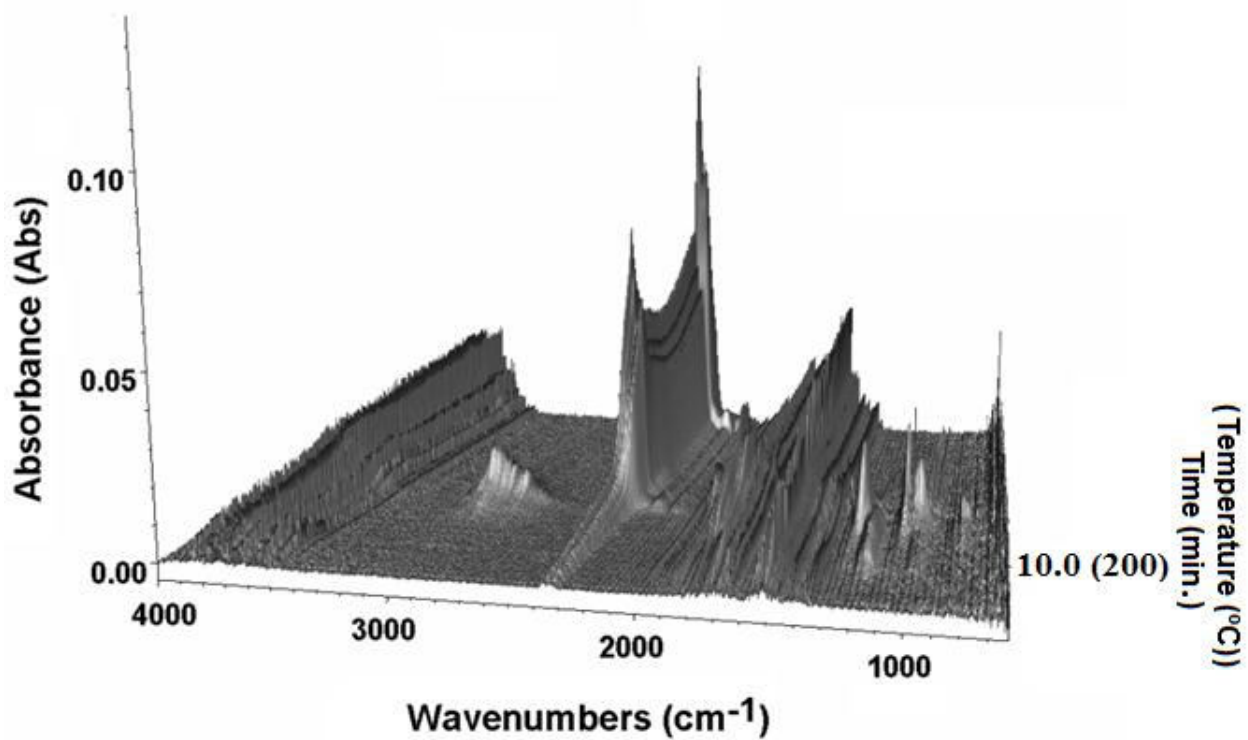


Fig. S21. FTIR spectra of gaseous products of complex 4, decomposition in nitrogen

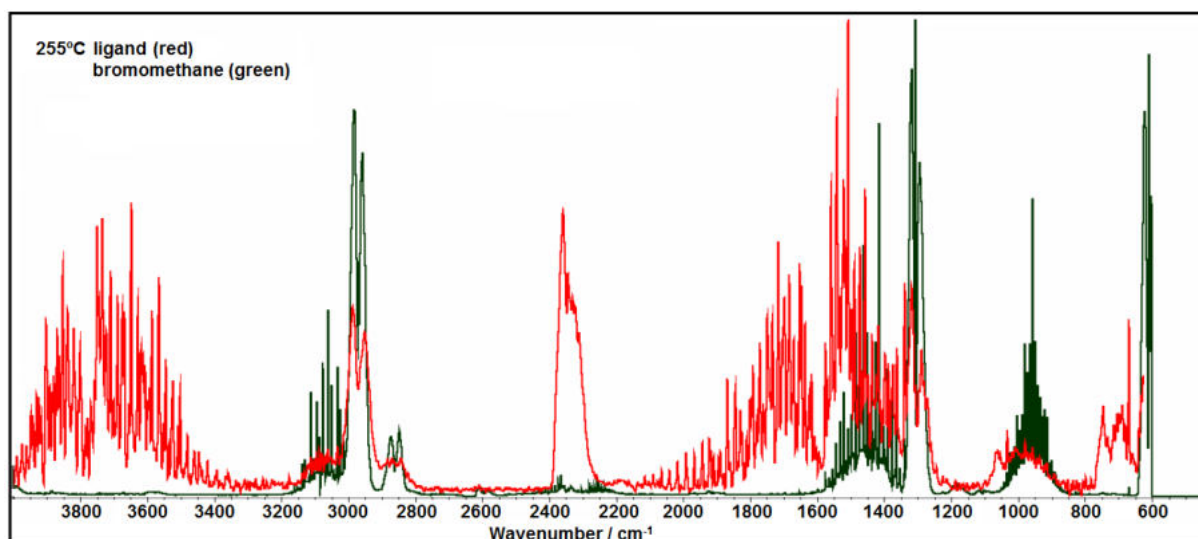


Fig. S22. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of the Schiff base ligand, decomposition in nitrogen at 255 °C and FTIR spectra of gaseous bromomethane [1].

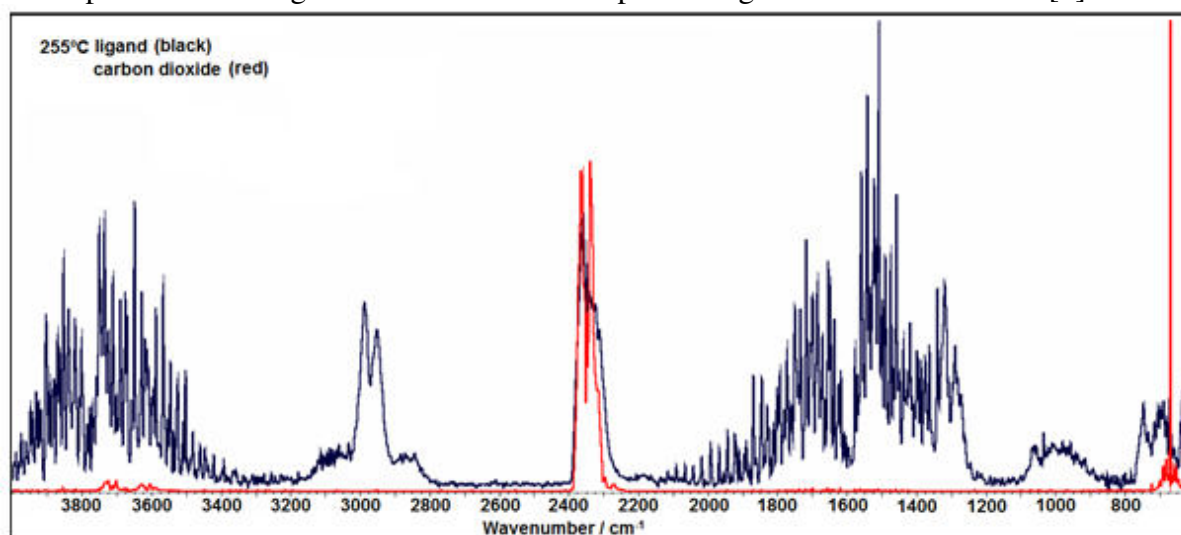


Fig. S23. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of the Schiff base ligand, decomposition in nitrogen at 255 °C and FTIR spectra of gaseous carbon dioxide [1].

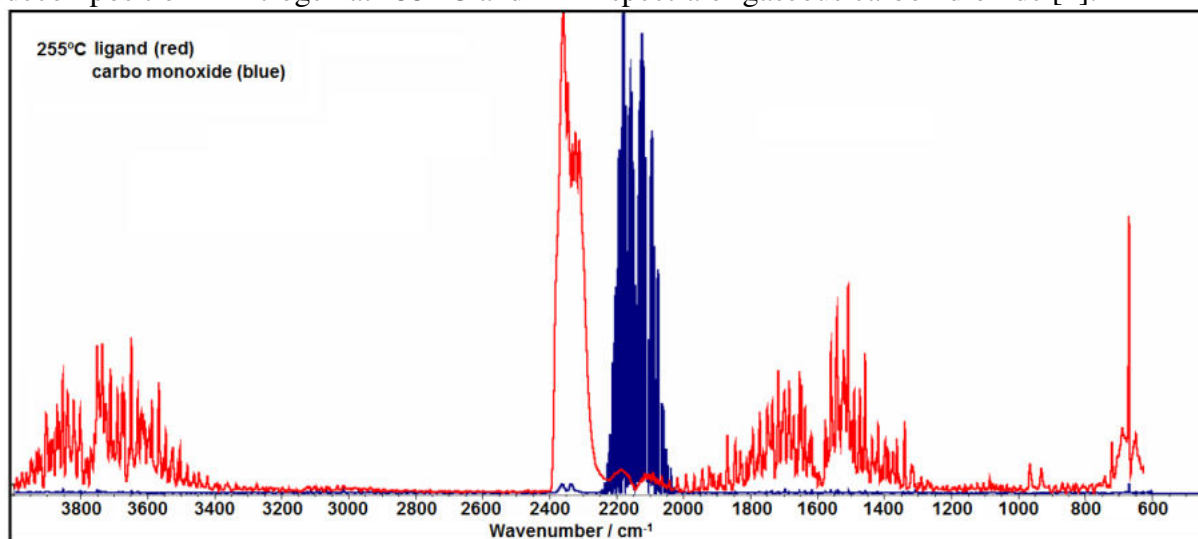


Fig. S24. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of the Schiff base ligand, decomposition in nitrogen at 255 °C and FTIR spectra of gaseous carbon monoxide [1].

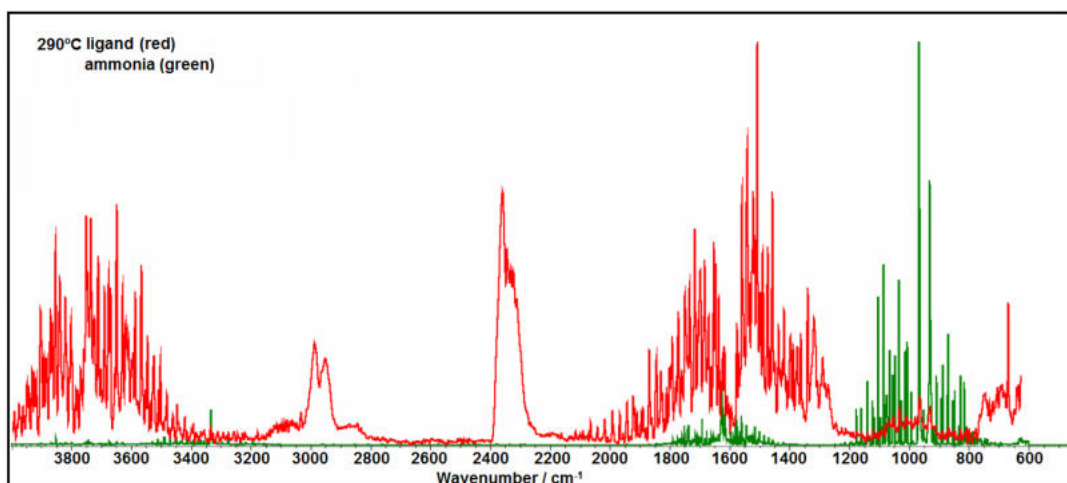


Fig. S25. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of the Schiff base ligand, decomposition in nitrogen at 290 °C and FTIR spectra of gaseous ammonia [1].

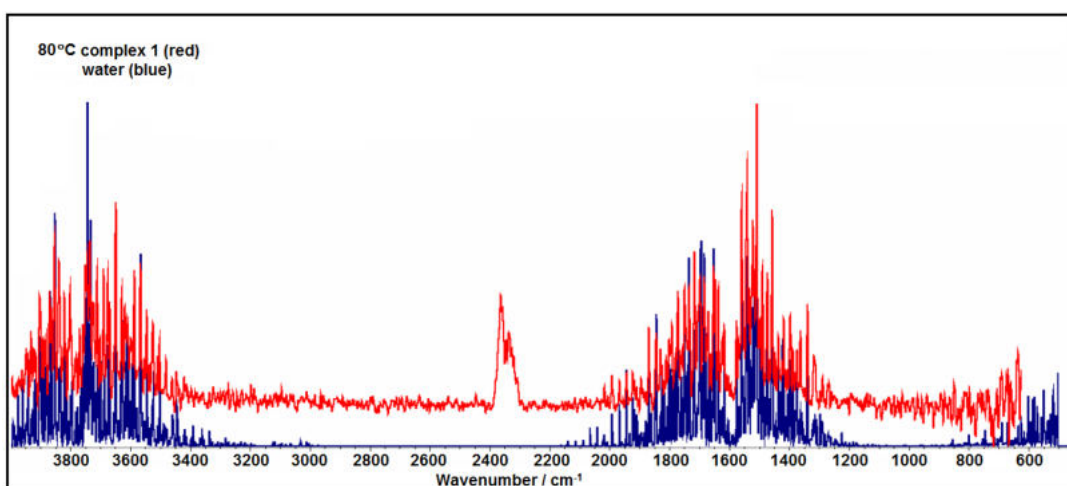


Fig. S26. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **1**, decomposition in nitrogen at 80 °C and FTIR spectra of gaseous water [1].

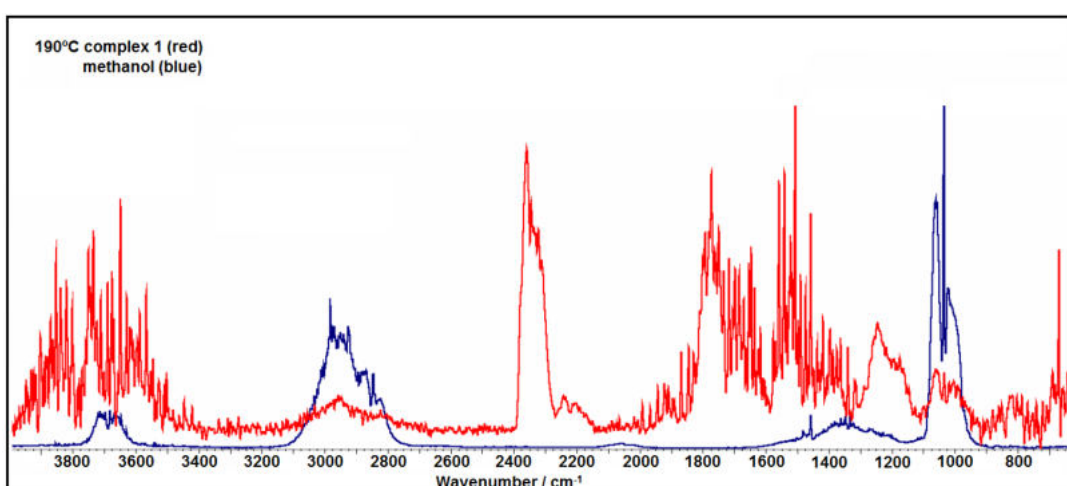


Fig. S27. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **1**, decomposition in nitrogen at 190 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

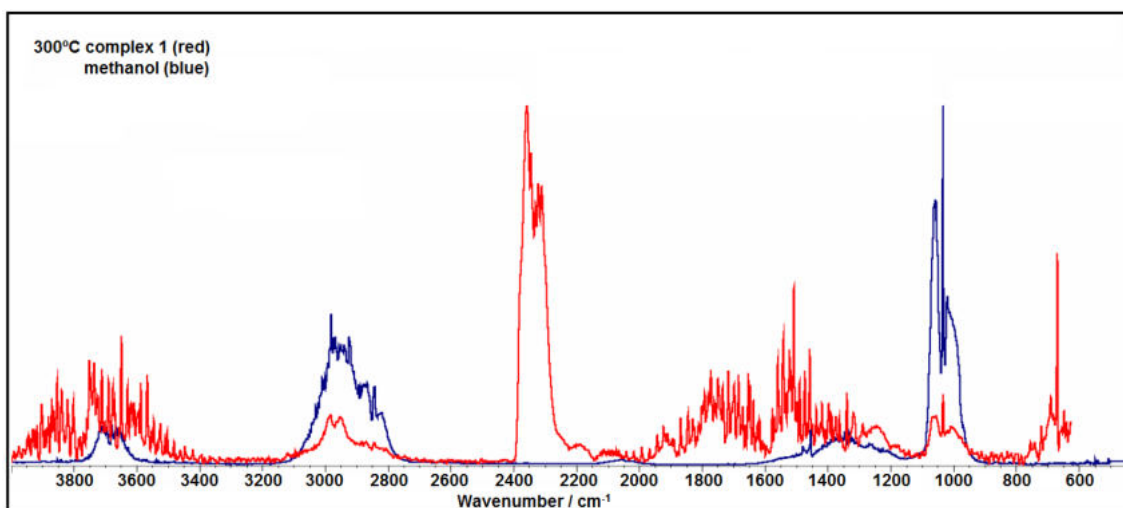


Fig. S28. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **1**, decomposition in nitrogen at 300 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

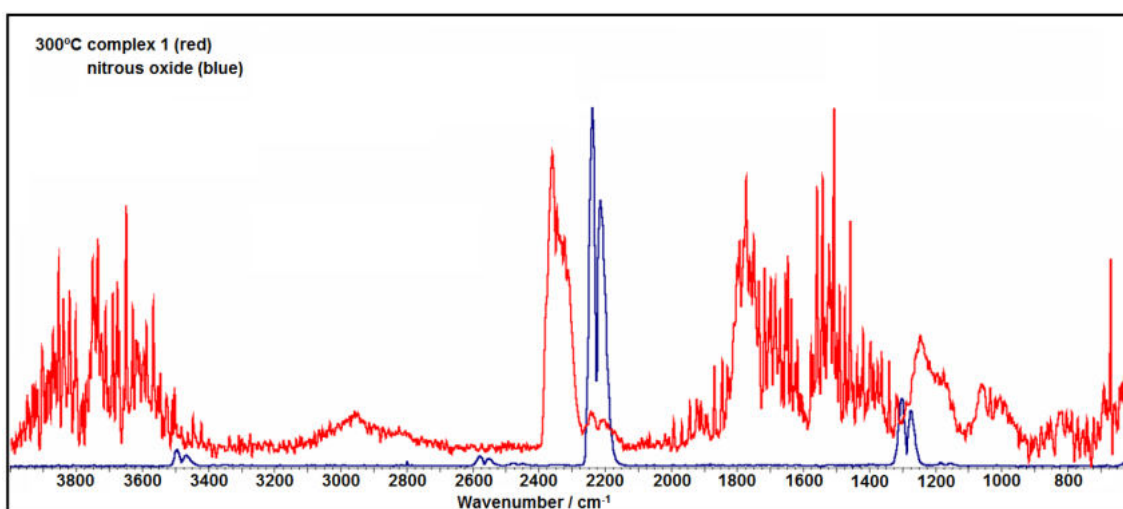


Fig. S29. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **1**, decomposition in nitrogen at 300 °C and FTIR spectra of gaseous nitrous oxide [1].

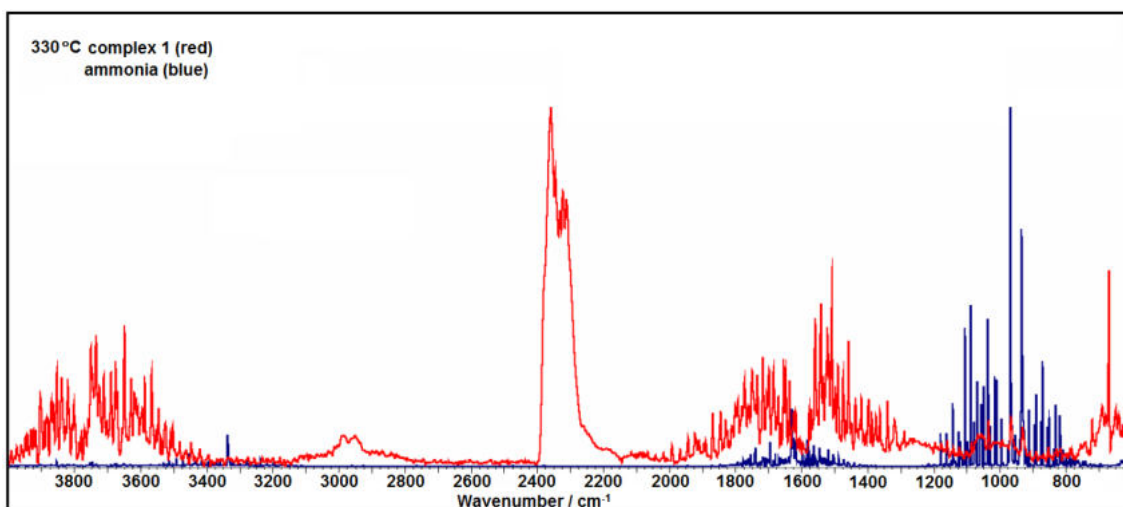


Fig. S30. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **1**, decomposition in nitrogen at 330 °C and FTIR spectra of gaseous ammonia [1].

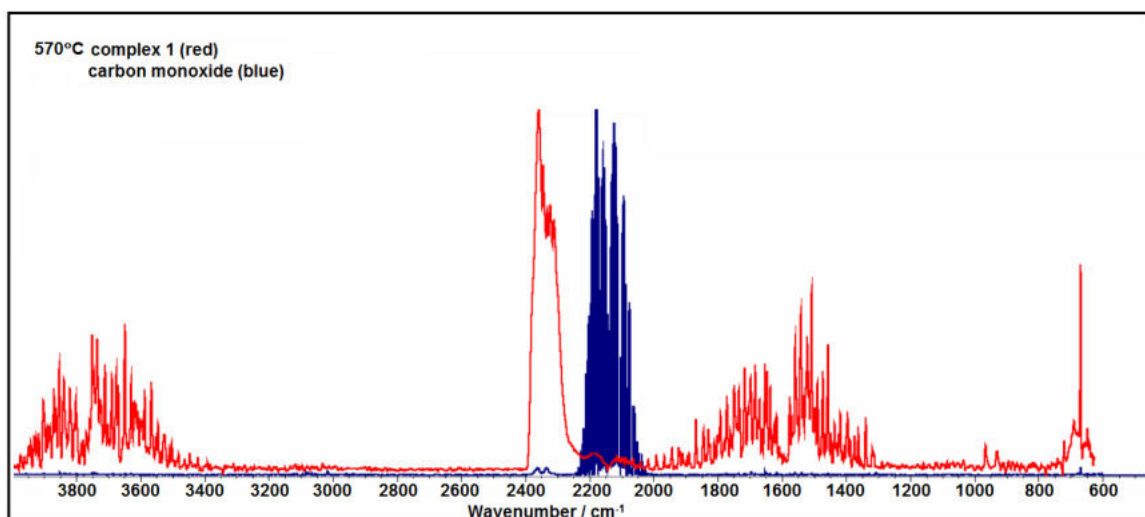


Fig. S31. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **1**, decomposition in nitrogen at 570 °C and FTIR spectra of gaseous carbon monoxide [1].

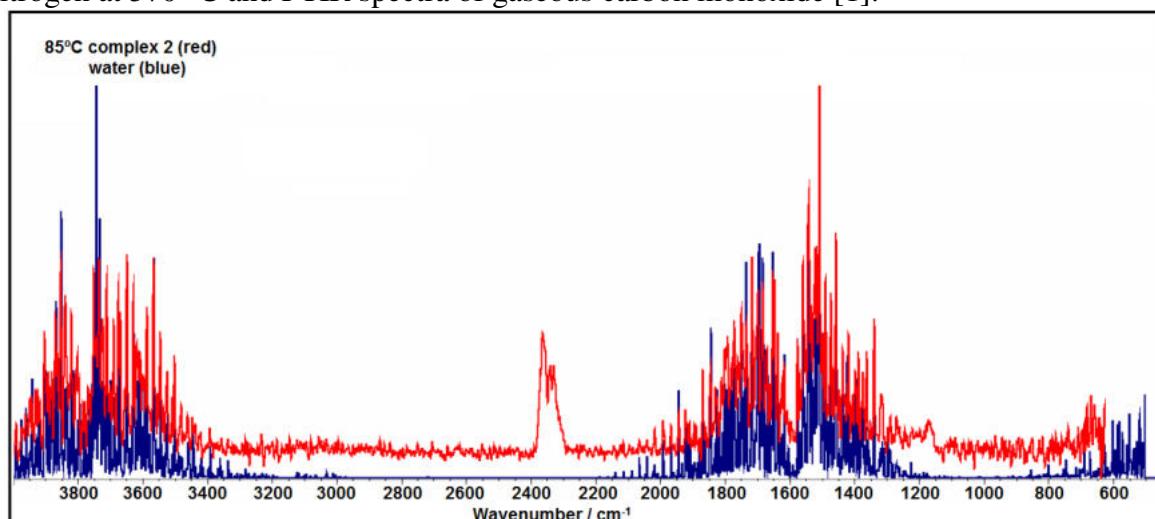


Fig. S32. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **2**, decomposition in nitrogen at 85 °C and FTIR spectra of gaseous water [1].

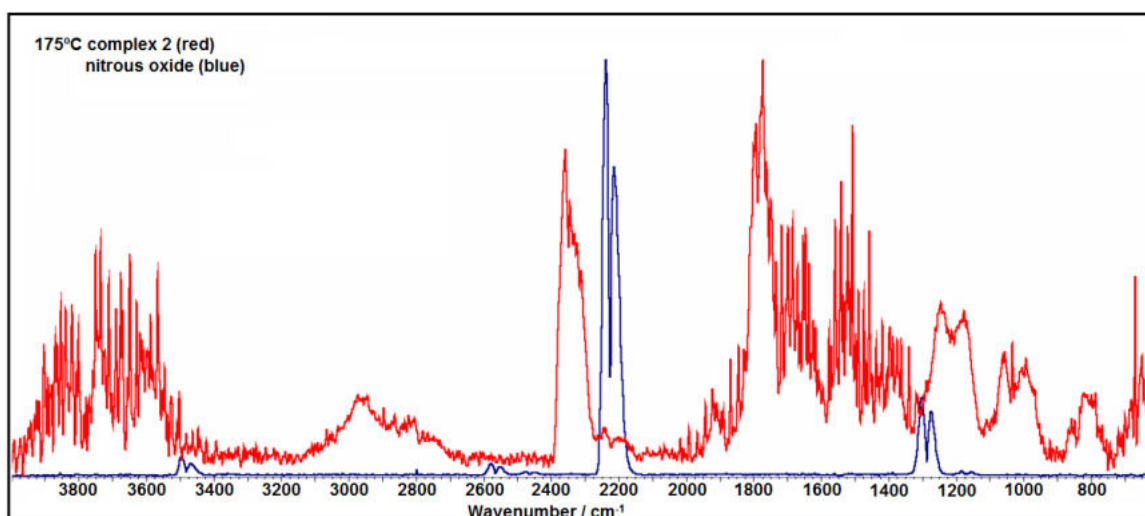


Fig. S33. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **2**, decomposition in nitrogen at 175 °C and FTIR spectra of gaseous nitrous oxide [1].

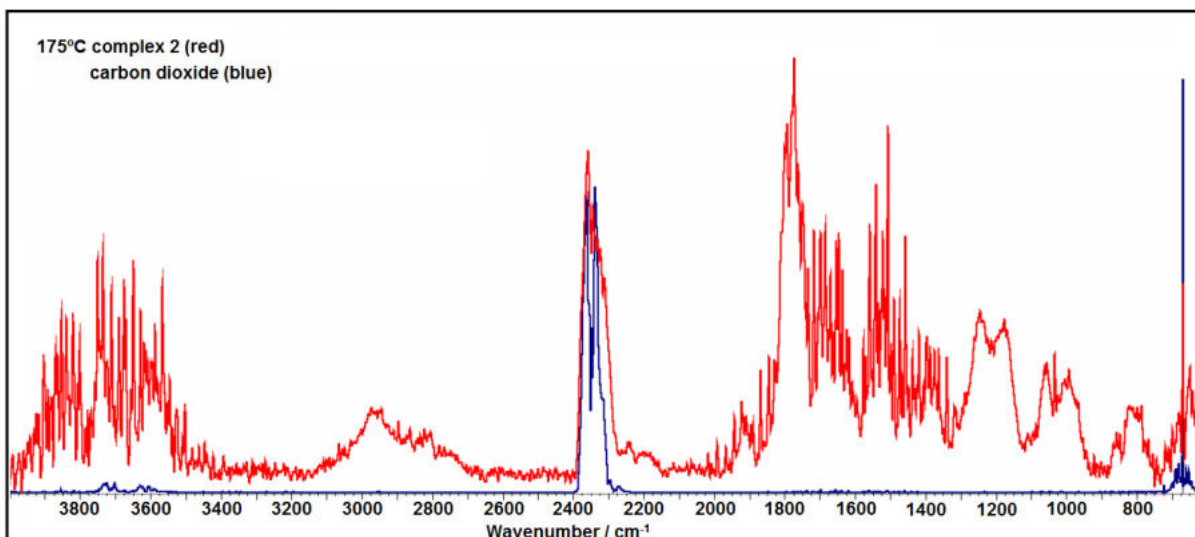


Fig. S34. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **2**, decomposition in nitrogen at 175 °C and FTIR spectra of gaseous carbon dioxide [1].

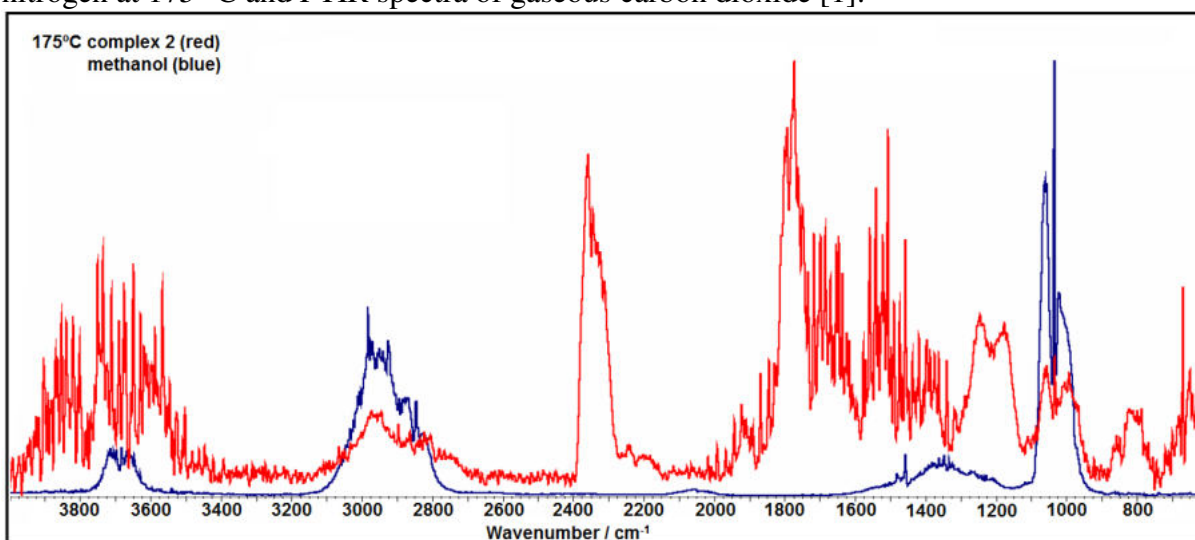


Fig. S35. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **2**, decomposition in nitrogen at 175 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

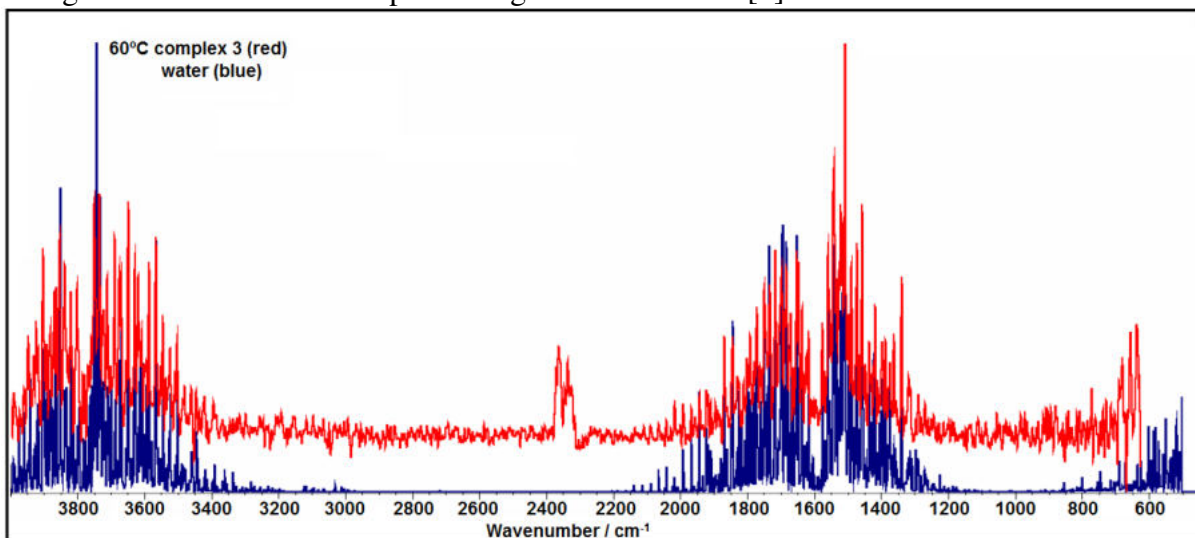


Fig. S36. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 60 °C and FTIR spectra of gaseous water [1].

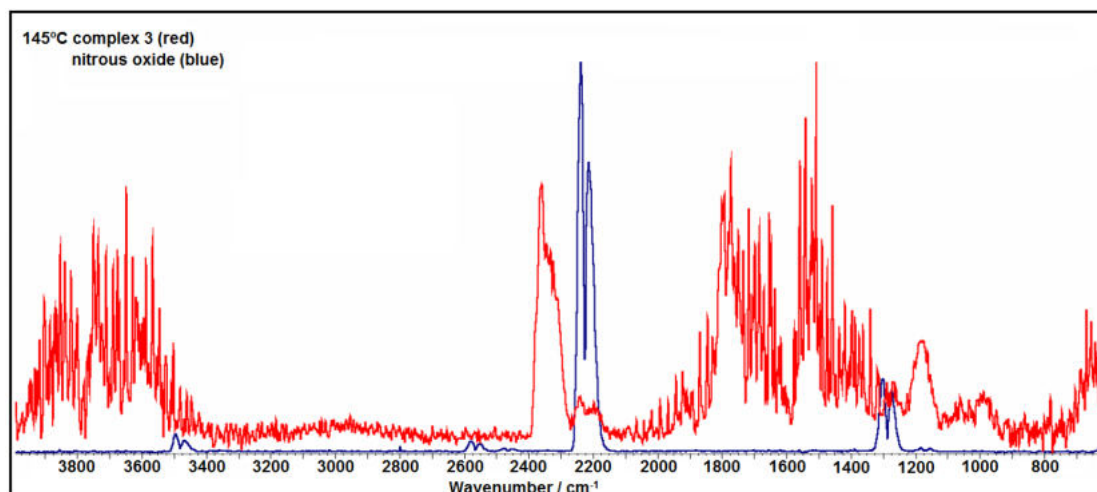


Fig. S37. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 145 °C and FTIR spectra of gaseous nitrous oxide [1].

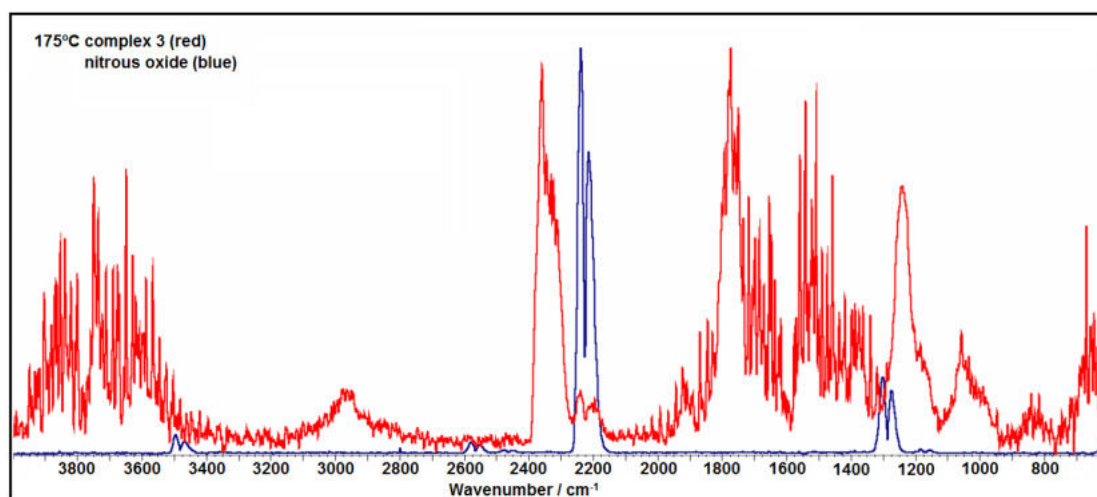


Fig. S38. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 175 °C and FTIR spectra of gaseous nitrous oxide [1].

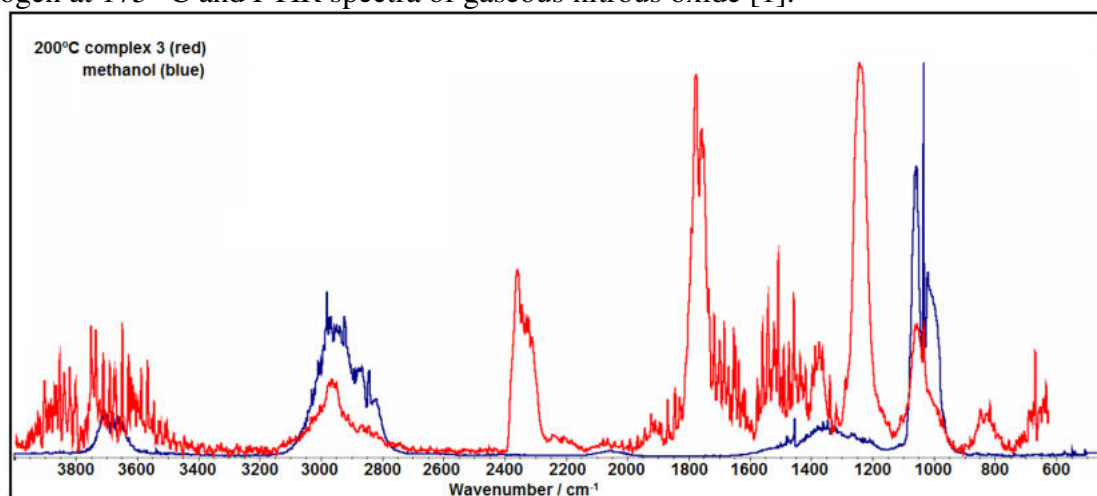


Fig. S39. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 200 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

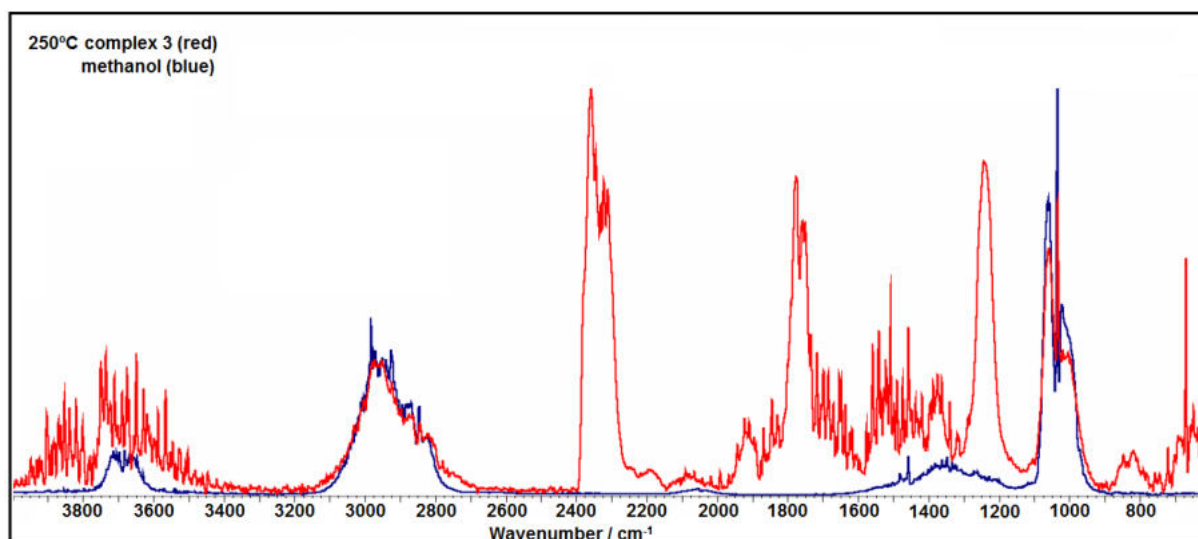


Fig. S40. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 250 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

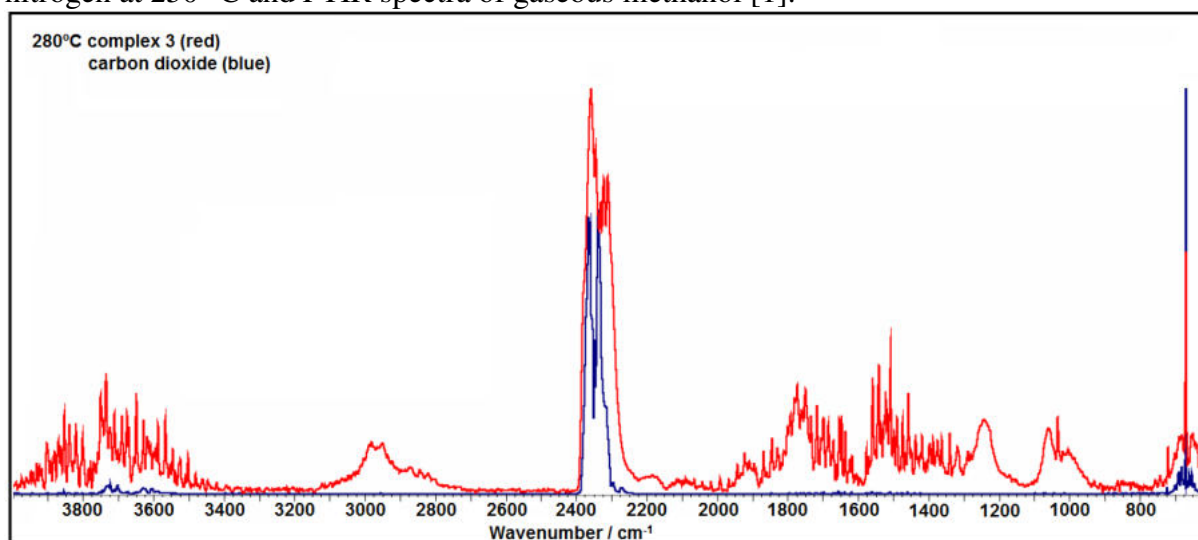


Fig. S41. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 280 °C and FTIR spectra of gaseous carbon dioxide [1].

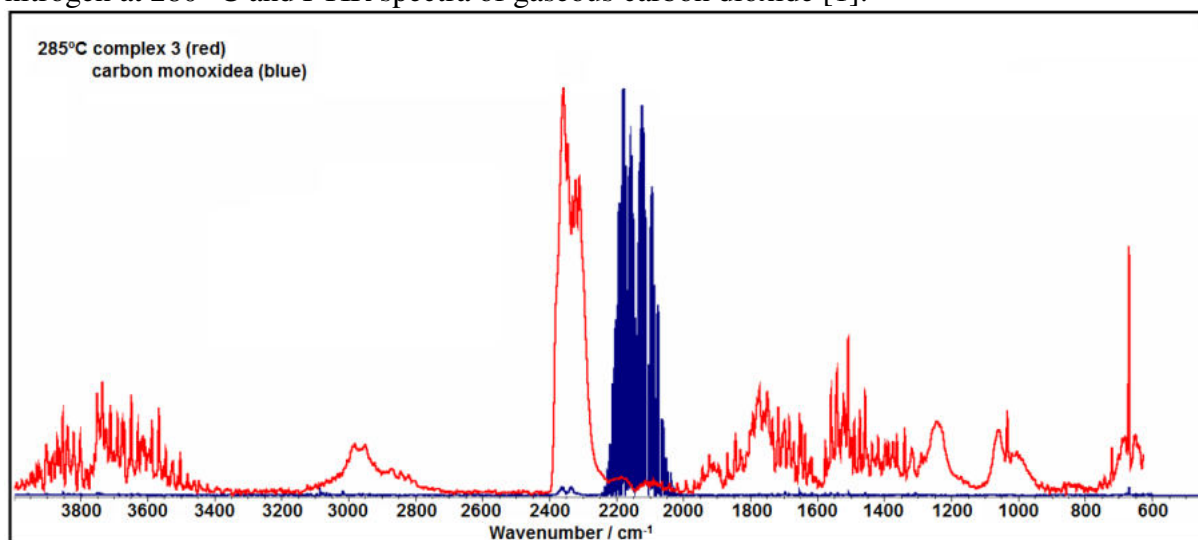


Fig. S42. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 285 °C and FTIR spectra of gaseous carbon monoxide [1].

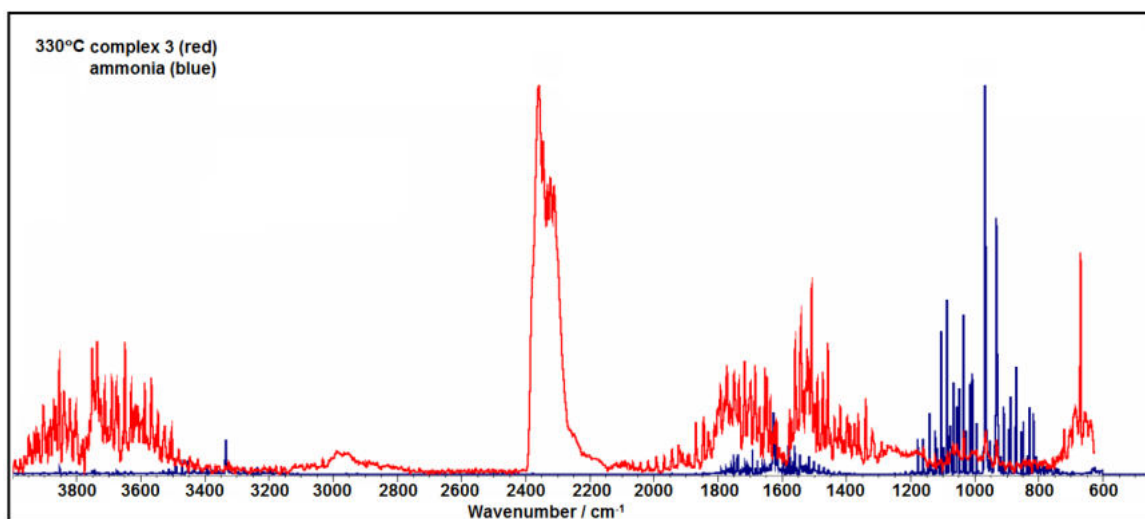


Fig. S43. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **3**, decomposition in nitrogen at 330 °C and FTIR spectra of gaseous ammonia [1].

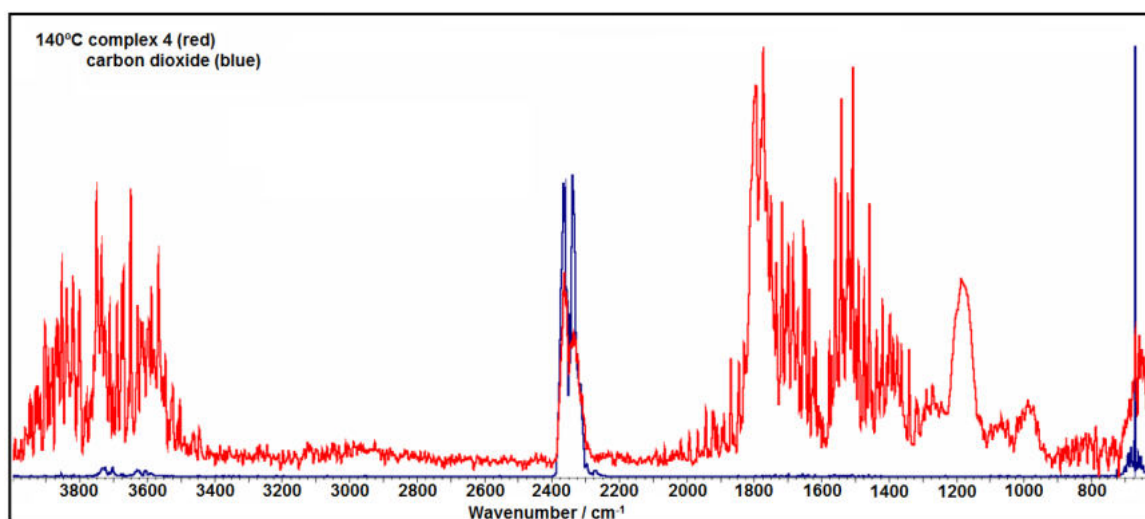


Fig. S44. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 140 °C and FTIR spectra of gaseous carbon dioxide [1].

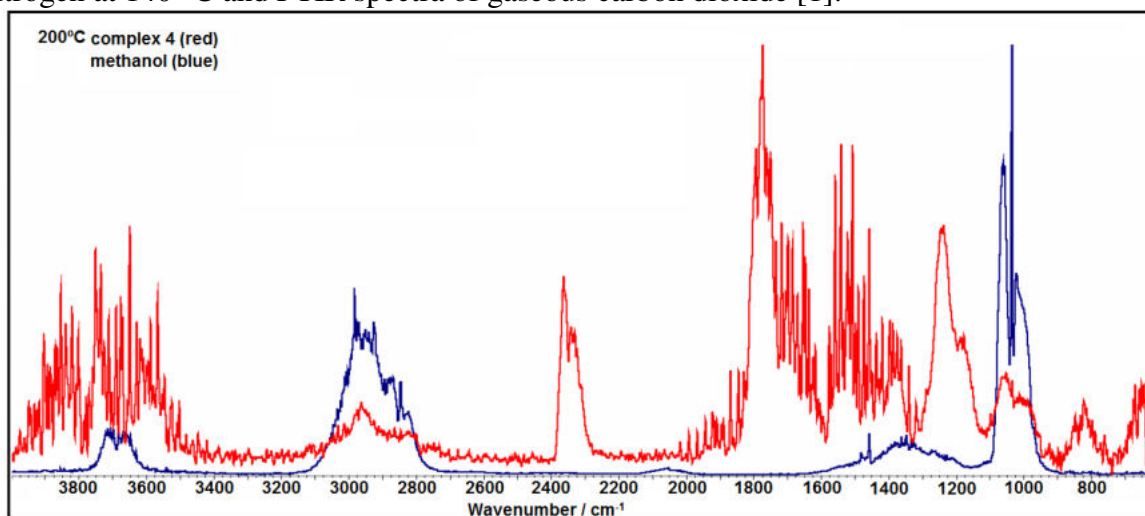


Fig. S45. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 200 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

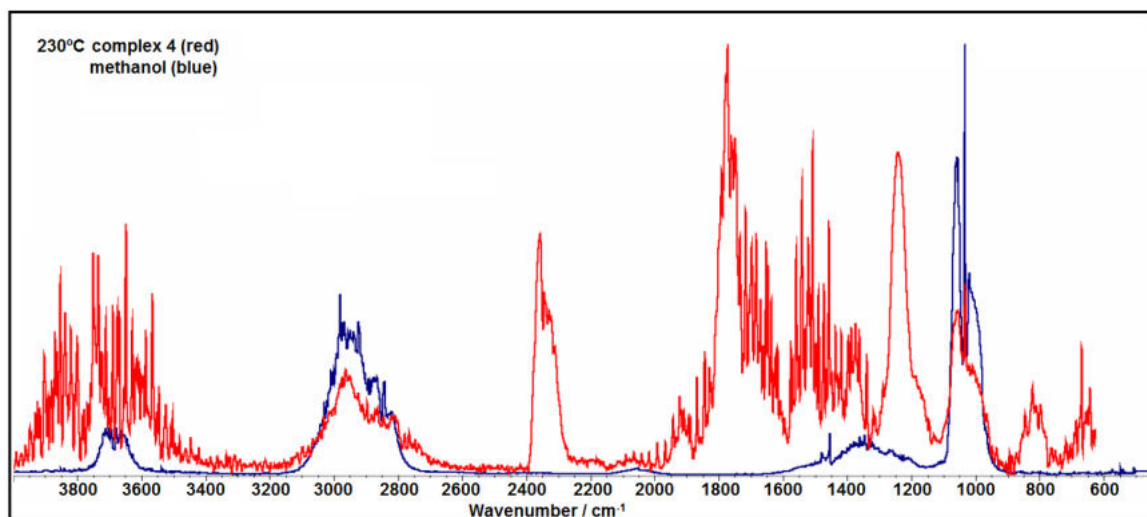


Fig. S46. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 230 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

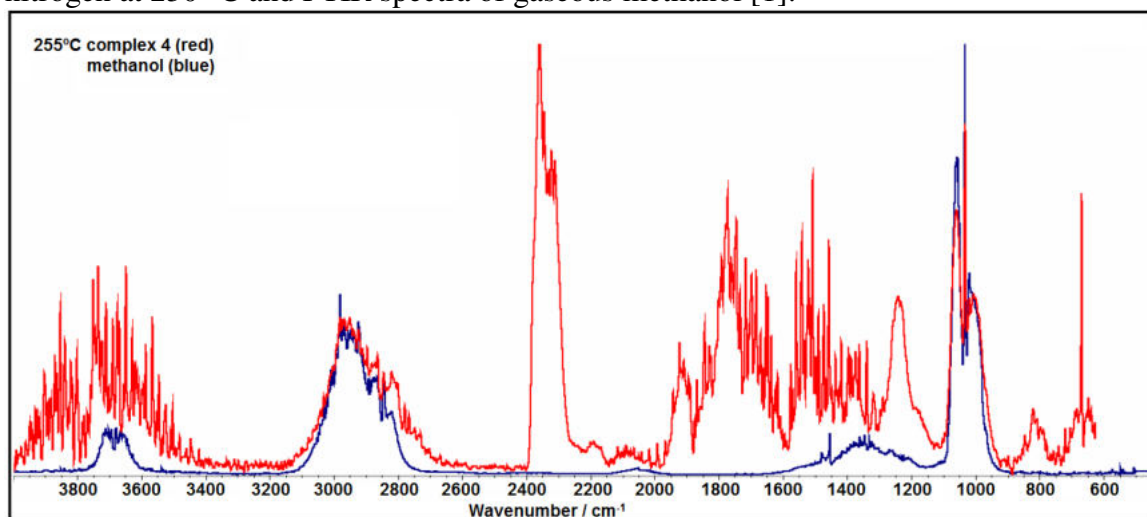


Fig. S47. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 255 °C and FTIR spectra of gaseous methanol [1].

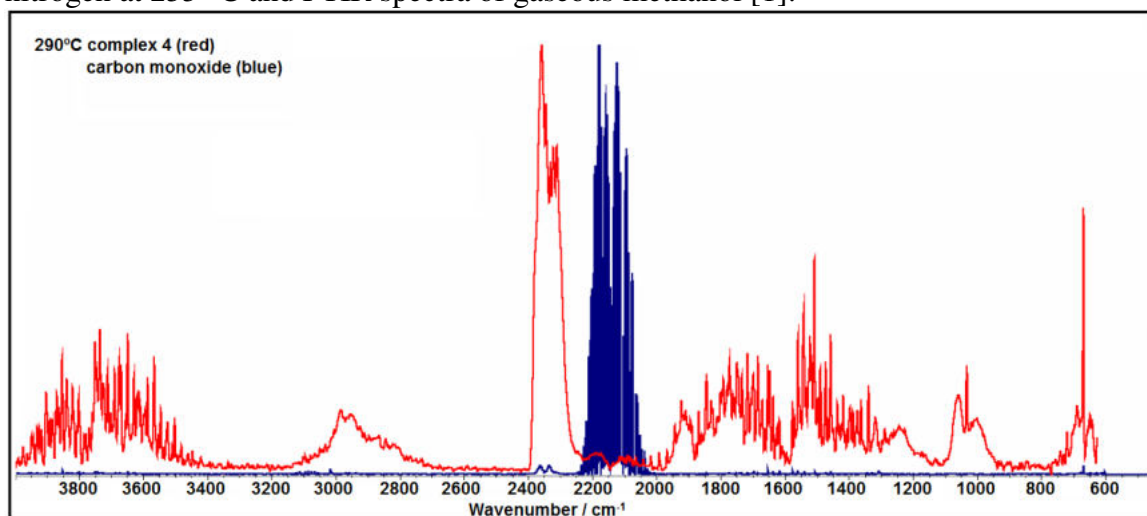


Fig. S48. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 290 °C and FTIR spectra of gaseous carbon monoxide [1].

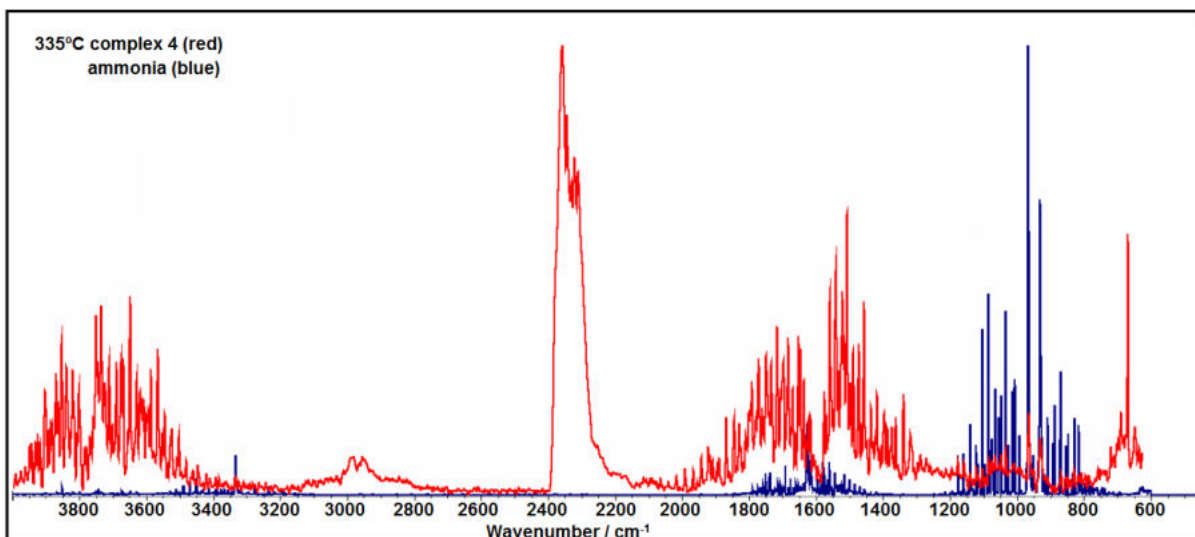


Fig. S49. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 335 °C and FTIR spectra of gaseous ammonia [1].

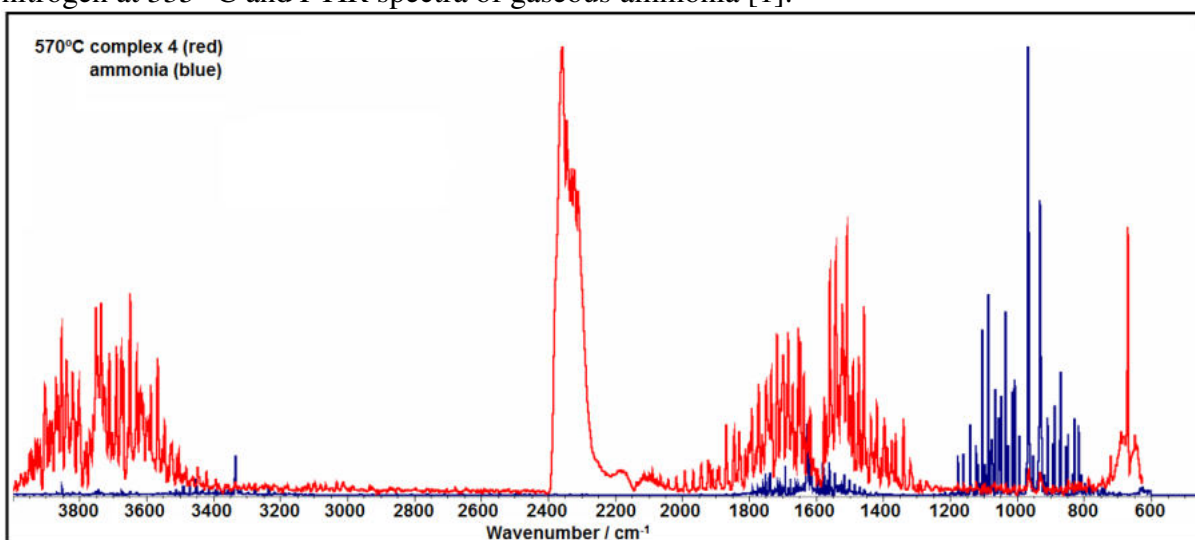


Fig. S50. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 570 °C and FTIR spectra of gaseous ammonia [1].

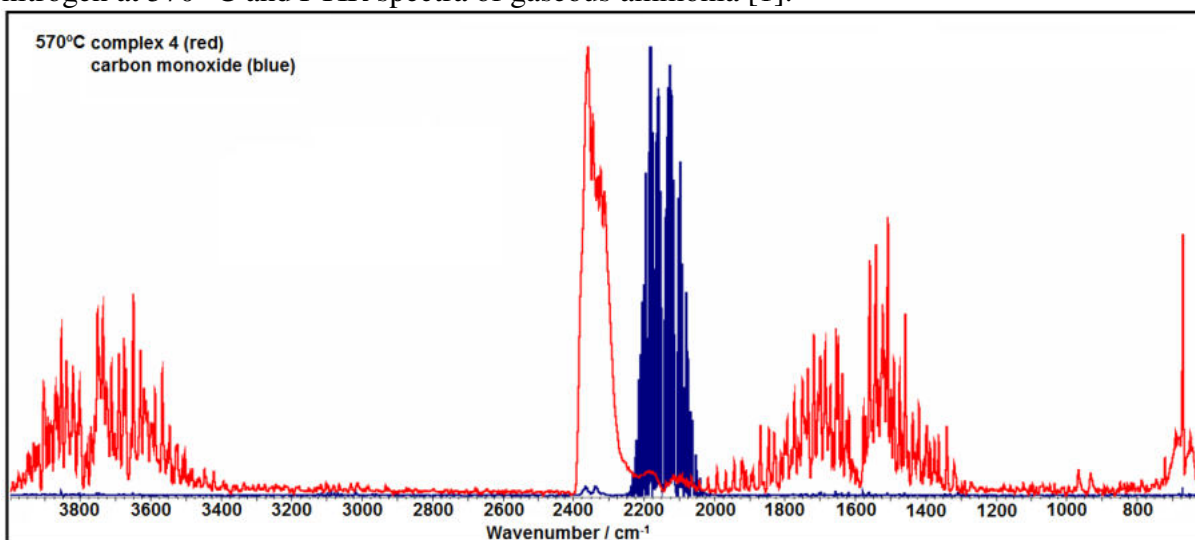


Fig. S51. Comparison of FTIR spectra of gaseous products of complex **4**, decomposition in nitrogen at 570 °C and FTIR spectra of gaseous carbon monoxide [1].

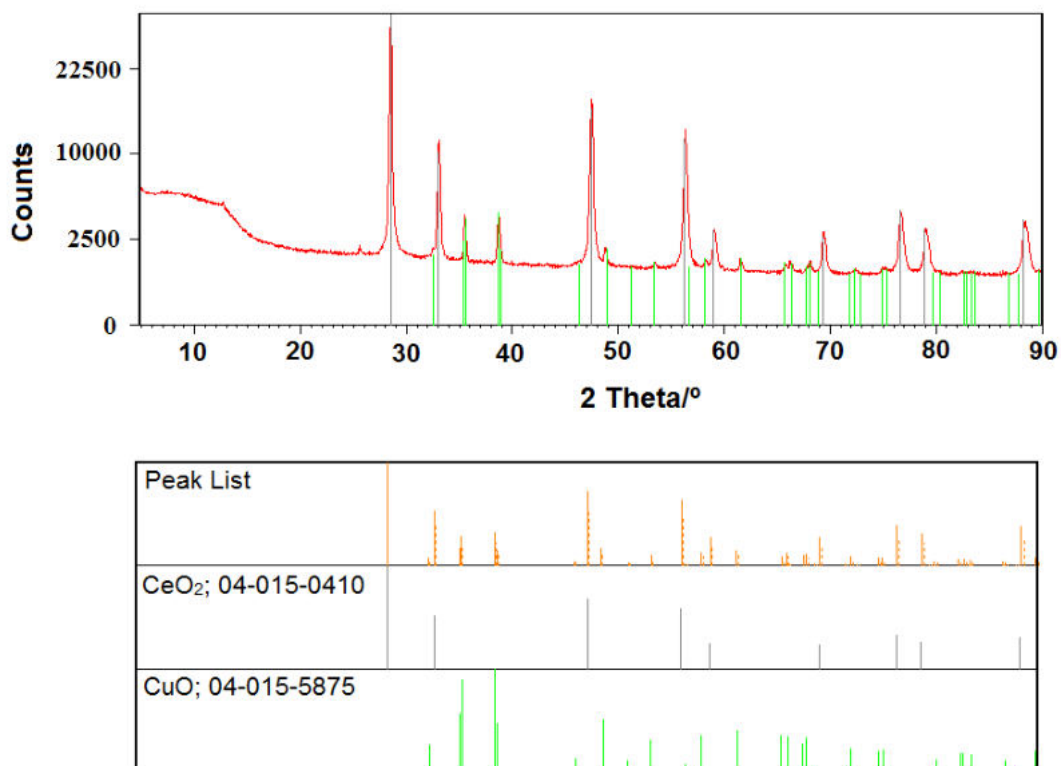


Fig. S52. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of **2** decomposition in air

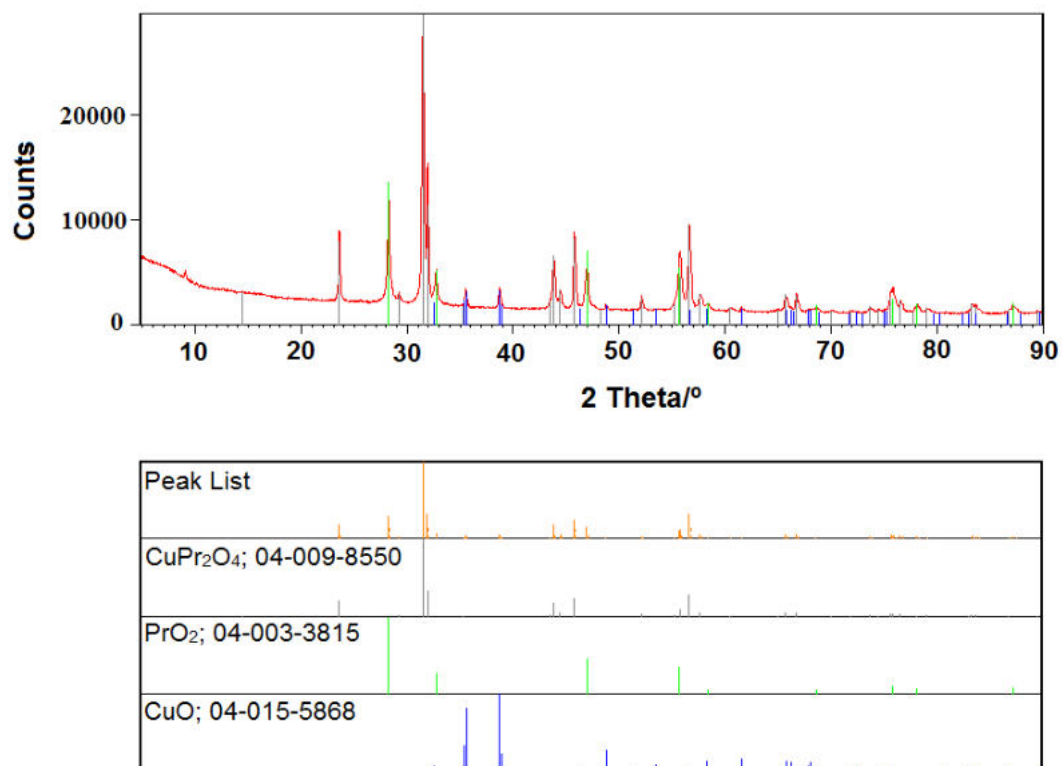


Fig. S53. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of **3** decomposition in air

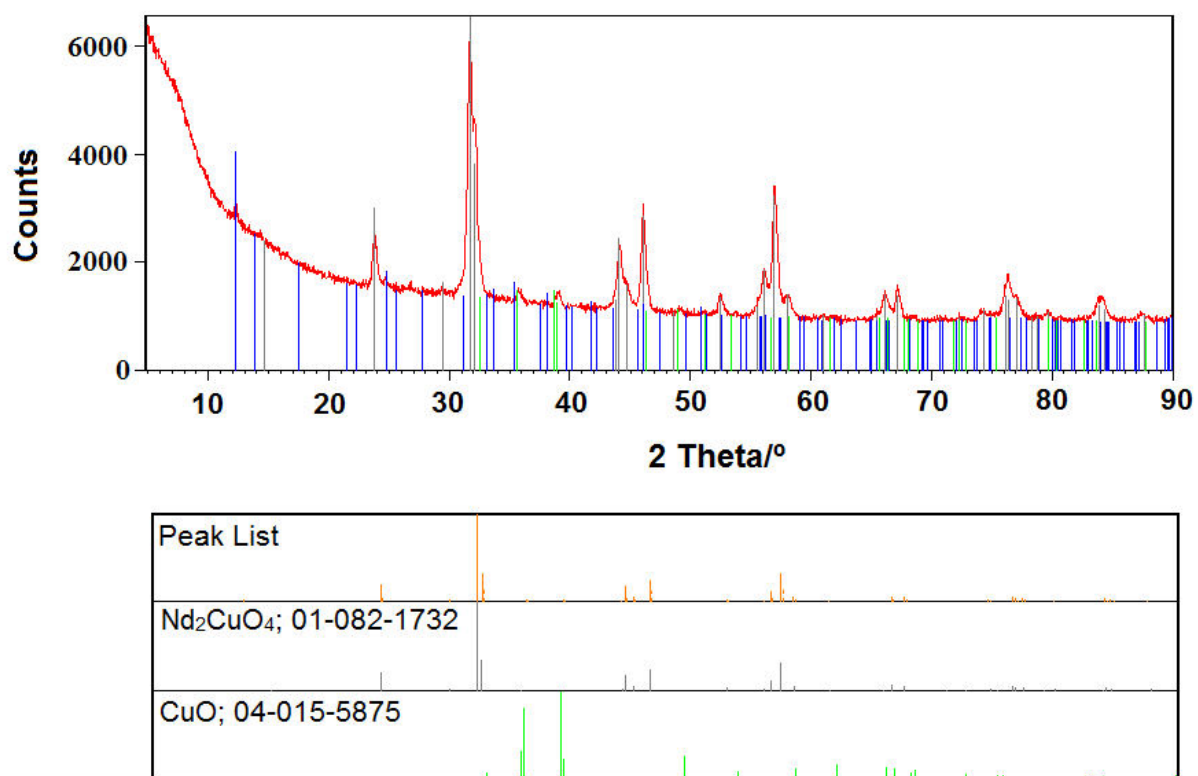
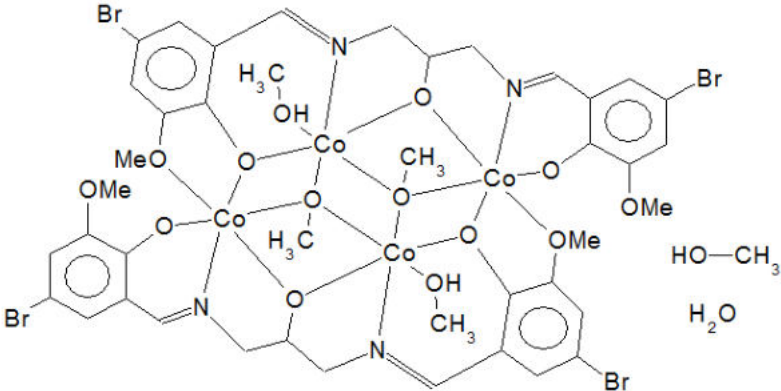
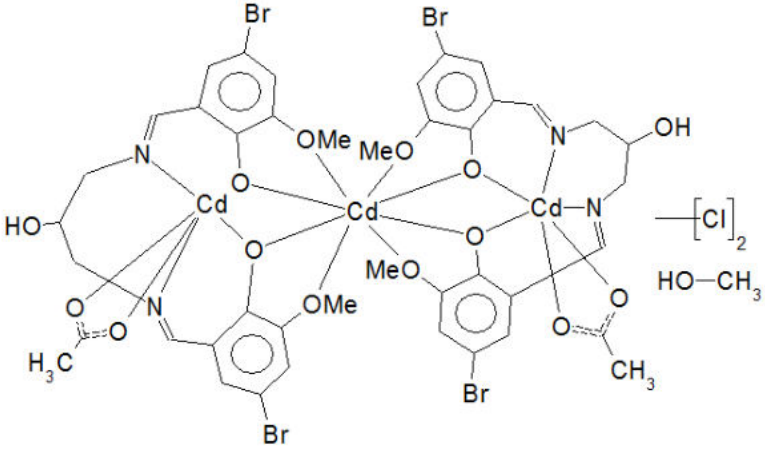
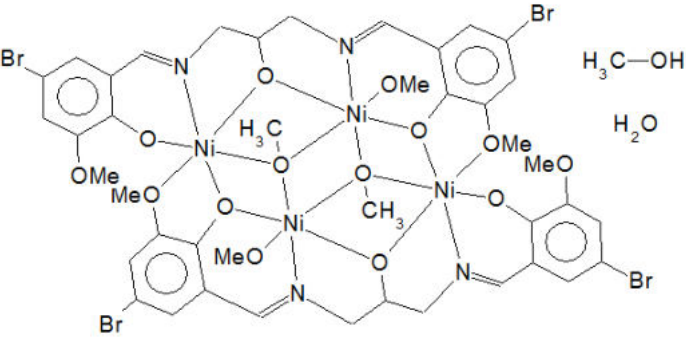
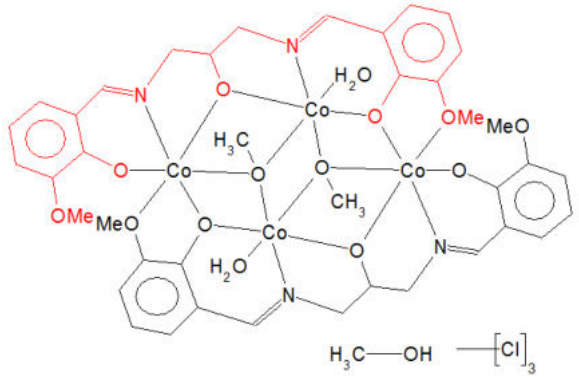
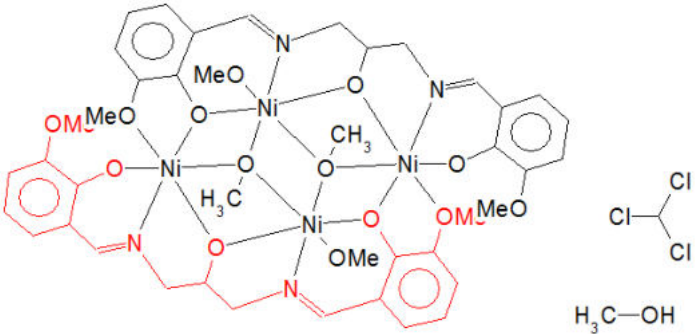
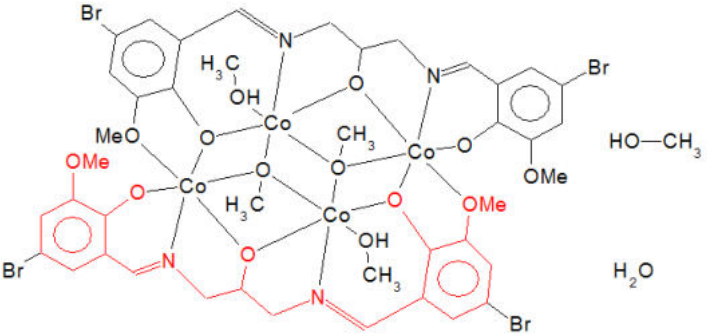


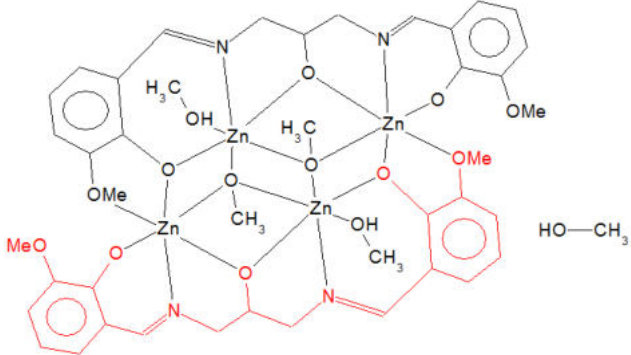
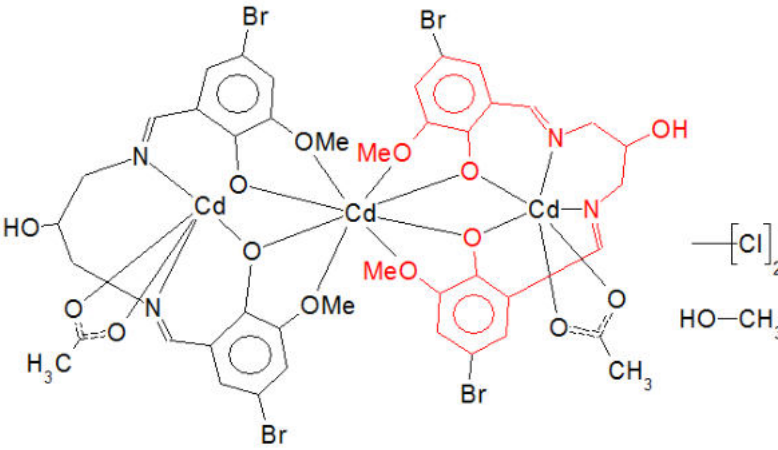
Fig. S54. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of **4** decomposition in air

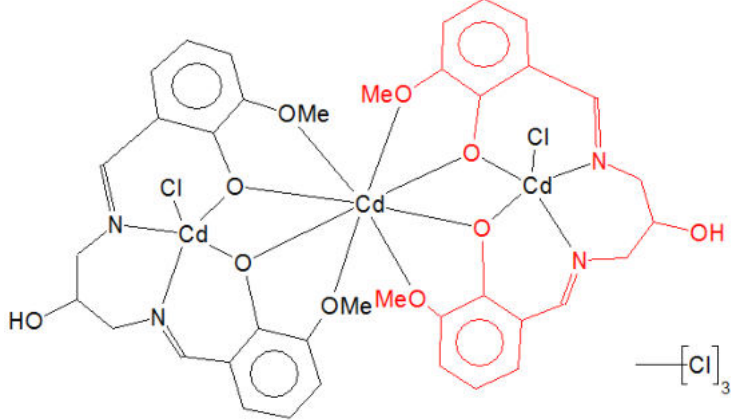
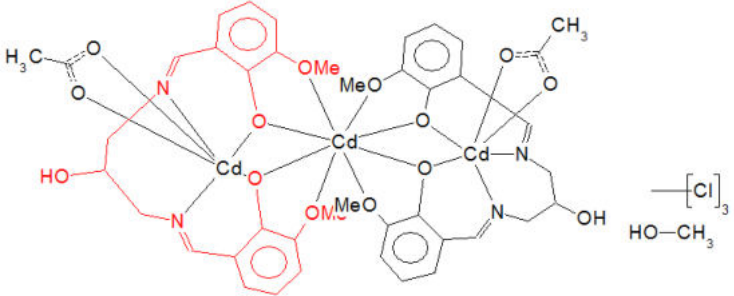
Table S1. List of chosen homo- and heteronuclear complexes found in the CSD search [2]

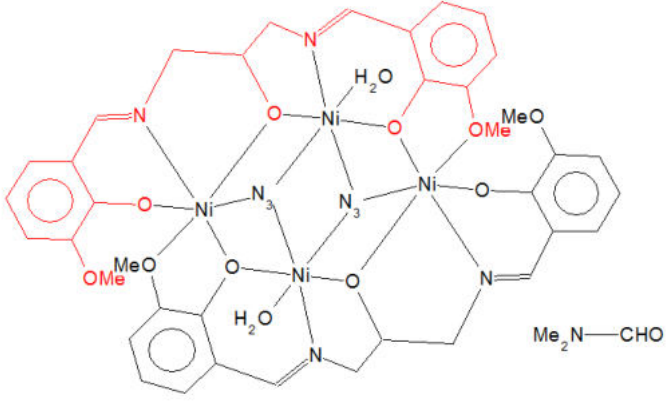
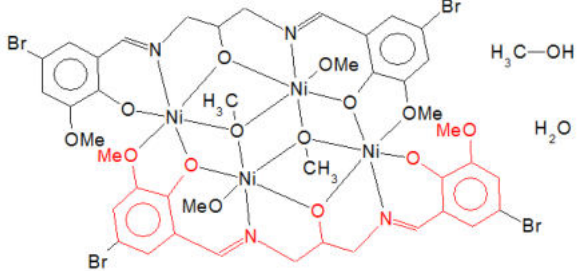
Complex (CSD refcode)	M–N (Å)	M–O _{phen} (Å)	M–O _{methoxy} (Å)	M–O _{hydroxy} (Å)	Ref.
[[Co ₄ (L ²) ₂ (μ1,1,1-CH ₃ O) ₂ (CH ₃ OH) ₂][CH ₃ OH·H ₂ O] (ENEZOO)	2.028(3) 2.040(3)	2.009(3) 2.027(2) 2.046(2)	2.437(2) 2.098(2) 2.112(3) 2.148(3) 2.066(2)	2.112(3) 2.052(2)	[3]
					
[[Cd ₃ (HL ²) ₂ (OAc) ₂][CH ₃ OH·CH ₂ Cl ₂] (ENICAH)	2.240(5) 2.295(3) 2.289(4) 2.291(3)	2.257(4) 2.276(3) 2.249(4) 2.269(3) 2.260(2) 2.263(4) 2.277(3) 2.259(3)	2.532(3) 2.610(3) 2.549(4)	–	[3]

					
<p data-bbox="163 627 857 659">[[Ni₄(L²)₂(μ_{1,1,1}-CH₃O)₂(CH₃OH)₂](CH₃OH)] (ENICUB)</p> 	<p data-bbox="976 627 1084 762">1.978(5) 1.997(6) 1.978(5) 1.997(6)</p>	<p data-bbox="1151 627 1258 722">2.006(4) 1.991(4) 1.979(4)</p>	<p data-bbox="1384 627 1491 659">2.410(5)</p>	<p data-bbox="1641 627 1749 722">2.072(4) 2.050(4) 2.072(4)</p>	<p data-bbox="1872 627 1917 659">[3]</p>
<p data-bbox="163 1066 857 1098">[Co₄L¹₂(μ_{1,1,1}-CH₃O)₂(H₂O)₂](CH₃OH)₂CHCl₃ (ENEZEE)</p>	<p data-bbox="976 1066 1084 1129">1.958(4) 2.016(5)</p>	<p data-bbox="1151 1066 1258 1161">1.968(4) 2.016(3) 1.943(4)</p>	<p data-bbox="1384 1066 1491 1098">2.400(4)</p>	<p data-bbox="1641 1066 1749 1129">1.974(4) 2.089(4)</p>	<p data-bbox="1872 1066 1917 1098">[3]</p>

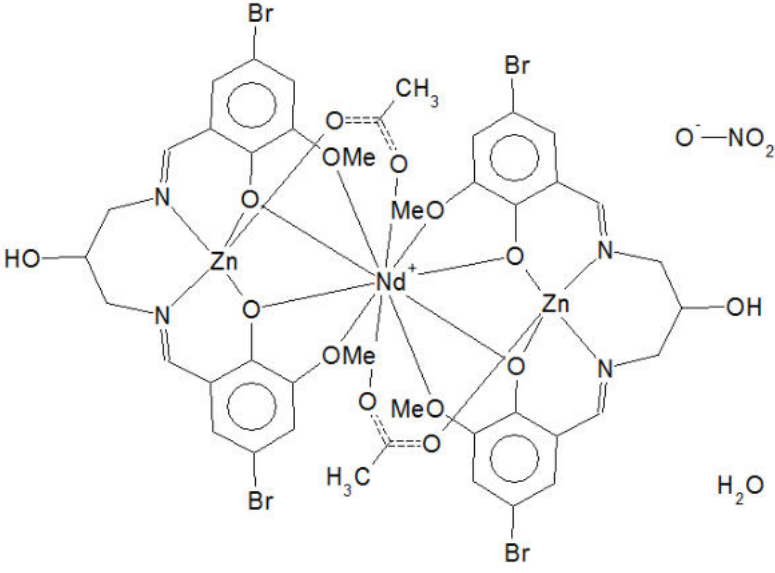
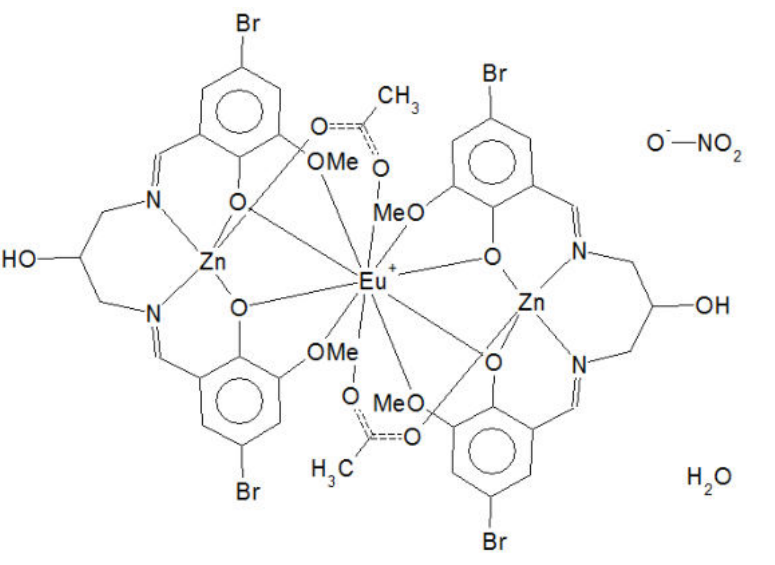
 <p style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{OH} \quad \text{---} [\text{Cl}]_3$</p>					
<p>$[\text{Ni}_4\text{L}^1_2(\mu_{1,1,1}-\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CHCl}_3$ (ENEZII)</p>  <p style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$</p>	<p>1.982(6) 1.990(5)</p>	<p>2.009(4) 1.993(4) 2.009(4) 2.001(5)</p>	<p>2.383(6)</p>	<p>2.115(4) 2.069(5)</p>	<p>[3]</p>
<p>$[\text{Co}_4(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1,1}-\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ENEZOO)</p>  <p style="text-align: center;">$\text{HO}-\text{CH}_3$ H_2O</p>	<p>2.040(3) 2.028(3)</p>	<p>2.009(3) 2.027(2) 2.046(2)</p>	<p>2.437(2)</p>	<p>2.052(2) 2.112(3)</p>	<p>[3]</p>

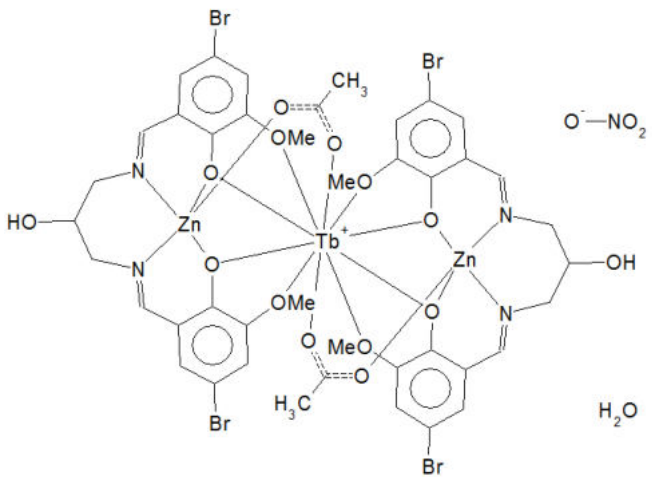
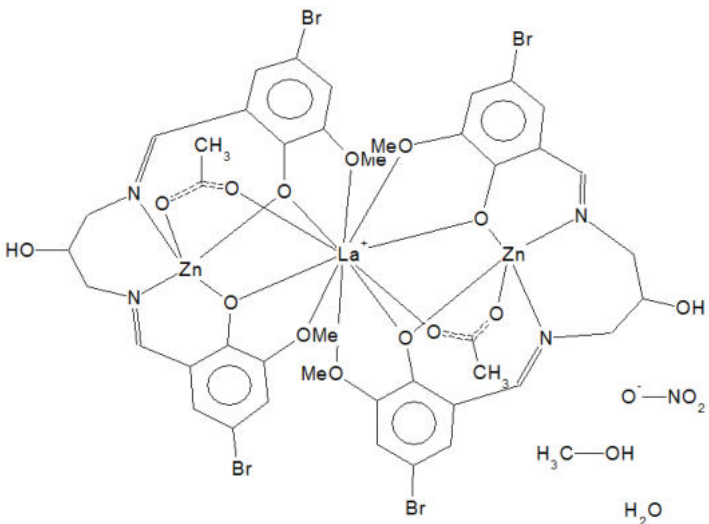
<p>[Zn₄L¹₂(μ_{1,1,1}-CH₃O)₂(CH₃OH)₂](CH₃OH)₂ (ENEZUU)</p> 	<p>2.020(2) 2.045(2)</p>	<p>2.001(2) 2.079(2) 2.012(2)</p>	<p>2.551(2)</p>	<p>2.054(2) 2.165(2)</p>	<p>[3]</p>
<p>[Cd₃(HL²)₂(OAc)₂](CH₃OH·CH₂Cl₂) (ENICAH)</p> 	<p>2.295(3) 2.240(5) 2.289(4) 2.291(3)</p>	<p>2.249(4) 2.269(3) 2.260(3) 2.263(4) 2.259(3) 2.277(3) 2.257(4) 2.276(3)</p>	<p>2.623(3) 2.532(3)</p>	<p>–</p>	<p>[3]</p>
<p>[Cd₃(HL¹)₂Cl₂](CHCl₃) (ENICEL)</p>	<p>2.273(3) 2.250(3)</p>	<p>2.247(2) 2.249(3) 2.309 2.287</p>	<p>2.599 2.508</p>	<p>–</p>	<p>[3]</p>

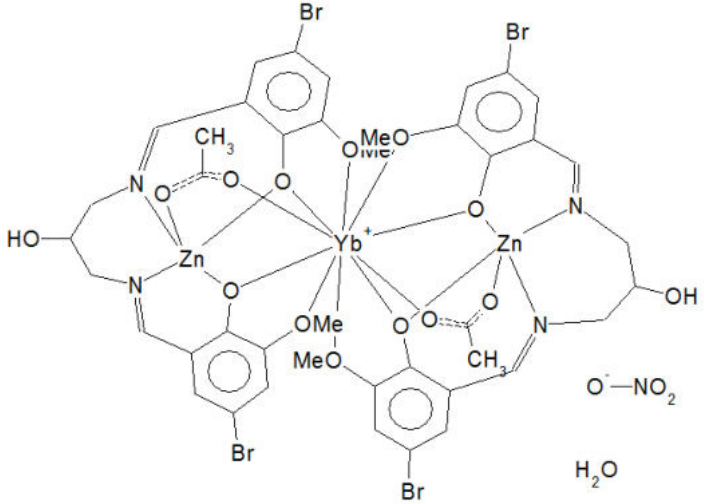
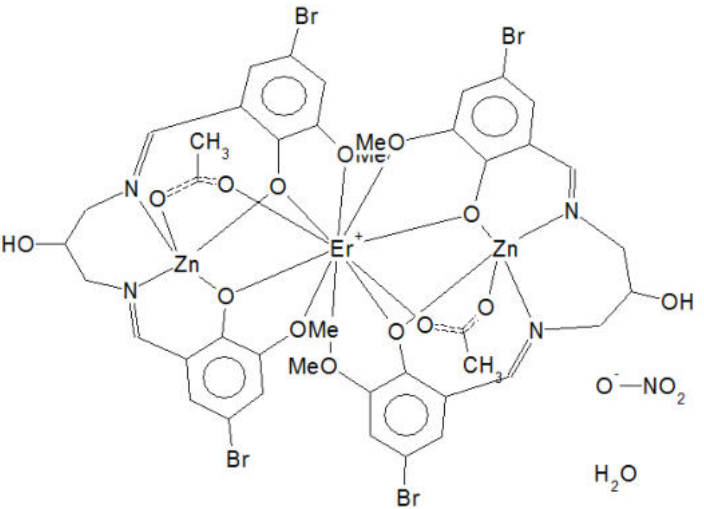
					
<p>[Cd₃(HL¹)₂(OAc)₂](CH₃OH)CHCl₃ (ENICIP)</p> 	2.281(3) 2.246(3)	2.263(2) 2.273(3) 2.241(2) 2.264(3)	2.624(2) 2.571(2) 2.674(2)	–	[3]
<p>[Ni₄L¹₂(μ_{1,1,1}-N₃)₂(H₂O)₂](DMF)₃ (ENICOV)</p>	1.996(3) 1.981(3)	2.010(3) 1.993(2) 2.006(2)	2.338(2)	2.027(2) 2.067(3)	[3]

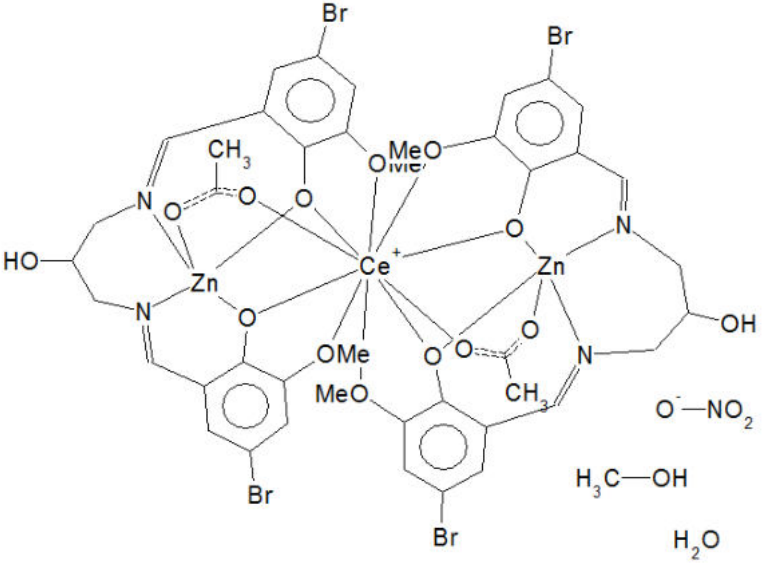
					
<p>$[\text{Ni}_4(\text{L}^2)_2(\mu_{1,1,1}\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ (ENICUB)</p> 	<p>1.978(5) 1.997(6)</p>	<p>1.991(4) 1.979(4) 2.006(4)</p>	<p>2.410(5)</p>	<p>2.072(4) 2.050(4)</p>	<p>[3]</p>
<p>$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{ac})_2(\text{HL})_2]\text{NO}_3 \cdot 5.33\text{H}_2\text{O}$ (DIPCAJ)</p>	<p>2.091(8) 2.033(6)</p>	<p>2.093(4) 2.053(5)</p>	<p>2.879 2.613</p>	<p>–</p>	<p>[4]</p>

<p data-bbox="161 603 795 635">$[Zn_2Sm(ac)_2(HL)_2]NO_3 \cdot 3CH_3OH \cdot 0.3H_2O$ (DIPCEN)</p>	<p data-bbox="974 603 1086 734">2.050(4) 2.079(4) 2.069(4) 2.075(4)</p>	<p data-bbox="1153 603 1265 702">2.060(4) 2.062(3) 2.077(3)</p>	<p data-bbox="1377 603 1489 702">2.650(4) 2.689(4) 2.803(4)</p>	<p data-bbox="1680 606 1702 630">-</p>	<p data-bbox="1870 603 1915 635">[4]</p>
<p data-bbox="161 1407 638 1439">$[Zn_2Nd(ac)_2(HL)_2]NO_3 \cdot 3H_2O$ (DIPCIR)</p>	<p data-bbox="974 1407 1086 1439">2.022(7)</p>	<p data-bbox="1153 1407 1265 1439">2.044(5)</p>	<p data-bbox="1377 1407 1489 1439">2.670(5)</p>	<p data-bbox="1680 1412 1702 1436">-</p>	<p data-bbox="1870 1407 1915 1439">[4]</p>

	2.053(7) 2.073(7) 2.084(7)	2.064(5) 2.066(5) 2.067(5)	2.729(6) 2.730(6) 2.825(6)		
<p>[Zn₂Eu(ac)₂(HL)₂]₂NO₃·5.33H₂O (DIPCOX)</p> 	2.036(6) 2.08(1) 2.083(7)	2.056(5) 2.082(5)	2.636 2.857	–	[4]
<p>[Zn₂Tb(ac)₂(HL)₂]₂NO₃·5.33H₂O (DIPCUD)</p>	2.049(7)	2.064(6)	2.649	–	[4]

	2.083(8)	2.089(5)	2.904		
<p data-bbox="161 691 840 722">[$\{Zn(HL)\}_2(\mu-OAc)_2La\}NO_3 \cdot 2CH_3OH \cdot 2H_2O$ (COCPU1)]</p> 	2.060(5) 2.064(5) 2.065(5) 2.078(5)	2.050(4) 2.059(4) 2.070(5) 2.080(4)	2.700(4) 2.737(4) 2.746(5) 2.818(4)	-	[4]
<p data-bbox="161 1414 772 1445">[$\{Zn(HL)\}_2(\mu-OAc)_2Yb\}NO_3 \cdot 5.33H_2O$ (COCQAP)]</p>	2.09(1)	2.046(9)	2.59	-	[5]

	2.03(1)	2.099(7)	2.928		
<p data-bbox="161 678 772 710">[$\{Zn(HL)\}_2(\mu-OAc)_2Er\}NO_3 \cdot 5.33H_2O$ (COCQET)</p> 	2.035(8) 2.08(1) 2.082(9)	2.065(6) 2.086(5)	2.641 2.866	-	[5]
<p data-bbox="161 1415 851 1447">[$\{Zn(HL)\}_2(\mu-OAc)_2Ce\}NO_3 \cdot 2CH_3OH \cdot 2H_2O$ (COCQIX)</p>	2.05(1)	2.054(9)	2.689(8)	-	[5]

	2.070(9) 2.072(9) 2.09(1)	2.060(9) 2.061(8) 2.083(9)	2.735(9) 2.720(7) 2.807(8)		
---	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	--	--

1. Spectrum Library Nicolet TGA VaporPhase, Omnic program
2. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* 72 (2016) 171–179.
3. L. Jiang, D-Y. Zhang, J-J. Suo, W. Gu, J-L.Tian, X. Liu, S-P. Yan, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10233–10248.
4. B. Miroslaw, B. Cristovao, Z. Hnatejko, *Molecules* 23 (2018) 1761.
5. B. Miroslaw, B. Cristovao, Z. Hnatejko, *Polyhedron* 166 (2019) 83–90 .

[D4]. Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel. New heterotrinary Cu^{II}Ln^{III}Cu^{II} (Ln = Ho, Er) compounds with the Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties.
Materials, 15 (12) (2022) 4299. doi.org/10.3390/ma15124299

dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel. New heterotrinary Cu^{II}Ln^{III}Cu^{II} (Ln = Ho, Er) compounds with the Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties. *Materials*, 15 (12) (2022) 4299.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji oraz interpretacji otrzymanych wyników. Współredagowaniu tekstu artykułu oraz odpowiedzi dla recenzentów.

Beata Cristóvão
dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS



dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: Beata Cristóvão, **Dariusz Osypiuk**, Agata Bartyzel. New heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) compounds with the Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties. *Materials*, 15 (12) (2022) 4299.; mój udział polegał na wykonaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej kompleksów, rozwiązaniu ich struktury, współudziale w przygotowaniu tabel i rysunków wyżej wymienionych badań oraz współudziale w redagowaniu artykułu.


dr hab. Agata Bartyzel, prof. UMCS



Article

New Heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) Compounds with the Schiff Base: Syntheses, Structural Characterization, Thermal and Magnetic Properties

Beata Cristóvão *, Dariusz Osypiuk and Agata Bartyzel

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland; dariusz.osypiuk@mail.umcs.pl (D.O.); agata.bartyzel@mail.umcs.pl (A.B.)

* Correspondence: beata.cristovao@mail.umcs.pl

Abstract: New heterotrinnuclear complexes with the general formula $[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (**1**), Er (**2**), $\text{H}_2\text{L} = N,N'$ -bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane) were synthesized using compartmental Schiff base ligand in conjugation with auxiliary ligands. The compounds were characterized by elemental analysis, ATR-FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, TG, DSC, TG-FTIR and XRD analysis. The N_2O_4 salen-type ligand coordinates $3d$ and $4f$ metal centers via azomethine nitrogen and phenoxo oxygen atoms, respectively, to form heteropolynuclear complexes having CuO_2Ln cores. In the crystals **1** and **2**, two terminal $\text{Cu}(\text{II})$ ions are penta-coordinated with a distorted square-pyramidal geometry and a Ln^{III} ion with trigonal dodecahedral geometry is coordinated by eight oxygen atoms from $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)]^-$ and $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{NO}_3)]^{2-}$ units. Compounds **1** and **2** are stable at room temperature. During heating, they decompose in a similar way. In the first decomposition step, they lose solvent molecules. The exothermic decomposition of ligands is connected with emission large amounts of gaseous products e.g., water, nitric oxides, carbon dioxide, carbon monoxide. The final solid products of decomposition **1** and **2** in air are mixtures of CuO and $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$. The measurements of magnetic susceptibilities and field dependent magnetization indicate the ferromagnetic interaction between Cu^{II} and Ho^{III} ions **1**.

Keywords: compartmental Schiff base; heteronuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ complex; thermal analysis TG/DSC; TG-FTIR; ATR-FTIR spectroscopy

Citation: Cristóvão, B.; Osypiuk, D.; Bartyzel, A. New Heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) Compounds with the SCHIFF Base: Syntheses, Structural Characterization, Thermal and Magnetic Properties. *Materials* **2022**, *15*, 4299. <https://doi.org/10.3390/ma15124299>

Academic Editors: Wolfgang Linert and Shmuel Hayun

Received: 13 April 2022

Accepted: 15 June 2022

Published: 17 June 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In recent years, much progress in the synthesis and investigation of heteronuclear $3d$ – $4f$ Schiff base coordination compounds has been observed [1–18]. Their crystal structures and properties are determined by several factors, e.g., type of the metal ions, metal-to-ligand stoichiometry, the nature and position of the ligands, methods of synthesis (a stepwise reaction or one-pot reaction, Figure 1), type of solvents, kind of coligands, etc.

The salen-type Schiff bases are ligands obtained from salicylaldehyde or its derivatives and different diamines. They usually consist of rigid aromatic rings and flexible aliphatic chains [1–19]. In the coordination compounds formed by them, $3d$ and $4f$ metal ions are captured simultaneously and linked together through two O_{phenol} atoms. Lanthanide(III) ions behave as hard acids and prefer oxygen to nitrogen donors, whereas $3d$ metal ions may coordinate to both nitrogens and oxygens. The following salen-type Schiff bases: N,N' -bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropane [5], N,N' -bis(3-methoxysalicylidene)cyclohexane-1,2-diamine [8], N,N' -bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropane [11], N,N' -propylenedi(3-methoxysalicylideneimie) [14], $1R,3S$ - N,N'' -bis[3-methoxysalicylidene]-1,3-diamino-1,2,2-trimethylcyclopentane [17],

that differ by kind of diamines, were used in the synthesis of heteronuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ complexes. The reported compounds (Figure 2) prepared in different ways and conditions are characterized by interesting structures and properties [5,8,11,14,17].

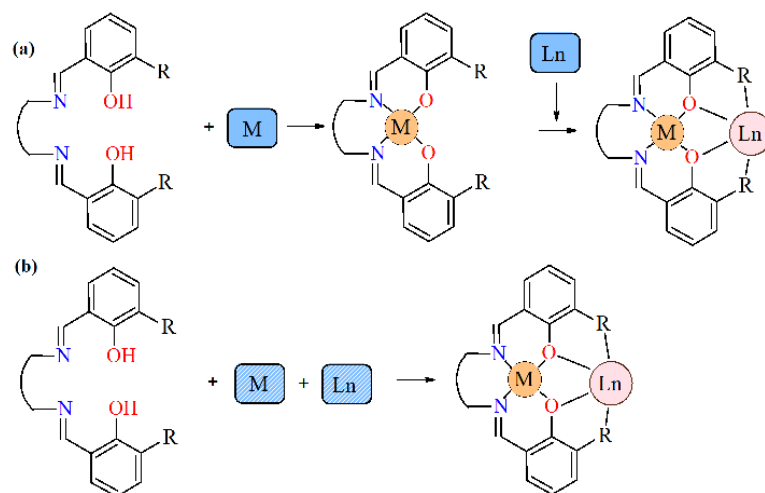


Figure 1. Methods synthesis of salen-type Schiff base heteronuclear complex: (a) a stepwise reaction; (b) one-pot reaction (where R = substituent with O-donor atom).

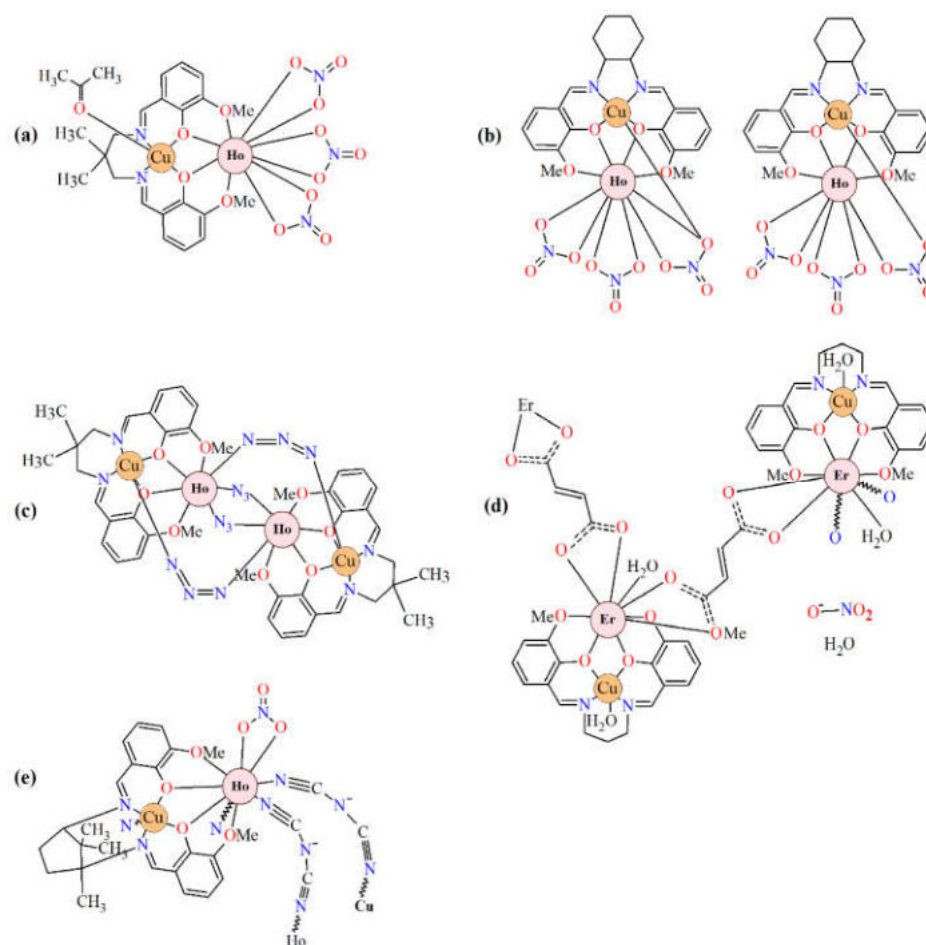


Figure 2. Chemical diagrams of selected heteronuclear complexes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ including salen-type Schiff base ligands: (a) $[\text{Cu}(\text{L})(\text{ace})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$, (b) $[\text{Cu}(\text{L})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$, (c) $[\text{Cu}_2(\text{valdmpn})_2\text{Ln}_2(\text{N}_3)_6] \cdot 2(\text{MeOH})_{0.5}$, (d) $[\text{LCu}^{\text{II}}\text{Er}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fum})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (e) $[\text{LCuHo}(\text{dca})_2(\text{NO}_3)_n]$ (where Ln = Ho, Er).

Among them, there are stepwise synthesized heterobinuclear complexes $[\text{Cu}(\text{L})(\text{ace})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (where $\text{Ln} = \text{Ho}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}}$, $\text{ace} = \text{acetone}$, $\text{H}_2\text{L} = N,N'$ -bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropane) (Figure 2a). In the crystals Cu^{II} and $\text{Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ ions are doubly bridged with the phenolate oxygen atoms. The magnetic investigations of the compounds indicated the presence of the ferromagnetic coupling between the $\text{Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ and Cu^{II} spins [5]. The chiral N,N' -bis(3-methoxysalicylidene)cyclohexane-1,2-diamine (H_2L) was applied for the synthesis of the dinuclear complexes $[\text{Cu}(\text{L})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (where $\text{Ln} = \text{Ho}^{\text{III}}, \text{Er}^{\text{III}}$). The isomorphous complexes are composed of two diphenoxo-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ dinuclear clusters (Figure 2b). In the molecular structure, each Cu^{II} center adopts a distorted square pyramid geometry. In opposite to them, the two Ln^{III} ions have different coordination environments: one is ten- the other is nine-coordinated. Magnetic investigations of $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ indicate that $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ho}^{\text{III}}$ exhibits field-induced slow magnetic relaxation behaviors [8]. The azido-bridged copper(II)–lanthanide(III) heterotetrametallic complexes $[\text{Cu}_2(\text{valdmpn})_2\text{Ln}_2(\text{N}_3)_6] \cdot 2(\text{MeOH})_{0.5}$ (where $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$, $\text{H}_2\text{valdmpn} = N,N'$ -bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropane) were prepared during a reaction of a metalloligand $\text{Cu}(\text{valdmpn})$, a respective lanthanide(III) chloride and sodium azide in methanol. Their structures contain isolated tetranuclear $[\text{CuLLn}]_2$ clusters where the $\text{Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ centers are bridged by two end-on (EO) azides (Figure 2c). Magnetic investigations of $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ho}^{\text{III}}_2/\text{Er}^{\text{III}}_2$ revealed the SMM behavior for the $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ho}^{\text{III}}_2$ complex [11].

The heterometallic coordination polymer $_\infty[\text{LCu}^{\text{II}}\text{Er}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fum})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was obtained during reaction of $[\text{LCuEr}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{L} = N,N'$ -propylenedi(3-methoxysalicylideneiminato) and fumaric acid (H_2fum). In the crystals, the $\{\text{CuEr}\}$ nodes (Figure 2d) are connected by fum^2 bridges (coordinated only to the lanthanide(III) ions). The magnetic studies show that the values $\chi_{\text{M}}T$ decrease on lowering the temperature [14]. The compound $[\text{LCuHo}(\text{dca})_2(\text{NO}_3)]_n$ ($\text{L} = \text{double deprotonated } (1R,3S)\text{-}N,N''\text{-bis[3-methoxysalicylidene]-1,3-diamino-1,2,2-trimethylcyclopentane}$, $\text{dca} = \text{dicyanamide}$) is composed of a dinuclear $[\text{LCuHo}]^{3+}$ moiety, one nitrate anion and two bridging dca . Similarly to compounds described above in its crystal structure, the Cu^{2+} and $4f$ ions are linked by two μ -phenoxo oxygen atoms of the Schiff base ligand (Figure 2e). The complex is a potential molecule-based multifunctional material indicating optical, ferromagnetic and ferroelectric properties [17]. Literature reported magnetic properties of heteronuclear $3d\text{--}4f$ complexes shows the influence of the lanthanide type on the magnetic exchange coupling interactions between Ln^{III} and paramagnetic $3d$ metal ions. The mechanism of the $3d\text{--}4f$ interaction are the subject of many studies [20–27]. According to the theoretical model suggested by Kahn et al., the coupling should be antiferromagnetic for the $\text{Ln}(\text{III})$ of the first half of the lanthanide row ($n < 7$) and ferromagnetic for the $\text{Ln}(\text{III})$ of the second half of the lanthanide row ($n \geq 7$). In determining the magnetic properties of $3d\text{--}4f$ complexes, the orbital angular momentum and spin orbit coupling of unpaired $4f$ -electron plays a crucial role. In the case of Ln^{III} with $4f^{n-6}$ configuration, angular and spin moments are antiparallel in the $^{2S+1}L_J$ free-ion ground state ($J = L - S$). A parallel alignment of the Cu^{II} and Ln^{III} spin moment would result in an antiparallel alignment of the angular moment, that is, to an overall antiferromagnetic interaction. For Ln^{III} with configuration $4f^{7-13}$ ($J = L + S$), a parallel alignment of the Cu^{II} and Ln^{III} spin moment would lead to an overall ferromagnetic interaction [20]. The investigations of magneto-structural correlation indicate that the exchange interaction in $3d\text{--}4f$ compounds is governed by the value of the dihedral angle between OMO and OLnO planes. For higher value of this angle, the weaker coupling between $3d$ and $4f$ metal ions should be anticipated. Superexchange contribution can be awaited for coordination compounds with a planar LnO_2M molecular fragment [21–27].

As a continuation of the investigation on salen-type Schiff base complexes, the aim of this work was to obtain heteronuclear species with N,N' -bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane (the ligand is characterized by the presence in a *meta* position of a benzene ring $-\text{OH}$ substituent instead of $-\text{OCH}_3$) and study their properties, as well as investigate the influence of the kind of the additional functional groups in the ligand

and kind of lanthanide(III) ions on the structure and feature of the $3d-4f$ compounds. So far, starting from the N,N' -bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane and respective Cu^{2+} and Ln^{3+} salts, we have synthesized heteropolynuclear complexes with different structures and physicochemical properties [28–30]. In the case of the first half of the lanthanide row (La^{III} , Pr^{III} , Nd^{III}), the inert heterotrimeric compounds $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ which differ only in the amount and type of solvent molecules in the outside coordination sphere were obtained. In the crystals of copper(II) and praseodymium(III)/neodymium(III) complexes, the antiferromagnetic coupling of magnetic centers occurred [28]. The hexanuclear cation complex resulted from the simultaneous coordination of two dianionic Schiff bases to Cu^{II} and Gd^{III} ions and the forming of trinuclear units $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}]$ that were connected through bridging nitrate ions. The interaction between neighboring Cu^{II} and Gd^{III} ions was ferromagnetic [29]. We also obtained and characterized the heterodinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}$ compound. Its magnetic measurements showed the weak ferromagnetic interaction between Cu^{II} and Dy^{III} ions [30]. It was noticed that in the heterodi-, heterotri- and heterohexanuclear complex crystals reported by us so far, the N,N' -bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane was double deprotonated.

Herein, we report the synthesis and crystal characterization, along with the spectral, thermal and magnetic properties of new heterotrimeric compounds $[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$ (where $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) contained in the crystals dianionic H_2L^{2-} and trianionic HL^{3-} Schiff base ligands. The complexes were synthesized in a stepwise manner without the isolation of the mononuclear complex.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The reagent grade chemicals, i.e., 2,3-dihydroxybenzaldehyde $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$, 1,3-diaminopropane $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ were used.

2.2. Synthesis

2.2.1. N,N' -bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane (**H₄L**)

The ligand **H₄L** was prepared from 1,3-diaminopropane (5 mmol, 0.37 g) and 2,3-dihydroxybenzaldehyde (10 mmol, 1.38 g) in 50 mL of hot methanol according to literature procedures [31]. Yield 80%. *Anal.* (%) $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Calcd: C, 64.97; H, 5.73; N, 8.92%. Found: C, 65.20; H, 5.70; N, 9.10%.

2.2.2. Complexes $[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$ (**1**, **2**)

The complexes were prepared following the same general procedure: a methanol solution (10 mL) of copper acetate monohydrate (0.4 mmol, 0.0799 g) was added to a hot methanol solution (50 mL) of the Schiff base **H₄L** (0.4 mmol, 0.1248 g) to produce a green colored mixture which was magnetically stirred. After 30 min, a methanol solution (5 mL) containing dissolving $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.0887 g) or $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.0882 g) was added and the resulting mixture was stirred for about 30 min. The resulting clear, deep green solutions were left undisturbed in a refrigerator at $\sim 4^\circ\text{C}$. The X-ray quality green crystals of the desired compounds were obtained over a period of several days.

Complex $[\text{Cu}_2\text{Ho}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$ (**1**)

Yield 70%, 150 mg. *Anal.* (%) for $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{HoN}_6\text{O}_{15}$ (MW: 1071.70). Calcd: C, 39.23; H, 3.29; N, 7.84; Cu, 11.86; Ho, 15.39. Found: C, 39.40; H, 3.10; N, 7.50; Cu, 11.60; Ho, 15.50.

Complex $[\text{Cu}_2\text{Er}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeOH}$ (**2**)

Yield 65%, 140 mg. *Anal.* (%) for $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{ErN}_6\text{O}_{15}$ (MW: 1074.03). Calcd: C, 39.14; H, 3.28; N, 7.82; Cu, 11.83; Er, 15.57. Found: C, 39.30; H, 3.40; N, 7.60; Cu, 11.50; Er, 15.80.

2.3. Methods

A CHN 2400 Perkin Elmer analyzer was used for determination of C, H and N contents. The metal amounts were determined on an ED XRF spectrophotometer (Canberra-Packard). The ATR-FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 spectrophotometer equipped with the Smart iTR attachment (diamond crystal) over 4000–525 cm^{-1} . Thermal analysis was carried out by the thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods using the SETSYS 16/18 analyzer (Setaram). The samples 7.61 mg (1) and 6.66 mg (2) were heated in open Al_2O_3 crucibles in air at the range of 20–1000 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. TGA Q5000 analyzer (TA Instruments) interfaced to the Nicolet 6700 FTIR spectrophotometer (Thermo Scientific) were applied for the TG-FTIR analysis. The samples in an open platinum crucible were heated from room temperature to 700 $^\circ\text{C}$ (heating rate was 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). The temperature in the gas cell and transfer line was set to 250 and 240 $^\circ\text{C}$, respectively. XRD analysis of the solid residue was carried out by using PAN Analytical/Empryean spectrophotometer. The dc magnetic susceptibilities of the compounds were measured on Quantum Design SQUID-VSM magnetometer in a range of 1.8–300 K. The magnetization curves were recorded at 2K in an applied field up to 5 T. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's constants [32].

X-ray Crystal Structure Determination

Single-crystal data for the complexes were collected on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer (MoK α radiation, $\lambda = 0.71073\text{\AA}$). The program CrysAlis [33] was used for collecting frames of data, cell refinement and data reduction. A multi-scan absorption correction was applied. Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. The structures were solved by direct methods using SHELXS-2018 and refined by the full-matrix least-squares on F^2 using the SHELXL-2018 [34] (both programs implemented in WinGX software [35]). All the non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The H-atoms attached to carbon were positioned geometrically and refined applying the riding model [$\text{C}-\text{H} = 0.93\text{--}0.99\text{\AA}$ and with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2$ or $1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$]. The O-bound H atoms were located on a difference Fourier map and refined freely or with O–H distances restrained to 0.82 \AA using DFIX command. The following programs were used to prepare the molecular graphics: ORTEP3 [35] and Mercury [36]. The geometrical calculations were performed using PLATON program [37].

Table 1. Details of data collection and structure refinement parameters for complexes.

Compound	1	2
CCDC	2165783	2165782
Temperature K	120(2)	298(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (\AA)	8.5856(3)	8.5422(5)
b (\AA)	30.3312(12)	30.3435(15)
c (\AA)	14.1441(6)	14.1234(7)
β ($^\circ$)	101.114(4)	101.081(5)
Volume (\AA^3)	3614.2(2)	3592.5(3)
Z	4	4
Calculated density (g cm^{-3})	1.970	1.986
μ (mm^{-1})	3.419	3.573
Absorption correction	multi-scan	multi-scan
F(000)	2128	2132
Crystal size (mm)	$0.22 \times 0.10 \times 0.05$	$0.20 \times 0.08 \times 0.05$
θ range ($^\circ$)	2.49 to 26.37	2.43 to 26.37

Reflections collected/unique	17840/7403	17336/7613
R_{int}	0.0575	0.0648
Data/restraints/parameters	7403/3/545	7613/2/545
GooF on F^2	1.032	1.015
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0461,$ $wR2 = 0.0734$	$R1 = 0.0516,$ $wR2 = 0.0837$
R indices (all data)	$R1 = 0.0761,$ $wR2 = 0.0833$	$R1 = 0.0862,$ $wR2 = 0.0968$
Largest diff. peak/hole, $e \text{ \AA}^{-3}$	0.961/−0.892	2.001/−1.554

3. Results and Discussion

N,N'-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane **H₄L** is a multidentate ligand which possess six donor atoms, i.e., two imino nitrogen atoms and four oxygen atoms coming from hydroxyl groups. The ligand can act as a bridge between metal ions through phenoxy groups so as to link the 3*d* and 4*f* ions together, therefore, it can be used to synthesize 3*d*–4*f* complexes. The inner, smaller N₂O₂ compartment of the Schiff base may accommodate a borderline acid, e.g., copper(II) ion, whereas the other, bigger O₂O₂ site selectively binds to hard acids, such as lanthanide(III) ion. Using **H₄L**, the copper(II) acetate and the holmium(III)/erbium(III) nitrate, we obtained the discrete heterotrinary complexes of the general formula [Cu₂Ln(H₂L)(HL)(NO₃)₂]·MeOH (Ln = Ho **1**, Er **2**) (Figure 3). The neutral complexes are isostructural, crystallize with one CH₃OH solvent molecule and are characterized by the molar ratio between the Schiff base ligand and the 3*d* and 4*f* metal ions 2:2:1. The similar values of ionic radii of Ho^{III} and Er^{III} cations and the same molar ratio of the starting compounds may be the origin of the same crystal structure of **1** and **2**.



Figure 3. The scheme of the synthetic route of complexes **1** and **2**.

3.1. Infrared Spectra

The FTIR spectra of **1** and **2** (Table 2, Figure S1) are similar. A broad absorption bands in the 2500–3300 cm^{-1} region can be attributed to the O–H stretching vibrations of methanol molecule (it interferes with the protonated hydroxyl groups of the N₂O₄ ligand) that are involved in the strong hydrogen bonds.

Table 2. The selected frequencies (cm^{-1}) of absorption bands in FTIR spectra of Schiff base (**H₄L**), Cu^{II}–Ho^{III}–Cu^{II} **1** and Cu^{II}–Er^{III}–Cu^{II} **2**.

H₄L	1	2	Proposed Assignments
3192			$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{N–H})$
	2929	2924	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{CH}_{\text{as}})$
1632	1618	1616	$\nu(\text{C=N})$
1540, 1517	1569	1570	$\nu(\text{C=C})$
1446	1467	1465	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{N–O})_{\text{complex}}$
1394	1402	1404	$\nu(\text{C–H}) + \nu(\text{CCC})$
1355	1365	1356	$\delta(\text{O–H})$

	1285	1287	$\omega(\text{C-H}) + \delta(\text{O-H}) + \nu(\text{N-O})$
1233	1251	1248	$\nu(\text{C-O})$
	1218	1219	$\nu(\text{C-O})$
1189	1168	1167	$\delta(\text{O-H})$
1126	1125	1119	$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-H})$
	1088	1087	$\nu(\text{C-O})_{\text{methanol}}$
1064	1069	1069	$\delta(\text{C-H}) + \text{skeletal}$
	1024	1024	$\nu(\text{N-O})$
896			$\rho(\text{C-H}) + \delta(\text{CCC})$
865	863	863	$\gamma(\text{O-H})$
	782	781	$\gamma(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
711	741	734	$\gamma(\text{C-H})$
	639	641	$\delta(\text{C=C}) + \text{ring deform.}$
	614	615	<i>ring deform.</i>
	556	558	$\nu(\text{M-O})$
	538		$\nu(\text{M-N})$

A broad absorption bands in the 2500–3300 cm^{-1} region can be attributed to the O–H stretching vibrations of methanol molecule (it interferes with the protonated hydroxyl groups of the N_2O_4 ligand) that are involved in the strong hydrogen bonds. This feature is in accordance with the X-ray structures, i.e., methanol molecule acts as a proton acceptor as well as a proton donor. The FTIR spectra of complexes have in common the occurrence of a strong absorption band at 1618 cm^{-1} **1** and 1616 cm^{-1} **2** which is characteristic of the presence of the azomethine group $\text{C}=\text{N}$. These bands are shifted towards lower frequencies relative to the free Schiff base 1632 cm^{-1} . This phenomenon is due to the coordination of azomethine nitrogen to the 3d metal ion. The strong bands situated at 1467 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} and 1024 cm^{-1} , respectively, in the spectrum of **1** and 1465 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} and 1024 cm^{-1} in the spectrum of **2** may be assigned to the monodentate nitrate ligand. The involvement of the phenolic oxygen atoms in the metal-ligand bonding is confirmed by the strong doublet bands observed at 1251 cm^{-1} , 1218 cm^{-1} **1** and 1248 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} **2**, respectively. The typical absorption band of the $\nu_{\text{aryl-O}}$ vibration is identified in the free ligand spectrum at 1233 cm^{-1} [4,13,38–44]. All these spectroscopic features are confirmed by the X-ray structures.

3.2. Crystal and Molecular Structure

The reaction of the Schiff base ligand **H₄L** with copper(II) acetate and lanthanide(III) nitrate result in formation of the trinuclear complexes **1** and **2** which are isomorphous and crystallize in the centrosymmetric monoclinic space group $P2_1/c$ (Table 1). The asymmetric unit cell of both complexes contains one neutral complex, which consists of two Cu(II) ions, one Ln(III) ion, a dianionic ligand H_2L^{2-} , a trianionic ligand HL^{3-} , two nitrite ions and methanol molecule (Figures 4 and S2).

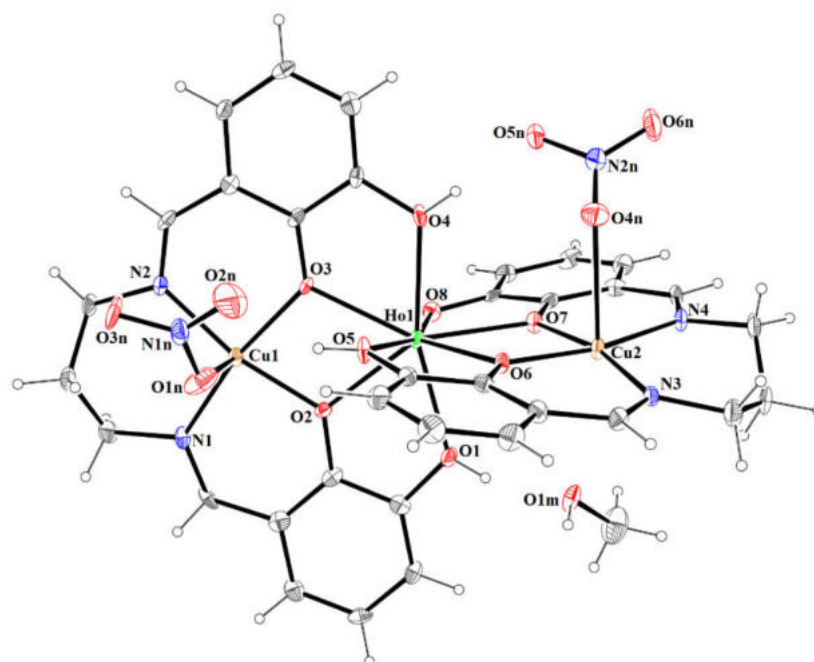


Figure 4. The molecular structure of **1**. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

The complex structures are constructed from almost linear trinuclear [Cu₂-Ln] units. The values of the Cu-Ln-Cu angle are 167.97(2)° and 168.04(2)°, respectively, for **1** and **2** (Table 3). The distances between the copper(II) and lanthanides(III) ions are within the range 3.4831(7)–3.4977(8) Å.

Table 3. Selected interatomic distances and bond angles for **1** and **2**.

Bond Lengths (Å)			
	1		2
Cu(1)–N(1)	1.983(5)	Cu(1)–N(1)	1.977(5)
Cu(1)–N(2)	1.978(4)	Cu(1)–N(2)	1.976(5)
Cu(1)–O(1n)	2.417(4)	Cu(1)–O(1n)	2.409(6)
Cu(1)–O(2)	1.946(3)	Cu(1)–O(2)	1.957(4)
Cu(1)–O(3)	1.952(4)	Cu(1)–O(3)	1.944(4)
Cu(2)–N(3)	1.971(4)	Cu(2)–N(3)	1.959(5)
Cu(2)–N(4)	1.971(4)	Cu(2)–N(4)	1.976(5)
Cu(2)–O(6)	1.929(3)	Cu(2)–O(6)	1.913(4)
Cu(2)–O(7)	1.920(4)	Cu(2)–O(7)	1.932(4)
Cu(2)–O(4n)	2.644(4)	Cu(2)–O(4n)	2.649(5)
Ho(1)–O(1)	2.360(4)	Er(1)–O(1)	2.340(4)
Ho(1)–O(2)	2.320(4)	Er(1)–O(2)	2.303(4)
Ho(1)–O(3)	2.316(3)	Er(1)–O(3)	2.319(4)
Ho(1)–O(4)	2.355(3)	Er(1)–O(4)	2.347(4)
Ho(1)–O(5)	2.439(4)	Er(1)–O(5)	2.221(5)
Ho(1)–O(6)	2.343(4)	Er(1)–O(6)	2.304(4)
Ho(1)–O(7)	2.308(4)	Er(1)–O(7)	2.325(4)
Ho(1)–O(8)	2.242(3)	Er(1)–O(8)	2.409(5)
Ho(1)–Cu(1)	3.4977(8)	Er(1)–Cu(1)	3.4871(7)
Ho(1)–Cu(2)	3.4939(8)	Er(1)–Cu(2)	3.4831(7)
		Cu(1)–N(1)	1.978(5)

<i>Angles (°)</i>			
Cu(1)–O(2)–Ho(1)	109.83(14)	Cu(1)–O(2)–Er(1)	109.65(19)
Cu(1)–O(3)–Ho(1)	109.76(15)	Cu(1)–O(3)–Er(1)	109.48(18)
O(2)–Cu(1)–O(3)	76.98(14)	O(2)–Cu(1)–O(3)	77.08(17)
Cu(2)–O(6)–Ho(1)	109.36(15)	Cu(2)–O(6)–Er(1)	111.0(2)
Cu(2)–O(7)–Ho(1)	111.13(15)	Cu(2)–O(7)–Er(1)	109.47(19)
O(6)–Ho(1)–O(7)	62.17(12)	O(6)–Er(1)–O(7)	62.28(15)
O(6)–Cu(2)–O(7)	77.20(15)	O(6)–Cu(2)–O(7)	77.04(17)
O(2)–Ho(1)–O(3)	63.12(12)	O(2)–Er(1)–O(3)	63.45(14)
ϕ^a	5.10	ϕ^c	5.23
ϕ^b	3.40	ϕ^d	3.84

^a The dihedral angle between the O(2)–Cu(1)–O(3) plane and the O(2)–Ho(1)–O(3) plane; ^b The dihedral angle between the O(6)–Cu(2)–O(7) plane and the O(6)–Ho(1)–O(7) plane; ^c The dihedral angle between the O(2)–Cu(1)–O(3) plane and the O(2)–Er(1)–O(3) plane; ^d The dihedral angle between the O(6)–Cu(2)–O(7) plane and the O(6)–Er(1)–O(7) plane.

The Ho^{III} and Er^{III} ion assume a trigonal dodecahedron [O₈] configuration (Figures 5 and S3), while both the partially deprotonated Schiff base ions (H₂L²⁻ and HL³⁻) act in similar chelating coordination modes, i.e., lanthanide(III) ion is coordinated by four oxygen atoms of phenoxide or phenol groups of each ligand. A similar binding type of lanthanide (with partially deprotonated Schiff bases, i.e., one dianionic and one trianionic ligand) was reported for a trinuclear complex of Zn^{II}–Tb^{III}–Zn^{II} ions [45]. The Cu(1) and Cu(2) centers have slightly distorted square pyramidal coordination geometries (Figures 5 and S3) in which the equatorial sites are occupied by two nitrogen and two oxygen atoms of Schiff base ligands. The Cu–O and Cu–N bonds are within normal values (C–O 1.913(4)–1.983(5) Å and C–N 1.960(5)–1.977(5) Å) and comparable to those observed in the related Cu^{II} compounds [40,43,46–49]. The apical positions are occupied by oxygen atoms from monodentate nitrate ions and the bond lengths are found to be significantly longer (distances in the range 2.410(6)–2.649(5) Å) than those of Cu–O in the basal plane.

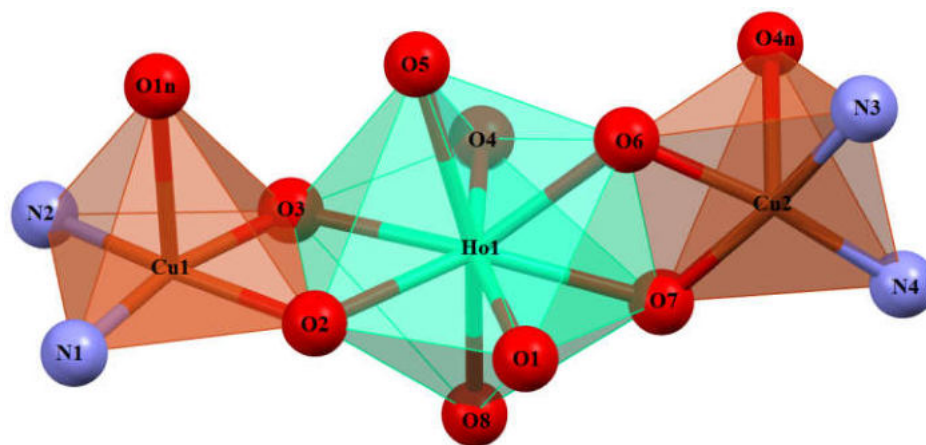


Figure 5. Coordination polyhedra of Cu(II) and Ho(III) cations in the trinuclear complex **1**.

Moreover, the Cu(2)–O bonds in the axial position are a bit longer from average distances for this kind of connection (2.45 Å) but in literature [40], there are some structures where the Cu–O_{nitrate} bond has similar or higher value. Examples of structures with ref-codes and bond lengths are given in Table 4. The planes formed by N₂O₂ cores around Cu(II) ions of two Schiff bases intersect at an angle of 78,25(1) ° for **1** and 78,20(3) ° for **2**.

Table 4. The values of a long Cu-O_{nitrate} bond length [50].

Refcode	Cu-O _{nitrate} Bond Length [Å]	Reference
AZIRO5	2.626(4)	[28]
AZIRIM	2.646(4)	[28]
CERZAD	2.785(4)	[40]
CAWYEG	2.833(7)	[51]
DIFTET	2.759(4)	[52]
FUBTEE	2.714(5)	[53]
HUYYOS	2.741(3)	[54]
KOCMOE	2.643(2)	[55]
MESBAQ	2.718(1)	[56]
MESBEU	2.734(6)	[56]
MIWLEL	2.762(4)	[57]
SAJTAB	2.701(2)	[58]

The crystal structures of **1** and **2** reveal the presence of intramolecular and intermolecular hydrogen bonds (Table S1). In the crystals **1** and **2**, the molecules are linked by O(1)–H(1o)···O(1m) and O(1m)–H(1m)···O(5n)^a (symmetry code (a): $x-1,y,z$) hydrogen bonds forming columns propagating along [100] with $C_2^2(10)$ motifs (Figures 6 and S4). Additional classical hydrogen bonds are supported by weaker non-classical C–H···O contacts, which linked formed columns in 3D supramolecular structure. The partial view of crystal packing for compound **1** and **2** are illustrated in Figures S5 and S6.

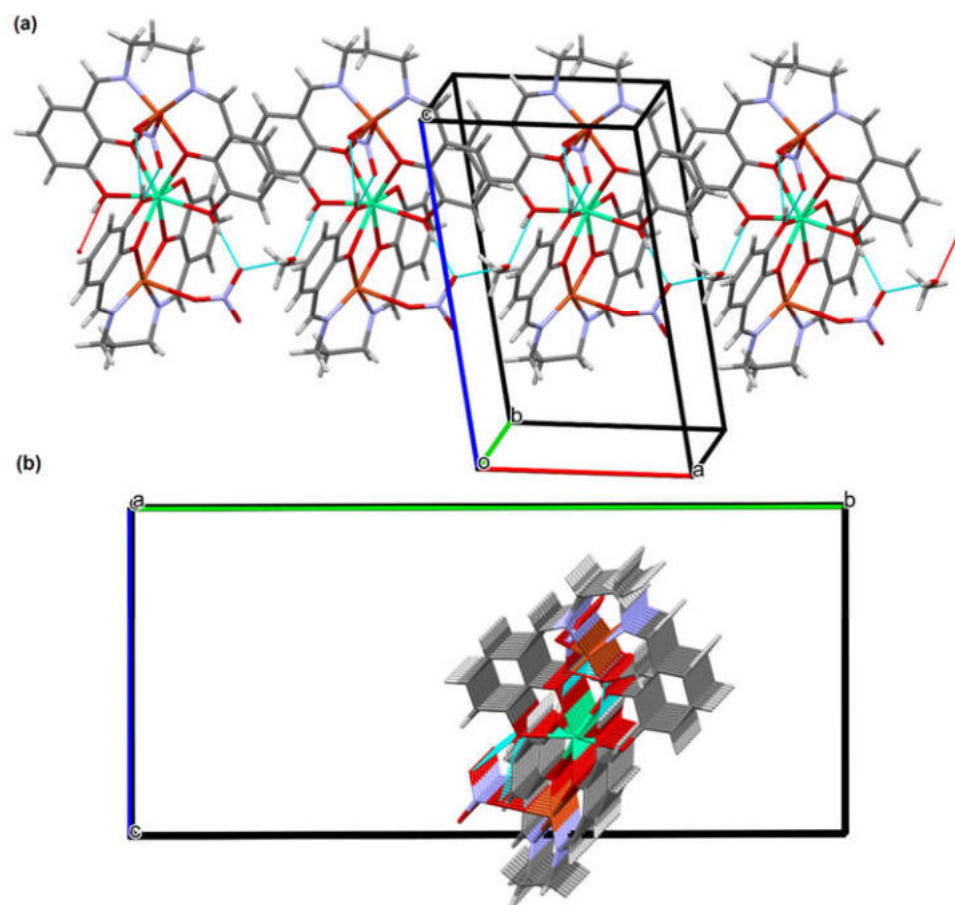


Figure 6. (a) A partial viewed along the *b*-axis direction of the crystal packing of **1** with hydrogen bonds shown as dashed lines; (b) A partial viewed along the *a*-axis direction of the crystal packing of **1** with hydrogen bonds shown as dashed lines.

3.3. Thermal Analysis

In order to examine the thermal behavior of the heteronuclear complexes **1** and **2**, the thermogravimetric analysis was carried out (Figures 7 and S7). The results of the thermal analysis allow to confirm/evaluate the presence of solvents (e.g., methanol, water) in the structure of compounds and to establish the endothermic and/or exothermic effects connected with different processes such as dehydration, desolvation, melting or decomposition. The TG and DSC curves recorded for both complexes are similar. The mass of samples decreases slowly with the increasing temperature. The first mass loss occurs up to 90 °C and it is assigned to the elimination of one methanol molecule (mass loss: observed 2.60% **1**, 2.70% **2**, calculated 2.99% **1**; 2.98% **2**). The small endothermic effect seen on the DSC curves confirms this process. In the case of compound **1**, the decomposition process begins immediately after desolvation. The next mass losses recorded at above 200 °C and accompanied with exothermic effects seen on the DSC curves is connected with gradual decomposition of the samples. Additionally, this process is also confirmed by the TG-FTIR analysis (Figure S8).

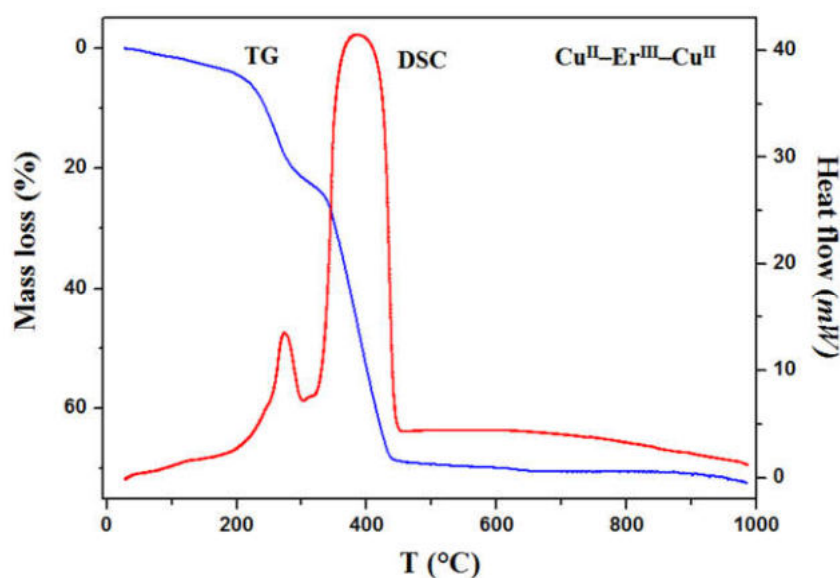


Figure 7. TG and DCS curves of thermal decomposition of the complex **2** in air.

The recorded TG-FTIR spectra show that carbon dioxide, carbon monoxide and nitric oxide are mainly emitted during this process. The characteristic doublet bands seen at 2240–2400 cm^{-1} and 670 cm^{-1} , respectively, are assigned to stretching and deformation vibrations of carbon dioxide molecules. The specific bands at 2060–2240 cm^{-1} are characteristic of carbon monoxide [59]. The solid intermediate products for thermal decomposition could not be identified. The residual mass is about 29.5% **1** and 30.6% **2** (the theoretical values are 31.5% **1** and 32.6% **2**). At high temperature, the sublimation of the copper(II) oxide takes place and the differences between values calculated and found can be caused by this process. Mixtures of metal oxides CuO and $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$, experimentally verified by X-ray diffraction powder patterns (Figures S9 and S10) are the final solid products of thermal decomposition of **1** and **2** in air [60].

3.4. Magnetic Properties

Temperature-dependent molar susceptibility measurements of $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ho}^{\text{III}}$ **1** and $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Er}^{\text{III}}$ **2** were carried out in a magnetic field of 0.1 T at 1.8–300 K. The $\chi_{\text{M}}T$ vs. T curves for **1** and **2** are shown in Figure 8. The magnetic properties of heteronuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ compounds are governed by three factors: the thermal population of the Stark components of

Ln^{III} , the $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ interactions (including intermolecular interaction) and the $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ interactions. For $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ho}^{\text{III}}$ **1**, the $\chi_{\text{M}}T$ value experimentally determined at 300 K is equal to $14.17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, which is slightly smaller than the value $14.82 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ calculated for one Ho^{III} ($^5I_8, J = 8, L = 6, S = 2, g = 5/4$) and the two Cu^{II} ($S = 1/2, g = 2$) free ions. As the temperature is lowered, $\chi_{\text{M}}T$ keeps a constant value until 150 K, then begins to decrease to $13.91 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ at 19 K, next increases to reach a value of $14.70 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ at 5.9 K and finally, shows a small decrease to $12.95 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ at 1.8 K.

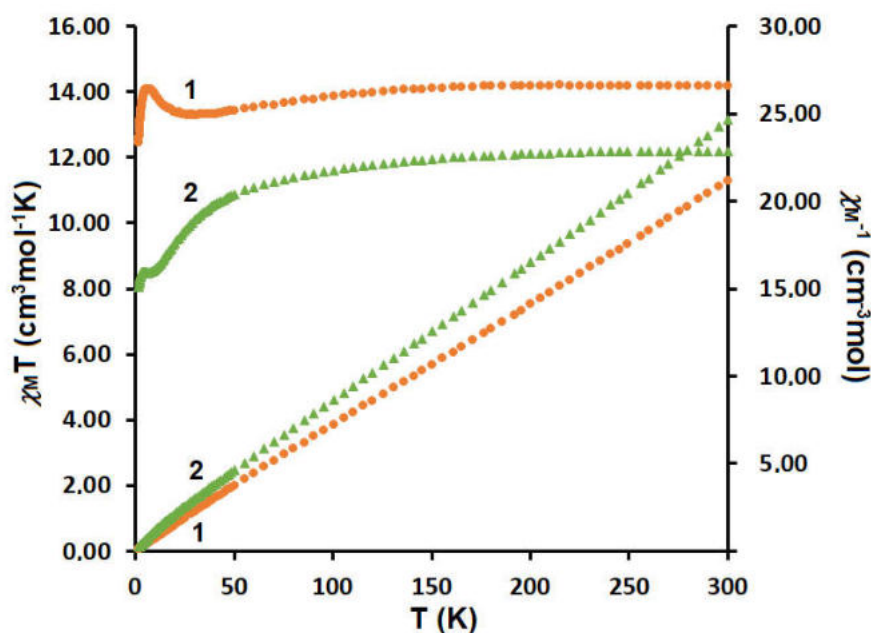


Figure 8. Temperature dependence of experimental $\chi_{\text{M}}T$ and χ_{M}^{-1} versus T for **1** and **2**.

The shape of the $\chi_{\text{M}}T$ vs. T curve is strongly suggestive of the occurrence of two competitive phenomena. The decrease of $\chi_{\text{M}}T$ on lowering of the temperature is most probably governed by the depopulation of the Ho Stark sublevels, or the presence of magnetic anisotropy, or the antiferromagnetic interaction between metal centers, while the increase of the $\chi_{\text{M}}T$ at lower temperatures may be attributed to a ferromagnetic $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ho}^{\text{III}}$ coupling. For a $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Er}^{\text{III}}$ **2**, the experimental value of $\chi_{\text{M}}T$ product at room temperature is equal to $12.18 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ and approximately corresponds to the value $12.23 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ calculated for one independent Er^{III} ($^4I_{15/2}, S = 3/2, L = 6, J = 15/2, g = 6/5$) and two independent Cu^{II} ions ($S = 1/2, g = 2$). As shown in Figure 9, this value decreases by lowering the temperature to $8.05 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ at 1.8 K. The reduction of $\chi_{\text{M}}T$ at low temperature should mainly arise from the crystal field splitting of Ln^{III} ions and/or combine the contribution of the overall antiferromagnetic interactions among the metal ions. These results are compatible with the empirical investigations of heterometallic $\text{Cu}^{\text{II}}-4f$ compounds, in which the $4f$ ions show a spin-orbit coupling [32,61–63].

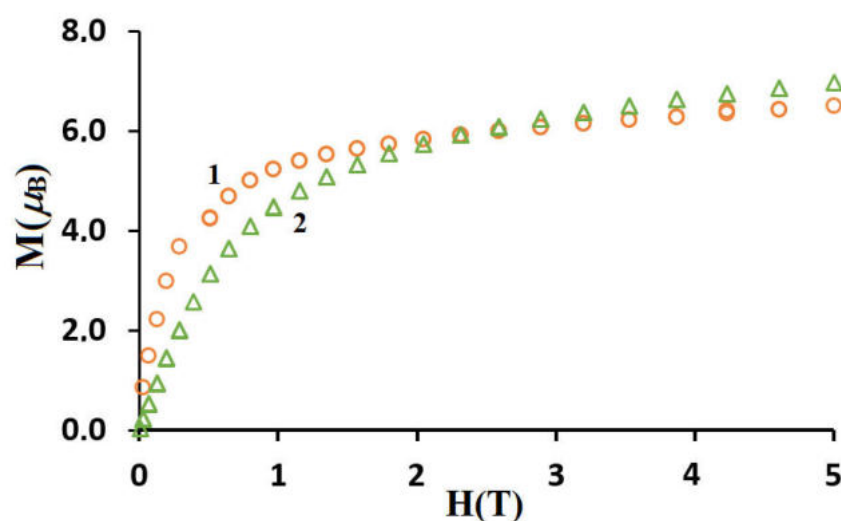


Figure 9. Field dependence of the magnetization for complexes **1** and **2** at 2 K.

The M vs. H plots (at 2 K) for **1** and **2** are presented in Figure 9. The values of magnetization rise quickly at the low magnetic field whereas at the high magnetic field, the increase of magnetization is slow and linear. The magnetization reaches the values $6.5 \mu_B$ for **1** and $7.0 \mu_B$ for **2**, respectively, at 5 T; these are far from the theoretical saturated values anticipated for one uncoupled lanthanide(III) ion and two copper(II) ions [32,61–63].

4. Conclusions

In summary, neutral, heteronuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ complexes were obtained in a step-wise manner. In the crystal structures of **1** and **2**, the smaller Cu^{II} ion is exclusively coordinated to the N_2O_2 compartment of the hexadentate Schiff base ligand, while the O_2O_2 compartment accommodates a bigger $\text{Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ ion. The $\text{Ho}^{\text{III}}/\text{Er}^{\text{III}}$ and Cu^{II} ions are double-bridged by two phenoxo oxygen atoms of the N_2O_4 ligand. The complexes **1** and **2** crystallize as stable at room temperature solvates and their desolvation process is consistent with the loss of methanol molecules. The similar values of ionic radii of Ho^{III} and Er^{III} cations led to the same coordination number and the same coordination geometry of Ln^{III} ions as well as the similar spectral and thermal properties. The Cu^{II} and Ho^{III} centers are ferromagnetically coupled which is in agreement with earlier observations in similar $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ho}^{\text{III}}$ compounds. The structural investigations indicate that different (heterodi-, heterotri-, -heterohexanuclear) coordination architectures can be received using the same Schiff base as a ligand, but changing the lanthanide(III) ions.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma15124299/s1>, Figure S1: FTIR spectra of the free Schiff base H_4L and complexes **1** and **2**, Figure S2: The molecular structure of **2**. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level, Figure S3: Coordination polyhedra of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Er}(\text{III})$ cations in the trinuclear complex **2**, Figure S4: (a) A partial viewed along the b -axis direction of the crystal packing of **2** with hydrogen bonds shown as dashed lines; (b) A partial viewed along the a -axis direction of the crystal packing of **2** with hydrogen bonds shown as dashed lines, Figure S5: The overall crystal packing of compound **1** showing formation of 3D supramolecular structure, viewed along the a -axis. Hanging contacts were omitted for clarity, Figure S6: The overall crystal packing of compound **2** showing formation of 3D supramolecular structure, viewed along the c -axis. Hanging contacts were omitted for clarity, Figure S7: TG and DCS curves of thermal decomposition of the complex **1** in air, Figure S8: FTIR spectra of gaseous products involved during the complex **2** decomposition, Figure S9: The X-ray powder diffraction patterns of the final products of complex **1** decomposition in air, Figure S10: The X-ray powder diffraction patterns of the final products of complex **2** decomposition in air, Table S1: Hydrogen-bond geometry [\AA , $^\circ$] for compounds **1** and **2**.

Author Contributions: Conceptualization, B.C. and D.O.; methodology, B.C., D.O. and A.B.; software, A.B., D.O. and B.C.; formal analysis, D.O., A.B. and B.C.; investigation, B.C., D.O. and A.B.; writing—original draft preparation, B.C., D.O. and A.B.; writing—review and editing, B.C., D.O. and A.B.; visualization, D.O., A.B. and B.C.; supervision, B.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The CIF files have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: +44-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Dey, A.; Bag, P.; Kalita, P.; Chandrasekhar, V. Heterometallic Cu^{II}–Ln^{III} complexes: Single molecule magnets and magnetic refrigerants. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *432*, 213707.
2. Liua, K.; Shia, W.; Chenga, P. Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d–4f discrete complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 74–122.
3. Im, S.Y.; Park, S.J.; Im, H.J.; Lee, S.W. Conversion of Ni–Nd and Ni–Tb compartment compounds into one-dimensional coordination polymers or tetranuclear dimers. *Polyhedron* **2016**, *117*, 231–243.
4. Buta, I.; Shova, S.; Ilies, S.; Manea, F.; Andruh, M.; Costisor, O. Mono- and oligonuclear complexes based on a o-vanillin derived Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structures, luminescent and electrochemical properties *J. Mol. Struct.* **2022**, *1248*, 131439.
5. Ishida, T.; Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H. Exchange coupling in TbCu and DyCu single-molecule magnets and related lanthanide and vanadium analogs. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13609–13619.
6. Ghosh, M.; Sepay, S.; Schollmeyer, D.; Sakiyama, H.; Mikuriya, M.; Mal, D.; Gayen, A.; Seikh, M.M.; Saha, S. Spacers directed self-assembly of heterobimetallic copper(II)-lanthanide(III) [Ln = Nd and Gd] moieties: Syntheses, structural diversities and magnetic properties. *Polyhedron* **2022**, *216*, 115718.
7. Cristóvão, B.; Osypiuk, D.; Miroslaw, B.; Bartyzel, A. Heterometallic di- and trinuclear Cu^{II}Ln^{III} (Ln^{III} = La, Ce, Pr, Nd) complexes with an alcohol-functionalized compartmental Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies. *Polyhedron* **2020**, *188*, 114703.
8. Huang, X.-C.; Zhao, X.-H.; Shao, D.; Wang, H.-Y. Syntheses, structures, and magnetic properties of a family of end-on azido-bridged Cu^{II}–Ln^{III} complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7232–7241.
9. Karmakar, M.; Roy, S.; Chattopadhyay, S. Synthesis, structure and properties of homo- and hetero-trinuclear complexes of salicylaldehyde-based di-Schiff bases. *Polyhedron* **2022**, *215*, 115652.
10. Apostol, A.A.; Mihalache, I.; Mocanu, T.; Tutunaru, O.; Pachiou, C.; Gavrilă, R.; Maxim, C.; Andruh, M. Luminescent [Zn^{II}Ln^{III}] complexes anchored on graphene: Synthesis and crystal structures of [Zn^{II}Eu^{III}] and [Zn^{II}Tb^{III}] complexes decorated with pyrene groups. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, *35*, e6126.
11. Wen, H.-R.; Bao, J.; Liu, S.-J.; Liu, C.-M.; Zhang, C.-W.; Tang, Y.-Z. Temperature-controlled polymorphism of chiral Cu^{II}–Ln^{III} dinuclear complexes exhibiting slow magnetic relaxation. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11191–11201.
12. Corredoira-Vázquez, J.; Fondo, M.; Sanmartín-Matalobos, J.; Taboada, P.; García-Deibe, A.M. Filling tricompartamental ligands with Gd^{III} and Zn^{II} ions: Some structural and MRI studies. *Crystals* **2018**, *8*, 431.
13. Kori, D.; Dote, Y.; Koikawa, M.; Yamada, Y. Syntheses, crystal structures, and solid-state photoluminescence properties of heterotrimeric Zn₂Ln (Ln: La, Sm, Eu, Tb) complexes derived from 1,4-diaminobutane-based N₂O₄ compartmental ligand. *Polyhedron* **2019**, *170*, 612–621.
14. Gheorghie, R.; Cucos, P.; Andruh, M.; Costes, J.P.; Donnadiou, B.; Shova, S. Oligonuclear 3d–4f complexes as tectons in designing supramolecular solid-state architectures: Impact of the nature of linkers on the structural diversity. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 187–203.
15. Yang, J.-W.; Tian, Y.-M.; Tao, J.; Chen, P.; Li, H.-P.; Zhang, Y.-Q.; Yan, P.-F.; Sun, W.-B. Modulation of the coordination environment around the magnetic easy axis leads to significant magnetic relaxations in a series of 3d–4f Schiff complexes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8065–8077.
16. Hazra, S.; Titiš, J.; Valigura, D.; Boča, R.; Mohanta, S. Bis-phenoxido and bis-acetato bridged heteronuclear {Co^{III}Dy^{III}} single molecule magnets with two slow relaxation branches. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7510–7520.
17. Zhou, Z.; Li, M.-X.; Sui, Y.; Nfor, E.N.; Wang, Z.-X. Two 1D homochiral heterometallic chains: Crystal structures, spectra, ferroelectricity and ferromagnetic properties. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 7004–7010.

18. Upadhyay, A.; Das, C.; Langley, S.K.; Murray, K.S.; Srivastava, A.K.; Shanmugam, M. Heteronuclear Ni(II)–Ln(III) (Ln = La, Pr, Tb, Dy) complexes: Synthesis and single-molecule magnet behavior. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3616–3626.
19. Gebrezgiabher, M.; Bayeh, Y.; Gebretsadik, T.; Gebreslassie, G.; Elemo, F.; Thomas, M.; Linert, W. Lanthanide-based single-molecule magnets derived from Schiff base ligands of salicylaldehyde derivatives. *Inorganics* **2020**, *8*, 66.
20. Andruh, M.; Ramade, I.; Codjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J.C. Crystal structure and magnetic properties of [Ln₂Cu₄] hexanuclear clusters (where Ln = trivalent lanthanide). Mechanism of the gadolinium(III)-copper(II) magnetic interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822–1829.
21. Zou, H.-H.; Sheng, L.-B.; Liang, F.-P.; Chena, Z.-L.; Zhang, Y.-Q. Experimental and theoretical investigations of four 3d–4f butterfly single-molecule magnets. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18544–18552.
22. Rajeshkumar, T.; Jose, R.; Remya, P.R.; Rajaraman, G. Theoretical studies on trinuclear {Mn^{II}₂Gd^{III}} and tetranuclear {Mn^{II}₂Gd^{III}₂} clusters: Magnetic exchange, mechanism of magnetic coupling, magnetocaloric effect, and magneto-structural correlations. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11927–11940.
23. Jiang, L.; Liu, Y.; Liu, X.; Tian, J.; Yan, S. Three series of heterometallic Ni^{II}–Ln^{III} Schiff base complexes: Synthesis, crystal structures and magnetic characterization. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12558.
24. Ahmed, N.; Das, C.; Vaidya, S.A.; Srivastava, K.; Langley, S.K.; Murra, K.S.; Shanmugam, M. Probing the magnetic and magneto-thermal properties of M(II)–Ln(III) complexes (where M (II) = Ni or Zn; Ln (III) = La or Pr or Gd). *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17375–17384.
25. Singh, S.K.; Beg, M.F.; Rajaraman, G. Role of magnetic exchange interactions in the magnetization relaxation of {3d–4f} single-molecule magnets: A theoretical perspective. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 672–680.
26. Maity, S.; Bhunia, P.; Ichihashi, K.; Ishida, T.; Ghosh, A. SMM behaviour of heterometallic dinuclear Cu^{II}Ln^{III} (Ln = Tb and Dy) complexes derived from N₂O₃ donor unsymmetrical ligands. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 6197–6205.
27. Fu, X.-X.; Wang, H.-L.; Zou, H.-H.; Quan, B.-H.; Li, B.; Liang, F.-P. Structures and magnetic properties of three heterobimetallic 3d–4f hexanuclear complexes. *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 3229–3239.
28. Cristóvão, B.; Mirosław, B. Asymmetry in propeller-like trinuclear diphenoxo-bridged Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln = La, Pr, Nd) Schiff base complexes—Synthesis, structure and magnetic properties. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 1602–1615.
29. Cristóvão, B.; Pelka, R.; Mirosław, B. A novel hexanuclear Cu^{II}₄–Gd^{III}₂ cluster obtained from heterotrinuclear building blocks. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *54*, 81–84.
30. Cristóvão, B.; Mirosław, B. Tautomerism of a compartmental Schiff base ligand and characterization of a new heterometallic Cu^{II}–Dy^{III} complex—Synthesis, structure and magnetic properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *52*, 64–68.
31. Zeyrek, C.T.; Elmali, A.; Elerman, Y. Magnetic characterization, synthesis and crystal structure of a heterodinuclear Cu^{II}Gd^{III} Schiff base complex bridged by the two phenolic oxygen atoms. *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 47–52.
32. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers Inc: New York, NY, USA, 1993.
33. Agilent Technologies Ltd. *CrysAlis PRO*; Agilent Technologies Ltd.: Oxfordshire, UK, 2014.
34. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
35. Farrugia, L.J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.
36. Macrae, C.F.; Sovago, I.; Cottrell, S.J.; Galek, P.T.A.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Platings, M.; Shields, G.P.; Stevens, J.S.; Towler, M.; et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226–235.
37. Spek, A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.
38. Cristóvão, B.; Klak, J.; Mirosław, B. Synthesis and characterization of Cu^{II}–Ln^{III} (Ln = Ho, Tm, Yb or Lu) complexes with N₂O₄-donor Schiff base ligand. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 2728–2746.
39. Singh, B.K.; Prakash, A.; Rajour, H.K.; Bhojak, N.; Adhikari, D. Spectroscopic characterization and biological activity of Zn(II), Cd(II), Sn(II) and Pb(II) complexes with Schiff base derived from pyrrole-2-carboxaldehyde and 2-amino phenol. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* **2010**, *76*, 376–383.
40. Cristóvão, B.; Osypiuk, D.; Mirosław, B.; Bartyzel, A. Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic properties of new heterotrinuclear Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} complexes incorporating N₂O₄-donor Schiff base ligands. *Polyhedron* **2018**, *144*, 225–233.
41. Anitha, C.; Sheela, C.D.; Tharmaraj, P.; Sumathi, S. Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of azo Schiff-base ligand derived from (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazol-5-one) and 5-((4-chlorophenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* **2012**, *96*, 493–500.
42. Cristóvão, B.; Hnatejko, Z. Lanthanide(III) compounds with the N₂O₄ Schiff base—Synthesis, spectral, thermal, magnetic and luminescence properties. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1088*, 50–55.
43. Osypiuk, D.; Cristóvão, B.; Bartyzel, A. New coordination compounds of Cu^{II} with Schiff base ligands—Crystal structure, thermal, and spectral investigations. *Crystals* **2020**, *10*, 1004.
44. Mirosław, B.; Osypiuk, D.; Cristóvão, B.; Gluchowska, H. Symmetry in recognition of supramolecular synthons—competition between hydrogen bonding and coordination bond in multinuclear Cu^{II}–4f complexes with bicompartamental Schiff base ligand. *Symmetry* **2019**, *11*, 460.
45. Olea-Román, D.; Bélanger-Desmarais, N.; Flores-Álamo, M.; Bazán, C.; Thouin, F.; Reber, C.; Castillo-Blum, S.E. Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalized ligand. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17175–17188.

46. Datta, A.; Clegg, J.K.; Huang, J.-H.; Pevec, A.; Garribba, E.; Fondo, M.; Hydroxo-bridged 1-D coordination polymer of Cu(II) incorporating with salicyladimine precursor: Spectral and temperature dependent magneto structural correlation. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *24*, 216–220.
47. Bartyzel, A. Synthesis, thermal behaviour and some properties of Cu^{II} complexes with N,O donor Schiff bases. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131*, 1221–1236.
48. Zarei, L.; Asadi, Z.; Dusek, M.; Eigner, V. Homodinuclear Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes derived from O-vanillin with a pyrazole bridge: Preparation, crystal structures, DNA and protein (BSA) binding, DNA cleavage, molecular docking and cytotoxicity study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *374*, 145–160.
49. Kaczmarek, M.T.; Skrobanska, M.; Zabiszak, M.; Walesa-Chorab, M.; Kubicki, M.; Jastrzab, R.; Coordination properties of N,N'-bis(5-methylsalicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine with d- and f-electron ions: Crystal structure, stability in solution, spectroscopic and spectroelectrochemical studies. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 30994–31007.
50. Bruno, I.J.; Cole, J.C.; Kessler, M.; Luo, J.; Motherwell, W.D.S.; Purkis, L.H.; Smith, B.R.; Taylor, R.; Cooper, R.I.; Harris, S.E.; et al. Retrieval of crystallographically-derived molecular geometry information. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 2133–2144.
51. Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Dey, A.; Das, S.; Kalisz, M.; Clerac, R. Cyclo- and carbophosphazene-supported ligands for the assembly of heterometallic (Cu²⁺/Ca²⁺, Cu²⁺/Dy³⁺, Cu²⁺/Tb³⁺) complexes: Synthesis, structure, and magnetism. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2031–2038.
52. Kashyap, S.; Singh, U.P.; Singh, A.K.; Kumar, P.; Singh, S.P. Synthesis and structural studies of some copper-benzoate complexes. *Transit. Met. Chem.* **2013**, *38*, 573–585.
53. Yang, H.; Meng, Y.-X.; Tian, H.-Q.; Li, D.-C.; Zeng, S.-Y.; Song, Y.; Dou, J.-M. Investigating the effect of lanthanide radius and diamagnetic linkers on the framework of metallacrown complexes. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 1955–1962.
54. Pu, L.-M.; An, X.-X.; Liu, C.; Long, H.-T.; Zhao, L. Insights into crystal structures, supramolecular architectures and antioxidant activities of self-assembled fluorescent hetero-multinuclear [Cu (II)-Ln (III)] (Ln = La, Ce, Pr and Nd) salamo-like complexes. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5980.
55. Mathews, I.I.; Manohar, H. Synthesis, spectral and structural studies on metal complexes of Schiff bases involving vitamin B₆ and histamine. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2289–2294.
56. Bereau, V.; Dhers, S.; Costes, J.-P.; Duhayon, C.; Sutter, J.-P.; Syntheses, structures, and magnetic properties of symmetric and dissymmetric ester-functionalized 3d-4f Schiff base complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 66–73.
57. Haribabu, P.; Patil, Y.P.; Hussain Reddy, K.; Nethaji, M. Synthesis, crystal structure, DNA interaction and cleavage activities of mononuclear and trinuclear copper(II) complexes. *Transit. Met. Chem.* **2014**, *39*, 167–175.
58. Singh, Y.P.; Patel, R.N.; Singh, Y.; Choquesillo-Lazarte, D.; Butcher, R.J. Classical hydrogen bonding and stacking of chelate rings in new copper(II) complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2803–2820.
59. Li, G.; Jones, C.A.; Grassian, V.H.; Larsen, S.C. Selective catalytic reduction of NO₂ with urea in nanocrystalline NaY zeolite. *J. Catal.* **2005**, *234*, 401–413.
60. Blake, A.J.; Cherepanov, V.A.; Dunlop, A.A.; Grant, C.M.; Milne, P.E.Y.; Rawson, J.M.; Winpenny, R.E.P. Synthesis, Crystal structures and thermal decomposition studies of a series of copper-lanthanoid complexes of 6-methyl-2-pyridone. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *1*, 2719–2727.
61. Ahmed, N.; Sharma, T.; Spillecke, L.; Koo, C.; Ansari, K.U.; Tripathi, S.; Caneschi, A.; Klingeler, R.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. Probing the origin of ferro-/antiferromagnetic exchange interactions in Cu(II)-4f complexes. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5572–5587.
62. Mahapatra, P.; Ghosh, S.; Koizumi, N.; Kanetomo, T.; Ishida, T.; Drew, M.G.B.; Ghosh, A. Structural variations in (CuL)₂Ln complexes of a series of lanthanide ions with a salen-type unsymmetrical Schiff base(H₂L): Dy and Tb derivatives as potential single-molecule magnets. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12095.
63. Ghosh, S.; Gómez García, C.J.; Clemente-Juan, J.M.; Ghosh, A. Key role of size and electronic configuration on the sign and strength of the magnetic coupling in a series of Cu₂Ln trimers (Ln = Ce, Gd, Tb, Dy and Er). *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 2.

New heterotrinnuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) compounds with Schiff base: syntheses, structural characterization, thermal and magnetic properties.

Beata Cristóvão*, Dariusz Osypiuk, Agata Bartyzel

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska sq. 2, 20-031 Lublin, Poland, dariusz.osypiuk@mail.umcs.pl (D.O); agata.bartyzel@mail.umcs.pl (A.B.)

*Correspondence: beata.cristovao@mail.umcs.pl (B.C.)

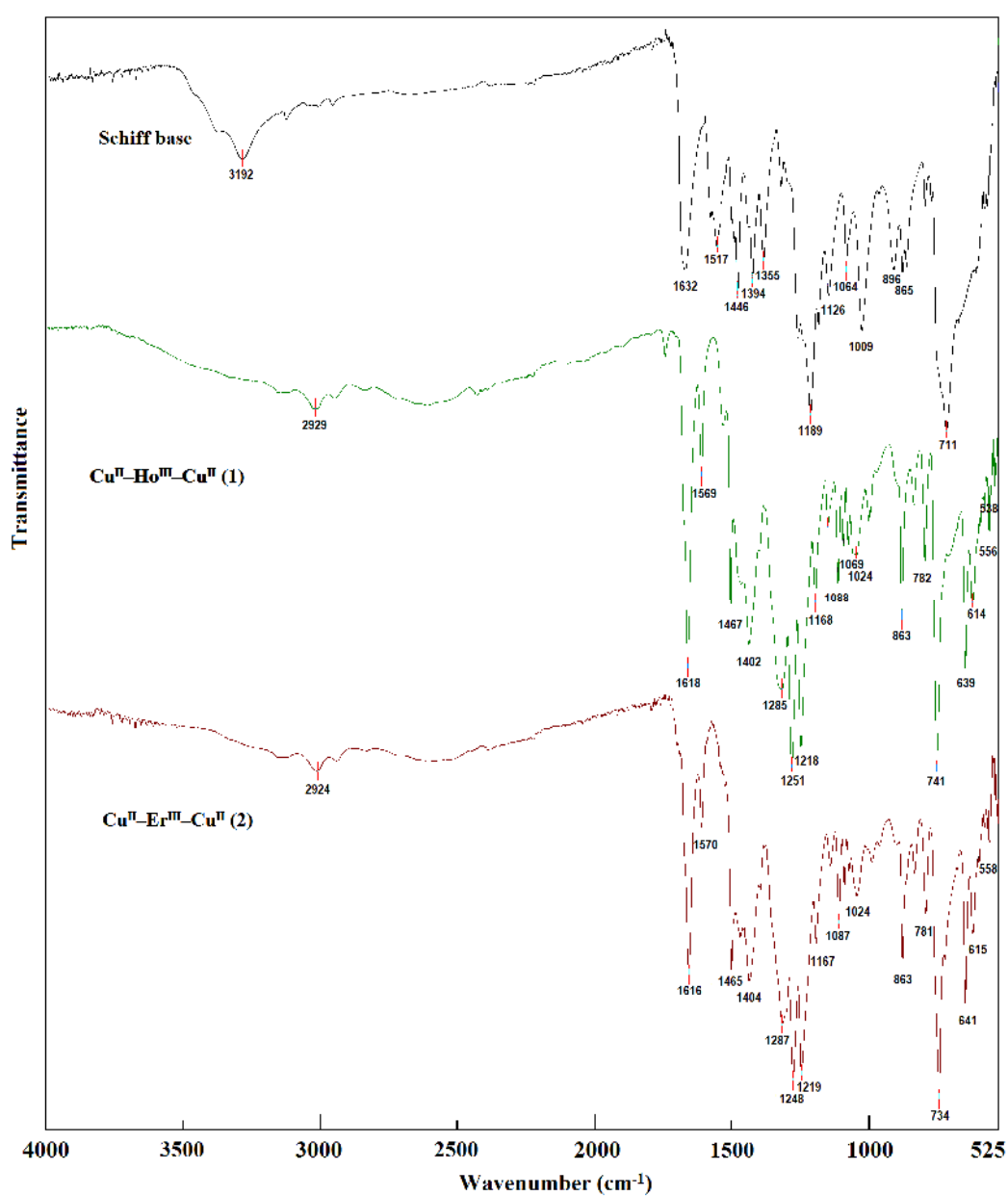


Figure S1. FTIR spectra of the free Schiff base H_4L^1 and complexes 1 and 2.

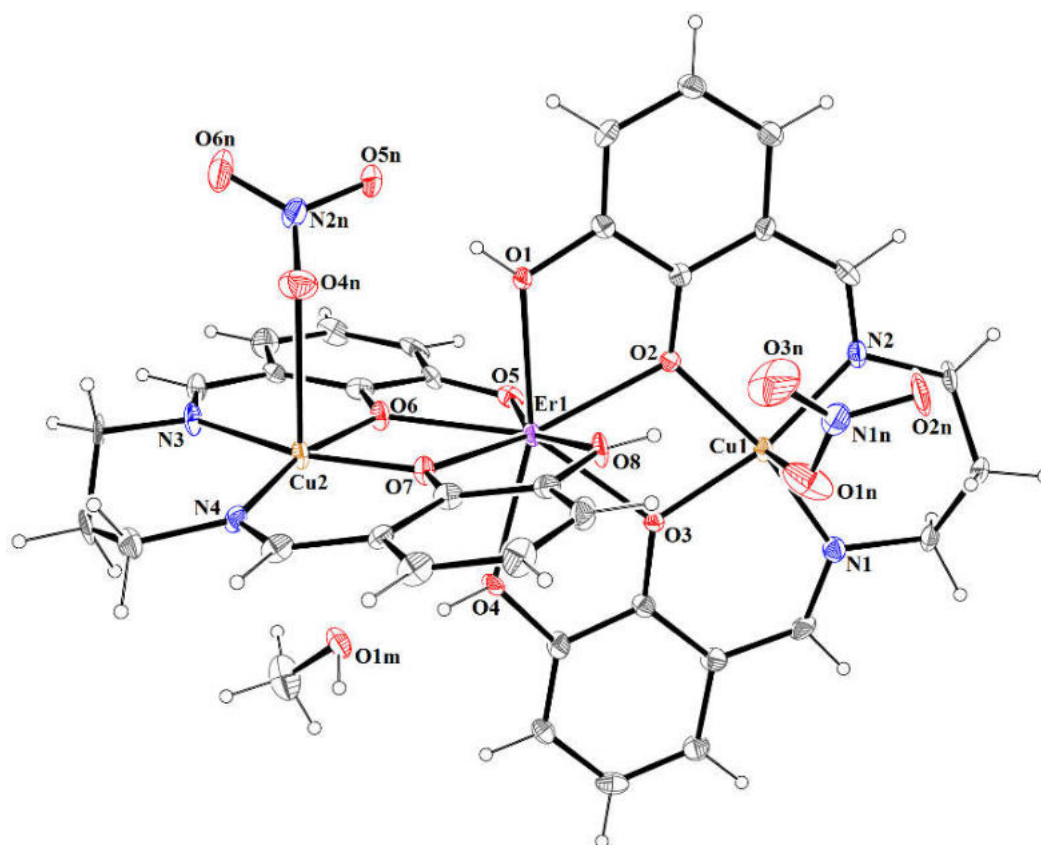


Figure S2. The molecular structure of **2**. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

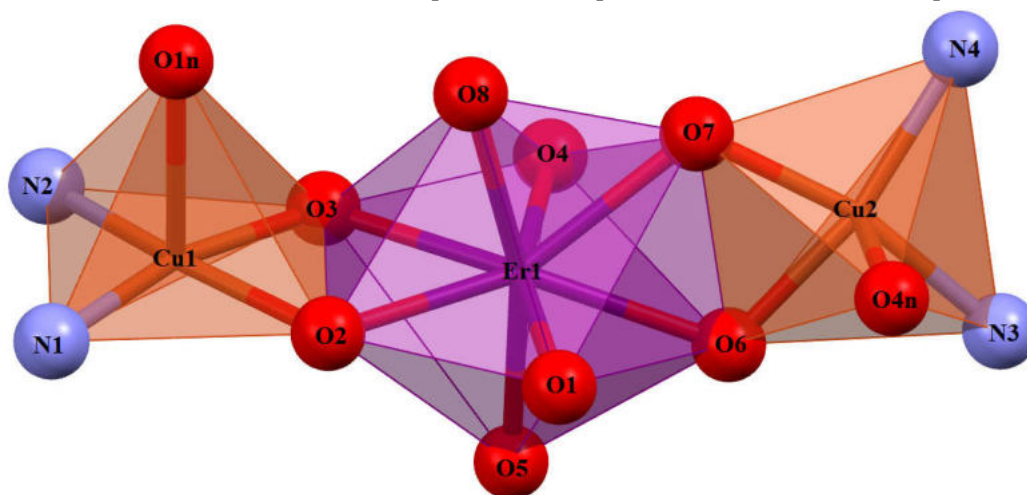


Figure S3. Coordination polyhedra of Cu(II) and Er(III) cations in the trinuclear complex **2**.

Table S1. Hydrogen-bond geometry [\AA , $^\circ$] for compounds **1** and **2**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle DHA
1				
O(4)-H(4o)...O(5n)	0.81	1.79	2.603(6)	172
O(1)-H(1o)...O(1m)	0.82(2)	1.74(3)	2.533(6)	163(5)
O(1m)-H(1m)...O(5n) ^{1a}	0.81(2)	1.88(2)	2.676(6)	169(6)
O(5)-H(5o)...O(1n)	0.82(2)	2.29(4)	3.042(6)	152(7)
O(5)-H(5o)...O(2n)	0.82(2)	1.96(4)	2.684(7)	148(7)
C(11)-H(11)...O(3n) ^{1b}	0.95	2.34	3.237(7)	158
C(25)-H(25A)...O(6n) ^{1a}	0.99	2.49	3.336(7)	144
C(28)-H(28)...O(8) ^{1c}	0.95	2.33	3.247(6)	163
2				
O(4)-H(4o)...O(1m)	0.82	1.71	2.520(5)	165
O(1)-H(1o)...O(5n)	0.81(2)	1.80(3)	2.594(6)	167(8)
O(1m)-H(1M)...O(5n) ^{2a}	0.83(7)	1.85(8)	2.668(7)	169(8)
O(8)-H(8o)...O(1n)	0.81(2)	2.39(5)	2.998(7)	133(6)
O(8)-H(8o)...O(3n)	0.81(2)	1.94(2)	2.748(8)	170(7)
C(7)-H(7)...O(2n) ^{2b}	0.93	2.36	3.234(8)	156
C(24)-H(24)...O(5) ^{2c}	0.93	2.37	3.256(8)	160
C(27)-H(27A)...O(6n) ^{2a}	0.97	2.49	3.322(9)	144
C16--H16...O5 ^{2a}	0.93	2.49	3.205(8)	134

Symmetry codes: compound **1** - (1a) $x-1,y,z$; (1b) $-x+2,-y+1,-z+2$; (1c) $x,-y+3/2,z-1/2$;
compound **2** - (2a) $x-1,y,z$; (2b) $-x+2,-y+1,-z+2$; (2c) $x,-y+1/2,z-1/2$

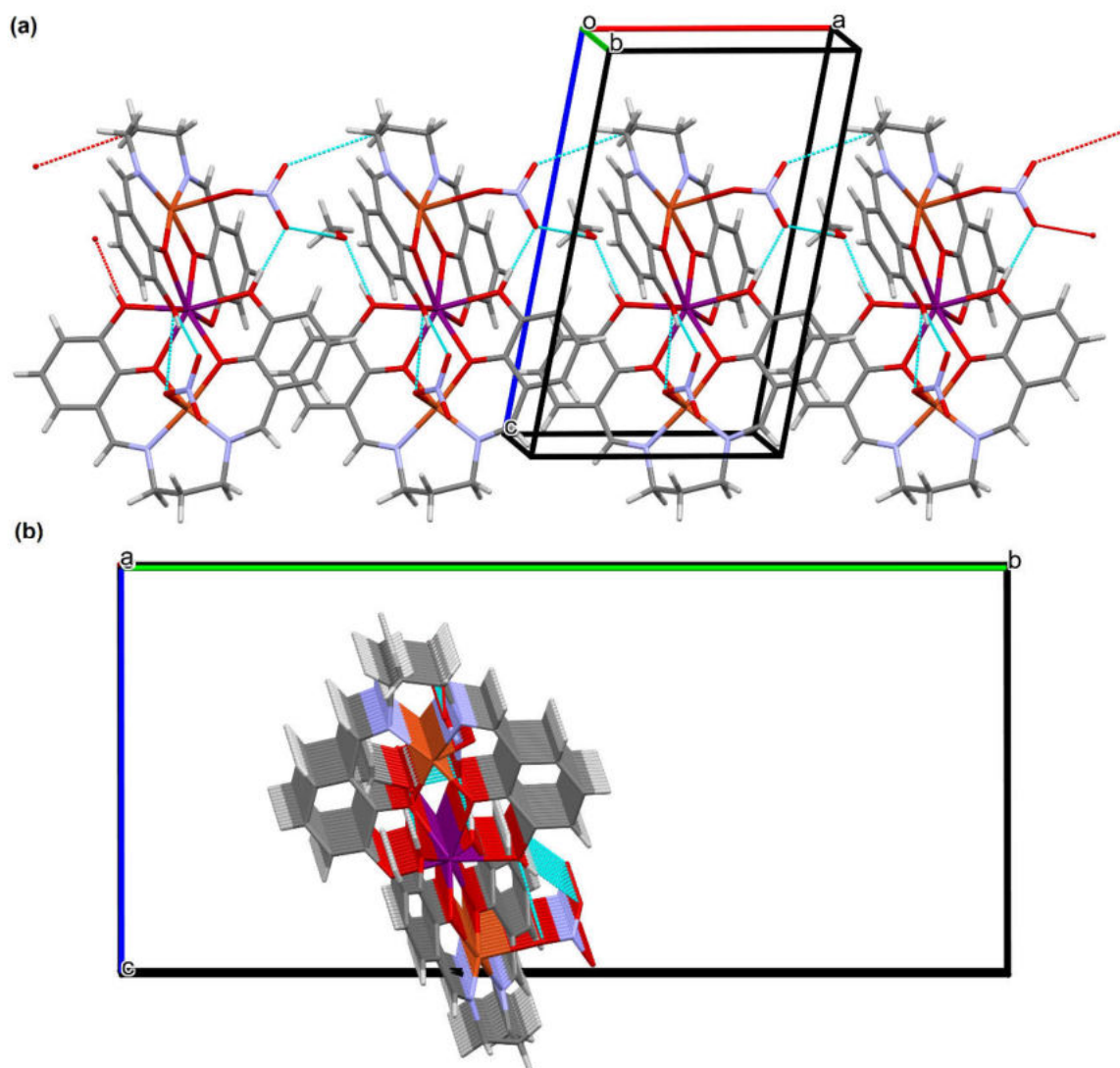


Figure S4. (a) A partial viewed along the *b*-axis direction of the crystal packing of 2 with hydrogen bonds shown as dashed lines. (b) A partial viewed along the *a*-axis direction of the crystal packing of 2 with hydrogen bonds shown as dashed lines.

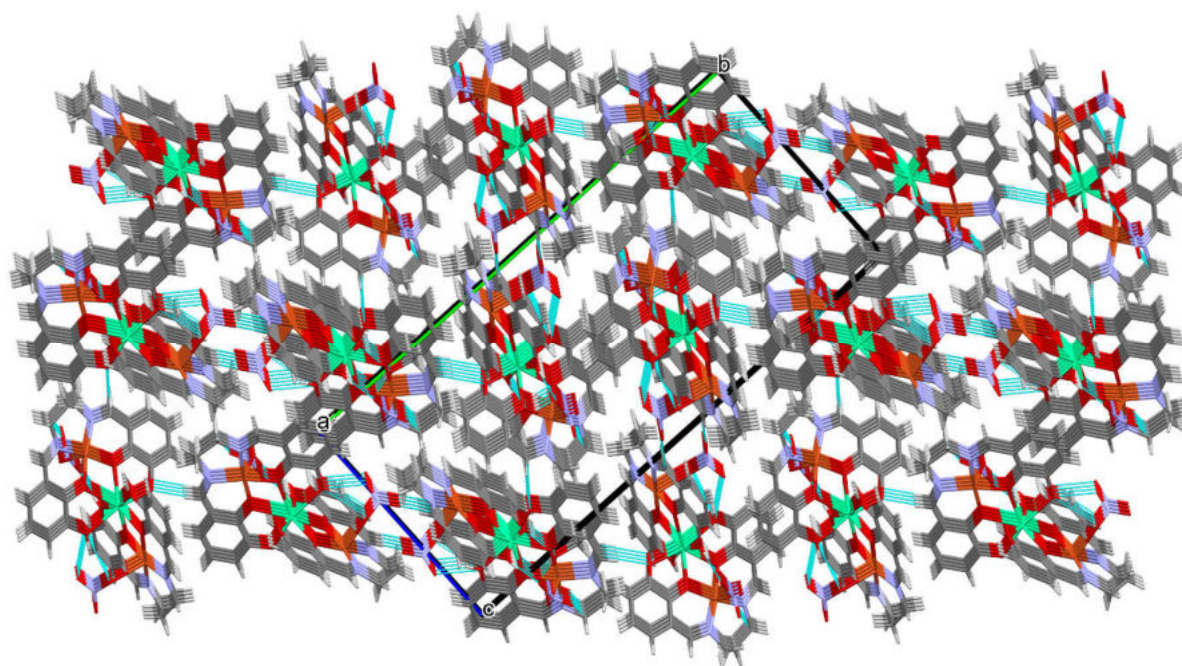


Figure S5. The overall crystal packing of compound 1 showing formation of 3D supramolecular structure, viewed along the *a*-axis. Hanging contacts were omitted for clarity.

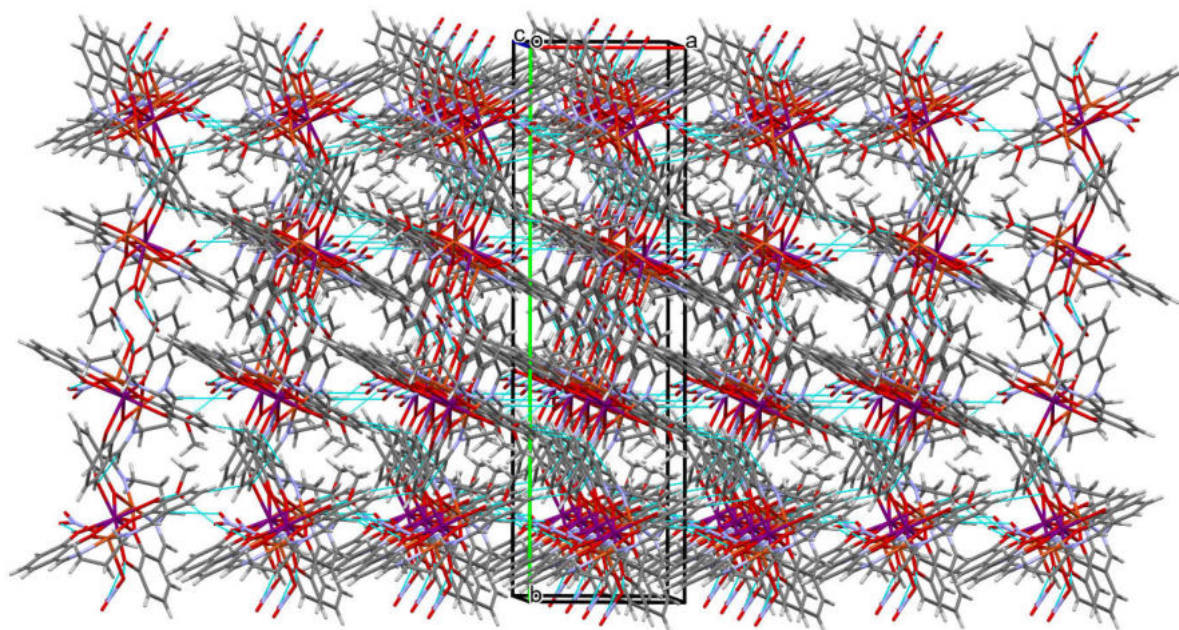


Figure S6. The overall crystal packing of compound 2 showing formation of 3D supramolecular structure, viewed along the *c*-axis. Hanging contacts were omitted for clarity.

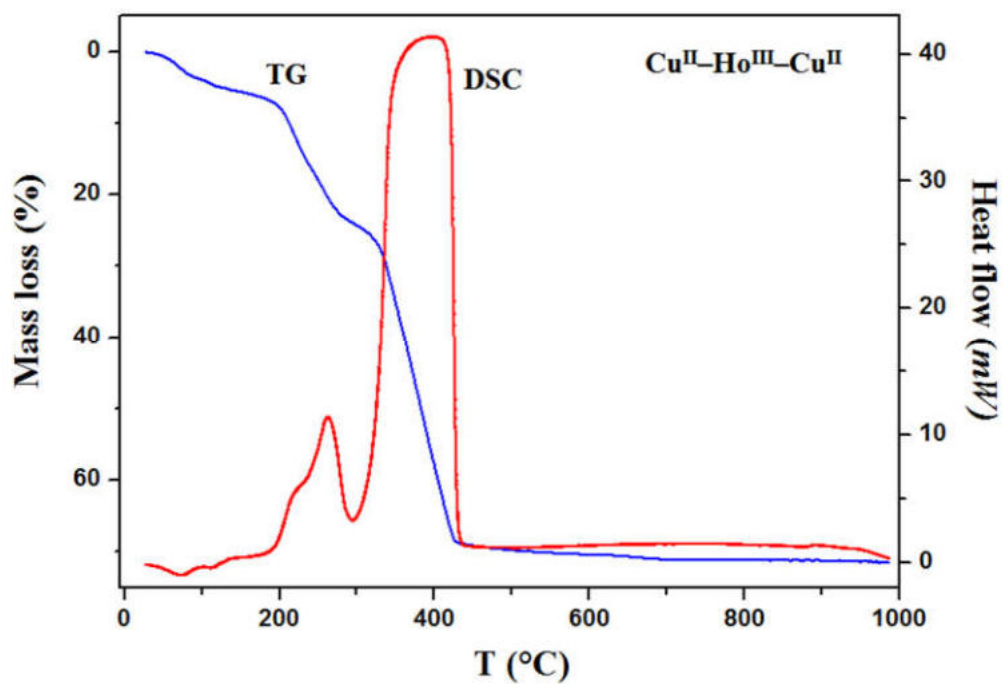


Figure S7. TG and DCS curves of thermal decomposition of the complex 1 in air.

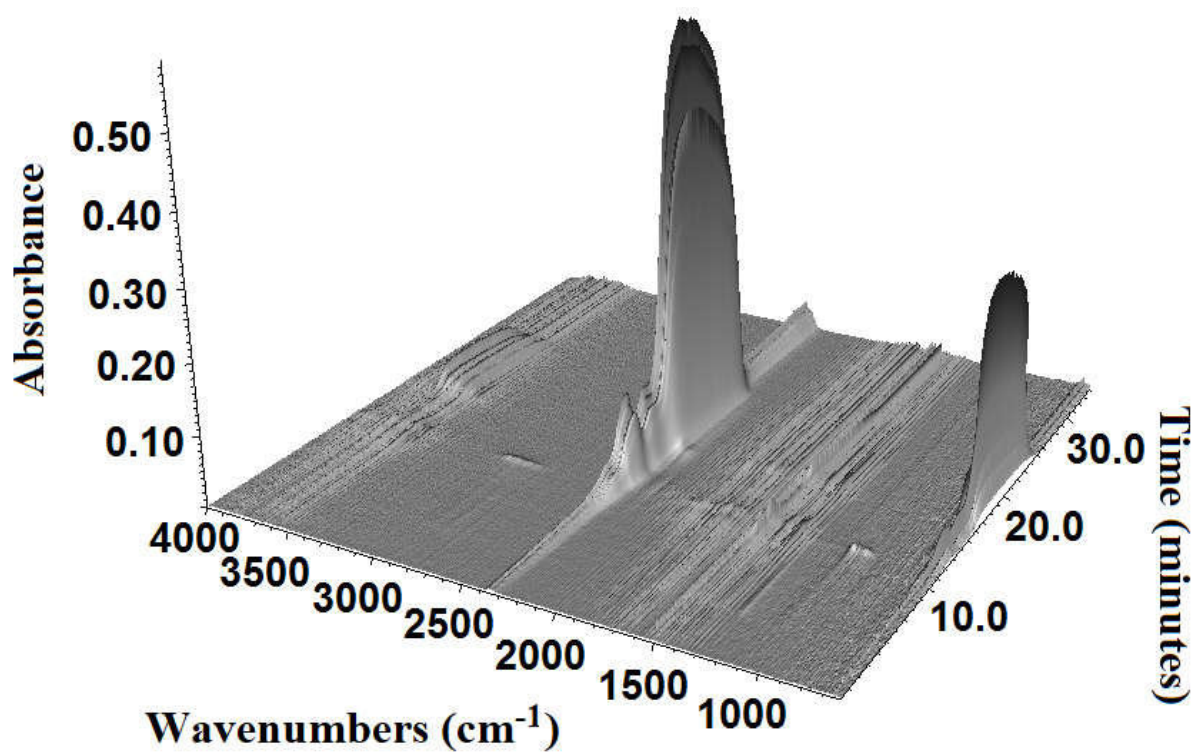


Figure S8. FTIR spectra of gaseous products involved during of the complex 2 decomposition.

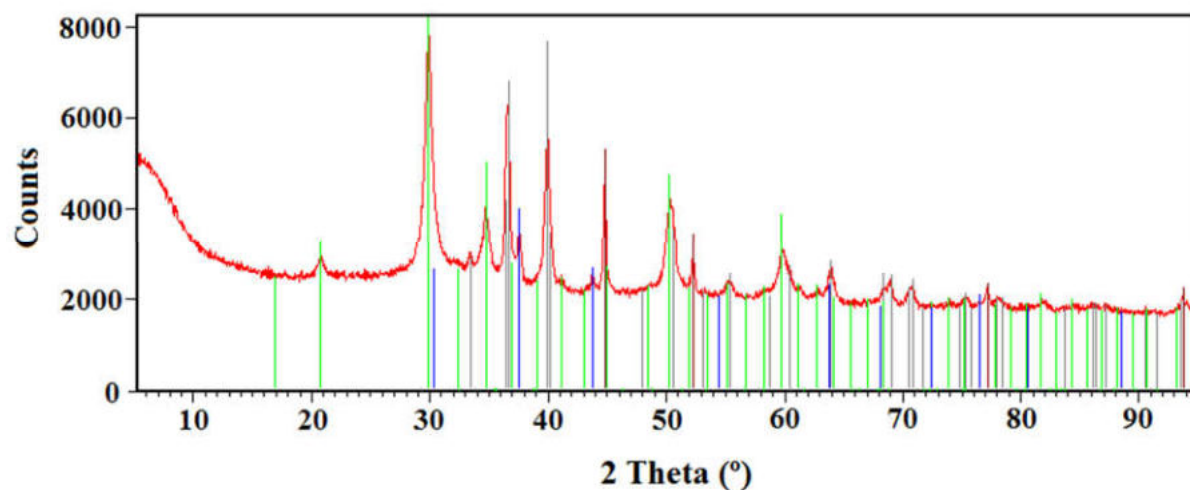


Figure S9. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of complex 1 decomposition in air.

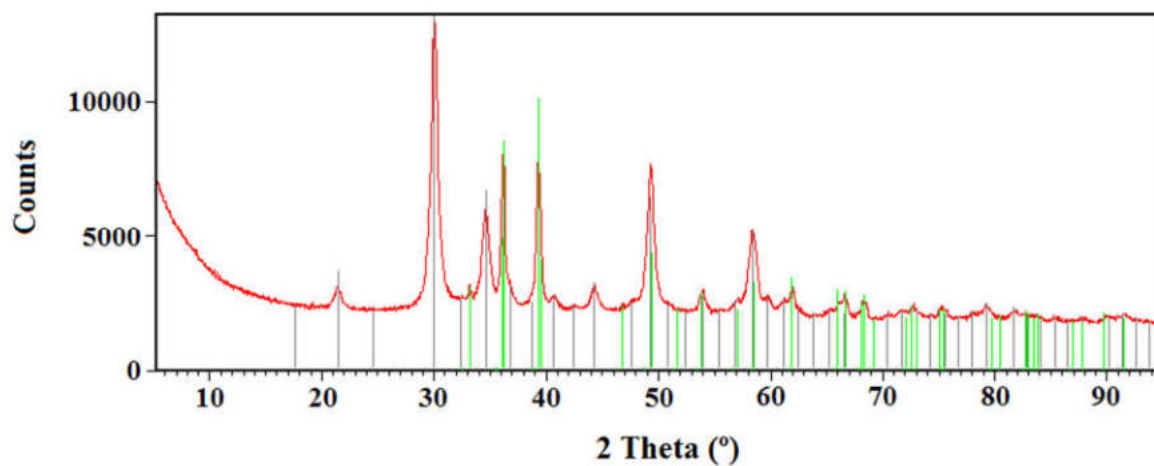


Figure S10. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of complex 2 decomposition in air.

[D5]. **Dariusz Osypiuk**, Beata Cristóvão, Liliana Mazur. New heteronuclear complexes of Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties.
Journal of Molecular Structure, 1261 (2022) 132924.
doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132924

dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy: New heteronuclear complexes of Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1261 (2022) 132924.; mój wkład polegał na współudziale w: opracowaniu koncepcji oraz interpretacji otrzymanych wyników. Współredagowaniu tekstu artykułu.

Beata Cristóvão
dr hab. Beata Cristóvão, prof. UMCS

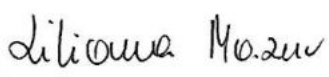


dr hab. Liliana Mazur
Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii
Instytutu Nauk Chemicznych
Wydział Chemii UMCS
Plac M. C. Skłodowskiej 2
20-031 Lublin

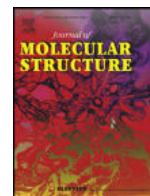
Lublin, 12.09.2023

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w niżej wymienionej pracy: New heteronuclear complexes of Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1261 (2022) 132924.; mój udział polegał na rozwiązaniu struktur krystalograficznych kompleksów i przygotowaniu opisu tych danych.


dr hab. Liliana Mazur





New heteronuclear complexes of Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties



Dariusz Osypiuk*, Beata Cristóvão, Liliana Mazur

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska Sq. 2, Lublin 20-031, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2021

Revised 10 March 2022

Accepted 22 March 2022

Available online 23 March 2022

Keywords:

Multisite Schiff base

Heteronuclear Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} complexes

Crystal structure

ABSTRACT

Starting from the *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane (**H₄L**) the new cationic complexes with the formulae: [LnPd₂(H₂L)₂(NO₃)](NO₃)Cl·*m*CH₃OH·*n*H₂O (where: Ln = Pr (**1**), Sm (**2**), Gd (**3**); *m* = 3, *n* = 3 (**1**, **3**) and *m* = 2, *n* = 4 (**2**)) were synthesized and characterized by various methods (elemental analysis, XRF, FTIR, SCXRD, TG–DSC, TG–FTIR and magnetic measurements). The compounds **1–3** are isostructural heterometallic trinuclear units. The palladium(II) occupying the N₂O₂ cavity of the Schiff base ligand. The Ln(III) ions are surrounded by two Schiff base ligands. A chelating bidentate nitrate ion appears in their coordination sphere. They are solvates containing different amount of methanol and water molecules depending on the central ions. They crystallize in the monoclinic space group *P2₁/c*. The thermal decomposition of **1–3** in the air proceed stepwise. Heating of **1–3** in an inert environment leads to release mainly molecules of: H₂O, MeOH, CO₂, CO. Mixtures of PdO and Pr₆O₁₁/Sm₂O₃/Gd₂O₃, confirmed by XRD analysis, are the solid residue of thermal decomposition of **1–3** in the air. The magnetic measurements confirm the paramagnetic character of Ln(III) ions.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Schiff bases are the subject of a large number of studies due to the various coordination modes of functional groups. Because of the availability they are one of the most widely used organic compounds in the coordination chemistry. They easily form mono- and multinuclear complexes with transition metal ions. The physical and biological properties of such compounds are modulated by many factors e.g.: the nature of substituents in the structure of *N,O*-donor ligands, type of metal ions, kind of counter ions, condition of synthesis (temperature, pH solution, ratio of reagents, type of solvent) [1–12]. From the review of literature it appears that the coordination chemistry of 3*d*–4*f* heteronuclear Salen type complexes is widely researched [13–22]. Among others a large number of analogues *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane has been reported [23–25].

For example the crystal structures and chemical trend of Ln–M exchange couplings in heterodinuclear Schiff base complexes of Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er and M = Cu, V were investigated. They crystallized in a monoclinic *P2₁/c* space group. In their crystals there are double μ-oxo-bridges between the Ln^{III} and M^{II} ions. Results of magnetic measurements suggest that the exchange coupling

would take place between the Cu 3*d*_{x₂-y₂-spin and the Ln 4*f*-spin portion, regardless of the angular contribution or magnetic anisotropy from Ln^{III} ions [13]. Also the magnetic studies were performed in order to emphasize the nature of the exchange interaction between Ni^{II} and Zn^{II} with anisotropic Ln^{III} ions in a series of dinuclear M^{II}Ln^{III} compounds constructed by using 1,3-propanediylbis(2-iminomethylene-6-methoxy-phenol) [14]. The crystallographic investigation indicated two structural types: the first one, [Zn(H₂O)(valpn)Ln^{III}(O₂NO)₃], contains 10-coordinated Ln^{III} ions and the second, [Zn(ONO₂)(valpn)-Ln^{III}(H₂O)(O₂NO)₂]·2H₂O, where Zn^{II} ions always display a square-pyramidal geometry. The magnetic properties for these [Zn^{II}Ln^{III}] derivatives are characteristic for the paramagnetism of the corresponding lanthanide(III) ions. In other papers authors also present recent achievements in construction of single-molecule magnets and discuss their luminescence properties [15–17]. Andruh shows that the understanding of the magnetic properties of complexes that involve 4*f* ions is still far from being satisfactory. And the ligand strategy based on Schiff base complexes presents the interesting advantage of obtaining complexes with any transition metal [15]. In the last one decade, the attention has focused on the near infrared (NIR) emissive properties of lanthanide complexes of Yb(III), Nd(III) and Er(III) [16]. *N,N'*-bis(5-bromo-3-methoxysalicylidene)propylene-1,3-diamine and 1,4-benzenedicarboxylate enables the construction of the hexanuclear luminescent Zn–Nd complex. The Zn^{II} ions are}

* Corresponding author.

E-mail address: dariusz.osypiuk@mail.umcs.pl (D. Osypiuk).

bound in the O₂N₂ cavities of each ligand while the Nd^{III} ion is bound by the outer O₂O₂. Oleksiy V. Amirkhanov et al. reports that the reaction of Salen-like Zn^{II} and Ni^{II} with carbacylamidophosphate lanthanide moieties yields to new types of 3d–4f compounds. Depending on the Schiff base ligands, the Ni^{II} ion adopts either a square-planar or an octahedral geometry, whereas the Zn^{II} ion has a tetragonal-pyramidal geometry. The kinetic data show that the rate of hydrolysis is linearly dependent on complex concentration. The different ligand substitution mechanism for Ni^{II} or Zn^{II} ions can presumably influence on this values for the corresponding complexes [18].

However heteronuclear palladium(II) compounds with *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane are little known. There are some examples of complexes with azomethine-coordinated palladium(II) [19,20]. But in the literature there are only two reports about crystal structures which are based on a three-core structure M^{II}–Ln^{III}–M^{II}. One of them is the Pd^{II}–Sm^{III}–Pd^{II} complex of 2,2'-(cyclohexane-1,2-diybis(iminomethylene))bis(6-ethoxyphenolate) which was synthesized by condensation of pyrroles with nitroalkenes [21]. The second are Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} complexes with *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diamino-2,2-dimethylpropane are built of cationic heterometallic trinuclear units [22].

In the current version of the Cambridge Structural Database (CSD ver. 5.42) there is no information about Pd(II) and Ln(III) ions complexes with *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane (**H₄L**). To the best of our knowledge Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} compounds, reported in this paper are the first structurally characterized palladium(II) and lanthanides(III) complexes of this ligand. Additionally, thermal and magnetic studies can greatly enrich this research by adding a cognitive aspect to it.

The aim of our investigations was to synthesize the heteronuclear complexes of Schiff base ligand **H₄L** both with Pd(II) and selected lanthanides(III) ions and to characterize them by various physico-chemical measurements, to study the coordination modes of ligand with various metallic centers, estimating their stereochemistry using X-ray, spectroscopic and thermal methods.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Reagents and solvents such as 2,3-dihydroxybenzaldehyde, 1,3-diaminopropane, Pr(NO₃)₃·6H₂O, Sm(NO₃)₃·6H₂O, Gd(NO₃)₃·6H₂O, [(C₆H₅)₃CN]₂PdCl₂ and methanol were commercially available reagent grade and applied without further purification.

2.1.1. Synthesis of the ligand **H₄L**

N,N'-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane **H₄L** was synthesized by a condensation reaction between 1,3-diaminopropane (0.005 mol, 0.37 g) and 2,3-dihydroxybenzaldehyde (0.01 mol, 1.38 g) in methanol (50 ml) under reflux conditions (Fig. 1a) according to the reported procedure [23]. The obtained yellow mixture was stirred for about 30 min. The precipitate was filtrated and dried in the air.

Yield 88 %. Anal. (%) for C₁₇H₁₈N₂O₄ (MW: 314.33). Calcd: C, 64.96; H, 5.77; N, 8.91. Found: C, 65.40; H, 6.00; N, 9.40

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): –CH=N–, 8.53; Ar–OH, 13.63; H–Ar, 6.86, 6.64; –CH₂–N–, 3.68 (doublet); –CH₂–, 2.03 (triplet).

2.1.2. Synthesis of compounds 1–3

All heteronuclear complexes **1–3** were obtained in the same way described below.

To the stirred solution of the Schiff base **H₄L** (0.4 mmol, 0.1248 g) in methanol (40 mL) was added dropwise solution of bis(benzonitrile)palladium(II) chloride [(C₆H₅)₃CN]₂PdCl₂

(0.4 mmol, 0.1534 g) in methanol (10 mL) to produce a light brown colored mixture. The resulting mixture was stirred for about 30 min at 45 °C. Next, the freshly prepared solution of Ln(NO₃)₃·*n*H₂O (0.2 mmol, 0.0870 g for (**1**), 0.0889 g for (**2**) and 0.0903 g for (**3**)), where Ln = Pr, Sm, Gd, respectively in methanol (5 mL) was added with constant stirring (Fig. 1b). The resulting yellow solution was stirred for another 30 min, filtered and left undisturbed at about 4 °C for several days, affording yellow-brown, good quality crystals. The crystallographic data and FTIR spectra are given in Tables 1 and 2, respectively.

[PrPd₂(H₂L)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3CH₃OH·3H₂O (**1**). Yield 43 %. Anal. (%) for PrPd₂C₃₇H₅₀N₆O₂₀Cl (MW: 1287.99). Calcd: C, 34.66; H, 3.46; N, 6.56; Cl, 2.77; Pd, 16.60; Pr, 10.99. Found: C, 33.80; H, 3.10; N, 6.90; Cl, 3.20; Pd, 17.00; Pr, 10.30.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): –CH=N–, 8.39; Ar–OH, 10.20; H–Ar, 7.07, 7.11; –CH₂–N–, 3.75 (triplet); –CH₂–, 1.98.

[SmPd₂(H₂L)₂(NO₃)](NO₃)Cl·2CH₃OH·4H₂O (**2**). Yield 38 %. Anal. (%) for SmPd₂C₃₆H₄₈N₆O₂₀Cl (MW: 1283.40). Calcd: C, 33.85; H, 3.31; N, 6.58; Cl, 2.78; Pd, 16.66; Sm, 11.77. Found: C, 34.20; H, 3.60; N, 6.20; Cl, 3.00; Pd, 17.00; Sm, 12.30.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): –CH=N–, 8.39; Ar–OH, 10.20; H–Ar, 7.08, 7.13; –CH₂–N–, 3.75 (triplet); –CH₂–, 1.99.

[GdPd₂(H₂L)₂(NO₃)](NO₃)Cl·3CH₃OH·3H₂O (**3**). Yield 37 %. Anal. (%) for GdPd₂C₃₇H₅₀N₆O₂₀Cl (MW: 1322.34). Calcd: C, 34.23; H, 3.42; N, 6.47; Cl, 2.73; Pd, 16.39; Gd, 12.11. Found: C, 33.90; H, 3.80; N, 6.60; Cl, 2.50; Pd, 16.90; Gd, 11.40.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): –CH=N–, 8.40; Ar–OH, 10.25; H–Ar, 7.07; –CH₂–N–, 3.75; –CH₂–, 1.96.

2.2. Methods and apparatus applied

The contents of carbon, hydrogen and nitrogen were determined by elemental analysis using a CHN 2400 Perkin-Elmer analyzer. The amounts of Pd(II) and Ln(III) were established by X-ray fluorescence XRF method with the use of spectrophotometer of X-ray fluorescence with energy dispersion EDXRF-1510 (Canberra-Packard). The FTIR spectra of complexes and the ligand were recorded over the range of 4000–350 cm^{–1} using an M-80 Perkin-Elmer spectrometer. The samples were prepared as KBr discs. The ¹H-NMR spectra for ligand and compounds in DMSO-*d*₆ were recorded on a Bruker Avance 300 MHz NMR spectrometer at 298.1 K. The X-ray diffraction patterns of the residue of the final decomposition processes were taken on a HZG-4 (Carl-Zeiss, Jena) diffractometer with Ni filtered CuK_α radiation. The measurements were made within the range of 2θ = 4–80 ° by means of Bragg-Brentano method. The thermal stability and decomposition of the complexes were studied in air using a Setsys 16/18 (Setaram) TG, DTG and DSC instrument. The experiments were carried out under air flow rate of 20 mL min^{–1} in the range of 297–1273 K at a heating rate of 10 K min^{–1}. The initial masses of samples used for measurements were: 8.07 mg for **1**, 8.49 mg for **2**, 7.77 mg for **3**. The samples were heated in Al₂O₃ crucibles. The TG–FTIR measurements of heteronuclear complexes were performed to identify their gaseous decomposition products on the Q5000 TA apparatus coupled with the Nicolet 6700 spectrophotometer. The experiments were carried out under a dynamic nitrogen atmosphere in flowing nitrogen of 20 mL min^{–1} in open platinum crucibles. The complexes were heated up to 1073 K at a heating rate of 20 K min^{–1}. The gaseous decomposition products were analyzed over the range of 4000–400 cm^{–1} using the Nicolet 6700 spectrophotometer. Magnetic susceptibility measurements in the range of 2–300 K were carried out with the use of Quantum Design SQUID – VSM magnetometer at magnetic field 0.1 T. The SQUID

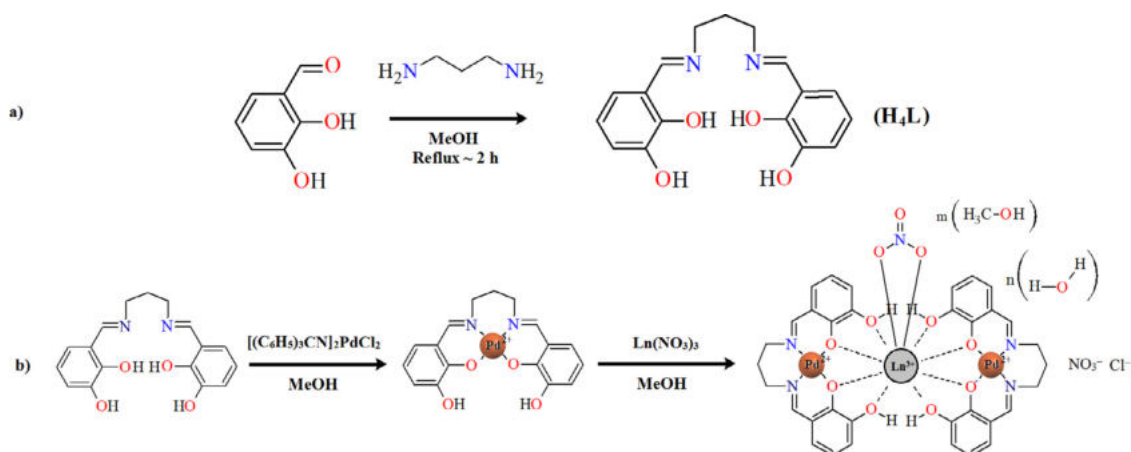


Fig. 1. (a) Scheme of N,N' -bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane H_4L synthesis (b) Predicted direction of the heteronuclear complexes formation reaction.

Table 1
Crystallographic data and final structure refinement details for the studied complexes.

Compound	1	2	3
Formula	$PrPd_2C_{37}H_{50}N_6O_{20}Cl$	$SmPd_2C_{36}H_{48}N_6O_{20}Cl$	$GdPd_2C_{37}H_{50}N_6O_{20}Cl$
Formula weight	1287.99	1283.40	1304.33
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	18.1919(11)	18.0162(10)	17.9886(5)
b (Å)	16.1277(10)	16.2316(14)	16.1827(4)
c (Å)	16.1805(7)	16.3270(9)	16.2408(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	102.255(4)	103.465(6)	102.761(3)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	4639.1(5)	4643.3(6)	4611.0(2)
Z	4	4	4
d_{calc} (g cm ⁻³)	1.844	1.836	1.879
θ range (°)	2.53–27.49	2.32–26.37	2.52–27.48
μ (mm ⁻¹)	1.942	2.154	2.335
R_{int}	0.051	0.0845	0.0653
Refl. collected/unique/observed [$I > 2\sigma(I)$]	24953/10621/6898	22139/9508/5097	41545/10566/7158
Parameters/restraints	595/0	597/0	597/0
Completeness to θ_{max}	0.999	0.998	0.999
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0639; 0.1472	0.0744; 0.1500	0.0546; 0.1212
R_1, wR_2 [all data]	0.1089; 0.1770	0.1562; 0.1950	0.0963; 0.1455
GOF on F^2	1.028	1.017	1.027
Min. and max. residual density (e Å ⁻³)	-1.18; 1.98	-1.82; 1.84	-1.06; 1.65

magnetometer was calibrated with the palladium rod sample. Corrections are based on subtracting the sample – holder signal and contribution χ_M estimated from the Pascal's constants [26].

2.3. X-ray crystallography

The single crystal X-ray diffraction data for studied complexes (**1–3**) were collected at 120(2) K on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer using the graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.7107$ Å). The *CrysAlisPro* [27] software was used for data collection, cell refinement and data reduction. A multiscan absorption correction was applied. The structures were solved using direct methods implemented in *SHELXS-97* [28] and refined with the *SHELXTL* program [28] (both operating under *WinGX* [29]). Due to very unstable refinement some solvent atoms (O3w, O3m, C3m (**1**) and O2w, O3w (**3**)) were refined isotropically. The remaining non-hydrogen atoms were refined with the anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms attached to carbon were calculated from the geometry at idealized positions and allowed to ride on the parent atoms with $U_{iso}(H) = 1.2\text{--}1.5 U_{eq}(C)$. The

O-bonded hydrogen atoms of the Schiff base and most methanol molecules were found in the difference Fourier maps and not refined. Due to the significant disorder of the water molecules, the hydrogen atoms attached to them were not found in the difference maps and were excluded from the model.

The crystallographic data, experimental details and final refinement statistics are summarized in Table 1. The molecular plots were drawn with Mercury [30]. The cif files were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> as a supplementary material (CCDC 2122548–2122550).

3. Results and discussion

The heteronuclear complexes $[LnPd_2(H_2L)_2(NO_3)](NO_3)Cl \cdot mCH_3OH \cdot nH_2O$ (where: Ln = Pr (**1**), Sm (**2**), Gd (**3**); $m = 3, n = 3$ (**1, 3**) and $m = 2, n = 4$ (**2**)) were obtained in the reaction of H_4L with bis(benzonitrile)palladium(II) chloride and the nitrate of the corresponding lanthanide(III). The stoichiometric ratio of the N,O -donor ligand to the palladium(II) and 4f metal ions was equal to 2:2:1.

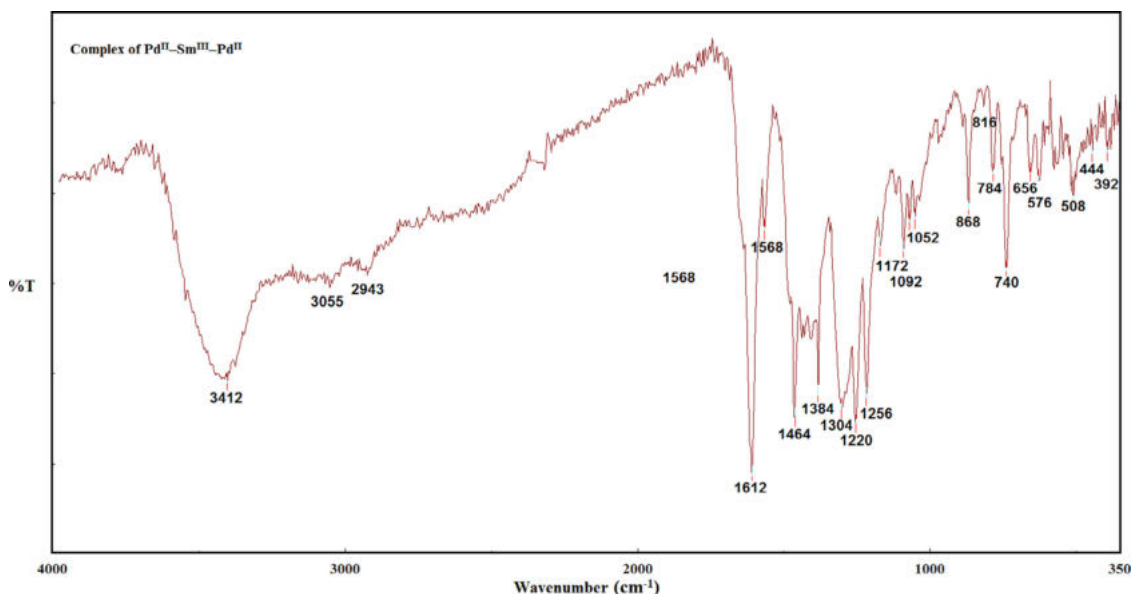


Fig. 2. The FTIR spectra of 2.

Table 2
The frequencies (cm^{-1}) of absorption bands in FTIR spectra of H_4L and **1–3**.

Ligand	1	2	3	Proposed assignments
	3432	3412	3412	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{C-H})$
3200	3068	3055	3042	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{N-H})$
	2946	2943	2944	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{CH}_{\text{as}})$
1640	1612	1612	1612	$\nu(\text{C=N})$
1520	1564	1568	1568	$\nu(\text{C=C})$
1448	1464	1464	1464	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{N-O})$
1396	1384	1384	1384	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{CCC})$
1356	1304	1304	1300	$\delta(\text{O-H})$
	1260	1256	1256	$\nu(\text{C-N}) + \omega(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
1236	1216	1220	1220	$\nu(\text{C-O})$
1236	1170	1172	1169	$\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{O-H})$
1128	1092	1092	1092	$\nu(\text{C-C}) + \text{tw}(\text{C-H})$
1064	1052	1052		$\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
1012			960	skeletal
900	868	868	872	$\rho(\text{C-H}) + \text{CH}_2 + \delta(\text{CCC})$
868	868			$\gamma(\text{O-H})$
	815	816		$\delta(\text{C-N=C})$
785	788	784	784	$\gamma(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
744	740	740	740	$\gamma(\text{C-H})$
572	652	656	660	$\delta(\text{C=C}) + \text{ring deform.}$
	628	628	628	ring deform.
	570	576	564	$\nu(\text{M-O})$
	560	508		$\gamma(\text{C-H})$
	424	444	444	$\nu(\text{M-O})$
-	372	392	392	$\nu(\text{M-N})$

Bands of CH in plane scissoring vibration, $\delta_{\text{C-H}}$, bands of C-C_{ar} asymmetric valency vibration of aromatic ring, ν_{Ar} , bands of O-H stretching vibration, ν_{OH} , bands of C=O stretching vibration, $\nu_{\text{C=O}}$.

3.1. Infrared spectra

The FTIR spectra of the achieved compounds **1–3** were compared with the spectrum of *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane (Figs. 2 and S1, S2 (Supplementary Material), Table 2) to obtain information about binding mode of the Schiff base ligand to a metal ions. The Schiff bases are capable of forming coordinate bonds with various metal ions through azomethine as well as phenolic groups. The strong and sharp band due to the azomethine group $\nu(\text{C=N})$ of free ligand at 1640 cm^{-1} is shifted to 1612 cm^{-1} in **1–3**. It indicates that the nitrogen atom of the azomethine group takes part in the coordination. This feature may be explained by the withdrawing of electrons from nitrogen to

palladium(II) due to coordination, indicating the involvement of the azomethine nitrogen in formation of metal–ligand bonds and is consistent with the X-ray diffraction results. Additionally, on complexation the strong phenolic stretching vibration $\nu(\text{C-O})$ at 1236 cm^{-1} in the Schiff base ligand is moved to lower frequencies ($1220\text{--}1216 \text{ cm}^{-1}$) in the compounds, which indicates that oxygen atoms coordinate to metal ions.

The weak broad bands with the maximum at $3068\text{--}3042 \text{ cm}^{-1}$, characteristic for OH group stretching vibrations, $\nu(\text{OH})$, confirmed the presence of crystallization water and methanol molecules in the crystal structure of complexes [31–34]. The bands of asymmetric -CH stretching group vibrations were observed at $2946\text{--}2943 \text{ cm}^{-1}$ and those of the ring vibrations at $1568\text{--}1564, 872\text{--}868, 660\text{--}652 \text{ cm}^{-1}$. The strong bands at $1260\text{--}1256 \text{ cm}^{-1}$ presents only in the spectra of the complexes can be assigned to vibrations of the nitrate group $\nu(\text{NO}_3)$.

Nitrate ions can coordinate as monodentate, bidentate-chelating (symmetrical or asymmetrical), or bidentate-bridging ligands. In some cases, the separation in IR spectra between the two highest frequency bands characteristic for vibration of coordinated NO_3 group can be used as a criterion to determine the degree of covalence of the nitrate coordination bonding. For the similar compounds when the difference between the two highest frequencies is very large, around 200 cm^{-1} the NO_3 ion is supposed to act as bidentate ligand. The difference between the two highest peaks for analyzed complexes is in the range $208\text{--}204 \text{ cm}^{-1}$ which confirms that NO_3 is acting as a chelating bidentate ligand. The bands of the stretching vibrations of C-C group, $\nu(\text{C-C})$, are at 1092 cm^{-1} and 960 cm^{-1} , respectively. The bands at $576\text{--}564 \text{ cm}^{-1}$ and at $444\text{--}424 \text{ cm}^{-1}$ indicate the ionic metal–oxygen stretching bond vibrations and they are present only in complexes spectra [31–34]. Also a new bands at $392\text{--}372 \text{ cm}^{-1}$ absent in a H_4L spectrum indicate the metal–nitrogen stretching bond vibrations [31–34].

3.2. Molecular and crystal structure

The relevant geometric parameters for the studied structures are given in Table 3. The molecular plots with atom-labeling schemes are shown in Figs. 3 and S3 (Supplementary Material).

Single crystal X-ray diffraction analysis confirmed that the reaction of Schiff base (H_4L) with palladium(II) chloride and

Table 3
Selected geometric parameters for studied structures.

	1	2	3		1	2	3
<i>Bond distance / Å</i>							
C1–O1	1.343(10)	1.348(13)	1.338(8)	C21–O5	1.329(10)	1.326(11)	1.329(9)
C12–O2	1.325(10)	1.337(13)	1.319(8)	C32–O6	1.328(10)	1.312(13)	1.317(9)
C2–O3	1.365(11)	1.371(14)	1.366(9)	C22–O7	1.373(11)	1.382(13)	1.377(9)
C13–O4	1.394(10)	1.396(12)	1.385(8)	C33–O8	1.373(8)	1.356(11)	1.381(8)
Ln–O1	2.469(6)	2.410(7)	2.402(5)	Pd1–O1	2.012(5)	2.010(7)	2.010(4)
Ln–O2	2.504(5)	2.479(6)	2.456(4)	Pd1–O2	1.988(6)	1.985(8)	1.981(4)
Ln–O3	2.548(6)	2.497(8)	2.482(5)	Pd1–N1	1.997(8)	1.996(11)	2.001(6)
Ln–O4	2.523(7)	2.484(8)	2.476(5)	Pd1–N2	1.997(6)	1.997(9)	1.993(6)
Ln–O5	2.497(5)	2.459(7)	2.434(5)	Pd2–O5	2.008(6)	2.010(7)	2.008(5)
Ln–O6	2.512(5)	2.467(7)	2.459(5)	Pd2–O6	1.984(5)	1.985(7)	1.983(5)
Ln–O7	2.537(6)	2.497(6)	2.477(5)	Pd2–N3	1.991(8)	2.002(10)	2.006(7)
Ln–O8	2.551(6)	2.502(7)	2.485(5)	Pd2–N4	2.016(7)	2.008(9)	2.006(7)
Ln–O9	2.580(6)	2.537(7)	2.532(6)	Pd1–Ln1	3.692(1)	3.656(1)	3.641(1)
Ln–O10	2.591(6)	2.575(7)	2.548(5)	Pd2–Ln1	3.683(1)	3.660(1)	3.644(1)
<i>Bond angle / °</i>							
O2–Pd1–N1	170.4(3)	170.5(4)	169.9(2)	O6–Pd2–N3	171.3(3)	170.9(4)	170.9(2)
O2–Pd1–N2	93.3(3)	92.8(4)	93.5(2)	O6–Pd2–O5	79.5(2)	78.2(4)	78.0(2)
N1–Pd1–N2	96.2(3)	96.7(4)	96.5(3)	O5–Pd2–N3	91.9(3)	92.8(4)	92.3(2)
O2–Pd1–O1	78.0(2)	77.3(3)	77.0(2)	O5–Pd2–N4	172.0(3)	171.2(4)	170.9(3)
O1–Pd1–N1	92.6(3)	93.3(4)	92.9(2)	O6–Pd2–N4	92.9(3)	93.2(4)	93.2(2)
O1–Pd1–N2	171.2(3)	170.0(4)	170.7(2)	N3–Pd2–N4	95.8(3)	95.8(4)	96.4(3)

the nitrate of the corresponding lanthanide(III) leads to synthesis of heterotrimeric complexes of the general formula $[\text{LnPd}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\text{Cl} \cdot m\text{CH}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where: Ln = Pr (**1**), Sm (**2**), Gd (**3**); $m = 3$, $n = 3$ (**1**, **3**) and $m = 2$, $n = 4$ (**2**)). The compounds are discrete, propeller-like complexes, which crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$ with one $[\text{Ln}[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ cation in the asymmetric part of the unit cell, one Cl^- and one NO_3^- anion as well as six outer-sphere solvent (methanol and water) molecules. There are extensive similarities in the molecular conformation of the coordination moieties and unit cell parameters of the crystals **1–3** (Table 3), which suggests some degree of isostructurality. This was confirmed by the values of Kálmán similarity indices [35] equal to 0.0013, 0.0019 and 0.0032 for the pairs of crystals **1/2**, **1/3** and **2/3**, respectively.

Complexes **1–3** are created by coordination of two Pd(II) and one Ln(III) ion by two doubly deprotonated Schiff-base ligands. The hydroxyl groups O3, O4, O7, O8 of H_2L^{2-} remain protonated in the studied crystals. The respective metal ions are located in N_2O_2 and O_2O_2 cavities in this way that the adjacent metal centers, separated by 3.641(1)–3.692(1) Å, are bridged by two phenoxy oxygen atoms. The coordination environment around each Pd(II) metal center adopts the distorted square-planar geometry (Table 3). The Pd(II) ions deviate from the N_2O_2 mean plane by no more than 0.03 Å. The Pd– $\text{O}_{\text{phenoxy}}$ and Pd– N_{imine} distances vary in the range 1.981(4)–2.012(5) Å and 1.991(8)–2.016(7) Å, respectively, and they are in good agreement with those observed for Pd^{II}–Ln^{III} complexes with closely related Schiff base ligand (CSD Refcodes: DIPDAK, DIPDEO, DIPDIS, DIPDOY) [22]. Each Ln(III) ion is coordinated by ten oxygen atoms, eight of which come from two hexadentate organic ligands and two from chelating nitrate co-ligand, giving the dicapped antcube polyhedron (Figs. 3, S3, Supplementary Material). The Ln–O distances fall within the range of 2.402(5)–2.591(6) Å, the shortest ones being Ln– $\text{O}_{\text{phenoxy}}$ and the longest Ln– $\text{O}_{\text{nitrate}}$ (Table 3). As in many other 3d–4f heterotrimeric Salen-type Schiff base complexes [36,37] the two $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L})]$ subunits coordinated to the same lanthanide(III) ion are not co-planar. This is evidenced by the dihedral angle between the N_2O_2 mean planes in the coordination core, which is 60.3° (**1**), 62.5° (**2**) and 61.6° (**3**). Furthermore, the arrangement of metal ions is slightly bent, as shown by the valence angle Pd1–Ln1–Pd2 being about 161° (Table S1, Supplementary Material). In this respect, the geometry

of the coordination core in **1–3** is quite similar to that observed in heteronuclear complexes of H_4L with Cu(II) and Ln(III) metal ions [38], where the two N_2O_2 mean planes formed an angle of 62.7–70.6°, whereas the valence angle along the metallic chain was in the range 159.1–166.2°. The PdO_2Ln fragment in structures **1–3** is almost flat. The dihedral angle between $\text{Pd}(\text{O}_{\text{phenoxy}})_2$ and $\text{Ln}(\text{O}_{\text{phenoxy}})_2$ best planes is very small (in the range of 5.9–7.3°) which is in line with the values found in structures of Pd^{II}–Ln^{III} complexes with closely related ligands [22] but in contrast to those in Cu^{II}–Ln^{III} and some other 3d–4f complexes of H_4L [36,37]. The intramolecular separation between two Pd(II) ions in all studied crystals is ca. 7.2 Å.

There are numerous intermolecular interactions involved in stabilization of crystals **1–3**, among which strong hydrogen bonds seem to play a dominant role. A secondary role in stabilization of the 3D network is played by the weak C–H...O/N interactions and π -stacking contacts. The presence of numerous HB donors (protonated hydroxyl groups of ligand, methanol, water molecules) as well as acceptors (nitrate and chloride ions, methanol, water) promotes formation of strong O–H...O and very strong, charge-assisted O–H...Cl[–] hydrogen bonds. The main supramolecular motifs are zig-zag chains propagating along the crystallographic *c* axis (Fig. 3b, c). The chains are composed of *c*-glide plane related monomeric complex cations, bridged by chloride anions and methanol molecules. The *anti*-conformation of the hydroxyl groups of the ligand enables formation of short, directional O8–H...O1m ($d_{(\text{D} \dots \text{A})} = 2.53(1)$ – $2.58(1)$ Å), O3–H...Cl1 ($d_{(\text{D} \dots \text{A})} = 2.97(1)$ – $3.01(1)$ Å) and O1m–H...Cl1 ($d_{(\text{D} \dots \text{A})} = 3.03(1)$ – $3.08(1)$ Å) contacts, which create the $\text{C}_3^3(7)$ chain motif [39]. In all three crystal structures the hydroxyl O7H and O4H groups serve as donors in hydrogen bonds with non-coordinated NO_3^- ion and water (**1**) or methanol (**2**, **3**) molecules, respectively. The remaining solvent molecules (methanol and water) fill in the gaps between the complex units and serve as hydrogen-bonding supramolecular mediators.

3.3. TG/DTG/DSC technique

In order to examine the thermal behavior of the heteronuclear complexes **1–3** thermogravimetric analysis was studied in air in the range of 293–1273 K (Table 4). The thermogravimetric

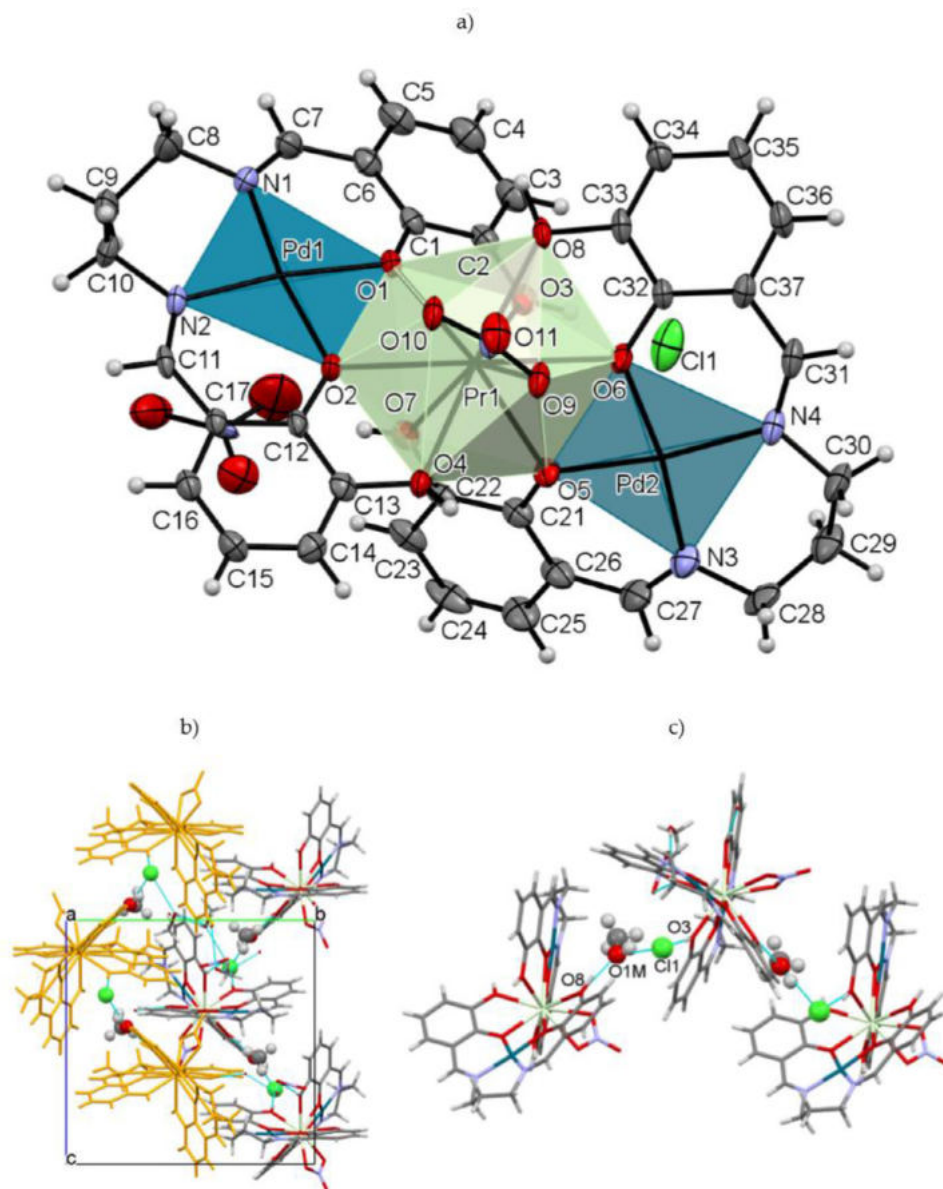


Fig. 3. (a) Molecular structure of complex **1** with atom numbering scheme and coordination polyhedra around Pr(III) and Pd(II) ions. The thermal ellipsoids were drawn at 30% probability level. The solvent molecules were omitted for clarity; (b) crystal packing of **1** in view down the *a* axis (the atoms of solvent molecules and Cl⁻ ions were presented as spheres); (c) part of the supramolecular zig-zag chain, propagating along the *c* axis.

Table 4

Temperature ranges of thermal stability for analyzed complexes in air at 293–1273 K, their dehydration process and enthalpy values.

Complex	ΔT_1 , K	Mass loss, %			ΔT_2 , K	Mass loss, %		Residue mass, %		T_K , K	ΔH° , kJ/mol
		calcd.	found	m/n		calcd.	found	calcd.	found		
1	305–413	8.38	8.26	3/3	461–801	n/a	68.67	31.79	31.33	833	43.49
2	305–413	7.29	6.79	4/2	441–793	n/a	68.49	31.84	31.51	825	29.40
3	301–393	3.62	4.45	3/3	433–773	n/a	68.85	32.09	31.15	809	79.93

ΔT_1 - temperature range of dehydration process, m/n - number of water and/or methanol molecules lost in one step, ΔT_2 - temperature range of anhydrous complex decomposition, T_K - final temperature of decomposition process, ΔH° - enthalpy value for one molecule of water. n/a - not applicable.

(TG/DTG) and the differential scanning calorimetric (DSC) curves are shown in Figs. 4 and S4, S5. The Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II} **1–3** complexes are stable at room temperature. For compound **1**, the first weight loss occurs up to 305 K, which is assigned to the elimination of three molecules of water and three molecules of methanol (mass loss observed 8.30; calcd. 8.38%). Next the desolvated complex is decomposed through the intermediate solid products which unfortunately were not possible to distinguish. Above 1173 K the TG

curve reaches a plateau indicating the finish of decomposition process. The final solid products are mixture of metal oxides PdO and Pr₆O₁₁ Fig. S6. The Pd^{II}-Sm^{III}-Pd^{II} **2** complex during heating desolvates also in one step in the range of 305–413 K. The mass loss calculated from TG curve being equal to 6.80% corresponds to the loss of four water molecules and two methanol (calcd. 7.29%). The desolvation process is connected with an endothermic effect (DSC curve). Compound **2** at 441–1173 K is finally decomposed to the

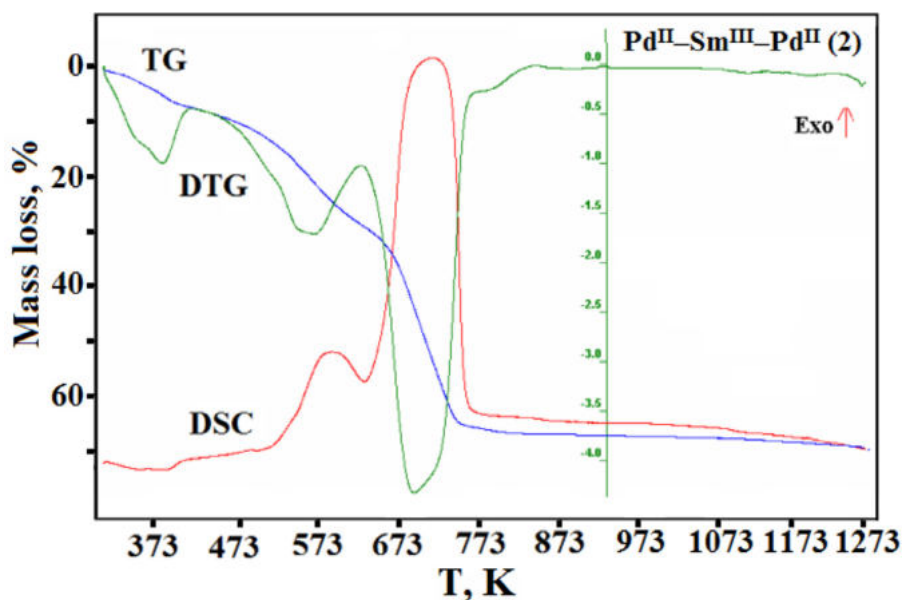


Fig. 4. TG, DTG and DSC curves for complex 2.

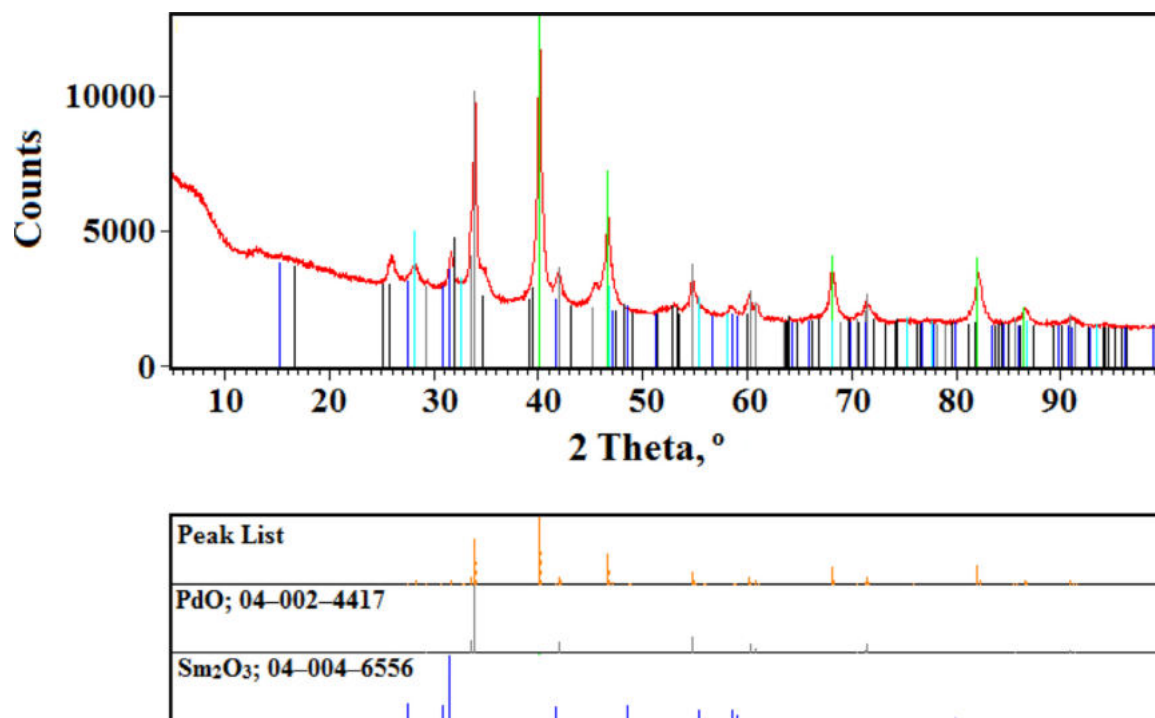


Fig. 5. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of 2 decomposition in air.

mixture of PdO and Sm₂O₃ (Fig. 5). The combustion of the organic ligand is connected with the exothermic effect (DSC curve).

During heating in the air to 1273 K the complex 3 endothermically dehydrates in one step in the range of 301–393 K. Next the compound at 433–1253 K is decomposed. The exothermic effect accompanies the combustion of the organic ligand. Above 1253 K the TG curve reaches a plateau indicating the ending of thermal decomposition process. The final solid products of the thermal decomposition process which are mixtures of PdO and Pr₆O₁₁/Sm₂O₃/Gd₂O₃ were experimentally verified by X-ray diffraction powder patterns (Fig. S7).

All the complexes are solvated compounds, stable in the air at room temperature. During heating at 301–305 K they become thermally unstable losing all solvent molecules in one step (301–413 K). The desolvation process is connected with endothermic effects (DSC curves).

The calculated from TG curve mass losses being equal to 4.45 and 8.26% correspond to the releasing all solvent molecules (calcd. values are 4.14 and 8.38%). The enthalpy values, ΔH , change from 29.40 to 79.93 kJ/mol. Its various values may suggest that the solvent molecules are connected with different strengths depending on the type of the complex.

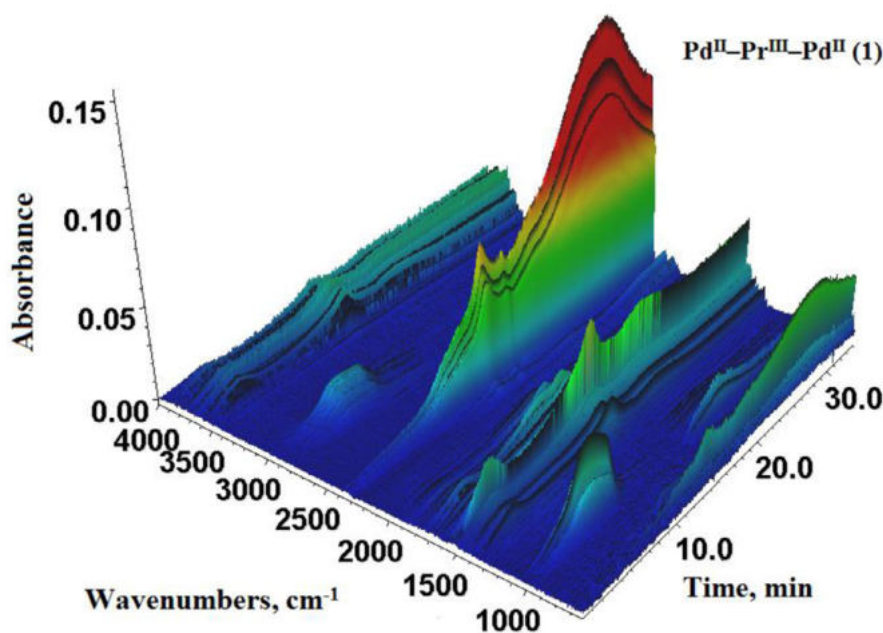


Fig. 6. TG/FTIR curves for complexes **1**.

3.4. TG/FTIR analysis

The TG–FTIR coupled technique was applied for analyzed complexes to identify their gaseous decomposition products. The first mass changes on the TG curve are observed in the range of 310–320 K and this step is accompanied by the endothermic effect that is related to the desolvation process. Similar mass loss was found on the TG curve recorded under air. The FTIR spectra of emitted gases confirm that during this stage molecules of water and methanol are removed from the structure of the complex. The main gaseous products resulting from thermal degradation of the complexes in inert atmosphere during heating to 1073 K are: H₂O, MeOH, CO₂, CO and hydrocarbons [40]. The FTIR spectra of the volatile components of mixture evolved during destruction of analyzed complexes are presented in Figs. 6 and S8. The heating of analyzed complexes lead to the release of water and methanol molecules up to about 400 K. The FTIR spectra show characteristic bands in the regions: 4000–3600 and 1850–1400 cm⁻¹ (Fig. 6) due to stretching and deformation vibrations of water and methanol molecules [40]. At higher temperature exceeding 400 K, after 20 min the CO₂ and other gases began to evolve. The FTIR spectra show bands at 3800–3400 cm⁻¹, 2500–2400 cm⁻¹ and at about 900 cm⁻¹ coming from stretching and deformation vibrations of carbon dioxide.

The maximum amounts of CO₂ are observed at about 600 K. The bands at 1200 and 1000 cm⁻¹ derived from the rocking vibrations of C–H resulting from the organic moiety are observed. Another volatile products of presented compound thermal decompositions in nitrogen are hydrocarbons. The bands at 1750–1600 cm⁻¹ coming from their molecule bonding vibrations present in the gaseous products of analyzed complex decomposition. After another 25 min of heating over 500 K the bands at 2100–2000 and 800 cm⁻¹ resulting from carbon monoxide vibrations occur. Their highest intensities appear after about 28 min of heating.

3.5. Magnetic measurements

The magnetic susceptibilities of **1–3** were measured over the range of 2–300 K. For compound **1** the product of $\chi_m T$ at 300 K is

equal to 1.2054 cm³K mol⁻¹. With lowering of a temperature the value of $\chi_m T$ decreases to 0.1161 cm³K mol⁻¹ at 2.00 K (Fig. 7). It suggests a very weak antiferromagnetic interaction between metal centers [41–43]. The magnetic data determined at 2–300 K for Pd^{II}–Sm^{III}–Pd^{II} complex change as follows. At 300 K the $\chi_m T$ worth is equal to 0.1172 cm³K mol⁻¹. With a lowering of a temperature the $\chi_m T$ values decrease to 0.0500 cm³K mol⁻¹ at 2.00 K, which is smaller than the value of 0.089 cm³K mol⁻¹ predicted by theory. The reason for this difference may be that the ⁶H_{5/2} ground state of Sm^{III} is split into three Kramers doublets. This behavior indicates that an antiferromagnetic interaction possibly exists between Sm^{III} pairs at low temperature, although it is very weak.

At 300 K for the **3** complex the $\chi_m T$ worth is equal to 7.056 cm³K mol⁻¹ and with a lowering of a temperature the value increases to 7.328 cm³K mol⁻¹ at 28.58 K which is its highest value. During further cooling down of the sample to the 2 K its $\chi_m T$ values are oscillating around this worth, which is very similar to the situation presented by M. Gebrezgiabher [44]. The shape of the $\chi_m T$ curve indicates that the spin exchange interactions occurring within this complex is dominated by very weak ferromagnetic interactions between the Gd(III) ions [45]. The $\chi_m T$ values determined at room temperature for all compounds are close to ground state of trivalent lanthanide ions. They are 1.60 cm³K mol⁻¹ for Pr; 0.09 cm³K mol⁻¹ for Sm and 7.88 cm³K mol⁻¹ for Gd [46]. Taking into account this fact lanthanide(III) ions in the compounds act in the same way as the free ions. From the values of magnetic moments determined for the all complexes it appears that energies of 4f electrons in the central ions are not changed compared to those in the free lanthanide ions. The 4f orbitals of lanthanide(III) ions are effectively shielded by the 5s²5p⁶ octet. In heteronuclear complexes, the paramagnetic central lanthanides(III) ions remain practically unaffected by the diamagnetic ligand and second central ion coordinated around them. The 4f orbitals are almost uninvolved in the bonds between a Ln(III) ion and its nearest neighbors. The lanthanide ion in a molecular compound behaves as free ion and its energy levels are the same as those in the free ion. Thus the magnetic properties can be taken as those of the ground state alone and the lanthanide(III) ions in the complexes act in the same manner as free ions.

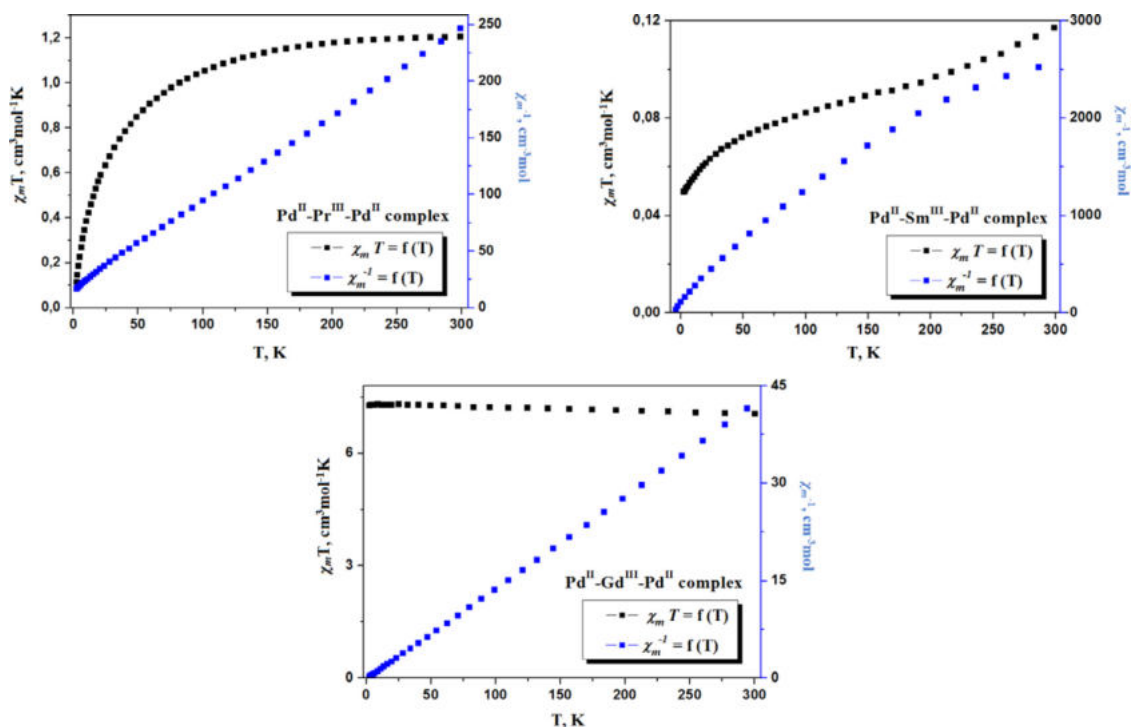


Fig. 7. Dependence of $\chi_m T$ and χ_m^{-1} values vs. T for analyzed complexes 1–3.

The magnetic measurements shown a very weak antiferromagnetic interaction around the central ion or a weak intermolecular hydrogen bonds in the crystal lattice appear in the **1** and **2** complex molecules [41–43]. Which is confirmed by the point of intersection of χ_m^{-1} vs. T plots with the X axis, which suggests a negative value of the Weiss constant. In the case of complex with gadolinium ion, according to the course of the χ_m^{-1} vs. T curve we can predict presence of very weak ferromagnetic interactions. We can expect a positive value of the Weiss constant.

4. Conclusion

The new heteronuclear complexes (**1–3**) of *N,N'*-bis(2,3-dihydroxybenzylidene)-1,3-diaminopropane form solvates containing from 3 to 4 water and from 2 to 3 methanol molecules. The X-ray crystal structure revealed that the coordination modes of the Schiff base ligands toward the lanthanide(III) and palladium(II) ions in all complexes are the same. The complexes are created by coordination of two Pd(II) and one Ln(III) ion by two doubly deprotonated Schiff-base ligand **H₄L**. The metal ions are located in N₂O₂ and O₂O₂ cavities in this way that the adjacent metal centers are bridged by two phenoxy oxygen atoms. In the Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} core the Ln(III) ion is ten-coordinated whereas the coordination number of palladium(II) ions is equal to four. Research has shown that there are no inner-sphere-coordinated solvent molecules. The complexes decompose to the mixture of oxides appropriate metals. All of compounds show the paramagnetic properties.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.132924.

References

- [1] A. Verma, S.K. Saddam Hossain, S. Sunkari, J. Reibenspies, S. Saha, Ligand influence versus electronic configuration of d-metal ion in determining the fate of NIR emission from Ln(III) ions: a case study with Cu^{II}, Ni^{II} and Zn^{II} complexes, *New J. Chem.* 45 (2021) 2696–2709, doi:10.1039/D0NJ04020G.
- [2] N. Dwivedi, S. Sunkari, A. Verma, S. Saha, Molecular packing dependent solid state fluorescence response of supramolecular metal-organic frameworks: phenoxy-bridged trinuclear Zn(II) centered Schiff base complexes with halides and pseudohalides, *Cryst. Growth Des.* 18 (9) (2018) 5628–5637, doi:10.1021/acs.cgd.8b00948.
- [3] K. Mohanan, R. Aswathy, L.P. Nitha, N.E. Mathews, B.S. Kumari, Synthesis, spectroscopic characterization, DNA cleavage and antibacterial studies of a novel tridentate Schiff base and some lanthanide(III) complexes, *J. Rare Earths* 32 (2014) 379, doi:10.1016/S1002-0721(14)60081-8.
- [4] T. Gao, P.F. Yan, G.M. Li, J.W. Zhang, W.B. Sun, M. Suda, Y. Einaga, Correlations between structure and magnetism of three *N,N'*-ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine) gadolinium complexes, *Solid State Sci.* 12 (2010) 597–604, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.010.
- [5] L. Lekha, K. Kanmani Raja, G. Rajagopal, D. Easwaramoorthy, Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial studies of lanthanide(III) Schiff base complexes containing N, O donor atoms, *J. Mol. Struct.* 1056–1057 (2014) 307–313, doi:10.1016/j.molstruc.2013.10.014.
- [6] Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, W.A. Momani, A.A. Al-Ghazawi, Syntheses, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand, *Spectrochim. Acta A.* 81 (2011) 570–577, doi:10.1016/j.saa.2011.06.052.
- [7] B. Biswas, P. Raghavaiah, N. Aliaga-Alcalde, J.D. Chen, R. Ghosh, Syntheses, crystal structures and properties of a new family of isostructural and isomorphous compounds of type [M(L)(NCS)₃] [M = La, Gd, Tb and Dy; L = a neutral hexadentate Schiff base], *Polyhedron* 29 (2010) 2716, doi:10.1016/j.poly.2010.06.021.
- [8] K. Binnemans, Lanthanide-based luminescent hybrid materials, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283–4374, doi:10.1021/cr8003983.
- [9] X. Zou, P. Yan, J. Zhang, F. Zhang, G. Hou, G. Li, NIR luminescence and catalysis of multifarious Salen type ytterbium complexes modulated by anions, *Dalton Trans.* 42 (2013) 13190–13199, doi:10.1039/C3DT51556G.
- [10] X. Yang, R.A. Jones, S. Huang, Luminescent 4f and d-4f polynuclear complexes and coordination polymers with flexible Salen-type ligands, *Coord. Chem. Rev.* 273–274 (2014) 63–75, doi:10.1016/j.ccr.2013.11.012.

- [11] C. Benelli, D. Gatteschi, Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2369–2388, doi:[10.1021/cr010303r](https://doi.org/10.1021/cr010303r).
- [12] S.V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli, Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 189–227, doi:[10.1039/B905604C](https://doi.org/10.1039/B905604C).
- [13] R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, Chemical trend of Ln–M exchange couplings in heterometallic complexes with Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er and M = Cu, V, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2110–2112, doi:[10.1039/C0CC04669H](https://doi.org/10.1039/C0CC04669H).
- [14] T.D. Pasatoiu, C. Tiseanu, A.M. Madalan, B. Jurca, C. Duhayon, J.P. Sutter, M. Andruh, Study of the luminescent and magnetic properties of a series of heterodinuclear [Zn^{II}Ln^{III}] complexes, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 5879–5889, doi:[10.1021/ic200426w](https://doi.org/10.1021/ic200426w).
- [15] M. Andruh, J.P. Costes, C. Diaz, S. Gao, 3d–4f combined chemistry: synthetic strategies and magnetic properties, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3342–3359, doi:[10.1021/ic801027q](https://doi.org/10.1021/ic801027q).
- [16] X.P. Yang, R.A. Jones, W. Wong, V. Lynch, M.M. Oye, A.L. Holmes, Design and synthesis of a near infra-red luminescent hexanuclear Zn–Nd prism, *Chem. Commun.* (2006) 1836–1838, doi:[10.1039/b518128c](https://doi.org/10.1039/b518128c).
- [17] S.E. Plush, T. Gunnlaugsson, Solution studies of trimetallic lanthanide luminescent anion sensors: towards ratiometric sensing using an internal reference channel, *Dalton Trans.* (2008) 3801–3804, doi:[10.1039/b805610b](https://doi.org/10.1039/b805610b).
- [18] O.V. Amirkhanov, O.V. Moroz, K.O. Znoviyak, T.Y. Sliva, L.V. Penkova, T. Yushchenko, L. Szyrwiol, I.S. Konovalova, V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, Heterodinuclear Zn–Ln and Ni–Ln complexes with Schiff-base and carbacylamidophosphate ligands: synthesis, crystal structures and catalytic activity, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 3720–3730, doi:[10.1002/ejic.201402224](https://doi.org/10.1002/ejic.201402224).
- [19] J.H. Lee, S.Y. Im, S.W. Lee, Pd–Ln and Pt–Ln complexes of a bi-compartmental ligand: [MLn(L)(NO₃)₃] (M = Pd, Pt; Ln = Eu, Tb; H₂L = N,N'-bis(3-methoxysalicylideneimino)-1,3-diaminopropane), *Inorg. Chim. Acta* 474 (2018) 89–95, doi:[10.1016/j.ica.2018.01.020](https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.020).
- [20] L.X. You, L. Cui, B.B. Zhao, G. Xiong, F. Ding, B.Y. Ren, Z.L. Shi, I. Dragutan, V. Dragutan, Y.G. Sun, Tailoring the structure, pH sensitivity and catalytic performance in Suzuki–Miyaura cross-couplings of Ln/Pd MOFs based on the 1,1'-di(p-carboxybenzyl)-2,2'-diimidazole linker, *Dalton Trans.* 47 (2018) 8755–8763, doi:[10.1002/adsc.201000267](https://doi.org/10.1002/adsc.201000267).
- [21] G.A. Zhang, Heterotrimetallic Pd–Sm–Pd complex for asymmetric Friedel–Crafts alkylations of pyrroles with nitroalkenes, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 2534, doi:[10.1039/c2ob25074h](https://doi.org/10.1039/c2ob25074h).
- [22] B. Mirosław, B. Cristóvão, Z. Hnatejko, Structural, luminescent and thermal properties of heteronuclear Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} complexes of hexadentate N₂O₄ Schiff base ligand, *Molecules* 23 (2018) 2423, doi:[10.3390/molecules23102423](https://doi.org/10.3390/molecules23102423).
- [23] B. Cristóvão, B. Mirosław, A. Bartyzel, Hexanuclear [Cu₄^{II}Ln₂^{III}] compounds incorporating N,O-donor ligands – synthesis, crystal structures and physicochemical properties, *Inorg. Chim. Acta* 466 (2017) 160–165, doi:[10.1016/j.ica.2017.06.002](https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.002).
- [24] B. Cristóvão, B. Mirosław, Asymmetry in propeller-like trinuclear diphenoxo-bridged Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln = La, Pr, Nd) Schiff base complexes – synthesis, structure and magnetic properties, *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 1602–1615, doi:[10.1080/00958972.2015.1022166](https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1022166).
- [25] B. Cristóvão, B. Mirosław, Tautomerism of a compartmental Schiff base ligand and characterization of a new heterometallic Cu^{II}–Dy^{III} complex – synthesis, structure and magnetic properties, *Inorg. Chim. Commun.* 52 (2015) 64–68, doi:[10.1016/j.inoche.2014.12.019](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.019).
- [26] B.N. Figgis, R.S. Nyholm, A convenient solid for calibration of the Gouy magnetic susceptibility apparatus, *J. Chem. Soc.* (1958) 4190–4191, doi:[10.1039/JR9580004190](https://doi.org/10.1039/JR9580004190).
- [27] CrysAlis Software System, Rigaku, Oxford, UK, 2016.
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 71 (2015) 3–8, doi:[10.1107/S2053273314026370](https://doi.org/10.1107/S2053273314026370).
- [29] L.J. Faruggia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837–838, doi:[10.1107/S0021889899006020](https://doi.org/10.1107/S0021889899006020).
- [30] C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Cryst.* 53 (2020) 226–235, doi:[10.1107/S1600576719014092](https://doi.org/10.1107/S1600576719014092).
- [31] B. Cristóvão, B. Mirosław, A. Bartyzel, Hexanuclear [Cu₄^{II}Ln₂^{III}] compounds incorporating N,O-donor ligands – synthesis, crystal structures and physicochemical properties, *Inorg. Chim. Acta* 466 (2017) 160–165, doi:[10.1016/j.ica.2013.03.013](https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.03.013).
- [32] B. Cristóvão, B. Mirosław, J. Klak, New mononuclear Cu^{II} and tetranuclear Cu^{II}₂–La^{III}₂ Schiff base complexes - physicochemical properties, *Polyhedron* 62 (2013) 218–226, doi:[10.1016/j.poly.2013.06.023](https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.06.023).
- [33] B. Cristóvão, B. Mirosław, Asymmetry in propeller-like trinuclear diphenoxo-bridged Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln=La, Pr, Nd) Schiff base complexes - synthesis, structure and magnetic properties, *J. Coord. Chem.* 68 (9) (2015) 1602–1615, doi:[10.1080/00958972.2015.1022166](https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1022166).
- [34] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Toronto, 1997.
- [35] A. Kálmán, L. Párkányi, G. Argay, Classification of the isostructurality of organic molecules in the crystalline state, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 49 (1993) 1039–1049 B) L. Fábián and A. Kálmán, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 55 (1999) 1099–1108, doi:[10.1107/s010876819300610x](https://doi.org/10.1107/s010876819300610x).
- [36] B. Cristóvão, D. Osypiuk, B. Mirosław, A. Bartyzel, Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic properties of new heterotrinuclear Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} complexes incorporating N₂O₄-donor Schiff base ligands, *Polyhedron* 144 (2018) 225–233, doi:[10.1016/j.poly.2018.01.023](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.023).
- [37] B. Mirosław, D. Osypiuk, B. Cristóvão, H. Gluchowska, Symmetry in recognition of supramolecular synthons–competition between hydrogen bonding and coordination bond in multinuclear Cu^{II}–4f complexes with bicompartamental Schiff base ligand, *Symmetry* 11 (2019) 460, doi:[10.3390/sym11040460](https://doi.org/10.3390/sym11040460).
- [38] B. Cristóvão, B. Mirosław, Asymmetry in propeller-like trinuclear diphenoxo-bridged Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln = La, Pr, Nd) Schiff base complexes – synthesis, structure and magnetic properties, *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 1602, doi:[10.1080/00958972.2015.1022166](https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1022166).
- [39] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555–1573, doi:[10.1002/anie.199515551](https://doi.org/10.1002/anie.199515551).
- [40] R. Łyszczek, L. Mazur, Polynuclear complexes constructed by lanthanides and pyridine-3,5-dicarboxylateligand: structures, thermal and luminescent properties, *Polyhedron* 41 (2012) 7–19, doi:[10.1016/j.poly.2012.04.009](https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.009).
- [41] A. Earnshaw, in: *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, New York, 1968, pp. 30–83.
- [42] A.F. Cotton, G. Wilkinson, in: *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1988, pp. 955–979.
- [43] O. Kahn, in: *Molecular Magnetism*, 47, VCH Publishers Inc, New York, 1993, pp. 287–332.
- [44] M. Gebrezgiabher, Y. Bayeh, T. Gebretsadik, G. Gebreslassie, F. Elemo, M. Thomas, W. Linert, Lanthanide-based single-molecule magnets derived from Schiff base ligands of salicylaldehyde derivatives, *Inorganics* 8 (2020) 66, doi:[10.3390/inorganics8120066](https://doi.org/10.3390/inorganics8120066).
- [45] M. Antkowiak, M. Majee, M. Maity, D. Mondal, M. Kaj, M. Lesiów, A. Bieńko, L. Kronik, M. Chaudhury, G. Kamieniarz, Generalized Heisenberg-type magnetic phenomena in coordination polymers with Nickel–Lanthanide dinuclear units, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 11182–11196, doi:[10.1021/acs.jpcc.1c01947](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01947).
- [46] C. Benelli, D. Gatteschi, Magnetism of lanthanide in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2369–2388, doi:[10.1021/cr010303r](https://doi.org/10.1021/cr010303r).

SUPPLEMENTARY MATERIAL

New heteronuclear complexes of Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} with Schiff base ligand: Synthesis, crystal structures and chemical properties.

Dariusz Osypiuk*, Beata Cristóvão, Liliana Mazur

Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Maria Curie-Skłodowska sq. 2, 20-031 Lublin, Poland

[*dariusz.osypiuk@mail.umcs.pl](mailto:dariusz.osypiuk@mail.umcs.pl)

Table S1. Selected bond length (Å), bond angles (°) and torsion angles (°) in studied structures.

	1	2	3
C1–O1	1.343(10)	1.348(13)	1.338(8)
C12–O2	1.325(10)	1.337(13)	1.319(8)
C2–O3	1.365(11)	1.371(14)	1.366(9)
C13–O4	1.394(10)	1.396(12)	1.385(8)
C21–O5	1.329(10)	1.326(11)	1.329(9)
C32–O6	1.328(10)	1.312(13)	1.317(9)
C22–O7	1.373(11)	1.382(13)	1.377(9)
C33–O8	1.373(8)	1.356(11)	1.381(8)
C7–N1	1.271(12)	1.274(15)	1.282(10)
C8–N1	1.472(12)	1.486(14)	1.474(10)
C10–N2	1.470(10)	1.494(13)	1.483(10)
C11–N2	1.262(11)	1.295(14)	1.283(10)
C27–N3	1.276(13)	1.280(14)	1.270(12)
C28–N3	1.484(12)	1.458(15)	1.490(11)
C30–N4	1.477(11)	1.492(15)	1.490(10)
C31–N4	1.256(12)	1.242(15)	1.269(11)
Ln–O1	2.469(6)	2.410(7)	2.402(5)
Ln–O2	2.504(5)	2.479(6)	2.456(4)
Ln–O3	2.548(6)	2.497(8)	2.482(5)
Ln–O4	2.523(7)	2.484(8)	2.476(5)
Ln–O5	2.497(5)	2.459(7)	2.434(5)
Ln–O6	2.512(5)	2.467(7)	2.459(5)
Ln–O7	2.537(6)	2.497(6)	2.477(5)
Ln–O8	2.551(6)	2.502(7)	2.485(5)
Ln–O9	2.580(6)	2.537(7)	2.532(6)
Ln–O10	2.591(6)	2.575(7)	2.548(5)
Pd1–O1	2.012(5)	2.010(7)	2.010(4)
Pd1–O2	1.988(6)	1.985(8)	1.981(4)
Pd1–N1	1.997(8)	1.996(11)	2.001(6)
Pd1–N2	1.997(6)	1.997(9)	1.993(6)

Pd2-O5	2.008(6)	2.010(7)	2.008(5)
Pd2-O6	1.984(5)	1.985(7)	1.983(5)
Pd2-N3	1.991(8)	2.002(10)	2.006(7)
Pd2-N4	2.016(7)	2.008(9)	2.007(6)
Pd1-Ln1	3.692(1)	3.656(1)	3.641(1)
Pd2-Ln1	3.683(1)	3.660(1)	3.644(1)
O1-Ln-O2	60.8(2)	61.4(2)	61.7(2)
O1-Ln-O5	128.6(2)	128.8(2)	129.5(2)
O5-Ln-O2	121.9(2)	121.7(2)	121.5(2)
O1-Ln-O6	123.9(2)	124.7(3)	124.7(2)
O5-Ln-O6	61.3(2)	61.5(2)	61.8(2)
O2-Ln-O6	172.2(2)	170.7(2)	170.2(2)
O1-Ln-O4	122.2(2)	123.4(2)	123.9(2)
O5-Ln-O4	75.3(2)	74.3(2)	73.6(2)
O2-Ln-O4	62.5(2)	63.2(2)	63.3(2)
O6-Ln-O4	113.7(2)	111.8(2)	111.3(2)
O1-Ln-O7	75.3(2)	75.4(2)	75.0(2)
O5-Ln-O7	62.8(2)	62.9(3)	63.7(2)
O2-Ln-O7	68.8(2)	69.0(2)	68.6(2)
O6-Ln-O7	117.6(2)	118.4(2)	119.2(2)
O4-Ln-O7	75.2(2)	75.4(2)	75.8(2)
O1-Ln-O3	62.4(2)	62.9(3)	64.1(2)
O5-Ln-O3	78.3(2)	78.1(3)	77.4(2)
O2-Ln-O3	117.9(2)	118.9(3)	120.0(2)
O4-Ln-O3	146.5(2)	146.2(2)	145.3(2)
O6-Ln-O3	69.2(2)	69.8(3)	69.4(2)
O7-Ln-O3	74.7(2)	74.9(2)	74.6(2)
O1-Ln-O8	76.0(2)	75.3(2)	74.4(2)
O5-Ln-O8	121.5(2)	122.1(2)	122.7(2)
O2-Ln-O8	116.4(2)	116.0(2)	115.6(2)
O6-Ln-O8	61.9(2)	62.5(2)	62.9(2)
O4-Ln-O8	142.5(2)	142.4(2)	142.8(2)
O7-Ln-O8	141.8(2)	141.6(3)	140.8(2)
O3-Ln-O8	70.0(2)	70.0(2)	70.3(2)
O1-Ln-O9	136.0(2)	135.3(2)	134.78(2)
O5-Ln-O9	94.7(2)	95.3(2)	95.19(2)
O2-Ln-O9	106.0(2)	104.8(2)	104.35(2)
O7-Ln-O9	143.1(2)	143.2(3)	143.71(2)
O6-Ln-O9	66.2(2)	65.9(2)	65.80(2)
O4-Ln-O9	70.8(2)	69.9(2)	69.79(2)
O3-Ln-O9	132.1(2)	132.4(2)	132.16(2)
O8-Ln-O9	74.3(2)	74.7(3)	75.18(2)
O1-Ln-O10	90.2(2)	88.8(3)	87.9(2)
O5-Ln-O10	140.3(2)	141.4(3)	141.9(2)
O2-Ln-O10	66.2(2)	64.7(2)	65.1(2)
O6-Ln-O10	106.7(2)	107.1(2)	106.4(2)
O4-Ln-O10	76.9(2)	77.6(2)	79.0(2)
O7-Ln-O10	134.1(2)	133.1(2)	133.3(2)
O3-Ln-O10	135.9(2)	135.6(3)	135.4(2)
O8-Ln-O10	70.1(2)	70.0(2)	69.0(2)
O9-Ln-O10	49.2(2)	49.9(2)	50.0(2)
O1-Ln-N5	113.3(2)	112.3(3)	111.4(2)
O5-Ln-N5	118.1(2)	118.8(3)	119.1(2)
O2-Ln-N5	86.0(2)	84.3(2)	84.6(2)
O6-Ln-N5	86.3(2)	86.6(2)	85.9(2)
O10-Ln-N5	24.5(2)	24.8(2)	24.9(1)

O8-Ln-N5	70.1(2)	70.7(3)	69.9(2)
O3-Ln-N5	139.5(2)	140.2(2)	139.5(2)
O7-Ln-N5	145.6(2)	144.6(3)	145.6(2)
O4-Ln-N5	72.4(2)	71.9(2)	73.0(2)
O2-Pd1-N1	170.4(3)	170.5(4)	169.9(2)
O2-Pd1-N2	93.3(3)	92.8(4)	93.5(2)
N1-Pd1-N2	96.2(3)	96.7(4)	96.5(3)
O2-Pd1-O1	78.0(2)	77.3(3)	77.2(2)
O1-Pd1-N1	92.6(3)	93.3(4)	92.9(2)
O1-Pd1-N2	171.2(3)	170.0(4)	170.7(2)
O6-Pd2-N3	171.3(3)	170.9(4)	170.7(3)
O6-Pd2-O5	79.5(2)	78.2(3)	78.0(2)
O5-Pd2-N3	91.8(3)	92.8(4)	92.3(3)
O5-Pd2-N4	172.0(3)	171.2(4)	170.9(2)
O6-Pd2-N4	92.9(3)	93.2(4)	93.2(2)
N3-Pd2-N4	95.8(3)	95.8(4)	96.4(3)
Pd1-Ln1-Pd2	160.7(3)	161.4(4)	161.8(2)
C1-C6-C7-N1	-4.6(16)	-4(2)	-2.9(15)
C6-C7-N1-C8	179.3(9)	179.7(12)	179.7(9)
C7-N1-C8-C9	136.9(10)	141.1(13)	137.7(9)
N1-C8-C9-C10	75.6(12)	73.8(16)	75.5(11)
C8-C9-C10-N2	-68.8(11)	-68.6(14)	-69.9(10)
C9-C10-N2-C11	-149.6(8)	-150.2(10)	-148.9(8)
C10-N2-C11-C17	-177.9(8)	-179.3(10)	-179.5(8)
N2-C11-C17-C12	-0.2(14)	0.5(17)	0.8(13)
C21-C26-C27-N3	-12.9(19)	-10(2)	-13.1(16)
C26-C27-N3-C28	-179.6(11)	178.6(14)	-179.5(9)
C27-N3-C28-C29	128.4(11)	130.1(13)	128.5(10)
N3-C28-C29-C30	73.5(13)	74.8(16)	74.6(12)
C28-C29-C30-N4	-66.7(14)	-69.8(19)	-67.9(12)
C29-C310-N4-C31	-145.9(10)	-143.8(14)	-143.2(9)
C30-N4-C31-C37	-177.1(9)	-178.5(14)	-178.2(8)
N4-C31-C37-C32	7.7(16)	8(2)	9.4(14)

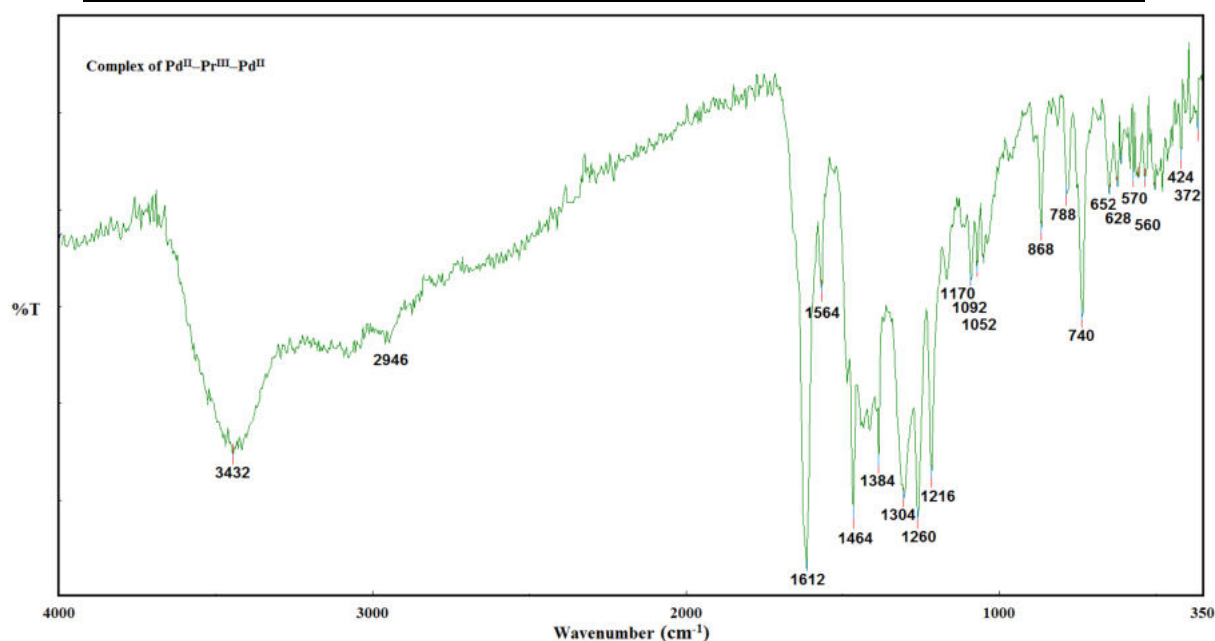


Figure S1. FTIR spectra of the Schiff base ligand and complex **1**.

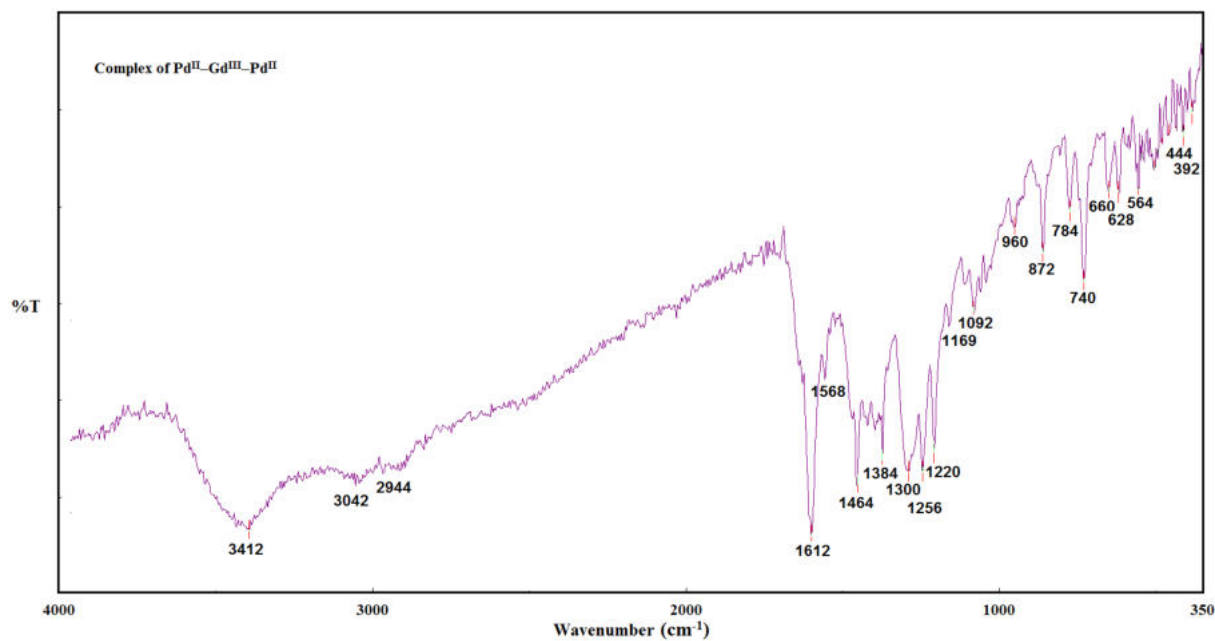
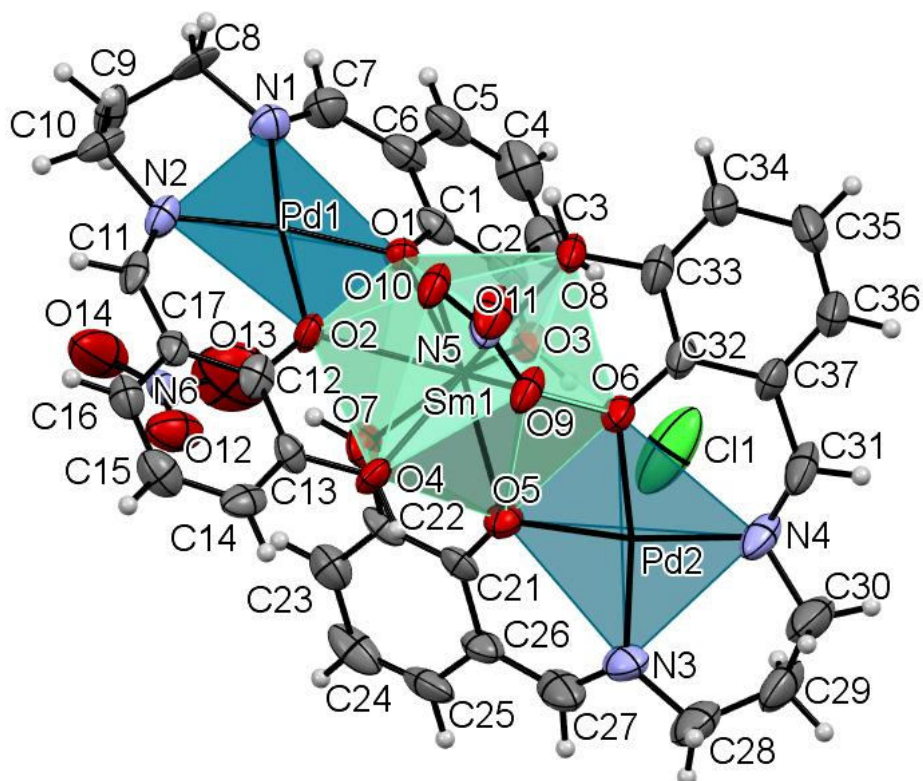


Figure S2. FTIR spectra of the Schiff base ligand and complex **3**.



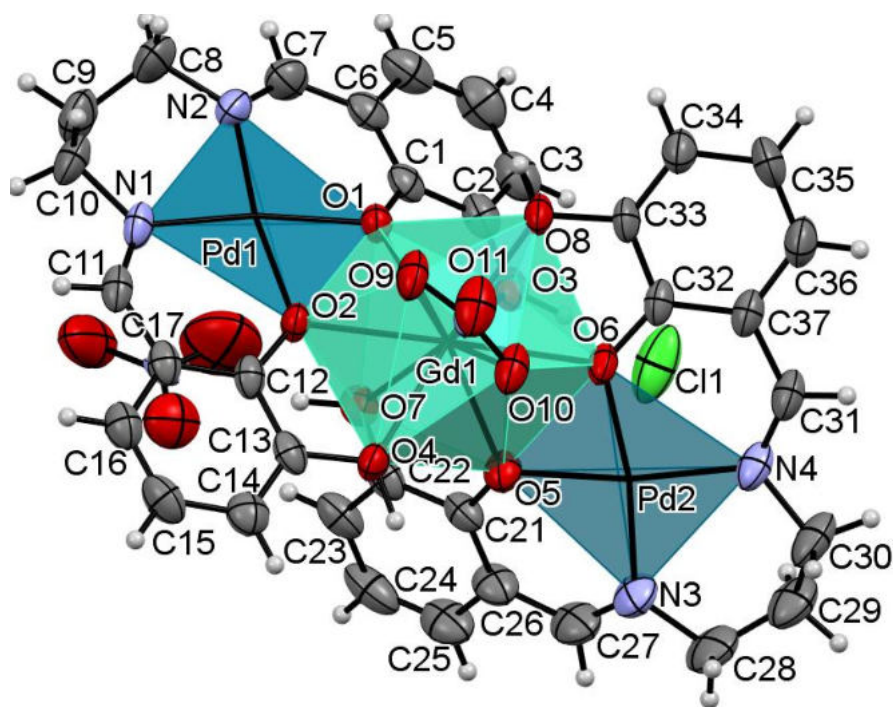


Figure S3. a) Molecular structure of complexes **2** (a) and **3** (b) with atom numbering scheme and coordination polyhedra around Pd(II) and Sm/Gd(III) ions. The thermal ellipsoids were drawn at 50% probability level. The solvent molecules were omitted for clarity.

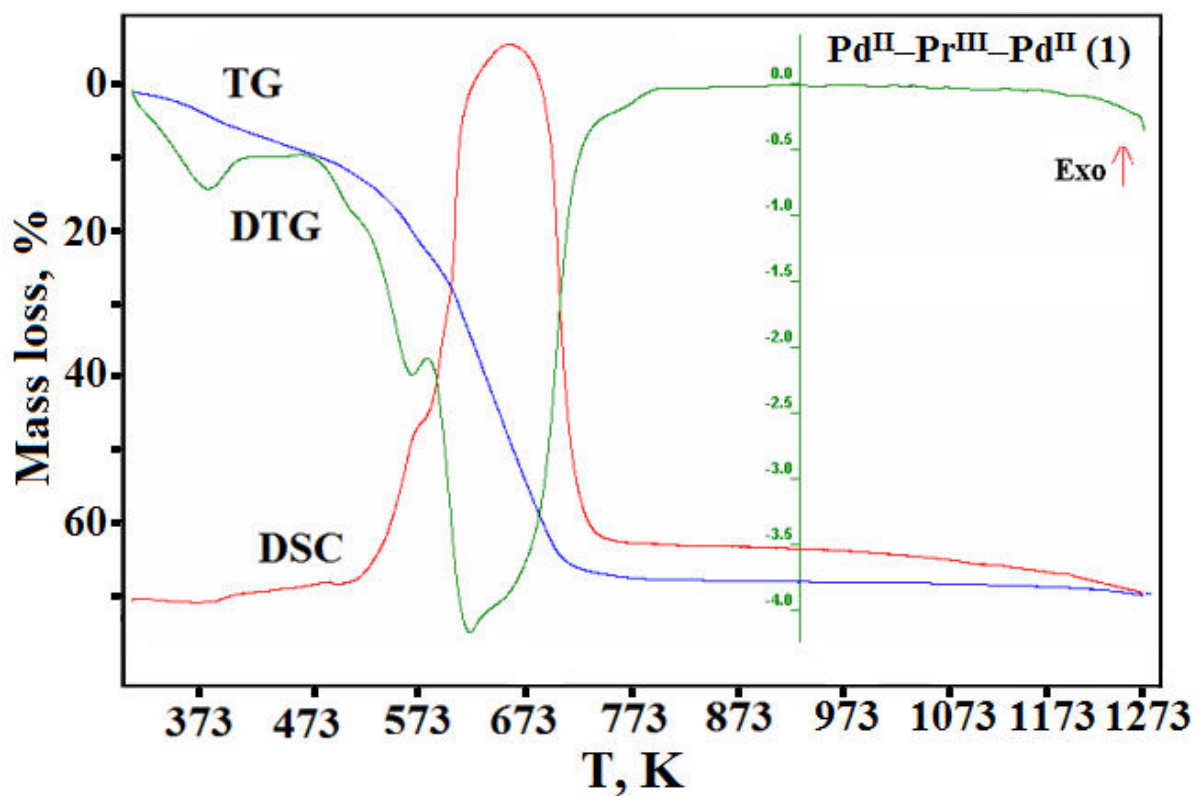


Figure S4. TG, DTG, and DSC curves of $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$ (**1**) in air.

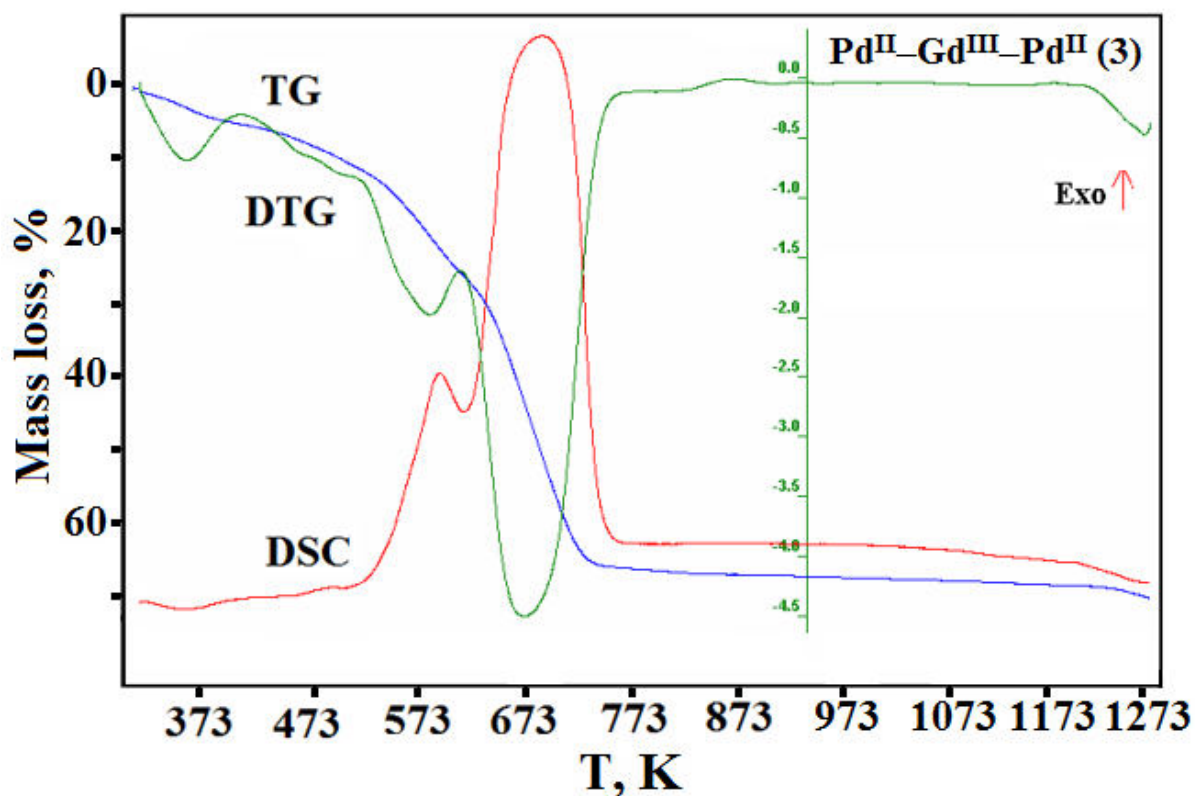


Figure S5. TG, DTG, and DSC curves of Pd^{II}-Gd^{III}-Pd^{II} (3) in air.

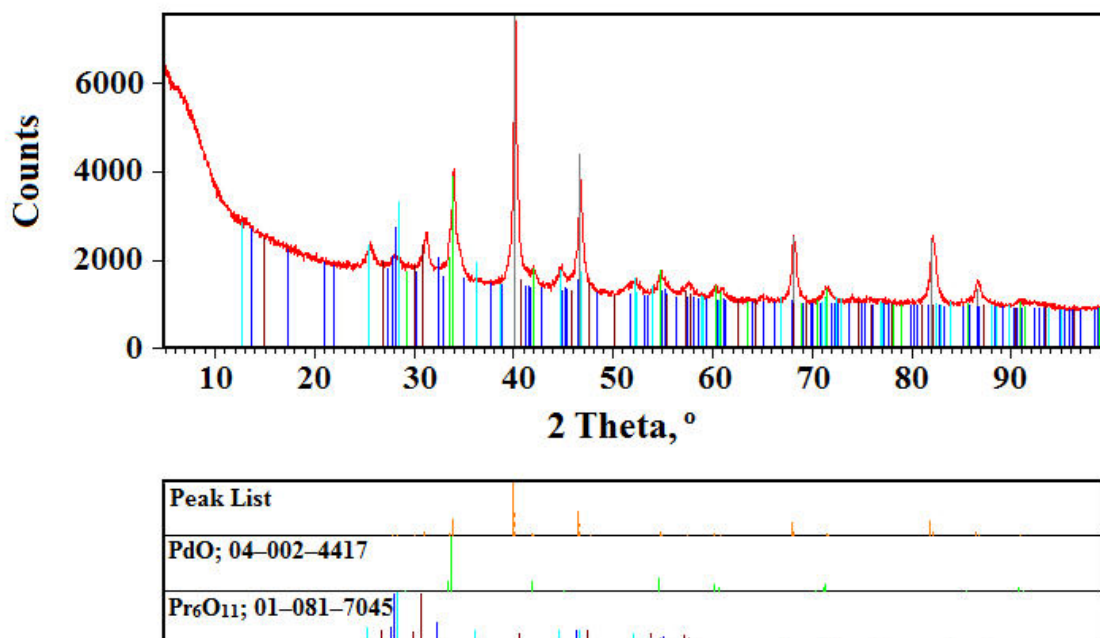


Figure S6. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of **1** decomposition in air.

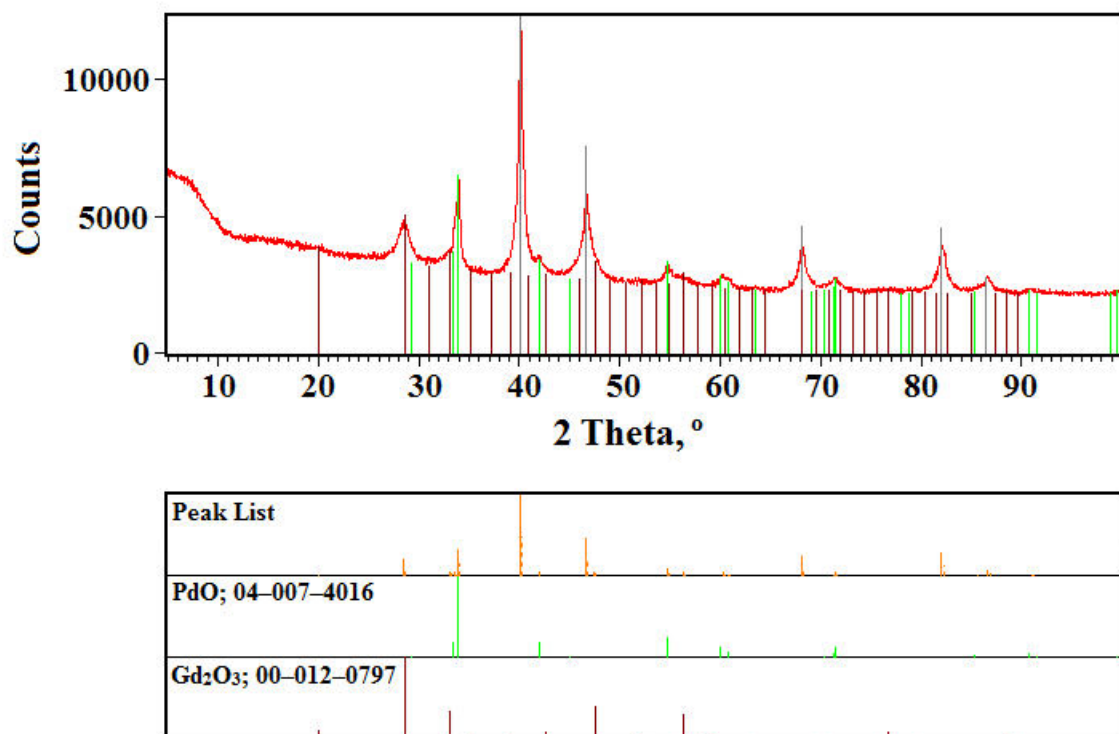


Figure S7. The X-ray powder diffraction patterns of the final products of **3** decomposition in air.

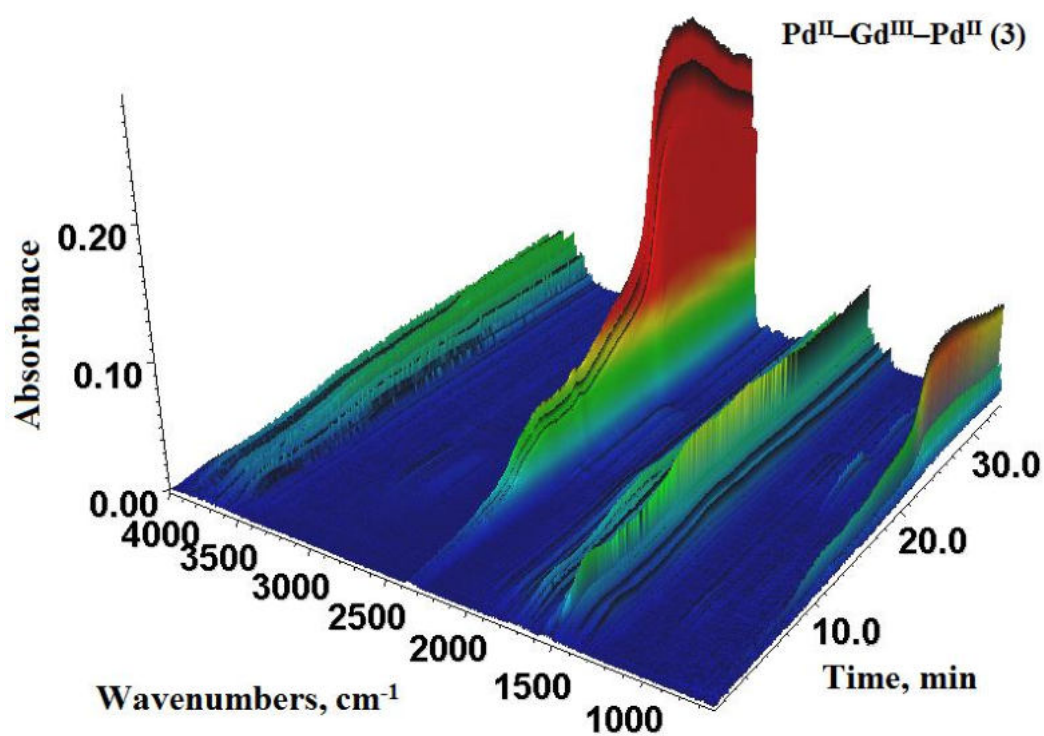


Fig. S8. FTIR spectra of gaseous products of the complex **3**, decomposition in nitrogen.