

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII  
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U: 546.55-3.06(043.3)

**LOZAN VASILE**

**STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI MACROCICLICI ȘI  
CU CONTUR DESCHIS AI UNOR METALE ÎN BAZA 2,6-  
DIFORMILTIOFENOLULUI**

**141.01. CHIMIE ANORGANICĂ**

Rezumatul tezei de doctor habilitat în științe chimice

**CHIȘINĂU, 2020**

Teza a fost elaborată în laboratorul Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie

**Referenți oficiali:**

- PUI Aurel** doctor în științe chimice, profesor universitar,  
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România
- GUȚANU Vasile** doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar,  
Universitatea de Stat din Moldova
- MACAEV Fliur** doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător,  
Institutul de Chimie

**Componența Consiliului științific specializat:**

- 1. BULHAC Ion** *președinte*, doctor habilitat în științe chimice,  
conferențiar cercetător
- 2. COCU Maria** *secretar științific*, doctor în științe chimice,  
conferențiar cercetător;
- 3. GULEA Aurelian** academician, doctor habilitat în științe chimice,  
profesor universitar;
- 4. DICUSAR Alexandr** membru corespondent, doctor habilitat în științe  
chimice, profesor universitar
- 5. UNGUR Nicon** doctor habilitat în științe chimice, conferențiar  
cercetător

Susținerea va avea loc la 20 ianuarie 2021, ora 14.00 în ședința Consiliului științific specializat **DH 141.01.05** din cadrul Institutului de Chimie, str. Academiei, 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.

Teza de doctor habilitat și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică (Institut) „Andrei Lupan” str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova și pe pagina web a ANACEC ([www.anacec.md](http://www.anacec.md)).

Rezumatul a fost expediat la 17 decembrie 2020

Secretar științific al Consiliului științific specializat,  
COCU Maria, dr. în științe chimice, conf. cerc.



Autor:  
LOZAN Vasile dr. în științe chimice, conf. cerc.



(© Lozan Vasile, 2020)

## CUPRINS

<b>REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....</b>	<b>4</b>
<b>CONȚINUTUL TEZEI.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Compuși coordinativi cu cavități deschise și precursori macrociclici.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Compuși coordinativi macrociclici cu anioni acetat și oxoanioni tetraedrici.....</b>	<b>9</b>
2.1 Sinteza liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolați.....	9
2.2. Combinații complexe binucleare ale unor metale de tranziție (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn), având ca punte anionul acetat.....	10
2.3. Combinații complexe macrociclice binucleare ale nichelului(II), având ca punte anioni tetraedrici - tetraoxoanioni.....	12
2.4. Combinații complexe binucleare ale nichelului(II), având ca punte anionul hipofosfit.....	13
2.5. Combinații complexe binucleare, având ca punte anionul vanadat.....	14
<b>3. Compuși ai nichelului cu liganzi, conținând atomul de azot în calitate de donator.....</b>	<b>17</b>
3.1. Azoliganzi în rol de punți în complexii macrociclici binucleari ai nichelului(II).....	17
3.2. Pirazolați în rol de punți în combinațiile complexe macrociclice ale nichelului(II).....	18
3.3. Combinații complexe macrociclice ale nichelului(II) având ca punte anioni tetrazolați.....	21
<b>4. Stabilizarea unor stări neobișnuite în cavitățile metalociclice.....</b>	<b>22</b>
4.1. Anionul $BH_4^-$ în rol de punte în combinații complexe macrociclice de nichel(II).....	22
4.2. Stabilizarea anionului $[MoO_3(OCH_3)]^-$ în compuși macrociclici ai cobaltului(II).....	23
4.3. Combinații complexe macrociclice ale Ni(II), având ca coliganzi anionii $HS^-$ și $S_6^{2-}$ .....	24
4.4. Bromurarea alchenelor încapsulate în cavitățile macrociclice.....	25
4.5. Transfer de sarcină în combinații complexe ale nichelului(II) cu ligandul macrociclic hexa-azaditiofenolat.....	27
4.6. Adsorbția moleculelor de $I_2$ de către complexii macrociclici poliazaditiofenolați mediate de interacțiuni cu transfer de sarcină.....	28
<b>5. Liganzi macrociclici steric funcționalizați și compuși cu cavități deschise.....</b>	<b>30</b>
5.1. Compuși ai cobaltului(II), nichelului(II) și zincului(II) cu liganzi macrociclici funcționalizați.....	30
5.2. Combinații complexe ale Cd(II), Hg(II) și Pb(II) cu macrociclul hexa-azaditiofenolat.....	32
5.3. Monoanioni ca coliganzi în combinații complexe ale nichelului(II).....	34
5.4. Compuși coordinativi macrociclici ai nichelului(II), având ca coliganzi alchilcarbamați.....	35
<b>6. Compuși binucleari ca blocuri de construcție pentru complecși tetranucleari.....</b>	<b>36</b>
6.1. Compuși macrociclici binucleari ai nichelului în calitate de precursori pentru formarea speciilor tetranucleare.....	36
6.2. Compuși ai nichelului(II) și cobaltului(II),(III) cu fragmente organometalice (ferocen-monocarboxilat și dicarboxilat).....	38
6.3. Naftalindiimide funcționalizate în calitate de ansamblatori supramoleculari cu compuși macrociclici ai nichelului(II).....	41
<b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....</b>	<b>42</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>44</b>
<b>ADNOTARE.....</b>	<b>47</b>
<b>АННОТАЦИЯ.....</b>	<b>48</b>
<b>ANNOTATION.....</b>	<b>49</b>

## REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

**Actualitatea și importanța problemei abordate.** În chimia coordinativă, combinațiile complexe macrociclice constituie una dintre cele mai importante clase de compuși, atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ. Este bine cunoscut faptul, că combinațiile complexe ale metalelor cu liganzi macrociclici sunt mai stabile termodinamic și cinetic comparativ cu cele cu liganzi aciclici corespunzători (efectul macrociclic). Mai mult, macrociclurile pot oferi o înconjurare geometrică specifică pentru a lega ionii de metale și, prin urmare, influențează asupra proprietăților fizico-chimice și prezintă o importanță majoră în diverse domenii, precum ar fi chimia bioanorganică și supramoleculară, materialele magnetice moleculare și recunoașterea selectivă a metalionilor în protecția mediului ambiant. Prin urmare, a fost sintetizat un număr mare de liganzi, care crează o înconjurare restrânsă în jurul unui centru activ al metalului coordinat, însă majoritatea formează compuși mononucleari, precum calixarenele, ciclodextrinele și unii liganzi de tip tripod. În contrast cu aceasta, există doar un număr restrâns de sisteme cu liganzi, care impun structuri asemănătoare unei colivii în apropierea miezului polinuclear. Macrocyclele poliazaditiofenolate pot forma combinații complexe binucleare cu ionii metalelor de tranziție, însă în ultimele decenii chimia macrociclor tiofenolate a fost puțin investigată.

**Scopul lucrării** constă în elaborarea unor noi metode eficiente de obținere a noi clase de liganzi macrociclici ditiofenolați și studiul complex al proceselor de complexare a metalelor de tranziție cu liganzii menționați, precum și investigarea reacțiilor în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice sintetizate.

### **Realizarea scopului propus a cuprins următoarele obiective:**

- elaborarea unei concepții noi în sinteza macrociclurilor hexaazaditiofenolate bazată pe formarea tetraaldehidelor cu punți tioeterice urmată ulterior de deproctarea acestora și formarea liganzilor macrociclici în stare liberă;
- elaborarea metodelor noi de sinteză a combinațiilor complexe macrociclice ale elementelor de tranziție de tip “d” și nontranzitionale, stabilirea proprietăților fizico-chimice, structurii electronice și cristaline;
- investigarea proceselor chimice de halogenare efectuate în interiorul cavităților combinațiilor complexe macrociclice sintetizate, precum și în afara lor;
- investigarea legităților structurale și sterice ale reacțiilor de formare a combinațiilor complexe macrociclice, precum și a modurilor de coordinare, conformațiilor liganzilor macrociclici și a coliganzilor mono-, bi- și tetradentați;
- cercetarea reacțiilor de substituție a coliganzilor în complexii macrociclici, reacțiilor de fixare a oxidului de carbon(IV) și reacțiilor de esterificare efectuate în cavitățile combinațiilor complexe

macrociclice;

- determinarea structurii și conformației combinațiilor complexe macrociclice noi sintetizate prin intermediul metodelor spectrale moderne de cercetare: spectroscopia RMN-<sup>1</sup>H, -<sup>13</sup>C, IR, UV/VIS, ciclovoltamperometria, magnetochimia, mass-spectrometria, precum și cu metoda difracției cu raze X.

**Ipoteza de cercetare:** În baza analizei literaturii de specialitate s-a presupus că introducerea grupelor tiofenolate în componența hexaazomacrociclicelor fenolate va conduce la obținerea de noi clase de liganzi macrociclici ditiofenolați și studiul multilateral al proceselor de complexare a metalelor de tranziție cu liganzii menționați, precum și investigarea reacțiilor în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice sintetizate.

**Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.** Cercetările efectuate în cadrul tezei au inclus, atât metode bine cunoscute, cât și metode noi, netriviabile, cum ar fi: reacțiile de halogenare în cavități, reacțiile de substituție a coliganzilor în complexii macrociclici, reacțiile de captare a oxidului de carbon(IV) și de esterifiare în cavitățile macrociclice, precum și adsorbția. În funcție de condițiile reacțiilor au fost elaborate metode și procedee noi originale de sinteză a noilor liganzi macrociclici, precum și a combinațiilor complexe macrociclice ale unor elemente-3d și nontranzitionale cu diverse tipuri de structură, conformație și com-poziție. Utilizând diverse metode spectrale moderne de cercetare (spectroscopia IR, UV/Vis, RMN-H<sup>1</sup>, -C<sup>13</sup>, ciclovoltamperometria, magnetochimia și difracția cu raze X) s-a stabilit structura cristalină, componența, conformația și modul de coordinare ale liganzilor macrociclici și coliganzilor la generatorul de complecși.

**Rezultatele principial noi obținute pentru știință și practică** au identificat o nouă direcție de cercetare în chimia coordinativă prin elaborarea metodelor originale de sinteză a unei noi clase de liganzi macrociclici hexaazaditiofenolați, precum și a combinațiilor complexe macrociclice ale unor metale 3d și nontranzitionale sintetizate în baza acestora. Combinațiile complexe sintetizate sunt primii reprezentanți ai unei noi clase de compuși în care sunt îmbinate combinațiile complexe macrociclice cu diverși compuși organici și metaloorganici ce prezintă interes sporit pentru aplicații în chimia analitică, organică precum și în industrie.

**Semnificația teoretică a lucrării.** A fost elaborată o concepție nouă în sinteza macrociclicurilor hexaazaditiofenolaților bazată pe formarea tetraaldehidelor cu punți tioeterice urmată ulterior de deprotectarea acestora și formarea liganzilor macrociclici, care permit sinteza combinațiilor complexe macrociclice cu diverse metale; au fost obținute rezultate noi fundamentale în domeniul magnetochimiei demonstrate de interacțiunea magnetică de schimb efectuată prin intermediul punților de borohidruură; au fost obținute cunoștințe noi fundamentale în domeniul stabilirii fac-

torilor structurali și sterici la formarea clusterelor tetranucleari, care critic depind de lungimea coligandului de punte și cerințele sterice ale ligandului de suport; a fost stabilită adăția stereoselectivă a moleculei de brom la unii liganzi carboxilici  $\alpha,\beta$ -nesaturați.

#### **Valoarea aplicativă a lucrării:**

- Au fost elaborate noi metode eficiente de sinteză a liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolați și a derivaților acestora, precum și a compușilor coordinativi macrociclici în baza lor.
- Prin reacția de bromurare a carboxilaților  $\alpha,\beta$ -nesaturați în cavitatea complexului s-a elaborat o metodă nouă de sinteză stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de Br<sub>2</sub> importantă pentru chimia organică.
- Prin capacitatea sa de a lega adățional coliganzi complexul de cadmiu diferă de complecșii de Hg și Pb și aceasta oferă oportunitatea de a recunoaște selectiv sau a separa cadmiul din amestecul acestor trei elemente și poate sta la baza unei metode de identificare și determinare a cadmiului în chimia analitică.
- Abilitatea fragmentului  $[(L)Ni_2]^{2+}$  de a coordina oxoanioni tetraedrici prin formarea complecșilor cationici și neutri, care diferă prin legături și sugerează o posibilă utilizare a acestui fragment la o selectivă recunoaștere sau separare a oxoanionilor tetraedrici în chimia analitică.
- Fixarea CO<sub>2</sub> de către complecșii macrociclici sintetizați este de o importanță majoră în procesele biologice, tehnologice și protecției mediului ambiant.
- Proprietățile eficiente de sorbție/desorbție a compușilor macrociclici de nichel fac acești compuși potriviți pentru stocarea, detectarea și eliminarea lentă a iodului și pot servi ca adsorbantți în industrie, medicină .

**Publicatii:** Rezultatele prezentate în lucrare au constituit obiectul a 32 articole științifice, 13 rezumate la diferite conferințe științifice locale și internaționale.

#### **Structura și volumul lucrării:**

Teza este expusă pe 307 pagini text dactilografiat, conține 179 figuri, 37 tabele, și constă din introducere, analiza literaturii de specialitate, 6 capitole ce reflectă rezultatele cercetărilor cu tratamentul științific, metodele de sinteză și analiză, și concluzii, bibliografie cu 422 surse științifice citate, adnotările tezei în limbile română, engleză și rusă, cuvintele-cheie ale tezei.

Teza de doctor habilitat a fost realizată în laboratorul Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie al MECC în conformitate cu planurile de cercetare ale laboratorului.

**Cuvintele-cheie:** chimie coordinativă, compuși macrociclici, chimie supramoleculară, structură cristalină, elemente de tranziție și nontranzitionale, azaditiofenolați.

## CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** este argumentată actualitatea și importanța problemei abordate; sunt formulate scopul și obiectivele lucrării; este descrisă ipoteza de cercetare și noutatea științifică a rezultatelor obținute; sunt expuse importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor obținute și este inclus sumarul capitolelor tezei.

### 1. Compuși coordinativi cu cavități deschise și precursori macrociclici

Capitolul 1 cuprinde o trecere în revista a materialului referitor la sinteza și studiul compușilor coordinativi macrociclici cu cavități deschise ai unor metale în baza calixarenelor, ciclodextrinelor, macrociclor de tip baze Schiff și a liganzilor precursori. Este efectuată analiza lucrărilor științifice publicate până în prezent și sunt formulate perspectivele cercetărilor ulterioare [1,2].

### 2. Compuși coordinativi macrociclici cu anioni acetat și oxoanioni tetraedrici

În acest capitol sunt descrise procedeele de sinteză a combinațiilor complexe macrociclice ale unor metale de tranziție având în calitate de coliganzi anionii acetat, oxoanionii unor metale de tranziție, precum și reacțiile de esterificare a oxovanadaților în cavitatea macrociclică a compușilor coordinativi, prin stabilirea compoziției, structurii, proprietăților redox și magnetice ale lor.

#### 2.1. Sinteza liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolați

Acest compartiment conține descrierea rezultatelor studiului compușilor noi sintetizați în baza macrociclului hexaazaditiofenolat. În conformitate cu scopul direcției științifice s-a efectuat sinteza ligandului macrociclic alcătuită din 7 etape și s-au obținut noi compuși intermediari în etapele de sinteză nedescrise anterior în literatura de specialitate (Figura 2.1) [3,4].

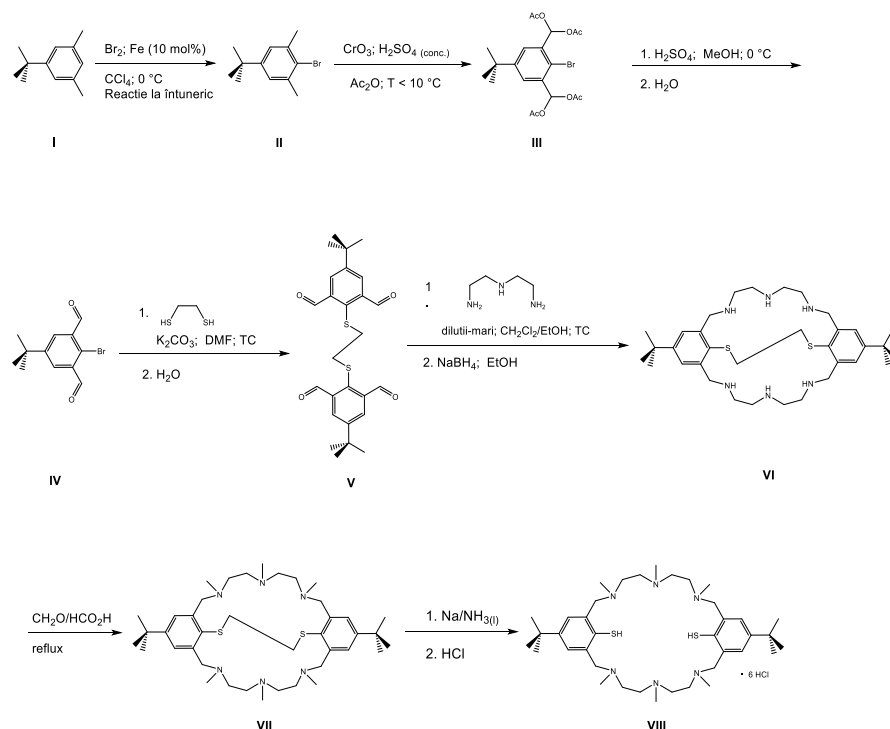
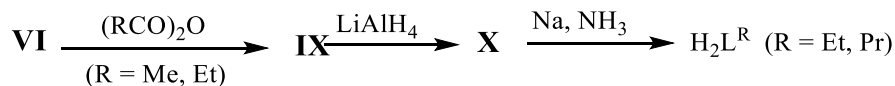


Fig. 2.1. Schema de sinteză a ligandului H<sub>2</sub>L·6HCl

Produsul inițial 5-terț-Butil-1,3-dimetilbenzen (I) a fost tratat cu brom și o cantitate catalitică de pulbere de fier în soluție de tetraclorețmetan la temperatura de 0°C. Astfel, bromura II a fost obținută cu un randament aproape cantitativ. Oxidarea benzilică s-a realizat cu oxid de crom (VI) și acid sulfuric concentrat în mediu de anhidridă acetică, care s-a executat cu multă precauție, reacția fiind exotermă. În asemenea condiții de reacție compusul III s-a obținut cu un randament de până la 75%. Apoi, compusul III dizolvat în metanol a fost hidrolizat cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.) și apă, producând compusul IV cu un randament aproape cantitativ (97%). În consecință, dialdehida IV necunoscută până la momentul inițierii acestor studii, a fost obținută în trei etape cu un randament total de 60-70%. Reacția dialdehidei IV cu 1,2-etanediol în prezența K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> în mediu de N, N-dimetilformamidă, produce tetraaldehida V. Reacția de condensare a V cu bis-(2-aminoetil)amină în soluții diluate și apoi reducerea cu borhidrura de sodiu duce direct la amina VI. Reacția Eschweiler-Clarke de metilare a funcțiilor amine secundare, cu formaldehidă și acid formic au dat produsul metilic biciclic VII în randament de 86%. Puntea tioeteră a ultimului compus VII a fost deprotectată în mod obișnuit cu sodiu în amoniac lichid. După o prelucrare cu HCl a fost obținut ligandul macrociclic H<sub>2</sub>L·6HCl (VIII) cu un randament de 77%.

Sinteza liganzilor cu grupele funcționale etil și propil startează cu acilarea aminei cunoscute VI cu anhidrida corespunzătoare după următoarea schemă:



Amidele rezultante IX au fost reduse cu LiAlH<sub>4</sub> în soluția de THF refluxată, obținându-se amina X. Funcția tioeteră a ultimului compus a fost deprotectată în mod obișnuit cu sodiu în amoniac lichid, obținându-se ligandul corespunzător, care poate fi izolat ca sare de hidroclorură H<sub>2</sub>L<sup>R</sup>·6HCl (R = Et, Pr).

## 2.2. Combinații complexe macrociclice binucleare ale unor metale de tranziție, având ca punte anionul de acetat

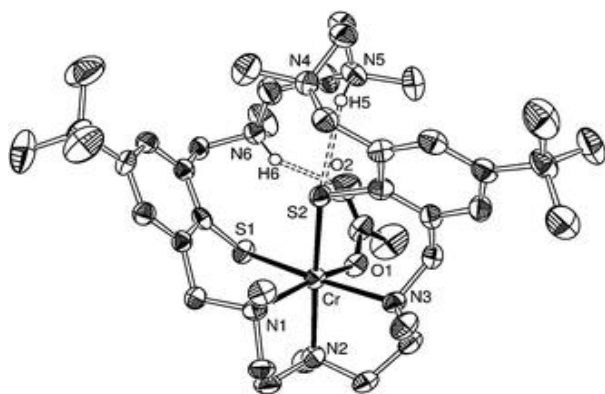
Astfel, tratarea L<sup>2-</sup> (preparat *in situ* din H<sub>2</sub>L·6HCl și 8 echivalenți de NEt<sub>3</sub>) cu doi echivalenți de CrCl<sub>2</sub> anhidru, urmată de adăugarea CH<sub>3</sub>COONa și oxidarea la aer, după care la adiția LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O conduce la obținerea cristalelor de [(L)Cr<sup>III</sup>H<sub>2</sub>(OAc)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Tratarea L<sup>2-</sup> cu doi echivalenți de Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O conduce la formarea unei soluții incolore, din care la adiția LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O se formează precipitatul cristalin incolor [(L)Mn<sup>II</sup>(μ-OAc)]ClO<sub>4</sub> (7-ClO<sub>4</sub>). În același mod, reacția dintre L<sup>2-</sup> și Fe(OAc)<sub>2</sub> (preparat *in situ* din FeCl<sub>2</sub> și NaOAc) decurge lent și se obține soluția galben-pală a combinației complexe 8-ClO<sub>4</sub> [5,6].

În spectrele în IR s-au depistat absorbțiile la 1580 și 1430 cm<sup>-1</sup>, care sunt atribuite vibrațiilor [ν<sub>as</sub>(OAc)] și [ν<sub>s</sub>(OAc)] ale ionului acetat. Aceasta denota că macrociclul L<sup>2-</sup> formează o

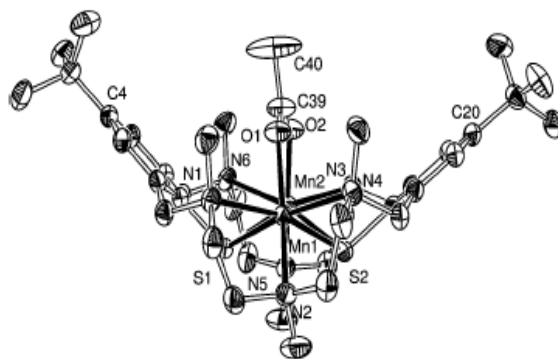


serie izostructurală de cationi bioctaedrați  $[(L)Me_2^II(\mu-OAc)]^+$  cu ionii:  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  și  $Zn^{II}$ , ceea ce se confirmă și prin descrierea structurilor cristaline ale combinațiilor 7 și 8. Pentru a stabili geometria în jurul ionului de metal și modul de legătură al macrociclului și coliganzilor, au fost descifrate structurile cristaline ale combinațiilor complexe 6- $(ClO_4)_2$ , 7- $BPh_4 \cdot 3MeCN$  și 8- $BPh_4 \cdot 2MeCN \cdot 0,5EtOH$ .

Structura ilustrată în Figura 2.2 relevă cationul mononuclear  $[(L)Cr^{III}H_2(\mu-OAc)]^{2+}$  și doi anioni de perchlorat. Ionul de Cr are o coordinare octaedrică distorsionată prin doi atomi de sulf și trei atomi de azot ai macrociclului și anionul monodentat acetat. Doi dintre atomii de azot rămași sunt protonați. Restul de dietilentriamină se leagă facial N-Cr-N cu două unghiuri (mare și mic) prin atomii de azot de legătură. Structura este stabilizată de interacțiunea intramoleculară prin legăturile de hidrogen dintre  $O(2) \cdots H(6)$  și respectiv  $S(2) \cdots H(5)$ .



**Fig. 2.2. Structura cationului 6 în cristalul  $[(L)Cr^{III}H_2(\mu-OAc)](ClO_4)_2$**



**Fig. 2.3. Structura cationului  $[(L)Mn_2^{II}(\mu-OAc)]^+$  în cristalul  $[(L)Mn_2^{II}(\mu-OAc)]BPh_4$**

Descifrarea structurilor cristaline a  $[(L)Mn_2^{II}(\mu-OAc)]BPh_4 \cdot 3MeCN$  și  $[(L)Fe_2^{II}(\mu-OAc)]BPh_4 \cdot 3MeCN \cdot 0,5EtOH$  confirmă prezența cationului bioctaedral  $[(L)M_2^{II}(\mu-OAc)]^+$ , anionului de  $BPh_4$ , moleculelor de  $CH_3CN$  și etanol ca solvenți de cristalizare. În Figura 2.3 este ilustrată structura cationului 7. Cationul 8 este izostructural cu 7. După cum reiese din Figura 2.3, ligandul de suport adoptă conformația conică de tipul “calixarene”, analogă cu cea găsită în complexii 4, 5, 9, având ca punte ionul acetat. Ionul de metal are o înconjurare octaedrică  $N_3S_2O$  puternic deformată, fiind coordinat prin doi atomi de sulf și trei atomi de azot ai macrociclului și puntea ionului acetat simetrică, care constituie miezul  $N_3M^{II}(\mu-SR)_2(\mu-OAc) M^{II}N_3$ .

Măsurătorile susceptibilității magnetice a compușilor sintetizați au demonstrat, că momentul magnetic efectiv ( $\mu_{ef}$ ) pentru complexii 5- $BPh_4$ , 7- $BPh_4$  și 8- $BPh_4$ , se micșorează de la 6,72  $\mu_B$ , 7,55  $\mu_B$ , 6,44  $\mu_B$  la 295 K până la 2,21  $\mu_B$ , 0,34  $\mu_B$ , 0,37  $\mu_B$  la 2K, ceea ce este caracteristic pentru interacțiuni intramoleculare antiferomagnetice de schimb între doi ioni de metal.

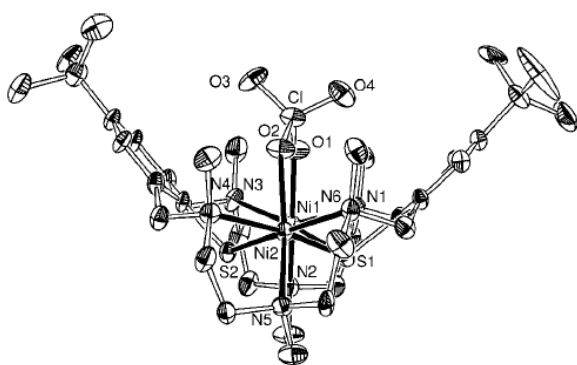
Pentru combinația complexă de nichel 4-BPh<sub>4</sub>  $\mu_{ef}$  crește treptat de la 4,51  $\mu_B$  la 295 K la un maximum de 4,91  $\mu_B$  la 22 K și apoi scade brusc la 4,38  $\mu_B$  la 2K. Acest comportament indică o interacțiune feromagnetică intramoleculară de schimb între doi ioni de Ni<sup>II</sup> în compusul 4.

### 2.3. Combinații complexe macrociclice binucleare ale nichelului, având ca punte anioni tetraedrici – tetraoxoanioni

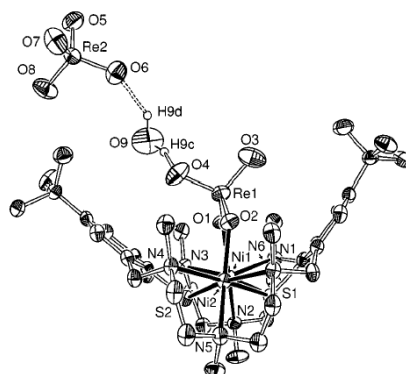
Obținerea complecșilor, având ca punte anioni tetraedrici la fragmentul [(L)M<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> prezintă un interes deosebit, fiind importanți din punct de vedere biologic, tehnologic și al protecției mediului ambiant. S-a efectuat sinteza unei noi serii de combinații complexe ale nichelului, având ca coliganzi ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> și WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> și s-au investigat proprietățile fizico-chimice ale acestora, precum și particularitățile structurale [7].

S-a demonstrat că combinațiile complexe cu anionul perclorat (2) și perrenat (10) sunt inaccesibile prin reacția directă a compusului 1-ClO<sub>4</sub> și respectivul anion EO<sub>4</sub>. În vederea coordonării lor, a fost necesară extragerea ionului Cl<sup>-</sup> prin adăugarea unui echivalent de Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> la 1-ClO<sub>4</sub> dizolvat în CH<sub>3</sub>CN din care este izolată sarea de perclorat 2-ClO<sub>4</sub>. La tratarea 2-ClO<sub>4</sub> cu un exces de [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][ReO<sub>4</sub>] se obține combinația complexă 10·(ReO<sub>4</sub>). Astfel, la tratarea soluției de 1-ClO<sub>4</sub> în acetonitril cu o cantitate echimolară de sare respectivă de [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][EO<sub>4</sub>] conduce la formarea combinațiilor complexe 11, 12, 13 și 14 [(L)Ni<sub>2</sub>(EO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>.

Descifrarea structurii complexului 2-ClO<sub>4</sub> demonstrează, că el constă din combinații complexe binucleare de nichel, anioni de tetrafenilborat și molecule de acetonă și metanol ca solvenți de cristalizare reprezentată în Figura 2.4. Labilitatea combinației complexe cu ionul perclorat este reflectată în lungimea legăturii Ni-O de 2,144(6) Å. În general, parametrii structurali indică asupra faptului că ionul de perclorat monovalent este mult mai slab legat de fragmentul binuclear [(L)Ni<sub>2</sub><sup>II</sup>]<sup>2+</sup> în 2 decât aceasta o face anionul sulfat în 11.



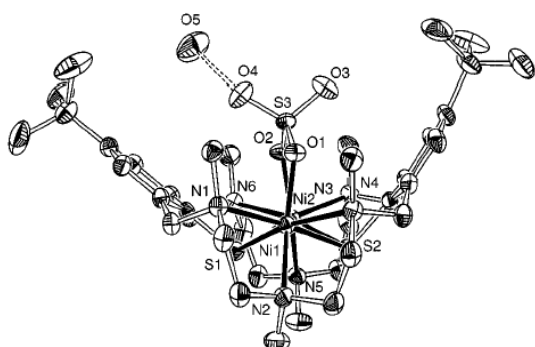
**Fig. 2.4. Structura cationului 2<sup>+</sup> în cristalele de 2-BPh<sub>4</sub>·1,5 Me<sub>2</sub>CO·0,5 MeOH.**



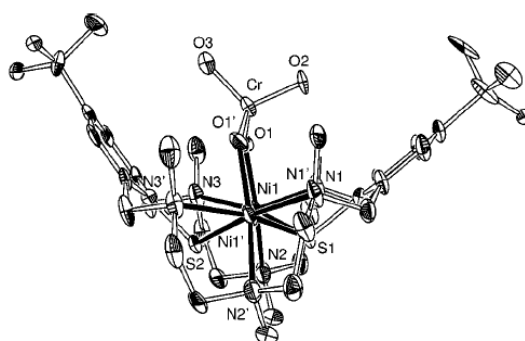
**Fig. 2.5. Structura cristalină a combinației complexe 10.**

Structura cristalină a  $10\text{-ReO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  constă din complexul binuclear perrenat, anionul de renat și molecule de apă solvate. După cum se vede din Figura 2.5, complexul 10 este izostructural cu 2. În contrast cu 2, atomii de oxigen terminali ai celor două grupe  $\text{ReO}_4^-$  sunt incluși în legăturile de interacțiune de hidrogen cu moleculele de apă ca solvent de cristalizare.

Combinăția complexă 11 (Figura 2.6) este primul exemplu al entității de  $[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{L}')]$ , care coordonează un coligand bivalent. O deosebire remarcabilă între combinațiile complexe 2 și 11 este în lungimea medie a legăturii  $\text{Ni}\cdots\text{O}$ , care în complexul sulfat este mult mai mică decât în complexul perchlorat. Complexul volframat 14 este izostructural cu 11.



**Fig. 2.6. Structura cristalină a combinației complexe neutre 11.**



**Fig. 2.7. Structura cristalină a combinației complexe neutre 12.**

La evaporarea lentă a soluției în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a complexului cromat 12, s-au obținut cristale de culoare oranj, supuse analizei cu metoda cu raze X. Cu toate că determinarea structurii a fost de o calitate joasă, aceasta totuși poate servi drept confirmare a formării și legăturii atomilor în complexul neutru 12, structura căruia este prezentată în Figura 2.7.

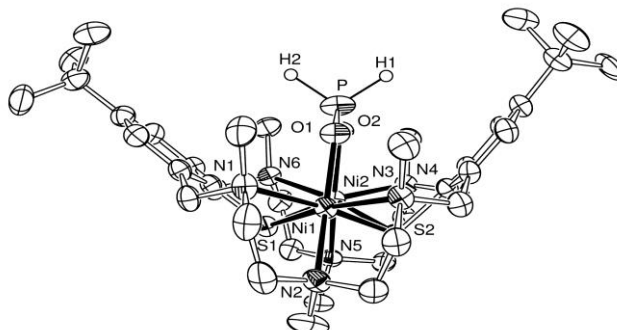
În combinația complexă binucleară 11  $\mu_{\text{ef}}$  se mărește de la  $4,58 \mu_{\text{B}}$  la 295 K până la valoarea maximă de  $5,14 \mu_{\text{B}}$  la 25 K, apoi descrește brusc până la  $4,94 \mu_{\text{B}}$  la 4,4 K. Această comportare indică asupra unei interacțiuni feromagnetice de schimb intramoleculare între doi ioni  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Dependența de temperatură a  $\mu_{\text{ef}}$  pentru complexul 13 este similară cu cea a complexului 11.

#### 2.4. Coordinarea ionului de $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ în complecșii macrociclici binucleari de nichel(II)

Întru dezvoltarea în continuare a chimiei coordinative a acestor complecși, s-a efectuat sinteza și caracterizarea complecșilor  $[\text{LNi}_2(\mu\text{-L})]$ , având drept coligand anionul  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . Reacția de substituție în  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-ClO}_4)]\text{ClO}_4$  cu  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{H}_2\text{PO}_2$  duce la formarea complexului hipofosfit  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{PH}_2)]^+$  (15) [8].

Structura cristalină a  $15\text{-BPh}_4\cdot\text{MeCN}$  (Figura 2.8) constă din cationi discreți  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{PH}_2)]^+$ , anioni  $\text{BPh}_4^-$  și moleculele solvate de MeCN. Ligandul hipofosfit leagă prin punte doi atomi de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  cu o distanță  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  de  $3,600(1) \text{ \AA}$ . Înconjurarea coordinativă a atomilor de nichel

este un octaedru distorsionat, care se manifestă prin devieri mari de la unghiurile ideale de legătură. Lungimea medie a legăturilor Ni-O de 2,030(2) Å este puțin mai lungă decât în complexul  $[(L)Ni_2(\mu-O_2P(OH_2))]^+$ , ceea ce indică că hipofosfitul se leagă mai slab în fragmentul binuclear  $[Ni_2L]^{2+}$  decât dihidroxofosfatul.



**Fig. 2.8. Structura cationului  $[(L)Ni_2(\mu-O_2PH_2)]^+$  în cristalele  $15-BPh_4 \cdot 3MeCN$ . Atomii de hidrogen (cu excepția grupului  $PH_2$ ) sunt omiși pentru claritate.**

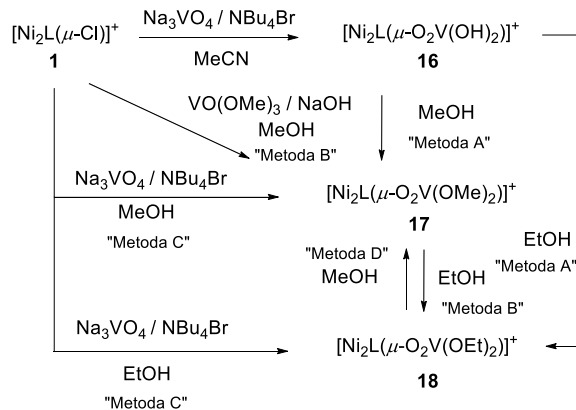
Structura cristalină a  $15-BPh_4 \cdot MeCN$  (Figura 2.8) constă din cationi discreți  $[(L)Ni_2(\mu-O_2PH_2)]^+$ , anioni  $BPh_4^-$  și moleculele solvate de MeCN. Ligandul hipofosfit leagă prin punte doi atomi de  $Ni^{II}$  cu o distanță  $Ni \cdots Ni$  de 3,600(1) Å. Înconjurarea coordinativă a atomilor de nichel este un octaedru distorsionat, care se manifestă prin devieri mari de la unghiurile ideale de legătură. Lungimea medie a legăturilor Ni-O de 2,030(2) Å este puțin mai lungă decât în cationul  $[(L)Ni_2(\mu-O_2P(OH_2))]^+$ , ceea ce indică că hipofosfitul se leagă mai slab în fragmentul binuclear  $[Ni_2L]^{2+}$  decât dihidroxofosfatul.

Având în vedere că hipofosfiții ușor se oxidează, tratarea complexului hipofosfit  $15ClO_4$  cu  $H_2O_2$  în metanol la refluxare conduce la schimbarea culorii soluției de la verde la verde-pal, iar în loc de complexul anticipat cu punte fosfit sau fosfat, se formează un alt complex hipofosfito  $[(L')Ni_2(\mu-O_2PH_2)]ClO_4$  suportat de ligandul hexaaminodifenilsulfonat  $(L')^{2-}$ . Astfel, în loc de oxidarea coligandului hipofosfit, are loc oxidarea sulfului ligandului de suport  $N_6S_2$  până la cunoscutul ligand  $N_6(SO_3)_2$  (hexaaminodifenilsulfonat)  $(L')^{2-}$ . Stabilitatea ionului de  $H_2PO_2^-$  față de procesul de oxidare este atribuită protecției sterice a cavității de legături a fragmentului  $[Ni_2L]^{2+}$ .

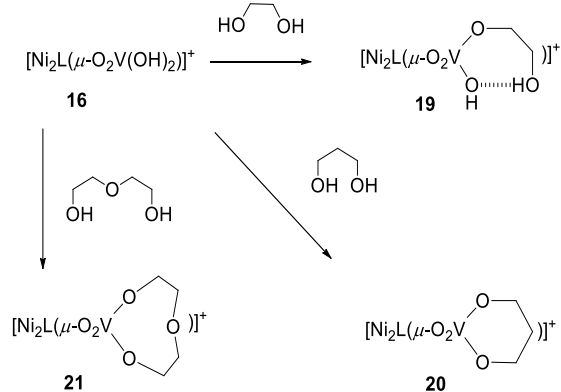
## **2.5. Reactivitatea complexilor binucleari amino-tiofenolați de nichel cu $VO_2(OH)_2^-$ și $VO_2(OR)_2^-$ în calitate de coliganzi de punte**

În acest scop, s-au sintetizat combinațiile complexe binucleare de nichel cu ioni ortovanađați în cavitatea de legătură și s-au investigat reacțiile selective de esterificare producând complexii  $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OR)_2)]^+$  cu diesterii vanadați tetracoordați în calitate de coliganzi [9].

Astfel, complexul  $[(L)Ni_2(\mu-Cl)]^+$  (**1**) a fost tratat în mediu de MeOH cu vanadat de sodiu în stare solidă și  $nBu_4NBr$  pentru a solubiliza ionul de vanadat. Însă acest procedeu a condus la formarea complexului  $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OMe)_2)]^+$  (**17**), datorită solvolizării complexului intermediar  $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OH)_2)]^+$  (**16**) (Figura 2.9, "Metoda C"). Încapsularea intermediarului **16** s-a reușit prin efectuarea reacției în mediu de acetonitril, iar complexul **16** s-a izolat sub formă de sare de  $ClO_4^-$  (sau  $BPh_4^-$ ). Izolarea complexului **16** a permis efectuarea reacțiilor de solvoliză cu alcooli. Într-adevăr, atunci când **16**- $BPh_4$  este dizolvat în MeOH are loc metanolizarea și complexul **17** poate fi izolat ca sare de  $BPh_4^-$  ("metoda A"). De asemenea, complexul **17** poate fi obținut prin reacția complexului **1** cu  $O_2V(OMe)_2^-$  ("metoda B"), iar atunci când **17**- $BPh_4$  este agitat în EtOH decurge etanolizarea și complexul **18**- $BPh_4$  poate fi obținut ("metoda B"). Complexul **18**- $BPh_4$  este accesibil din **1** sau **16**, prin alte procedee descrise anterior pentru **17**- $BPh_4$ . În cele din urmă, **17**- $BPh_4$  ar putea fi regenerat din **18**- $BPh_4$  prin solvoliză cu MeOH ("metoda D"). Pentru a vedea, dacă esterii vanadați pentacoordinați pot să se acomodeze în cavitatea de legături a fragmentului  $[Ni_2L]^{2+}$  s-au efectuat reacțiile de transesterificare a **16**- $BPh_4$  cu etilenglicol, propan-1,3-diol și dietilenglicol. În cazul etilenglicolului, doar o singură grupă OH reacționează, și se formează complexul **19**. Ceilalți doi dioli cu lanțuri alchil mai lungi produc esterii ciclici  $[Ni_2L(O_2V(OCH_2)_2CH_2)]^+$  (**20**) și  $[Ni_2L(O_2V(OCH_2CH_2)O)]^+$  (**21**) (Figura 2.10).



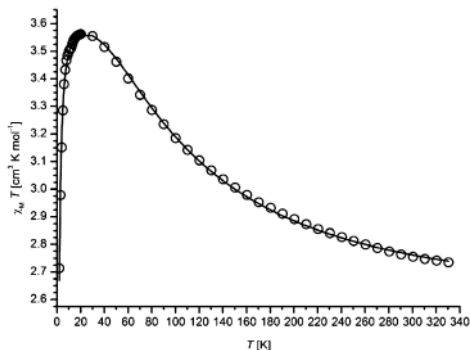
**Figura 2.9. Schema sintezei combinațiilor complexe 16-18.**



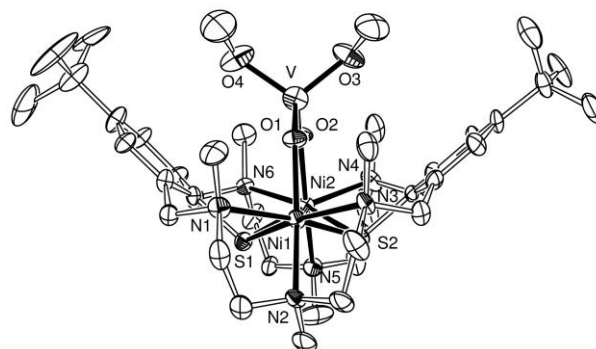
**Figura 2.10. Schema sintezei combinațiilor complexe 19-21.**

Figura 2.11 ilustrează dependența de temperatură a susceptibilității magnetice molare a complexului **17**- $BPh_4$ , care crește de la  $2.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $4,68 \mu_B$ ) la 330 K până la o valoare maximă de  $3,56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $5,34 \mu_B$ ) la 20 K, iar apoi scade la  $2,71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $4,66 \mu_B$ ) la 2 K. Acest comportament indică o interacțiune feromagnetică intramoleculară de schimb între cei doi ioni de  $Ni^{II}$  cu o stare de bază a complexului  $S = 2$ .

Structura complexului 17-BPh<sub>4</sub>·xCH<sub>3</sub>CN (Figura 2.12) constă din complexii cationici [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-VO<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, anionii de tetrafenilborat și moleculele solvate de CH<sub>3</sub>CN. Cationul [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OMe)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> este izostructural cu alți complexi de nichel, cu grupa VO<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub><sup>-</sup> fiind coordonată într-un mod bidentat punte.

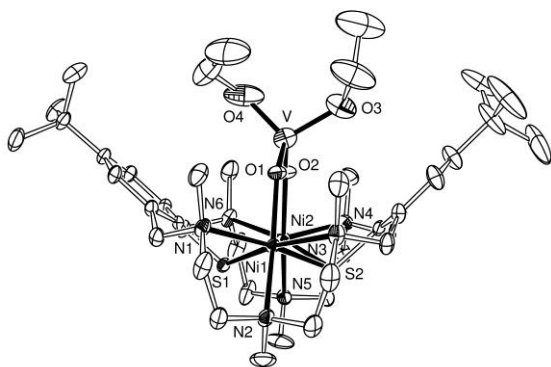


**Fig. 2.11.** Dependența de temperatură a  $\chi_M T$  pentru 17-BPh<sub>4</sub> (pe complex binuclear)

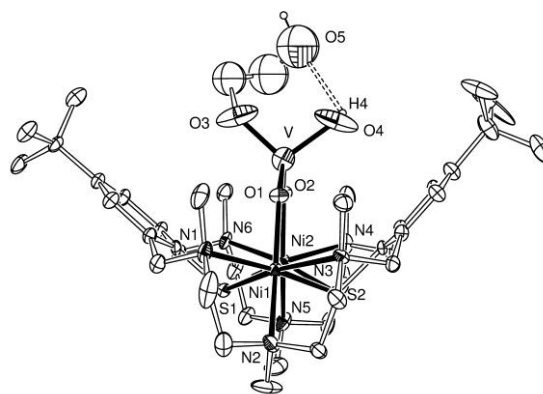


**Fig. 2.12.** Structura cationului [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OMe)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> în 17-BPh<sub>4</sub>·xMeCN

Determinarea structurii cristaline a [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OEt)<sub>2</sub>)]BPh<sub>4</sub>·xMeCN (18-BPh<sub>4</sub>·xMeCN) confirmă prezența cationilor [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OEt)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, anionilor de tetrafenilborat și moleculelor de acetonitril ca solvent de cristalizare (Figura 2.13). Atomii de nichel sunt într-o înconjurare octaedrică N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O puternic distorsionată, fiind coordinați de doi atomi de sulf și trei atomi de azot ai ligandului macrociclic și o punte simetrică - ionul [μ<sub>1,3</sub>-O<sub>2</sub>V(OEt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.



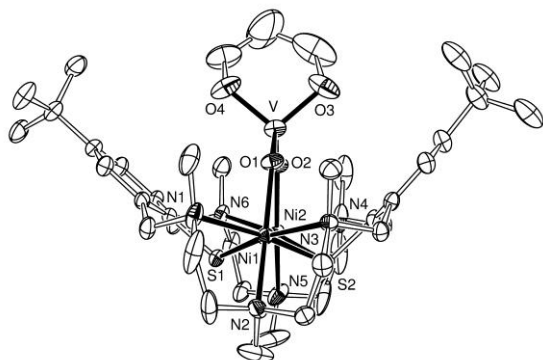
**Fig. 2.13.** Structura cationului [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-VO<sub>2</sub>(OEt)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> în 18-BPh<sub>4</sub>·xMeCN.



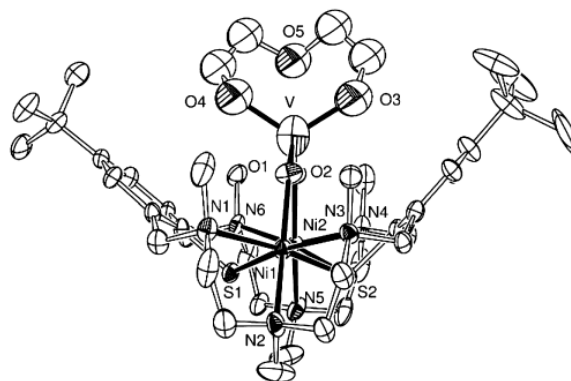
**Fig. 2.14.** Structura cationului [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-VO<sub>2</sub>(OH)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH))]<sup>+</sup> în 19-BPh<sub>4</sub>·xMeCN.

Structura cristalului 19-BPh<sub>4</sub>·xMeCN (Figura 2.14) este constituită din anionii de tetrafenilborat, cationul [(L)Ni<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>V(OH)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH))]<sup>+</sup> și moleculele solvate dezordonate de acetonitril. Structura cristalină confirmă prezența unui monoester aciclic. Vanadatul 19-hidroxietyl are o legătură de hidrogen intramoleculară cu unitatea terminală V-OH, asupra căreia indică distanța O4...O5 de 2,797 Å. Compusul macrociclic [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)]BPh<sub>4</sub>·xMeCN

(20-BPh<sub>4</sub>·xMeCN) adoptă conformația în formă de con, așa cum s-a observat în complexii 17-19. Fiecare atom de Ni este coordonat de doi atomi de S și trei atomi de N de la ligandul de suport și un atom de O prin puntea-μ<sub>1,3</sub> a ionului [O<sub>2</sub>V(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> într-o formă octaedrică puternic deformată (Figura 2.15). Chelatul 1,3-propandiol formează cu atomul de vanadiu pseudotetraedric un inel din șase membri.



**Fig. 2.15. Structura cationului**  
**[(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V((OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>))]⁺**  
**în cristalele 20-BPh<sub>4</sub>·xMeCN.**



**Fig. 2.16. Structura cationului**  
**[(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)]⁺**  
**în cristale de 21-BPh<sub>4</sub>·xMeCN**

Figura 2.16 ilustrează o reprezentare ORTEP a cationului [(L)Ni<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>V(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>. Vanadiul este chelat cu unitatea de dietilenglicol, iar oxigenul eteric rămâne necoordinat (V···O(5) 2,925(3) Å), acordând sprijin ipotezei, că complexul de vanadat pentacoordinat nu poate fi acomodat în cavitatea de legături ale [Ni<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup>. Unitatea [O<sub>2</sub>V((OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> în 21 este mai puțin distorsionată de la simetria tetraedrică decât în 20. Subunitatea [Ni<sub>2</sub>L]<sup>2+</sup> în 21 și în 17-20 sunt structural asemănătoare, iar distanțele Ni–N și Ni–S se află în limite foarte înguste.

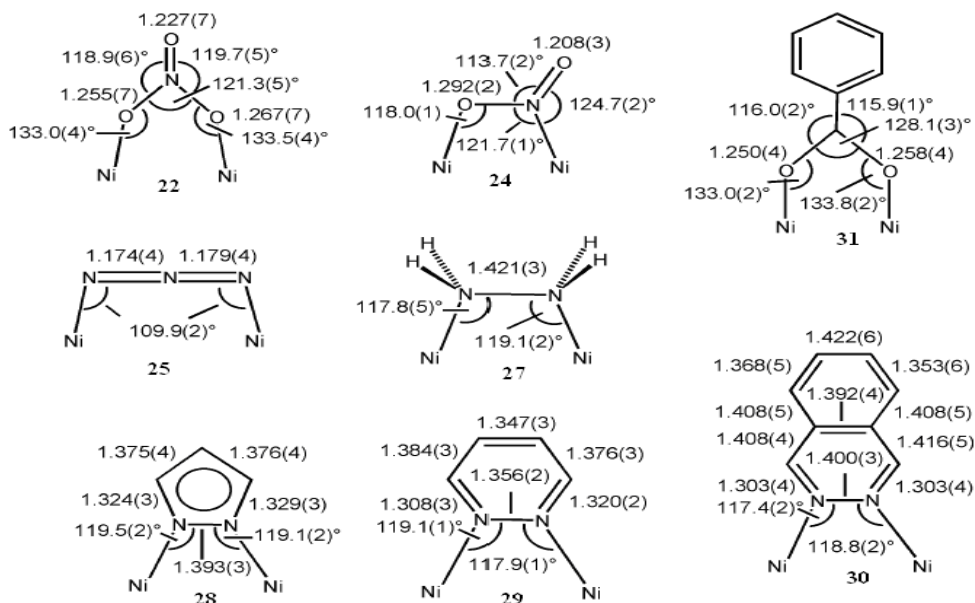
### 3. Anioni ce conțin azot în calitate de coliganzi în complexii binucleari macrociclici

#### 3.1. Azoliganzi în rol de punți în combinațiile complexe macrociclice binucleare ale nichelului

S-a examinat capacitatea fragmentului [(L)Ni<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> de a lega alți coliganzi oxogenați, precum nitratul-22, nitritul-24, azidul-25, hidrazina-27, pirazolul (pz)-28, piridazina (pydz)-29, ftalazina (phtz)-30 și benzoatul (OBz)-31. În fiecare caz s-au obținut monocristale bune pentru determinarea structurii prin metoda difracției cu raze X [10,11].

Combinațiile complexe 22, 24, 25, 27, 28 și 31 au fost obținute prin tratarea 1-ClO<sub>4</sub> cu un exces (2-5 ori) al sării de sodiu a anionului corespunzător sau hidrazina hidrată în 27. În două cazuri 22-NO<sub>3</sub> și 25-N<sub>3</sub>, complexii au fost obținuți cu liganzii NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (23) și respectiv N<sub>3</sub><sup>-</sup> (26), ca contranioni. Derivații dicationici de piridazină 29 și ftalazină 30 au fost sintetizați prin tratarea

1-ClO<sub>4</sub> cu Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> în acetonitril, urmată de înlăturarea PbCl<sub>2</sub>(solid) prin filtrare și ulterior de adăția diazinei heterociclice neutre. Figura 3.1 prezintă modurile de legătură a coliganzilor în combinațiile complexe 22, 24, 25, 27-31 alături de lungimea legăturilor și unghiurilor selectate. După cum se observă, toți co-liganzii reacționează ca bidentați în rol de  $\mu_{1,n}$  punte ( $n = 2$  sau  $3$ ).



**Fig. 3.1. Modul de legătură, lungimea legăturilor [Å] și unghiurilor [°] ale coliganzilor în 22, 24, 25, 27-31**

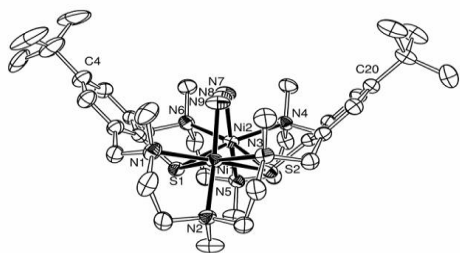
După cum se poate vedea din Figura 3.1, ionul nitrat în 22 este coordinat în modul  $\mu_{1,3}$  simetric - un mod tipic de coordinare a acestui anion, pe când ionul nitrit în combinația 24 confirmă forma  $\mu_{1,2}$  -nitro de punte. Anionul linear triatomic azid poate uni două centre de nichel prin modul „end-on” ( $\mu_{1,1}$ -N<sub>3</sub>) sau „end-to-end” ( $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>), cel din urmă fiind prezentat în structura din Figura 3.2.

De notat că unghiul Ni-N-N este de 109,9 (2)° în combinație cu planaritatea grupului Ni-N<sub>3</sub>-Ni (unghiul torsional  $\tau = 0^\circ$ ). Aceasta relevă că cavitatea de legături a complexului [(L)Ni<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> acceptă acomodarea moleculelor „oaspete” într-un mod neobișnuit de coordinare.

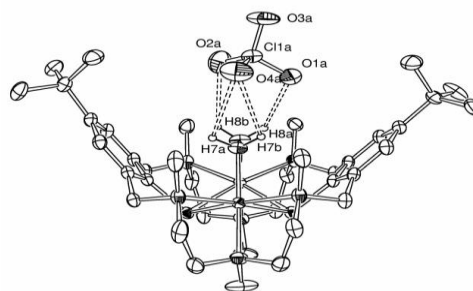
Complexul cu hidrazina 27 demonstrează un exemplu rar pentru o conformație neobișnuită a moleculei N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> care adoptă conformația *cis* (ecliptică,  $\tau \sim 3,7^\circ$ ), ceea ce este fără precedent în combinațiile complexe hidrazinice binucleare ale metalelor de tranziție. Ionul perchlorat în structură este situat deasupra moleculei de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, între două grupe *terț*-Bu (Figura 3.3).

Pentru complexul 24-BPh<sub>4</sub>, produsul  $\chi_M T$  succesiv se mărește de la 2,54 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> la 300 K până la un maximum de 3,14 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> la 22 K, apoi se micșorează brusc până la 2,56 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> la 2 K. Această evoluție indică o interacțiune feromagnetică de schimb intramolecular între doi ioni de Ni<sup>II</sup> în 24. O comportare similară a fost observată pentru compușii 29, 31, 4.





**Fig. 3.2. Structura moleculară a compusului 25.**



**Fig. 3.3. Interacțiunea intermoleculară de legătură de hidrogen între complexul 27 și anionul  $\text{ClO}_4^-$**

Comportarea criomagnetică a complexului 25-BPh<sub>4</sub> cu punte azidă este complet diferită. În acest caz, valoarea  $\chi_{\text{M}}T$  de 1,75 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> la 300 K (3,74  $\mu_{\text{B}}$ ) inițial descrește monoton până atinge un platou la ~ 40 K cu 0,39 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> (1,77  $\mu_{\text{B}}$ ) și apoi se micșorează încet până la 0,26 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> (1,44  $\mu_{\text{B}}$ ) la 2 K, ceea ce indică o cuplare antiferomagnetică între doi ioni de Ni(II) în complexul 25, care poate fi explicată prin asumarea unei interacțiuni puternice antiferomagnetice de schimb prin ionul de azidă, care învinge cuplarea feromagnetică prin punțile de tiolat.

### 3.2. Pirazolații în rol de punți în combinațiile complexe macrociclice ale nichelului

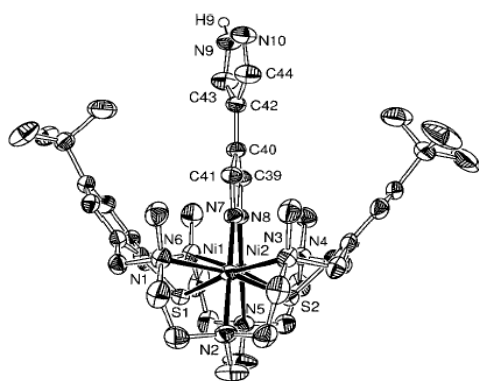
Considerând interesul sporit privind designul materialelor magnetice bazate molecular, folosind molecule cu spin înalt de nuclearitate avansată, s-a inițiat sinteza și studiul combinațiilor complexe în care unitatea [(L)Ni<sub>2</sub>] este legată cu 4,4'-bipirazol (H<sub>2</sub>bpz), 1,4-bis(4-pirazol)benzen (H<sub>2</sub>bpzb) și ligandul neutru 4,4-bipiridazin (bpdz). Încercările de a lega două unități [(L)Ni<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cu dianionul (bpz)<sup>2-</sup> au eșuat. Tratarea 1-ClO<sub>4</sub> cu trietilamonium 4,4'-bipirazolat în metanol conduce la formarea complexului [(L)Ni<sub>2</sub>(Hbpz)]ClO<sub>4</sub> (32-ClO<sub>4</sub>), probabil ca rezultat al cerințelor sterice ale grupelor *tert*-butil. Complecșii nichelului cu ligandul neutru *bpdz* au fost inaccesibili din 1-ClO<sub>4</sub>. Reacția de substituție reușește numai cu complexul mai labil de perclorat 2-ClO<sub>4</sub>, însă se formează doar complexul 1:1 de [(L)Ni<sub>2</sub>(bpdz)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (33-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) [12].

La această etapă, era evident că complecșii tetranucleari de Ni<sub>4</sub> vor fi accesibili numai cu bipirazolii mai lungi sau cu un precursor mai puțin voluminos al subunității [(L)Ni<sub>2</sub>]. Într-adevar, prin reacția 1-ClO<sub>4</sub> cu 0,5 echivalenți molari de (bpzb)<sup>2-</sup> în metanol, rezultă obținerea complexului [(L)Ni<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(bpzb)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (34-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Similar, reacția [(L<sup>2</sup>)Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]ClO<sub>4</sub> cu 0,5 echivalenți molari de (bpz)<sup>2-</sup> în metanol produce specia tetranucleară [(L<sup>2</sup>)Ni<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(bpz)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (35-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

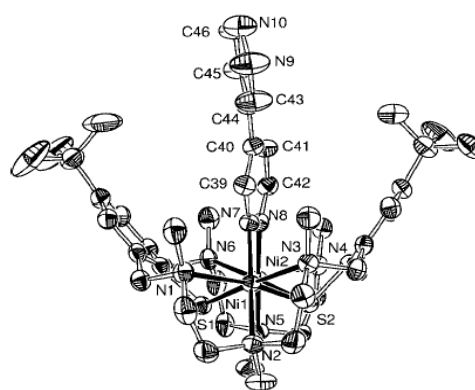
Structura cristalină a complexului 32-BPh<sub>4</sub>·1,5MeCN este compusă din cationi binucleari [(L)Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -Hbpz)]<sup>+</sup>, anioni de tetrafenilborat și molecule de acetonitril ca solvent de cristalizare și este expusă în Figura 3.4. Ligandul bipirazolat reacționează ca un ligand bidentat cu o unitate binucleară [(L)Ni<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> prin atomii N(7) și N(8) din inel. Atomii N(9) și N(10) rămân necoordinați.

Structură demonstrează că restul bipirazolat nu poate lega două unități de  $[(L)Ni_2]$  luând în considerație cerințele sterice ale grupelor *terț*-Bu, care împiedică formarea complexului tetranuclear, fapt confirmat prin descifrarea structurii cristaline a complexului 35-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Figura 3.5 demonstrează structura complexului binuclear de Ni<sup>II</sup> în cristalele 33-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3MeCN. În acest caz ligandul 4,4'-bipiridazin se coordonează la o unitate bioctaedrică  $[(L)Ni_2]^{2+}$  prin atomii de azot N(7) și N(8) ai inelului heteroatomic. Combinațiile complexe ale metalelor cu 4,4'-bipiridazina nu au fost descrise anterior. Lungimea medie a legăturii Ni–N<sub>piridazin</sub> de 2,159(2) Å este semnificativ mai mare decât distanța Ni–N<sub>pirazolat</sub> în 28 (2,043(2) Å) sugerând că bipiridazina neutră este legată mult mai slab la fragmentul binuclear  $[(L)Ni_2]^{2+}$  în 33 decât o face ligandul pirazolat cu sarcină în 32. Distanța Ni-Ni este de 3,401(1) Å.



**Fig. 3.4. Structura cationului  $[(L)Ni^{II}_2(Hbpz)]^+$  în cristalele 32-[BPh<sub>4</sub>]-1.5MeCN**



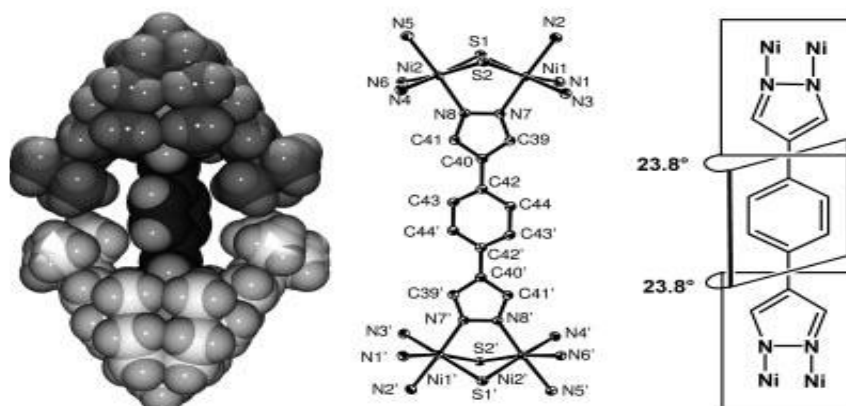
**Fig. 3.5. Structura cationului  $[(L)Ni^{II}_2(bpdz)]^{2+}$  în cristalele 33-[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·3MeCN**

Structură demonstrează că restul bipirazolat nu poate lega două unități de  $[(L)Ni_2]$  luând în considerație cerințele sterice ale grupelor *terț*-Bu, care împiedică formarea complexului tetranuclear, fapt confirmat prin descifrarea structurii cristaline a complexului 35-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

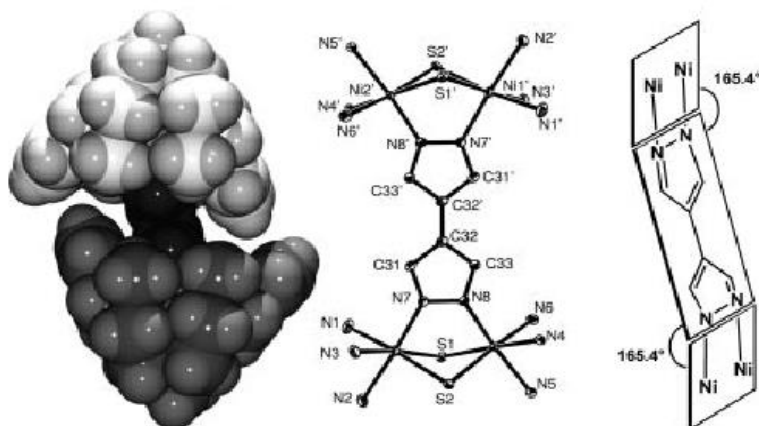
Combi-nația complexă 34-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6MeCN·2H<sub>2</sub>O cu șase molecule de acetonitril cocristalizate și două molecule de apă (Figura 3.6) confirmă abilitatea 1,4-bis(4'-pirazol)benzen de a lega două unități de  $[(L)Ni_2]^{2+}$ . Patru atomi de nichel hexacoordinați sunt aranjați într-un mod dreptunghiular, distanțele fiind 3,349(1) Å [Ni(1)···Ni(2)] și respectiv 14,040(1) Å [Ni(1)···Ni(2')]. De notat că planele Ni<sub>2</sub>-pirazolat sunt coplanare unul față de altul, iar inelul aromatic central este puțin răsucit în afara acestui plan ( $\tau = 23,8^\circ$ ) [12].

O vedere ORTEP a structurii dicationului 35-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> și a miezului central este prezentată în Figura 3.7. În contrast cu 32, resturile bipirazolate în 35 se comportă ca un ligand tetridentat de punte unind două subunități  $[(L^2Ni_2)]$  ca o consecință a absenței grupelor *terț*-Bu în  $(L^2)^{2-}$ . Ligandul bipirazolat ia o conformație planară și planul Ni<sub>2</sub>N<sub>2</sub> este doar puțin îndoit față de

planul bipirazolat (unghiul 165,4°). În general, această structură demonstrează cu claritate că două unități bioctaedrice pot fi legate de dianionul bipirazolat.



**Fig. 3.6.** Stânga: reprezentarea Van der Waals a cationului  $[(LNi^{II})_2(bpzb)]^{2+}$  în cristalele  $34-[BPh_4]_2 \cdot 6MeCN \cdot 2H_2O$ . Mijloc: reprezentarea ORTEP a miezului structurii 34 cu numerotarea atomilor. Dreapta: orientarea reciprocă a planurilor  $Ni_2$ pirazolat în 34

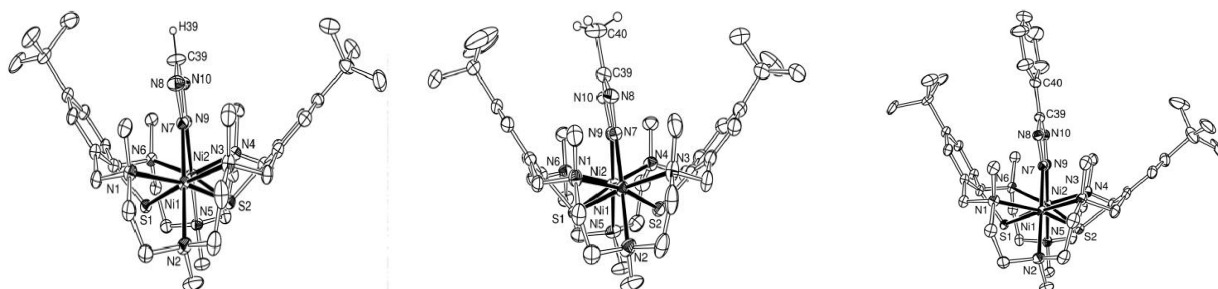


**Fig. 3.7.** Stânga: reprezentarea Van der Waals a dicationului  $[(L_2Ni^{II})_2(\mu\text{-bipirazolat})]^{2+}$  în cristalele  $35-[BPh_4]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ . Mijloc: reprezentarea ORTEP a miezului structurii 35 cu numerotarea atomilor. Dreapta: înclinarea planelor de  $Ni_2$ -pirazolat în 35

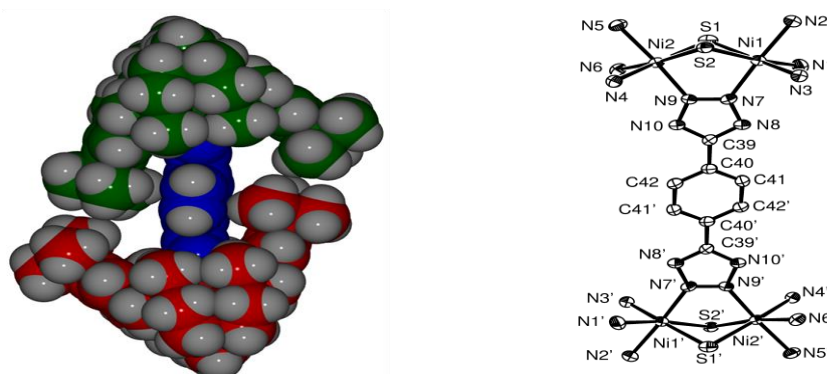
### 3.3. Combinații complexe macrociclice ale nichelului având ca punte anioni tetrazolați

Considerând importanța biologică și medicinală a azolilor, obținerea combinațiilor complexe de acest tip și studiul modului de coordinare a acestora cu fragmentul  $[(L)Ni_2]^{2+}$  prezintă un interes deosebit. S-a constatat că toți tetrazolații  $[R = H(36), Me(37), Ph(38)]$  reacționează cu  $1-ClO_4$  producând complecșii 36-39. Complexul tetranuclear  $[(L)Ni_2(1,4-(CN_4)_2-C_6H_4)][BPh_4]_2$  (39) s-a preparat prin reacția de substituție dintre complexul  $1-ClO_4$  și trietilamoniu de 5,5'-(1,4-fenilen)bis-1H-tetrazolato într-un raport molar de 1:2 [13, 14].

Structurile complexelor 36-BPh<sub>4</sub>·MeCN, 37-BPh<sub>4</sub>·2MeCN și 38-BPh<sub>4</sub>·MeCN au fost determinate prin difracția cu raze X pe monocristal. Structurile moleculare a cationilor 36-38 sunt prezentate în Figura 3.8.



**Fig. 3.8. Structura cationului 36, 37, 38 în cristalele 36-[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>·MeCN, 37-[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>·2MeCN și 38-[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>·MeCN**



**Fig. 3.9. Stânga: diagrama Van der Waals a dicationului  $[(L)Ni_2]^{2+}$  în cristale 39-2MeCN. Dreapta: reprezentarea ORTEP a structurii 39 cu atomii numerotați**

Toți tetrazolii se leagă cu fragmentul  $[(L)Ni_2]^{2+}$  ca punte bidentată prin doi atomi de azot din inel N(7) și N(9). Prin urmare, distanța Ni···Ni este aproape identică în toți trei compuși (media 3,394(1) Å). Lungimea medie a legăturii Ni-N(heterociclu) este 2,079(2) Å (36), 2,067(2) Å (37) și 2,061(3) Å (38), intermediare între cele din complexii cu pirazolul 28 (media 2,043(2) Å) și cu piridazină 29 (media 2,175(2) Å). Acest fapt sugerează că afinitatea de legătură a anionilor tetrazolați, față de subunitatea  $[(L)Ni_2]^{2+}$ , este intermediară între heterociclurile de pirazol și diazină neutră. În general, structurile demonstrează, că unitatea  $[(L)Ni_2]^{2+}$  poate să-și extindă cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea liganzilor tetrazolați cu modul- $\mu_{2,3}$  de punte.

Structura cristalină a combinației complexe 39-2MeCN este compusă din dicationii tetranucleari  $[(L)Ni_2]_2(1,4-(CN_4)_2C_6H_4)^{2+}$ , anionii de tetrafenilborat și moleculele de solvent de CH<sub>3</sub>CN (Figura 3.9). Unitatea bistetrazolată acționează ca ligand tetradentat de punte care unește două fragmente dinucleare  $[Ni^{II}_2L]^{2+}$  prin atomii de azot N(7) și N(9) din inel. Complexii 36-38 prezintă proprietăți magnetice similare. La temperatura camerei, valorile respective ale  $\mu_{ef}$  sunt

4,71  $\mu_B$ , 4,67  $\mu_B$  și 4,67  $\mu_B$  pe complex binuclear. Odată cu scăderea temperaturii, valorile  $\mu_{ef}$  cresc în mod constant la valori maxime de 5,60  $\mu_B$  (14 K), 5,35  $\mu_B$  (22 K) și 5,30  $\mu_B$  (20 K) pentru 36, 37 și respectiv 38. La diminuarea temperaturii, aceste valori scad din nou la 4,98  $\mu_B$ , 4,18  $\mu_B$  și 4,35  $\mu_B$  la 2 K. Pentru complexul tetranuclear 39, s-a observat un comportament ușor diferit, pentru început  $\mu_B$  crește de la 6,54  $\mu_B$  la 300 K la o valoare maximă de 7,65  $\mu_B$  la 18 K, apoi scade până la 5,62  $\mu_B$  la 2 K, indice a unei interacțiuni slabe feromagnetice de schimb în cadrul subunităților dinucleare, dar practic nici o interacțiune prin puntea bis-tetrazolată nu s-a depistat.

#### 4. Stabilizarea unor stări neobișnuite în cavitățile metalociclice

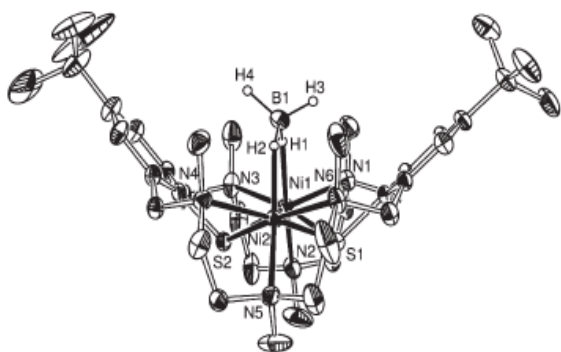
##### 4.1. Anionul de tetrahidroborat în rol de punte în combinații complexe macrociclice binucleare de nichel

Interesul pentru complecșii binucleari având ca punte ditiolații al căror model este o caracteristică a site-ului activ al enzimelor de hidrogenază, este un domeniu activ al ariei de cercetare. În scopul de a testa dacă complecșii de nichel similari suportați de ligandul  $L^{2-}$  hexaazaditionofenolat pot coordina anionul de tetrahidroborat ca coligand, s-au efectuat diverse sinteze.

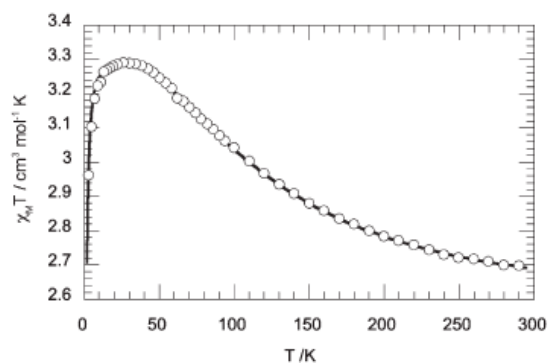
Prima tentativă a constat în tratarea complexului 1-ClO<sub>4</sub> cu <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub>, însă reacția n-a decurs. În cea de-a doua tentativă, folosind complexul 2-ClO<sub>4</sub>, reacția s-a produs, obținând compusul 40-ClO<sub>4</sub>, având ca punte anionul de tetrahidroborat. Spectrele în IR ale compusului solid 40-BPh<sub>4</sub>, manifestă benzi intense de absorbție la 2390, 2360, 2153 și 2071 cm<sup>-1</sup>, ceea ce indică asupra restului B-H și legăturii de punte B – H...Ni. Confirmarea finală s-a obținut prin analiza cu raze-X descifrând structura cristalină a 40-BPh<sub>4</sub>·2MeCN (Figura.4.1). După cum se observă ionul de BH<sub>4</sub><sup>-</sup> servește ca punte pentru două centre de Ni în mod simetric generând N<sub>3</sub>Ni<sup>II</sup>(μ-S)<sub>2</sub>(μ-BH<sub>4</sub>)Ni<sup>II</sup>N<sub>3</sub> – miezul structurii, care nu a fost observat anterior în investigațiile chimice ale compușilor nichel-tiolat. Distanța medie Ni – H este de 1,89(4)Å [15, 16].

Măsurătorile susceptibilității magnetice efectuate au demonstrat, că valoarea produsului  $\chi_m T$  treptat se mărește de la 2,69 cm<sup>3</sup>K mol<sup>-1</sup> la 295 K la maximum de 3,29 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> la 28 K, apoi brusc se micșorează până la 2,74  $\mu_B$  la 2 K (Figura 4.2). Această comportare indică o interacțiune feromagnetică de schimb intramoleculară între doi ioni de Ni<sup>2+</sup> în 40. Interesant că valoarea  $J$  de 27 cm<sup>-1</sup> este cu mult mai mare decât cea care a fost observată în complecșii binucleari ai Ni(II) cu  $L^{2-}$ . Dovadă că interacțiunea feromagnetică de schimb este efectuată nu numai prin funcționarea punții de tiolat, dar și prin puntea  $\mu_{1,3}$  a ionului de BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. O astfel de proprietate a ionului de BH<sub>4</sub><sup>-</sup> nu a fost documentată anterior în literatura de specialitate, sugerându-ne folosirea acestui bloc la construirea materialelor moleculare magnetice. Rezultatele au demonstrat că 40 reacționează cu reagenții protici HA; precum HCl, H<sub>2</sub>O sau HCOOH cu

eliminarea de hidrogen și formarea complexului  $[(L)Ni_2^{II}(L')]^+$  respectiv ( $L' = Cl, OH$  și  $HCO_2^-$  – 41). Complexul 41 poate fi ușor obținut prin reacția 40 cu  $CO_2$ . Spectrele în IR a 41-BPh<sub>4</sub>, indică două benzi de absorbție la 1602 și 1424  $cm^{-1}$ , atribuite frecvențelor de valență simetrice și asimetrice ale ionului de formiat punte  $\mu_{1,3}$ , stare confirmată și prin descifrarea structurii cristaline cu raze X a 41-BPh<sub>4</sub>.



**Fig. 4.1. Structura complexului 40**



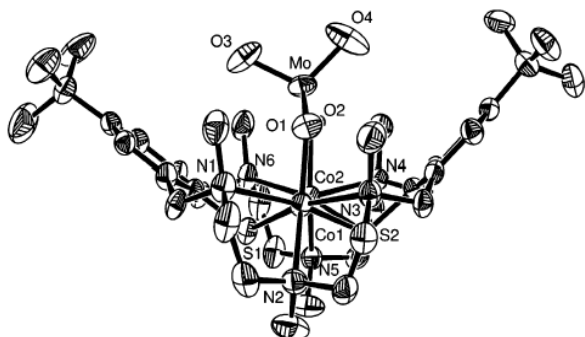
**Fig. 4.2. Diagrama dependenței  $\chi_M T$  de T pentru 40-BPh<sub>4</sub>**

#### 4.2. Stabilizarea anionului de $[MoO_3(OCH_3)]^-$ în compuşii macrociclici ai cobaltului

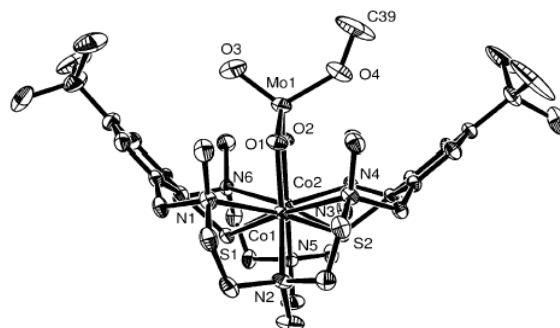
Depistarea faptului că anionii tetraedrici pot fi ușor fixați în cavitatea de legături a complexilor  $[(L)M_2]^{2+}$ , ne-a condus la studiul capacității fragmentului  $[(L)M_2]^{2+}$  de a lega oxoanionii tetraedrici ai metalelor de tranziție. În acest context s-a reușit captarea și stabilizarea ionului de  $MoO_3(OMe)^-$  drept coligand în cavitatea complexului binuclear de cobalt  $[(L)Co_2]^{2+}$ . Complexul de cobalt 3-ClO<sub>4</sub> a fost tratat cu  $(n-Bu_4N)_2MoO_4$  în  $CH_3CN$  timp de 12 ore, obținându-se compusul 42. Altă tentativă a fost sinteza compusului 42 prin reacția directă a 3-ClO<sub>4</sub> cu un exces de  $(HNEt_3)_2MoO_4$  în metanol, aceasta rezultând în formarea compusului 43.

Structura cristalină a 42- $CH_2Cl_2$  (Figura 4.3) constă din complecși neutri și molecule de  $CH_2Cl_2$  ca solvent. Nu există nicio interacțiune intermoleculară între componente. Macrociul adoptă conformația conică, observată în  $[(L)Co_2(\mu-OAc)]^+$ . Fiecare atom de Co este coordonat cu doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport și un atom de oxigen de la ionul  $\mu_{1,3}-MoO_4^{2-}$ , care servește ca punte într-un mod octaedric deformat. Blocul  $MoO_4^{2-}$  este ușor înclinat în exteriorul planului  $Co_2O_2$  cu atomul oxo O(3) orientat în direcția unui inel benzenic. Descifrarea structurii cristaline a 43-6MeOH confirmă prezența  $\eta^2$ -mono-metilortomolibdatului coordonat situat în cavitatea fragmentului  $[(L)Co_2^{II}]^{2+}$  (Figura 4.4). Componentele suplimentare sunt ionul exterior centrosimetric  $[Mo_4O_{10}(OCH_3)_6]^{2-}$  și moleculele solvate de MeOH. O moleculă de MeOH este unită prin legături de hidrogen cu unitatea de  $MoO_3(OMe)^-$ . Înclinația

unității  $\text{MoO}_3(\text{OMe})^-$  către grupa *t*-Bu a ligandului macrociclic este un indice al interacțiunii intramoleculare Van der Waals  $\{\text{H}(39_a)\cdots\text{H}(36_b) = 2,313 \text{ \AA}\}$  [17].



**Fig. 4.3. Structura complexului neutru 42 în cristalele 42- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$**



**Fig. 4.4. Structura cationului 43 în cristalele 43-6 $\text{CH}_3\text{OH}$**

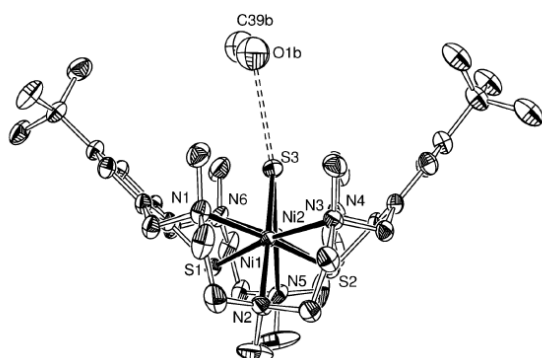
#### 4.3. Combinații complexe macrociclice ale nichelului, având ca coliganzi anionii $\text{HS}^-$ și $\text{S}_6^{2-}$

Încercările inițiale în vederea sintezei complexului cu hidrosulfură  $[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-SH})]^+$  (44), urmând metoda de obținere a complexului  $[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})]^+$  din  $1\text{-ClO}_4$  și  $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{OH}$ , au fost surprinzătoare, deoarece complexul  $1\text{-ClO}_4$  s-a dovedit a fi inert la substituție în reacțiile cu  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sau  $(\text{Et}_4\text{N})\text{SH}$ . Reducerea sulfurii elementare de către complexul borohidrat  $[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-BH}_4)]^+$  a fost un procedeu de alternativă. Într-adevăr, la tratarea  $40\text{-ClO}_4$  cu un echivalent de sulf praf în  $\text{CH}_3\text{CN}$  duce la formarea respectivului complex hidrosulfuros 44.

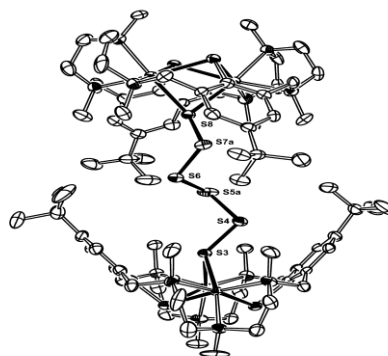
Prezența polisulfurilor a fost confirmată prin izolarea complexului hexasulfurii  $\{[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}]_2(\mu\text{-S}_6)\}(\text{BPh}_4)_2$  (45). Acest produs se poate reproduce atunci când  $[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}(\mu\text{-BH}_4)]^+$  este tratat cu sulf elemental în  $\text{MeCN}$  în proporție molară de 1:3. Dintre toate polisulfurile, numai  $\text{S}_6^{2-}$  fitează cel mai bine spațiul dintre două molecule de  $[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}]^{2+}$  [18].

Descifrarea structurii  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-SH})]\text{BPh}_4\cdot\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  confirmă prezența cationului  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-SH})]^+$  (Figura 4.5). Există și o moleculă solvată de  $\text{MeOH}$ , care este aranjată în vecinătatea unității  $\text{SH}$  ( $\text{S}\cdots\text{O}^{\text{MeOH}} 3,285 \text{ \AA}$ ), ceea ce indică o legătură slabă de hidrogen  $\text{SH}\cdots\text{O}^{\text{MeOH}}$ . După cum este cunoscut, complexul 44 este primul complex cu grupa  $\text{SH}$ . Lungimea medie a legăturii  $\text{Ni-SR}$ (tiolat) în 44 este  $2,479(1) \text{ \AA}$ , tipică pentru complecșii  $\text{Ni}^{\text{II}}$  tiolați hexacoordinați. Complexul  $\{[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}]_2(\mu\text{-S}_6)\}(\text{BPh}_4)_2\cdot 5\text{MeCN}$  constă din dicationul individual tetranuclear  $\{[(\text{L})\text{Ni}_2^{\text{II}}]_2(\mu\text{-S}_6)\}^{2+}$ , anionul de tetrafenilborat și moleculele solvate de acetonitril. Două subunități dinucleare sunt legate prin intermediul lanțului helical  $\text{S}_6^{2-}$  (Figura 4.6). Trebuie de menționat că lungimea legăturilor  $\text{Ni}-\mu\text{-S}_6$  în 45 (în medie  $2,479(2) \text{ \AA}$ ) este semnificativ mai scurtă decât legătura  $\text{Ni}-\mu\text{-SH}$  în 44 (în medie  $2,527(1) \text{ \AA}$ ), ceea ce corelează perfect cu abilita-

tea puternică a legăturii- $\sigma$  a ionului  $S_6^{2-}$ . Prezentul mod de coordinare a dianionului  $S_6^{2-}$ , care unește două miezuri binucleare  $N_3Ni(\mu-SR)_3NiN_3$ , este fără precedent în literatura de specialitate.



**Fig. 4.5. Structura complexului 44 în cristalul 44-BPh<sub>4</sub>·MeOH·2H<sub>2</sub>O**



**Fig. 4.6. Structura dicationului [(L)Ni<sub>2</sub><sup>II</sup>]<sub>2</sub>( $\mu$ -S<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> în cristalul 45-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5MeCN**

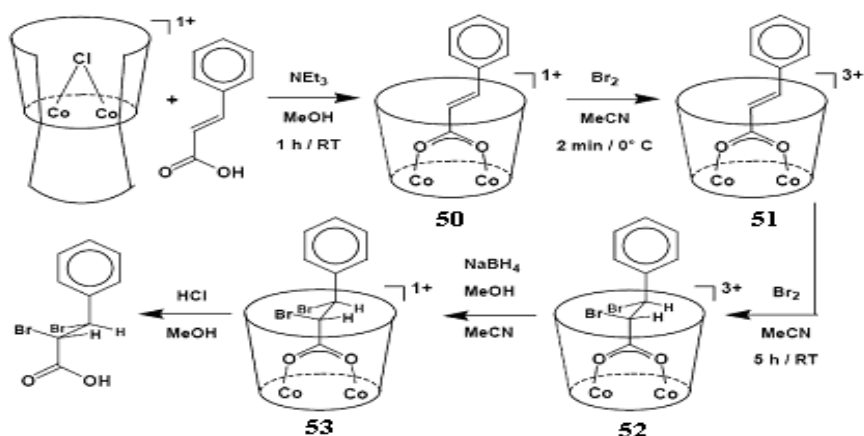
#### 4.4. Bromurarea alchenelor încapsulate în cavitatea macrociclului hexaazaditiofenolat

Studiul moleculelor container metalate prezintă un interes deosebit, deoarece proprietățile lor sunt deseori diferite de cele ale componentelor constituente. Acest fapt ne-a condus spre investigarea procesului de bromurare a liganzilor alcheni încapsulați în complecși de tipul A. Astfel complexul de tipul  $[(L)Co_2(\mu-O_2CR)]^{n+}$  purtător de liganzi carboxilați  $\alpha,\beta$ -nesaturați arată că cavitatea de legături exercită un efect stereochemic asupra cursului reacției de bromurare a subunităților încapsulate. Astfel, complexul  $[(L)Co^{II}_2(O_2C-CH=CH-Ph)]^+$  (50) a fost sintetizat prin reacția dintre  $3-ClO_4$  și acidul 3-fenilpropionic (acidul cinamic cu o legătură dublă), care ulterior a fost oxidat până la complexul  $[(L)Co^{III}_2(O_2C-CH=CHPh)]^{3+}$  (51) (Figura 4.7) [19].

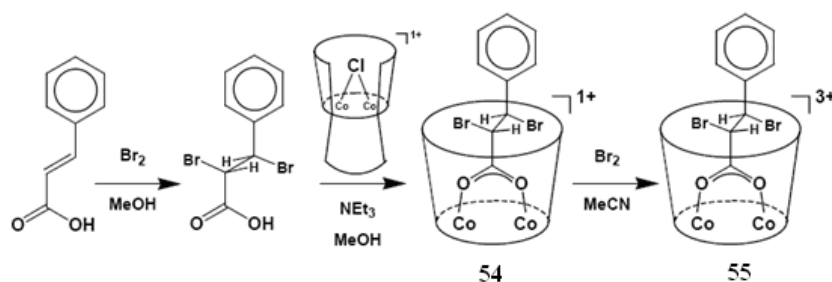
În condiții similare, a fost efectuată din nou o reacție cu bromul, însă de această dată cu complexul 51 deja oxidat, iar timpul reacției a fost extins la 5 ore, care duce la formarea complexului 52 caracterizat prin spectroscopia  $^1H$ -NMR. A fost surprinzător faptul că în spectrul  $^1H$ -NMR în loc de două dublete a protonilor olefinici (6,63 și 5,67 ppm, cu  $J = 16$  Hz), apar alte două dublete noi la 5,00 și la 7,12 ppm cu o constantă mică de cuplare ( $J = 2$  Hz). Această valoare a constantei de cuplare, indică asupra faptului că protonii alifatici au un unghi diedral mai mic de  $60^\circ$ . Spectrele  $^1H$  RMN nu indică în mod direct care produs a fost format.

Acidul cinamic liber reacționează cu bromul ( $Br_2$ ) și se obține acidul *trans*-2,3-dibromo-3-fenilpropionic (DBFP), spectrul  $^1H$  RMN al căruia demonstrează două dublete la 5,42 și 5,04 ppm cu o constantă de cuplare de 11,7 Hz (unghi diedru  $\approx 180^\circ$ ). Astfel, la interacțiunea DBFP, cu complexul  $[(L)Co^{II}_2(\mu-Cl)]^+$  s-a obținut complexul  $[(L)Co^{II}_2(DBFP)]^+$  (54), care apoi a fost oxidat cu bromul ( $Br_2$ ), obținându-se complexul  $[(L)Co^{III}_2(DBFP)]^{3+}$  (55) Figura 4.8.



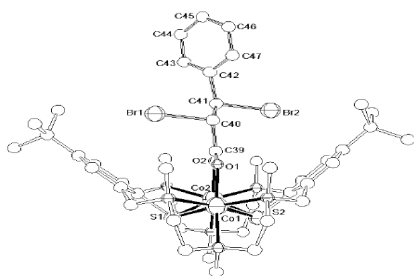


**Figura 4.7. Schema sintezei compusilor 50-53 și a acidului liber cis-2,3-dibromo-3-fenilpropionic (DBFP) în cavitatea hidrofobă a ligandului macrociclic**

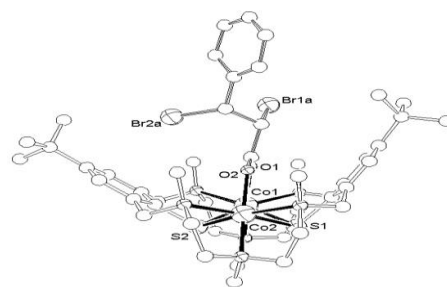


**Figura 4.8. Schema sintezei compuşilor 54 – 55**

Spectrul  $^1\text{H}$  RMN a complexului 55 este similar cu cel al complexelor 51 și 52. De asemenea, există o pereche de dublete pentru doi protoni ai căror deplasare chimică este la 4,77 și 4,52 ppm și au o constantă de cuplare de 11,9 Hz (unghi diedru  $\approx 180^\circ$ ). Aceste diferențe ale semnalelor ionului de cinemat bromurat în cavitatea din complexul 52 ar putea fi cauzate doar de o conformație diferită a substratului. Soluționarea acestei probleme a constat în creșterea monocristalelor și investigarea lor prin metoda analizei cu raze X. Descifrarea structurii complexului 54 (Figura 4.9) confirmă faptul că în complex este produsul așteptat de *trans* adiție a bromului cu forma acidului *trans*-2,3-dibromo-3-fenilpropionat. Descifrarea structurii complexului 53 (Figura 4.10) confirmă faptul că în complex este forma *cis* de adiție a bromului la acidul 2,3-dibromo-3-fenilpropionat [19]. Ambele structuri prezentate în Figurile 4.9 și 4.10 demonstrează, că în complexul 54-BPh<sub>4</sub> este produsul de *trans*-adiție, iar în 53-BPh<sub>4</sub> este molecula *cis*-2,3-dibromo-3-fenilpropionat și confirmă unghiurile diedre CH-CH ale substratului de  $\approx 180^\circ$  și  $<60^\circ$  care au fost obținute prin spectroscopia RMN  $^1\text{H}$  pentru complexele 52 și 55. Astfel cavitatea moleculară H<sub>2</sub>L blochează mecanismul normal al reacției și permite formarea doar a aducțiilor stereoselectivi cu *cis*-brom. Metoda nouă este în prezent aplicabilă numai la olefinele care conțin grupele (RCOO<sup>-</sup>), dar extinderea cavităților se apropie de conceptul general pentru bromurarea *cis* a olefinelor.



**Fig. 4.9. Structura cationului**  
 $[(L)Co^{II}_2(\mu\text{-trans-O}_2\text{C-CHBrCHBr-Ph})]^+$   
**în cristalul 54-BPh<sub>4</sub>.**



**Fig. 4.10. Structura cationului**  
 $[(L)Co^{II}_2(\mu\text{-cis-O}_2\text{C-CHBrCHBr-Ph})]^+$   
**în cristalul 53-BPh<sub>4</sub>.**

#### 4.5. Transfer de sarcină în combinațiile complexe ale nichelului cu ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat

Deoarece în complexii cobaltului la adăugarea bromului are loc oxidarea metalului până la +3, s-a studiat comportarea complexilor nichelului în acest caz. Într-adevăr, reacția dintre 4-ClO<sub>4</sub> cu un echivalent de Br<sub>2</sub> duce imediat la formarea aductului dibrom transfer de sarcină a complexului [(L)Ni<sub>2</sub>(OAc)Br<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) (56-ClO<sub>4</sub>), care realizată în propionitril duce la obținerea monocristalelor 56-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN potrivite pentru analiza cu raze X [20].

Structura 56-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN dezvăluie prezența cationului complex (Figura 4.11), anionului de ClO<sub>4</sub> și moleculelor de solvent. Aranjarea liniară RS-Br-Br (S-Br-Br = 178,51(3)<sup>o</sup>), alungirea semnificativă a distanței Br-Br la 2,6980(7) Å (comparativ cu 2,27 Å în Br<sub>2</sub> liber) și distanța S-Br de 2,401(1) Å, respectiv, confirmă natura transferului de sarcină (TS) în acest complex. Distanța S-Br este semnificativ mai lungă decât valoarea de 2,18 Å prezisă pentru legătura simplă covalentă S-Br și este în regiunea distanțelor S-Br raportate pentru aducții brom-tioeter cu TS (2,3-2,4 Å). Aducții dibrom la complexii de nichel tiolat nu au fost descriși până în prezent. Complexul 4-ClO<sub>4</sub> a fost tratat cu doi echivalenți de Br<sub>2</sub> în MeCN la 0°C pentru a obține aductul bis(dibrom) [(L)Ni<sub>2</sub>(OAc)(Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>), dar în loc de complexul [(L)Ni<sub>2</sub>(OAc)(Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) a fost obținut complexul dicationic sulfenilbromid [(L<sup>Br</sup>)Ni<sub>2</sub>(OAc)]·(Br<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (57) structura căruia constă din dicationii [Ni<sub>2</sub>L<sup>Br</sup>(OAc)]<sup>2+</sup> (Figura 4.12) și ionii exteriori de tribromid liniari. Distanța S-Br de 2,268(2) Å este semnificativ mai scurtă decât în 56 și este în regiunea 2,169(2)-2,255(5) Å tipică pentru legăturile S-Br covalente ordinare. Distanța Br(1)⋯Br(2) de 3,129(1) Å este un indiciu al unei interacțiuni slabe de legături între complexul sulfenil bromid și un ion de Br<sub>3</sub><sup>-</sup> adiacent (Figura 4.12). Aceasta este prima structură raportată a complexilor metalelor de tranziție cu un ligand arensulfenilbromid.

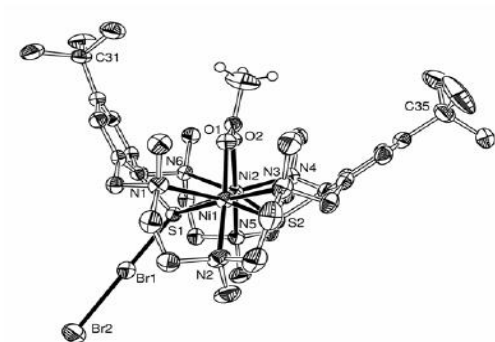


Fig. 4.11. O vedere laterală a structurii moleculare a complexului 56

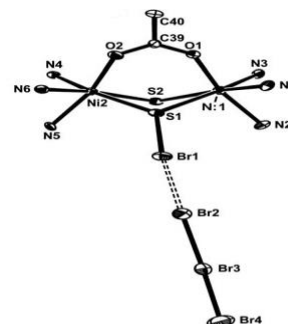


Fig. 4.12. Poliedrul de coordinare în 57 indicând interacțiunea secundară cu ionul de  $\text{Br}_3^-$

#### 4.6. Adsorbția moleculelor de $\text{I}_2$ de către complexii macrociclici poliazotiofenolați mediată de interacțiunile cu transfer de sarcină.

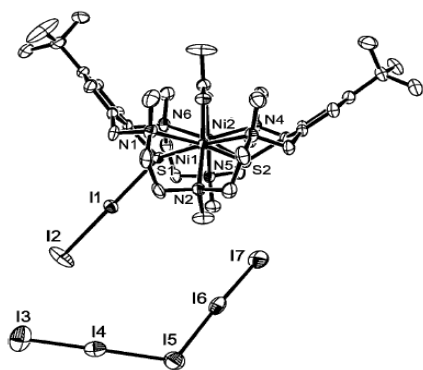
Căutarea de noi complecși cu transfer de sarcină cu halogenuri este un domeniu de cercetare atractiv, având în vedere importanța lor pentru multe aplicații practice.

Pentru obținerea aductului mono diiod s-a efectuat reacția dintre  $4\text{-ClO}_4$  cu cinci echivalenți de diiod în acetonitril la  $0^\circ\text{C}$  care duce imediat la formarea  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\text{OAc})\text{I}_2]^+$  (58) cu un randament de 73%. Spectrul în IR a 58 prezintă o bandă puternică la  $1579\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor asimetrice ale carboxilatului. Deplasarea roșie a acestei benzi (relativ cu  $4\text{-ClO}_4$ ,  $1588\text{ cm}^{-1}$ ) se datorează transferului de sarcină de la tiolat la orbitalul de antilegătura  $\sigma^*$  a  $\text{I}_2$ , ca urmare a scăderii încărcăturii pe atomul de S și creșterea sarcinii efective pe cei doi ioni de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

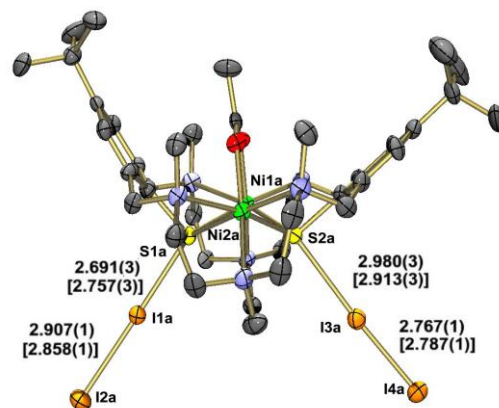
Determinarea structurii cristaline a 58 a confirmat prezența aductului diiodid  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\text{I}_2)]^+$  (Figura 4.13) și un contranion pentaiodid în formă de V [21].

O molecula de  $\text{I}_2$  este coordonată la unul dintre atomii de S de tiolat și legăturile S-I-I sunt aproape perfect liniare ( $\text{RS-I-I} = 179.54(3)^\circ$ ). Distanța legăturii S-I este  $2,755(2)\text{ \AA}$ , în timp ce distanța I-I este alungită până la  $2,894(1)\text{ \AA}$  față de  $2,667(2)\text{ \AA}$  în  $\text{I}_2$  liber în acord cu formularea  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\text{I}_2)]^+$  ca aduct cu transfer de sarcină.

Aductul bis( $\text{I}_2$ )  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\text{OAc})(\text{I}_2)_2](\text{I}_5)\text{I}_2$  (59) poate fi obținut în mod reproductibil prin reacția mono ( $\text{I}_2$ ) aductului  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\text{OAc})(\text{I}_2)](\text{I}_5)$  (58) cu un exces de 5 ori de  $\text{I}_2$  în acetonitril. Același produs este, de asemenea, accesibil direct din  $4\text{-ClO}_4$ , dar necesită 10 echiv. de  $\text{I}_2$ . Determinarea structurii cristaline a 59·MeCN confirmă prezența aductului bis( $\text{I}_2$ ). Unitatea asimetrică conține doi cationi cristalografic independenți  $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{OAc})(\text{I}_2)_2]^+$  dar chimic identici (Fig.4.14), doi ioni de  $\text{I}_5^-$ , două molecule de  $\text{I}_2$  și două molecule MeCN de cristalizare. Legăturile  $\text{RS}\rightarrow\text{I-I}$  sunt toate liniare, iar distanțele I-I sunt mai lungi decât în  $\text{I}_2$  liber ( $2,667(2)\text{ \AA}$ ) în acord cu transferul de sarcină de la tiolat la  $\text{I}_2$ . Distanțele S-I sunt, de asemenea, mai lungi decât valoarea de  $2,37\text{ \AA}$  pentru o legătură covalentă RS-I [21].



**Figura 4.13. Structura cationului**  
 **$[(L)Ni_2(\mu-OAc)(I_2)]^+$  și  $I_5^-$  în cristalul 58**



**Figura 4.14. Structura aductului**  
 **$[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$  în cristalele de 59 MeCN.**

Luând în considerație, afinitatea sporită a 4-ClO<sub>4</sub> față de I<sub>2</sub>, a fost de interes să se examineze posibilitatea formării aductului prin faza de gaz. Prin urmare, o probă de pulbere microcristalină de 4-ClO<sub>4</sub> (30 mg) a fost plasată într-o cameră și expusă la vapori de I<sub>2</sub> la 294 K. Schimbarea treptată a culorii din pal-verde la negru duce la o creștere substanțială în masă (~ 270 %) a probei și conversia la o stare amorfă ceea ce în mod clar confirmă adsorbția iodului. La temperatura camerei conținutul de I<sub>2</sub> în proba inițială crește aproape liniar cu timpul până când se atinge valoarea echilibrului ~ 10,2 mol I<sub>2</sub> pe unitate de formulă de 4-ClO<sub>4</sub> ceea ce corespunde adsorbției iodului de 2,697 g (I<sub>2</sub>)/g (4-ClO<sub>4</sub>). Caracteristicile eficiente de sorbție și desorbție fac acești compuși potriviți pentru stocarea, acomodarea, detectarea, precum și eliberarea lentă a I<sub>2</sub> și chiar eliminarea iodului radioactiv <sup>129</sup>I<sub>2</sub> [22].

## 5. Liganzi macrociclici steric funcționalizați și compuși cu cavități deschise

### 5.1. Compușii cobaltului(II), nichelului(II) și zincului(II) cu liganzi macrociclici funcționalizați

În prezent, un efort enorm este investit în designul și dezvoltarea liganzilor de suport pentru construirea complexelor care include metale cu o cavitate adâncă de legături. Aceste rezultate ne-au motivat să extindem cavitatea de legături a acestui ligand, folosind grupe alchile mai mari decât metil și a investiga efectul acestor modifi cații asupra proprietăților de legătură. În atare scop, s-a efectuat sinteza și caracterizarea variantelor N-alchilate ale H<sub>2</sub>L<sup>H</sup> purtător de grupe etil și propil în locul funcției de metil și au fost investigate posibilitățile de legătură cu elementele 3d – Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> și Zn<sup>II</sup> [23].

Ca și în cazul H<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, conform procedurilor de sinteză descrise, macrociclurile H<sub>2</sub>L<sup>Et</sup> și H<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> pot să reacționeze cu NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O și trietilamina în proporție molară 1:2:8. În cazul derivatului etilat H<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>, reacția de complexare este completă după o agitare timp de 3 zile și se obține

complexul  $[(L^{Et})Ni_2(\mu-Cl)]ClO_4$  (60- $ClO_4$ ). Ligandul propilat  $H_2L^{Pr}$  reacționează similar generând specii de  $[(L^{Pr})Ni_2(\mu-Cl)]ClO_4$  (61- $ClO_4$ ), însă, pentru a se obține un randament comparabil, a fost necesară o agitare timp de o săptămână. În acest aspect, ambii liganzi noi sunt contradictorii, celui steric mai puțin voluminos, care formează compuşii binucleari mult mai rapid. Caracteristicile analizei elementale, spectroscopiei în IR și UV/Vis (anterior descrise pentru 1- $ClO_4$ ) indică asupra structurii bioctaedrice analogice de tipul **A** pentru acești compuşii având ca punte ionul de clor. Astfel, reacțiile respectivului cation  $[(L^R)Ni_2(\mu-Cl)]^+$  cu acetatul de sodiu duc la obținerea complecșilor  $[(L^{Et})Ni_2(\mu-OAc)]ClO_4$  (62- $ClO_4$ ) și  $[(L^{Pr})Ni_2(\mu-OAc)]ClO_4$  (63- $ClO_4$ ).

Compusul 64 a fost obținut prin reacția de carbonare a compusului  $[(L^{Et})Ni_2(\mu-OH)]^+$  (pregătit *in situ* din 60 și NaOH) și a fost izolat în formă de sare de perclorat  $[(L^{Et})Ni_2(\mu-OMe)]^+$  (64- $ClO_4$ ). Convertirea complexului metilcarbonat 64 în complexul etilcarbonat 65 a fost realizată prin reacția de trans-esterificare în etanol. Astfel, viteza reacției de substituție și abilitatea de a fixa moleculele mici nu este drastic modificată de lungimea lanțului alchil [23].

Cationul complex  $[(HL^{Et})Ni_2]^{3+}$  (66) format în timpul încercărilor de a prepara complexul cu cationul  $[(L^{Et})Ni_2(\mu-OMe)]^+$ , având ca punte metanolul, în locul compusului anticipat, s-a obținut tricationul 66, care diferă de ceilalți complecși prin aceea că demonstrează o funcție amină protonată (necoordinată). Structura cristalină a compusului 66 dezvăluie astfel de atomi de azot donori necoordinați. Probabil, compusul 66 reprezintă o stare intermediară în reacțiile de substituție.

Pentru obținerea unor informații preliminare despre structura complecșilor în soluții, s-a efectuat sinteza complexului diamagnetic de zinc 67 cu punte-acetat obținut prin reacția directă dintre  $H_2L^{Et} \cdot 6HCl$  cu  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ . Spectrul  $^1H$ -RMN al complexului de zinc cu punte acetat 67 prezintă numai un set de semnale, ceea ce indică asupra unui singur izomer. Patru protoni aromatici ( $C^{Ar}$ ) și protonii *tert*-butil  $[C(CH_3)_3]$  apar ca singlete implicând simetria  $C_{2v}$  pentru cationul  $[(L^{Et})Zn_2(\mu-OAc)]^+$  (structura de tipul B).

Complecșii de cobalt  $[(L^{Et})Co_2(\mu-Cl)]ClO_4$  (68- $ClO_4$ ) și  $[(L^{Et})Co_2(\mu-OAc)]BPh_4$  (69- $BPh_4$ ) au fost preparați în corespundere cu reacțiile pentru complecșii 60 și 62. Considerând datele spectroscopice similare, structurile complecșilor suportați de  $H_2L^{Et}$  sunt analogice cu ale complecșilor suportați de  $H_2L^{Me}$ . Această concluzie este confirmată prin descifrarea structurii cristaline cu raze X a  $[(L^{Et})Co_2(\mu-OAc)]BPh_4$  (69- $BPh_4$ ).

Structura complecșilor s-a confirmat prin studiile difracționale cu raze X ale monocristalelor care au fost obținute în formă de săruri de perclorat pentru 63, 66 și 67, și ca săruri de tetrafenilborat pentru 65 și 69. Structura moleculară a cationilor complecși este prezentată în Figurile 5.1 -5.5.

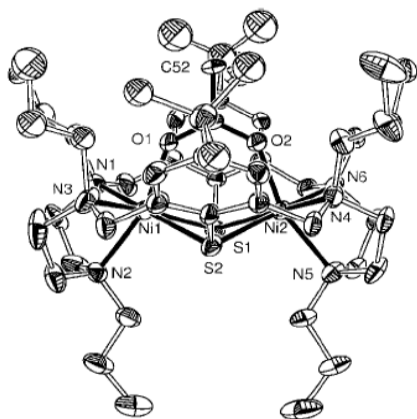


Fig. 5.1. Structura cationului 63

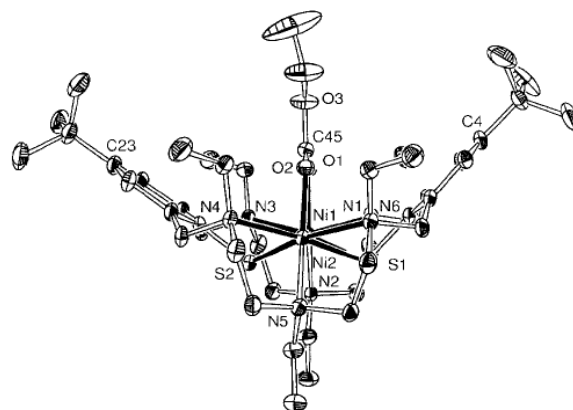


Fig. 5.2. Structura cationului de nichel 65

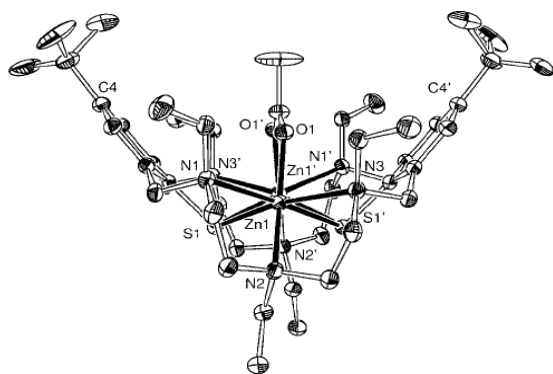


Fig. 5.3. Structura cationului de zinc 67

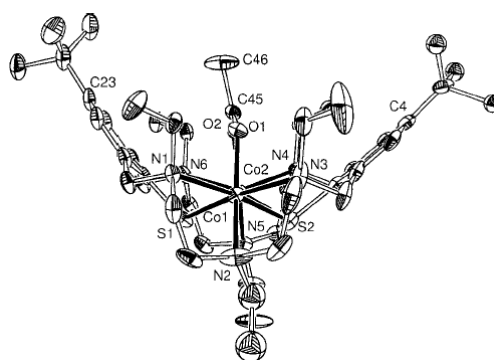


Fig. 5.4. Structura cationului de cobalt 69

Macrociurile adoptă conformația de tipul B, anterior descrisă pentru complexul 4 cu punte acetat. În fiecare caz, doi ioni ai metalului sunt coordinați în modul pătrat-piramidal cu două seturi de donori  $N_3(\mu-S)_2$  ai macrocicului dublu deprotonat.

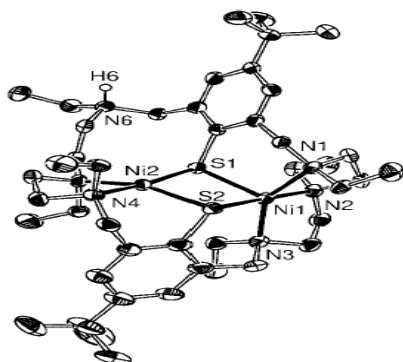


Fig. 5.5. Structura complexului de nichel 66.

Structura complexului  $[(HL^{Et})Ni_2](ClO_4)_3 \cdot 3MeOH \cdot H_2O$  (66- $(ClO_4)_3$ ) dezvăluie prezența tricationului dinuclear discret  $[(HL^{Et})Ni_2]^{3+}$ , anionului de perclorat, moleculelor de metanol și apa ca solvent de cristalizare. După cum se poate observa din Figura 5.5, acest complex nu are coliganzi și demonstrează două tipuri de coordinare diferite ale atomilor de nichel. Un atom de nichel este coordonat într-un mod planar, deformat de doi atomi de azot orientați *cis* și doi atomi de sulf ai tiofenolilor punte. Alt atom de Ni este pentacoordinat. Atomul donator N(6) protonat este

în afara legăturilor de interacțiune cu atomii de metal și este îndreptat în altă direcție față de ei. Înconjurarea coordinativă a atomului de nichel pentacoordinat este o bipiramidă trigonală deformată cu S(1), N(1) și N(3) ocupând poziții ecuatoriale și S(2) și N(2) în pozițiile apicale. Drept

consecință, legăturile scurte metal-ligand, separarea metal...metal este la 3,319 Å. Trebuie de menționat că doi ioni de nichel(II) sunt aproape complet înconjurați de substituenții apolari N-etil de la macrociclu. Această înconjurare suprapopulată a blocului dinichel coordinativ nesaturat poate fi explicată prin stabilitatea lui mai înaltă (relativ cu tricationul  $[(HL^{Me})Ni_2]^{3+}$  foarte instabil în macrociclu metilat). Această înconjurare suprapopulată a blocului dinichel coordinativ nesaturat poate fi explicată prin stabilitatea lui mai înaltă (relativ cu tricationul  $[(HL^{Me})Ni_2]^{3+}$  foarte instabil în macrociclu metilat).

## 5.2. Combinații complexe ale Cd(II), Hg(II) și Pb(II) cu macrociclu hexaazaditiofenolat H<sub>2</sub>L

Având în vedere caracteristicile slabe de coordinare a ionilor metalelor grele, folosirea unui ligand macrociclic cu un set mixt de atomi donori azot-sulf, pentru ridicarea selectivității lor prezintă un șir de avantaje. De aceea, am inițiat investigații privind proprietățile de complexare ale ligandului H<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> cu ionii metalelor Cd, Hg și Pb. Reacțiile de complexare ale macrocicluului H<sub>2</sub>L·6HCl cu CdCl<sub>2</sub>, Cd(OAc)<sub>2</sub>, Hg(OAc)<sub>2</sub> și Pb(OAc)<sub>2</sub> în metanol în prezența trietilaminei duc la formarea combinațiilor complexe  $[(L)Cd_2(\mu-Cl)]ClO_4$  (70-ClO<sub>4</sub>),  $[(L)Cd_2(\mu-OAc)]ClO_4$  (71-ClO<sub>4</sub>),  $[(L)Hg_2](ClO_4)_2$  (72-ClO<sub>4</sub>) și  $[(L)Pb_2](ClO_4)_2$  (73-ClO<sub>4</sub>) [24].

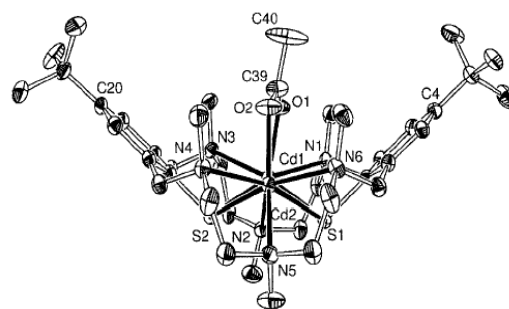
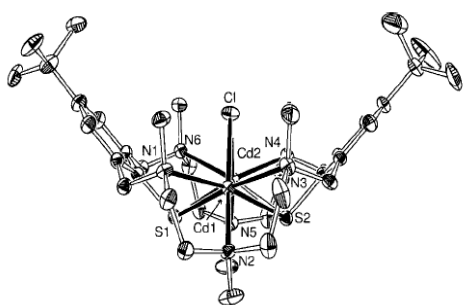
Spectrul în IR al 71-ClO<sub>4</sub> are două benzi la 1577 și 1422 cm<sup>-1</sup>, care pot fi atribuite modului de vibrație  $[v_{as}(OAc^-)]$  și  $[v_s(OAc^-)]$  al grupelor acetat, ceea ce în complexii 72 și 73 lipsește și se află în bună concordanță cu prezența cationului  $[(L)M_2]^{2+}$  necoordinat.

Datele spectroscopiei <sup>1</sup>H-RMN pentru complexii 9, 70 și 71 sunt similare. Complecși prezintă un singur set de semnale, ceea ce indică faptul că ei există în soluții ca un singur izomer. Toți protonii ArH, N<sup>Bz</sup>CH<sub>3</sub>, NCH<sub>3</sub> și C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> apar ca singlete bine definite, iar în spectrul <sup>13</sup>C apar numai unsprezece semnale. Datele spectroscopice ale <sup>13</sup>C-RMN pentru complexul de mercur 72 diferă semnificativ de cele ale compușilor de mai sus. Simetria este datorată configurației diferite a două amine do-nore hirale în două blocuri de dietiltriamină contradictorii. Aceasta transformă toți atomii de carbon ai complexului în chimic neechivalenți. Astfel, au fost observate 34 de rezonanțe atribuite atomilor de carbon ai ligandului macrociclic. În cazul protonilor CH<sub>2</sub>-benzilici și CH<sub>2</sub>-etilenici diferența deplasării chimice este foarte mică pentru o rezoluție deplină a tuturor celor 16 rezonanțe așteptate. Așadar, se poate conchide că 72 își menține structura în stare solidă și în soluție.

Structura complexului  $[(L)Cd_2(\mu-Cl)]BPh_4 \cdot 1,5MeOH$  (70-BPh<sub>4</sub>·1,5MeOH) (Figura 5.6) descoperă prezența cationului dinuclear discret  $[(L)Cd_2(\mu-Cl)]^+$ , anionul de tetrafenilborat și moleculele solvate de metanol. Ionul de cadmiu(II) este coordonat într-un mod octaedric deformat cu trei atomi de azot orientați facial, doi atomi de sulf tiofenolați și ionul de halogen ca punte, iar

ligandul macrociclic adoptă o conformație „conică”, care diferă de conformația „parțial-conică” văzută în complexii  $[(L)M_2(\mu-Cl)]^+$  ai elementelor-*d* ușoare  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  și  $Zn^{II}$ .

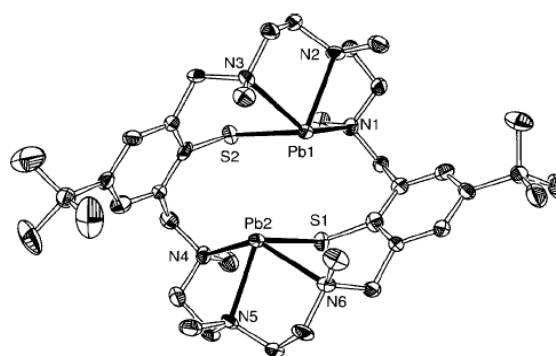
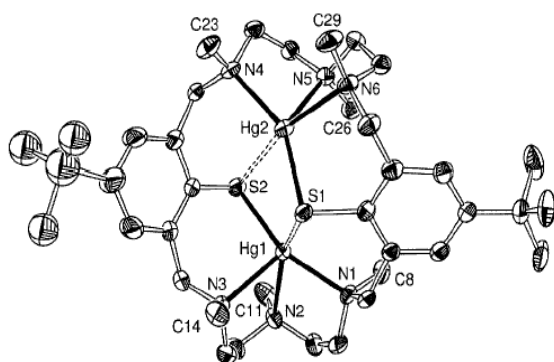
Structura cristalină a compusului  $[(L)Cd_2(\mu-OAc)]BPh_4 \cdot 2MeCN \cdot MeOH$  (**71**- $BPh_4 \cdot 2MeCN \cdot MeOH$ ) denotă că structura complexului binuclear  $[(L)Cd_2(\mu-OAc)]^+$  (Figura 5.7) este izostructurală cu cea a complexului de zinc  $[(L)Zn_2(\mu-OAc)]^+$  (9). Ionul de acetat leagă doi ioni de cadmiu în mod simetric cu distanța Cd–Cd de 3,402(2) Å.



**Fig. 5.6. Structura moleculară a cationului 70** **Fig. 5.7. Structura moleculară a cationului 71**

Descifrarea structurii cristaline a  $[(L)Hg_2](BPh_4)_2 \cdot MeCN$  (**72**- $(BPh_4)_2 \cdot MeCN$ ) (Figura 5.8) confirmă fără echivoc identitatea complexului de mercur 72. Cationul  $[(L)Hg_2]^{2+}$  nu are coliganzi adiționali și are o separare intramoleculă  $Hg \cdots Hg$  de 3,725(1) Å. Ionii de  $Hg^{II}$  sunt înconjurați de trei atomi de azot și doi atomi de sulf de la  $L^{2-}$  într-o înconjurare coordinativă  $N_3S_2$  neregulată (numărul de coordinare a  $Hg^{II}$ : 4+1). Legătura  $Hg \cdots N$  (valoarea medie: 2,413 Å) este puțin mai lungă, în comparație cu legătura covalentă  $Hg-S$  [24].

Structura complexului  $[(L)Pb_2](ClO_4)_2 \cdot MeCN$  (**73**- $(ClO_4)_2 \cdot MeCN$ ) (Figura 5.9) conține cationul discret  $[(L)Pb_2]^{2+}$ , anionul perclorat și molecule de acetonitril ca solvent.



**Fig. 5.8. Structura moleculară a cationului 72** **Fig. 5.9. Structura moleculară a cationului 73**

Similar compusului 72, cationul nu este legat cu nici un coligand. Înconjurarea coordinativă a fiecărui ion de plumb(II) include trei donori ai aminei terțiare și un atom de sulf tioenolat. Geometria coordinativă este considerată o piramidă pătrată deformată cu ionul de plumb situat cu 1,3Å deasupra planului format din patru atomi donori.



### 5.3. Monoanionii – coliganzi în combinațiile complexe de nichel(II)

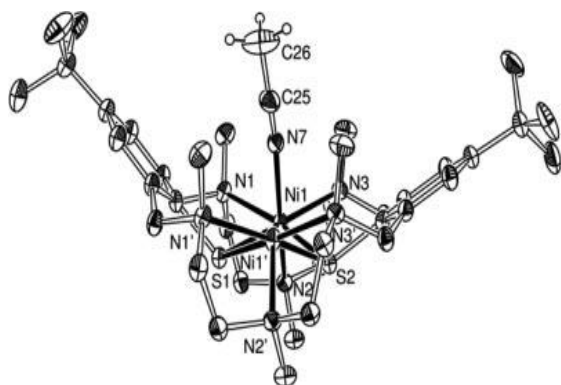
În scopul dezvoltării chimiei coordinative a liganzilor macrociclici, am decis să preparăm și caracterizăm complecșii de tipul  $[(L)M_2(L')]$  purtători de coliganzi monodentați. Primele încercări au condus la sinteza unei serii noi de complecși binucleari cu ioni de nichel adiacenți pătrat-piramidali și octaedrici, și anume  $[(L)Ni_2(\mu\text{-NCMe})]^{2+}$  (74),  $[(L)Ni_2(\mu\text{-NCCH=CH}_2)]^{2+}$  (75) și  $[(L)Ni_2(\mu\text{-NCBH}_3)]^{2+}$  (76).

Spectrul în IR a complexului 74 manifestă o bandă de absorbție slabă la  $2278\text{ cm}^{-1}$  care este atribuită vibrațiilor de întindere  $\nu(\text{CN})$  a ligandului MeCN N-coordinat. Frecvența de întindere a grupeii nitril crește de la  $2239\text{ cm}^{-1}$  în acrilonitrilul liber la  $2256\text{ cm}^{-1}$  în 75. Spectrul FT-IR al compusului 76 indică deplasarea benzii  $\nu$  de la  $2163$  în  $[\text{n-Bu}_4]\text{BH}_3\text{CN}$  la  $2192\text{ cm}^{-1}$ .

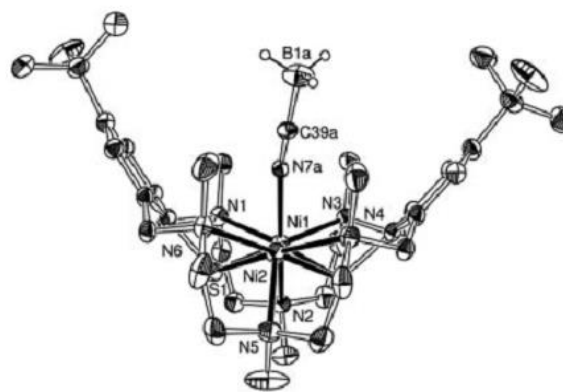
Structura compusului  $74 \cdot \text{MeCN}$  include dicationii  $[(L)Ni_2(\mu\text{-NCMe})]^{2+}$ , anionii tetrafenilborati și molecule solvate de acetonitril. Ligandul acetonitril este dezordonat deasupra având două poziții cu un factor de ocupare de 0,5. O descifrare a structurii complexului dicationic cu acetonitril este prezentată în Figura 5.10 [25, 26].

Compusul  $[(L)Ni_2(\mu\text{-NCCH=CH}_2)](\text{BPh}_4)_2$  (75) este izomorf cu 74. Ligandul  $\text{N}_6\text{S}_2$  adoptă conformația „conică” iar ambii atomi de nichel sunt înconjurați de trei atomi de N și doi de S de la  $L^{2-}$  într-un mod pătrat-piramidal deformat și atomii de Ni sunt situați deasupra planului de baza cu  $0,11\text{ \AA}$ . Două poliedre coordinative  $\text{NiN}_3\text{S}_2$  sunt echivalente cristalografic, dar nu și chimic, deoarece un atom de nichel este hexacoordinat în mod octaedric (setul de donori  $\text{N}_4\text{S}_2$ ). Alt atom de nichel rămâne pentacoordinat (setul donor  $\text{N}_3\text{S}_2$ ).

Structura cristalină a  $76 \cdot 2\text{MeCN}$  (Figura 5.11) este compusă din cationii binucleari  $[(L)Ni_2(\text{NCBH}_3)]^+$ , anionii de perchlorat și moleculele de acetonitril ca solvent de cristalizare. Unul dintre atomii de nichel este înconjurat de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport într-un mod pătrat-piramidal. Atomul de azot al grupeii cianoborhidride completează coordinarea Ni(1) spre un octaedru deformat. Alt atom de nichel rămâne cu pliedrul coordinativ pătrat-piramidal. Cianoborhidrura este aproape perfect liniară, unghiul  $\text{N}(7)\text{-C}(39)\text{-B}(1)$  este  $179(2)^\circ$ . Distanța  $\text{Ni}(1)\text{-N}(7a)$  de  $2,115(8)\text{ \AA}$  este mult mai scurtă decât în 74 ( $2,208(5)\text{ \AA}$ ), indicând asupra legăturii puternice  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NCBH}_3$ . Luând în considerare deformarea acestei structuri, inclusiv a coligandului (factorul de ocupare a poziției pentru două orientări ale  $\text{NCBH}_3$ ;  $0,375(6)$  când este legat cu Ni(1) și  $0,625(6)$  când este legat cu Ni(2)), aceasta nu este surprinzător.



**Fig. 5.10.** Structura moleculară a cationului  $[\text{Ni}_2\text{L}(\text{NCMe})]^{2+}$  în cristalele  $74 \cdot \text{MeCN}$ .



**Fig. 5.11.** Structura moleculară a cationului  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\text{NCBH}_3)]^{2+}$  în cristalele  $76 \cdot 2\text{MeCN}$ .

Momentul magnetic efectiv pentru complexul 74 se mărește de la  $4,58 \mu_B$  la 288 K până la valoarea maximă de  $5,05 \mu_B$  la 30 K, apoi se micșorează la  $4,94 \mu_B$  la 4,4 K. Această comportare indică o interacțiune feromagnetică de schimb intramoleculară între doi ioni de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

#### 5.4. Compușii coordinativi macrociclici ai nichelului având coliganzi alchil- și dialchilcarbamați

Complecșii cu punțile clor-, hidroxo- și tetrahidroborat sunt unici, în sensul că ei ușor fixează oxidul de carbon(IV) din aer în formă de metilcarbonat. Din punctul de vedere al importanței unor astfel de reacții în procesele biologice, tehnologice și protecției mediului ambiant, am studiat posibilitatea fixării  $\text{CO}_2$  la formarea combinațiilor complexe cu carbamați. Primele încercări au permis sinteza unor complecși binucleari ai nichelului(II) cu carbamații de tipul  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CNRR}')^+]^+$ , care sunt fără precedent în literatura de specialitate.

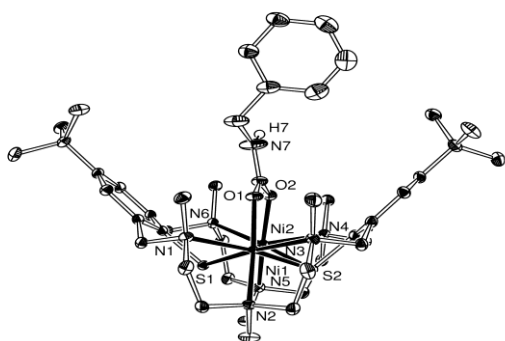
S-a stabilit că complexul 1- $\text{ClO}_4$  reacționează fără impedimente cu o serie de acizi carba-mici  $\text{R}_2\text{NCOO}^-$ , preparați *in situ* din excesul corespunzător al aminei primare sau secundare ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R} = \text{Bz}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $n\text{Oct}$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ ) și  $\text{CO}_2$  la presiunea de 1 bar în acetonitril, timpul de reacție constituind câteva ore, producând complecși carbamați. Aceiași compuși pot fi, de aseme-nea, obținuți prin expunerea soluțiilor reactante la aer cu un randament similar, însă aceste reacții decurg mult mai lent (tipic 3-4 zile). Reacțiile 1- $\text{ClO}_4$  cu etanolamina și dietanolamina în prezen-ța  $\text{CO}_2$ (1 bar) sau  $\text{CO}_2$ (aer) produc complecșii  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]\text{ClO}_4$  (81) și  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)]\text{ClO}_4$  (82). Astfel, reacția de carbonare a 1- $\text{ClO}_4$  cu aminalco-olii în acetonitril are loc cu o strictă selectivitate de formare a „carbamaților” [27].

În final, complecșii carbamați au fost supuși reacțiilor de hidroliză cu moleculele de solvent (metanol) la temperatura camerei are loc o convertire lentă spre cunoscutul complex metilcarbonat  $[(\text{L})\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{COCH}_3)]\text{ClO}_4$  (cca 10% convertire după o săptămână, confirmată

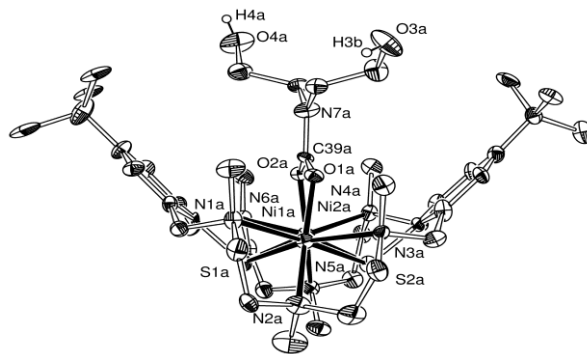
prin spectroscopia în IR). Reacția este completă după o perioadă de 3-5 zile, dacă amestecul este încălzit prin refluxare. Aceste procedee sunt mult mai rapide (100% convertire) – un indice al delocalizării extinse a electronului unicei perechi a azotului în grupa carboxil, așa că carbamații sunt mai puțin susceptibili pentru atacul nucleofilic de către solvenți decât alchilcarbamații.

Figura 5.12 reprezintă structura cationului 77 în care ionii de nichel(II) sunt legați de ligandul benzilcarbamat în modul  $\mu_{1,3}$ -punte rezultând distanța Ni...Ni de 3,483(1) Å. Atomul de azot din carbamat este în totalitate planar, indice al delocalizării extinse a unicei perechi de electroni a azotului în grupa carboxil. Legăturile C-O sunt practic identice și legătura N-CO<sub>2</sub> este de lungimea 1,367(3) Å, care are o valoare tipică [28].

Figura 5.13 arată că ligandul bis(2-hidroxietyl)carbamat este coordonat la unitatea  $[(L)Ni_2]^{2+}$  într-o manieră identică depistată în 77. Astfel, ambii ioni de Ni<sup>II</sup> sunt hexacoordinați cu trei atomi de N și doi de S de la L<sup>2-</sup> și un atom de O de la grupa carbamată  $\mu_{1,3}$ -punte. Unitatea hidroxietyl leagă complexul adiacent prin interacțiunile intermoleculare ale legăturii de hidrogen ( $d(OH\cdots O) = 2,542$  și  $2,917$  Å). În general, ambele structuri demonstrează că unitățile  $[(L)Ni_2]^{2+}$  pot să-și extindă cavitatea lor de legături suficient pentru acomodarea liganzilor carbamați în modul  $\mu_{1,3}$ -punte.



**Fig. 5.12. Structura cationului 77 în cristalele de 77-BPh<sub>4</sub>·0.75MeCN·0.25H<sub>2</sub>O**



**Fig. 5.13. Structura unuia din cei doi cationi independenți 82 în cristalele de 82-BPh<sub>4</sub>·0,5 MeCN**

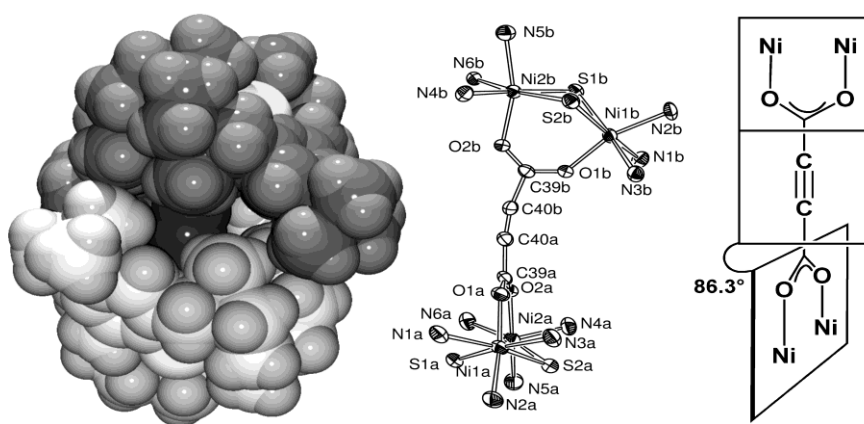
## 6. Compuși binucleari ca blocuri de construcție pentru complecși tetranucleari

### 6.1. Compuși macrociclici binucleari ai nichelului în calitate de precursori la formarea speciilor tetranucleare

În vederea creșterii interesului pentru asamblarea materialelor magnetice bazate molecular prin folosirea moleculelor cu spin înalt și o nuclearitate mare, am considerat important să examinăm posibilitatea coordinării unităților binucleare  $[(L)Ni_2^{II}]$  cu anionii dicarboxilați în scopul formării speciilor tetranucleare. Astfel, la interacțiunea 1-ClO<sub>4</sub> cu corespunzătorul acid acetilendicarboxilic, tereftalic și izoftalic s-au obținut complecși noi tetranucleari de nichel(II) de

tipul  $[(L)Ni_2dicarboxiNi_2(L)]$ , unde „dicarboxi” = anionii acizilor acetilendicarboxilic, tereftalat și izoftalat [29, 30].

Structura cristalină a  $83-(BPh_4)_2 \cdot 2MeCN \cdot 0,5H_2O$  (Figura 6.1) este compusă din dicationii tetranucleari  $[(LNi_2^{II})_2(acetilendicarboxilat)]^{2+}$ , anionii de  $BPh_4$  și solvații de acetonitril și apă. Dianionul acetilendicarboxilat funcționează ca un ligand tetradentat de punte, unind două fragmente binucleare  $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$  prin funcțiile carboxilat și producând complexul tetranuclear  $Ni_2(O_2CC \equiv CCO_2)Ni_2$ . Fiecare atom de nichel este înconjurat, într-un mod octaedric, deformat de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport, și un atom de oxigen de la restul acetilendicarboxilat.



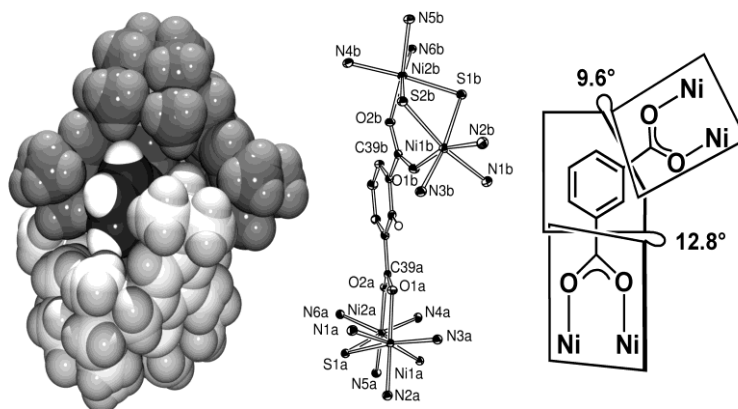
**Fig. 6.1. Stânga: Diagrama Van der Waals a cationului  $[(LNi_2)_2(acetilendicarboxilat)]^{2+}$  în cristalele de  $83-(BPh_4)_2 \cdot 2MeCN \cdot 0,5H_2O$ . Mijloc: Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 83 cu numerotarea atomilor. Dreapta: Orientarea reciprocă a planelor  $Ni_2$  carboxilat în 83**

Planele  $Ni_2$ -carboxilat sunt răsucite cu  $86,3^\circ$  în jurul legăturii  $C \equiv C$ , evidențiind interacțiunile steric nefavorabile între grupele *terț*-butil voluminoase a două subunități  $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$  opuse. Aici nu sunt interacțiuni intermoleculare semnificative între subunitățile complexe de  $Ni_2$  în interiorul rețelei cristaline. Distanța intermoleculară cea mai scurtă  $Ni \cdots Ni$  este de  $7,470(1) \text{ \AA}$ .

Ca și în 83, în structura complexului  $84-(BPh_4)_2 \cdot 2EtOH \cdot 0,5MeCN \cdot H_2O$ , ligandul tereftalat funcționează ca un bloc bifuncțional coordinându-se la două entități bioctaedrice  $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$  prin unitățile carboxilate generând miezul  $Ni_2O_2C-C_6H_4-CO_2Ni_2$  răsucit cu  $19,1^\circ$  și  $39,1^\circ$  în raport cu inelul aromatic al coligandului tereftalat [30].

O prezentare ORTEP a structurii dicationului 85 și a miezului central este demonstrată în Figura 6.2. Anionul izoftalat este legat cu două unități  $[LNi_2^{II}]^{2+}$  prin puntea- $\mu_{1,3}$  a funcției carboxilat. Lungimea legăturii metal-ligand în 85 nu manifestă anomalii și este similară cu cele

în 83 și 84. Două plane carboxilice sunt aproape coplanare cu inelul fenilic al anionului izoftalat de punte. Cerințele geometrice ale restului de izoftalat cu două funcții carboxilate în orientarea *meta*- duc la o distanță de 9,561 Å între centrele axelor Ni...Ni a unității binucleare. Această valoare este compatibilă cu cea de 10,712 Å în 84, unde două funcții carboxilate se află în poziția *para*. Prezentul mod de coordonare a anionului izoftalat, care formează cluster Ni<sub>4</sub><sup>II</sup> discrete, este fără precedent în literatura de specialitate.



**Fig. 6.2. Stânga: Diagrama Van der Waals a cationului  $[(LNi^{II})_2((\mu\text{-isofthalat})^{2+})$  în cristalele de  $85\text{-(BPh}_4)_2\cdot 4\text{MeCN}\cdot\text{EtOH}$ . Mijloc: Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 85 cu numerotarea atomilor. Dreapta: Înclinarea reciprocă a planelor Ni-carboxilat în 85**

Complecșii au proprietăți magnetice similare. La temperatura camerei valorile  $\mu_{\text{ef}}$  respective sunt 6,91  $\mu_{\text{B}}$ , 6,82  $\mu_{\text{B}}$  și 7,13  $\mu_{\text{B}}$  pentru un complex tetranuclear. Cu micșorarea temperaturii valorile  $\mu_{\text{ef}}$  se măresc până la valoarea maximă de 7,85  $\mu_{\text{B}}$  (15 K), 7,71  $\mu_{\text{B}}$  (15 K) și 8,03  $\mu_{\text{B}}$  (15 K) pentru 83-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 84-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> și respectiv 85-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La micșorarea temperaturii până la 2,0 K, aceste valori scad la 7,57  $\mu_{\text{B}}$ , 7,02  $\mu_{\text{B}}$  și 5,78  $\mu_{\text{B}}$  la 2 K. Comportarea generală indică asupra interacțiunii slabe feromagnetice de schimb între ionii de Ni<sup>2+</sup> în interiorul subunității binucleare, însă neglijabilă în cuplarea transversală prin punțile dicarboxilate.

## 6.2. Combinații complexe macrociclice de nichel și cobalt cu fragmente organometallice

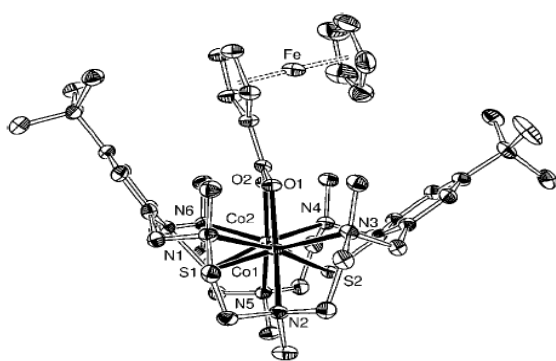
Proprietățile redox manifestate de complecșii binucleari aminotiolati și posibilitatea de a cupla diverse unități într-un șir polinuclear ne-au dirijat spre sinteza derivaților, care conțin ferocenmono- (CpFeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>) și ferocendicarboxilat (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, Cp – ciclopentadienă) ca coliganzi. Primele încercări au permis sinteza unei serii de complecși trinucleari [(L)Me<sub>2</sub>(μ-OOC C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeCp)]<sup>+</sup> și pentanucleari [(L)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-OOC C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>2+</sup> (aici au fost abreviați ca M<sub>2</sub><sup>II</sup>Fe și M<sub>4</sub><sup>II</sup>Fe respectiv) [31].

Complecșii trinucleari  $\text{Co}_2\text{Fe}$  (86) și  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  (87) au fost obținuți prin reacția complexului  $1\text{-ClO}_4$  și  $3\text{-ClO}_4$  cu trietilamoniu de ferocenmonocarboxilat în raport de 1:3. Trebuie de notat faptul, că aceste reacții nu sunt simple reacții de substituție, deoarece simultan are loc o schimbare conformațională a ligandului de suport de la conformația „parțial-conică” la „conică”. Sinteza complexului  $\text{Zn}_2\text{Fe}$  88- $\text{ClO}_4$  a fost efectuată cu complexul  $[(\text{L})\text{Zn}_2(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4$  (9- $\text{ClO}_4$ ), care a fost tratat cu un exces (10 ori) de trietilamoniu ferocencarboxilat în metanol.

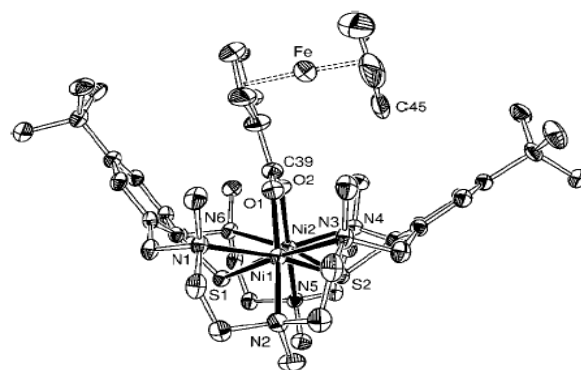
Complecșii pentanucleari  $\text{Ni}_4^{\text{II}}\text{Fe}$  și  $\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Fe}$   $[(\text{L})\text{Me}_2)_2(\mu\text{-OCC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]^{2+}$  (Me = Co (89), Ni (90)) au fost preparați pe aceeași cale ca 86 și 87. De asemenea, s-a izolat forma oxidată cu doi electroni  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$  91- $(\text{ClO}_4)_4$  a compusului 89- $(\text{ClO}_4)_2$ . Acest complex cu valență mixtă a fost obținut prin oxidarea 89- $(\text{ClO}_4)_2$  cu un echivalent de brom în acetonitril la  $0^\circ\text{C}$ . Încercările de a prepara complexul analog  $[(\text{L})\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-OCC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]^{2+}$  nu s-au soldat cu succes.

Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al complexului  $\text{Zn}_2\text{Fe}$  (88) prezintă semnale caracteristice pentru unitățile  $[(\text{L})\text{Zn}_2]^{2+}$  și  $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{COO}]^+$ , indicând la simetria locală  $\text{C}_{2v}$  pentru 88. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN este în acord cu formularea propusă demonstrând cinci semnale pentru unitatea  $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{COO}]^+$  și 13 semnale pentru restul  $[(\text{L})\text{Zn}_2]^{2+}$ .

Structura 86- $\text{BPh}_4 \cdot 3\text{MeCN}$  prezentată în Figura 6.3 dezvăluie prezența cationului  $[(\text{L})\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{FeCp})]^+$ , anionii de  $\text{BPh}_4$  și moleculele de  $\text{MeCN}$  ca solvent de cristalizare. Ferocencarboxilatul leagă doi atomi de cobalt(II) prin puntea- $\mu_{1,3}$  rezultând în nonlegătura  $\text{Co}\cdots\text{Fe}$ , separarea fiind de 5,844(1) și 5,753(1) Å. Inelele de ciclopentadienă sunt aproape paralele și adoptă o conformație ecliptică. Combinația 86 este primul complex de așa tip suportat de ligandul metalo-binuclear aminotiolat atestat în literatura de specialitate. Figura 6.4 arată că ferocencarboxilatul este coordonat la unitatea  $[(\text{L})\text{Ni}_2]$  identic cu combinația 86 (Figura 6.3).



**Fig. 6.3. Structura cationului 86 în cristalele 86- $\text{BPh}_4 \cdot 3\text{MeCN}$**

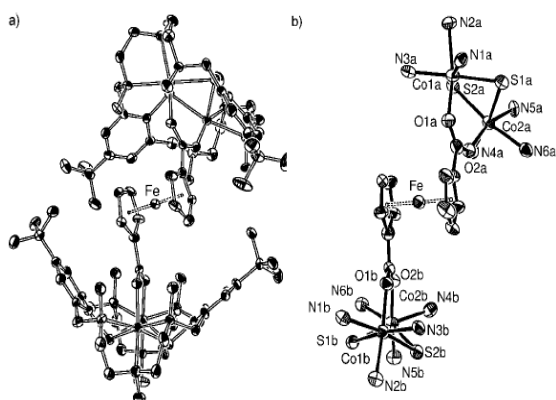


**Fig. 6.4. Structura cationului 87 în cristalele de 87- $\text{BPh}_4 \cdot \text{MeCN}$**

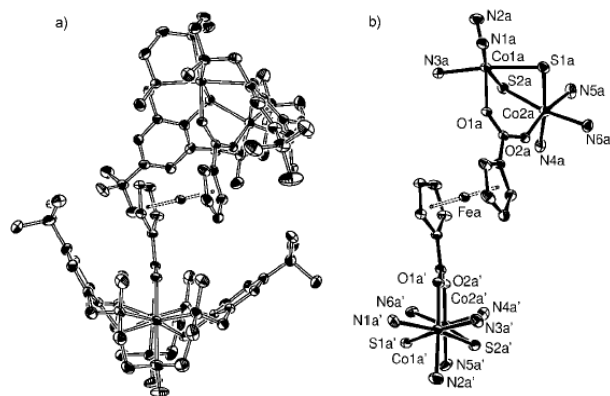
Structurile cristaline a 89- $(\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \frac{2}{3}\text{MeCN} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  și 90- $(\text{BPh}_4)_2 \cdot 1,75\text{MeCN} \cdot \text{EtOH} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  constau din dicationul  $[(\text{LMe}_2)_2(\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]^{2+}$  (Figura 6.5), anionul tetrafenilborat și

diverse molecule solvate (MeCN, EtOH și H<sub>2</sub>O). S-a stabilit că ambii compuși sunt izostructurați, cu toate că există diferențe în numărul și tipul moleculelor solvate. După cum se poate observa (Figura 6.5.b), dianionul ferocencarboxilat leagă două unități [(L)Co<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> prin două punți-μ<sub>1,3</sub> ale funcțiilor carboxilate. Grupele carboxilate ale inelelor Cp își asumă conformația antieclipsă manifestată de unghiul torsional τ (CO<sub>2</sub>-centroid-centroid-CO<sub>2</sub>) 148,4° [31].

Structura cristalină a 91-(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O constă din cationii [(L)Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>]<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>4+</sup> (Figura 6.6), anionii ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> și moleculele solvate de apă. Structura complexului 91 este similară cu cea a originalului ei 89, caracterizându-se prin două subunități binucleare [(L)Co<sub>2</sub>] legate de ionul ferocendicarboxilat. Evident, structurile cristaline a 89-91 arată că unitățile binucleare LM<sub>2</sub> pot fi cuplate împreună de anionul 1,1'-ferocen-dicarboxilat. Mai mult decât atât, complexul Co<sub>4</sub>Fe-89 este chiar accesibil în altă stare de oxidare. Oxidarea este metal centrală și are loc fără o schimbare structurală a complexului original 89.



**Fig. 6.5. a) O vedere ORTEP a cationului 89 [(LCo<sub>2</sub><sup>II</sup>)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>2+</sup> în cristalele de 89-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2<sup>2</sup>/<sub>3</sub> MeCN·1/3H<sub>2</sub>O. b) Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 89 cu atomii marcați în schemă.**



**Fig. 6.6. a) Vederea ORTEP a cationului [(LCo<sup>III</sup>Co<sup>II</sup>)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>4+</sup> în cristalele de 91-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. b) Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 91 cu atomii marcați în schemă.**

O fațetă a acestor complecși este prezența unității ferocen redox-activă la una sau două grupe [LM<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> redox-active. Această particularitate sugerează că transferul de electron poate influența unul asupra altuia datorită distanței scurte (5,6±0,2 Å) dintre centrele redox. Astfel s-au efectuat studiile ciclovoltametrice asupra complecșilor Me<sub>2</sub>Fe 86-ClO<sub>4</sub> – 87-ClO<sub>4</sub>. CV complexului 86-Co<sub>2</sub>Fe manifestă trei curbe redox reversibile, care pot fi atribuite: 1) oxidării Co<sup>II</sup>Co<sup>II</sup> → Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup> producând cationul [(L)Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeCp)]<sup>2+</sup> (86<sup>2+</sup>) la 0,20 V; 2) oxidării Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> → Co<sup>III</sup>Co<sup>III</sup> la 0,59 V formând cationul [(L)Co<sub>2</sub><sup>III</sup>(O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeCp)]<sup>3+</sup> (86<sup>3+</sup>) și 3) oxidării unității de ferocen generând cationul [(L)Co<sub>2</sub><sup>III</sup>(O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>III</sup>Cp)]<sup>4+</sup> (86<sup>4+</sup>) la 0,81V.

CV complexului 87-(Ni<sub>2</sub>Fe) manifestă două curbe redox electrochimic reversibile și una ireversibilă, care sunt atribuite la: 1) oxidarea metalocentrelor Ni<sup>II</sup>Ni<sup>II</sup> → Ni<sup>II</sup>Ni<sup>III</sup>, producând cationul cu valență mixtă [(L)Ni<sup>II</sup>Ni<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>II</sup>Cp)]<sup>2+</sup> (87<sup>2+</sup>) la + 0,53 V; 2) oxidarea unității organometalice formând [(L)Ni<sup>II</sup>Ni<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Fe<sup>III</sup>Cp)]<sup>3+</sup> (87<sup>3+</sup>) la 0,71 V și 3) oxidarea atomilor de sulf ai tiofenolatului, ducând la formarea legăturii nichel tiil radical la 1,59 V. Deplasarea anodică în curbele redox secundare și a treia sunt clar distinse, confirmând constatările, precum că transferul de electron al restului de ferocen și a subunității binucleare se influențează reciproc.

Momentului magnetic efectiv în dependență de temperatură pentru 90-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> se mărește de la 6,88 μ<sub>B</sub> la 295 K până la o valoare maximă de 7,70 μ<sub>B</sub> la 25 K. La scăderea temperaturii în continuare momentul magnetic se micșorează până la 7,08 μ<sub>B</sub> la 2 K. Această comportare indică asupra unei interacțiuni slabe feromagnetice de schimb între ionii de Ni<sup>II</sup> în subunitatea binucleară, însă neglijabilă în cuplări transversale prin puntea metalocen-dicarboxilat [31].

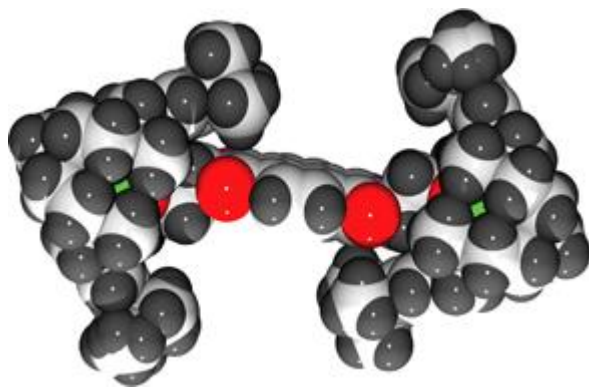
### 6.3. Naftalindiimidele funcționalizate în calitate de ansamblatori supramoleculari cu compușii macrociclici ai nichelului

Considerând faptul că naftalindiimidele (NDI) pot acționa în calitate de componente ideale pentru crearea de materiale funcționale supramoleculare, ca rezultat al mai multor proprietăți electronice și spectroscopice ale lor. Astfel, la interacțiunea complexului de nichel 1-ClO<sub>4</sub> cu o jumătate de echivalent de NDI duce la formarea complexului 92-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cu componența 2:1.

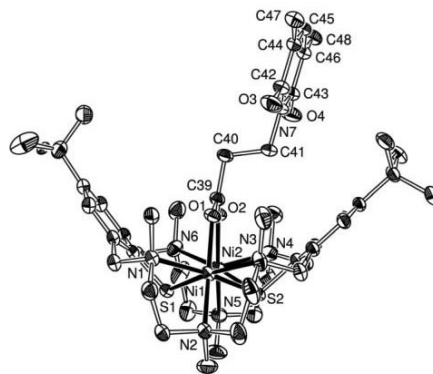
CV-a complexului 92-(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> prezintă trei valori redox la -1,62; -1,04 și 0,15 V, respectiv, vs (Fc<sup>+</sup>/Fc). Procesele de la -1,04 și -1,62 V corespund reducerii cationului 92<sup>2+</sup> la 92<sup>+</sup>, precum și de reducere a 92<sup>+</sup> la 92 neutru, respectiv. Curba redox situată la 0,15 V, este atribuită unei oxidări a metal centrelor Ni<sup>II</sup>Ni<sup>II</sup> → Ni<sup>II</sup>Ni<sup>III</sup> producând cationul [(Ni<sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>L)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (92<sup>4+</sup>) cu valență mixtă. Cu alte cuvinte, două subunități de nichel(II) binuclear se comportă ca două grupări redox independente. Această observație este în concordanță cu distanța mare de cca 19 Å dintre cele două subunități (Figura 6.7(a)), precum și cu faptul că interacțiunile electrostatice (Coulomb) scad rapid cu creșterea distanței dintre două siteuri redox [32].

Componența în ansamblu a 92<sup>2+</sup> a fost confirmată prin determinarea structurii cu raze X a 92-(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Figura 6.7(b) afișează o reprezentare ORTEP a cationului centrosimetric 92. Dicarboxilatul NDI acționează ca un ligand tetradentat de legătură care unește două fragmente binucleare [(L)Ni<sup>II</sup>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> prin funcțiile sale de carboxilat. Fiecare atom de nichel este înconjurat într-un mod octaedric foarte distorsionat de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport L<sup>2-</sup>, precum și un atom de oxigen de la grupele carboxilice ale [NDI-2H]<sup>2-</sup>. Macrociul își asumă o conformație de con, rigidă, foarte asemănătoare cu cea găsită pentru 4-ClO<sub>4</sub>.





**Fig. 6.7(a). Representarea structurii moleculare a cationului  $92^{2+}$  în cristalele de  $92-(BPh_4)_2$**



**Fig. 6.7 (b). Unitatea asimetrică a  $92^{2+}$**

Complexul 92 este unic, în sensul că coligandul său naftalindiimida este inclusă în interiorul a două metalocavități și acesta reprezintă prima descifrare structurală a unui astfel de complex de incluziune. Structura este stabilizată prin interacțiuni intermoleculare  $CH \cdots \pi$ , dovadă fiind distanțele relativ scurte între grupele metil ale *tert*-Bu și inelele naftalinei ( $d(C^{tBuMe}$  centrul inelului de naftalină): 3,618 Å ( $C36' \cdots X1a$ ), 3,979 Å ( $C37'' \cdots X1a$ ), 3,663 Å ( $C37' \cdots X1b$ ), 3,902 Å ( $C36'' \cdots X1b$ ). Structura este lipsită de orice interacțiune intermoleculară sau intramoleculară  $\pi$ - $\pi$  de stivuire. În consecință, a fost obținut și caracterizat primul membru al unei noi clase de complecși de incluziune, compus din metalocavități de încapsulare și unități de naftalindiimidă funcționalizată.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Rezultatele noi obținute constituie repere de bază în identificarea și dezvoltarea unei noi direcții științifice de cercetare – chimia compușilor coordinativi macrociclici în baza hexaazaditionfenolaților, prin elaborarea noilor metode de sinteză a liganzilor macrociclici și a combinațiilor complexe a metalelor de tranziție-3d și nontranziționale, precum și studiul acestor compuși prin intermediul diferitor metode fizico-chimice moderne.
2. În baza ligandului macrociclic cu ionii metalelor de tranziție ( $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  și  $Zn^{II}$ ) s-a sintetizat o serie de combinații complexe izostructurale  $[(L)M_2^{II}(OAc)]^+$ , iar prin capacitatea fragmentului  $[(L)Ni_2^{II}]$  de a lega oxoanioni tetraedrici s-a efectuat sinteza unei serii de complecși cationici ( $n = 1$ ) și neutri ( $n=0$ ) de tipul  $[(L)Ni_2(EO_4)]^{n+}$ . La sinteza combinațiilor complexe cu anionul de ortovanadat în alcooli are loc ușor procesul de esterificare generând complecși purtători de diesteri aciclici sau ciclici. S-a demonstrat că stabilizarea ligandului de hipofosfit în cavitatea complexului  $[(L)Ni_2]^{2+}$  este o consecință a protecției oferite de ligandul macrociclic coordinându-se la doi ioni de  $Ni^{II}$  în modul  $\mu_{1,3}$ -punte.

3. Prin studiile efectuate s-a demonstrat capacitatea fragmentului  $[(L)Ni_2]^{2+}$  de a coordina o serie de coliganzi, precum anionii  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $N_3^-$ , pirazolat, tetrazolat, 4,4-bipirazol, coliganzi neutri (hidrazina, piridazina, ftalazina, 4,4-bipiridazina) și ce conțin grupe nitril, și că în fiecare caz, numai una din diversele posibilități a modului de coordinare se realizează precum un mod de coordinare neobișnuit ( $\mu_{1,3}-N_3$ ) sau conformații deosebite (ecliptic  $N_2H_4$ ) a coliganzilor, iar prin sinteza primilor membri ai noii clase de complecși tetranucleari ai Ni(II) unite prin grupele  $(bpz)^{2-}$  și  $(bpzb)^{2-}$  s-a demonstrat, că formarea clusterelor tetranucleari critic depinde de doi factori: (i) de lungimea coligandului de punte și (ii) de cerințele sterice ale ligandului de suport.
4. Pentru prima dată s-a realizat sinteza primului complex binuclear al nichelului stabil cu punte borohidridă  $[(L)Ni_2(\mu-BH_4)]^+$  și s-a demonstrat, că interacțiunea feromagnetică de schimb este efectuată nu numai prin puntea de tiolat, dar și prin puntea  $\mu_{1,3}$  a ionului de borohidrid proprietate ne documentată în literatura de specialitate. Prin reacția complexului  $[(L)Ni_2(\mu-BH_4)]^+$  cu sulfurul elementar a fost posibilă sinteza complecșilor stabili  $[(L)Ni_2(\mu-SH)]^+$  și  $[\{(L)Ni_2\}_2(\mu-S_6)]^{2+}$ . Prezentul mod de coordinare al dianionului  $S_6^{2-}$  este fără precedent în literatura de specialitate.
5. Pentru prima dată s-a demonstrat că, prin reacții de bromurare a carboxilaților  $\alpha,\beta$ -nesaturați în cavitatea complexului macrociclic de cobalt are loc procesul stereochemic de adiție stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de  $Br_2$  la legătura dublă carbon-carbon. Prin reacțiile de halogenare ( $Br_2$ ,  $I_2$ ) a compușilor macrociclici de Ni(II) s-a demonstrat formarea primilor exemple de complecși nichel-tiolat  $Br_2$  transfer de sarcină, iar cu  $I_2$  formează un aduct stabil *bis*( $I_2$ ) cu transfer de sarcină legăturile căruia  $RS \rightarrow I_2$  pot fi angajate în interacțiuni secundare de legătură  $I \cdots I$  ceea ce duce la adsorbția  $I_2$  molecular până la 17 echivalenți molari ( $> 270\%$  în greutate) de iod.
6. Prin reacțiile de fixare a  $CO_2$  de către complexul 1- $ClO_4$  cu amine sau aminoalcooli în premieră s-a sintetizat o nouă serie de complecși carbamați ai Ni(II) în baza ligandului hexaaminoditiofenolat, iar determinarea structurilor a confirmat prezența punții- $\mu_{1,3}$  a unității carbamate, demonstrând, că unitățile  $[(L)Ni_2]^{2+}$  își pot extinde cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea liganzilor carbamați.
7. În premieră a fost realizată sinteza combinațiilor complexe binucleare ale  $Cd^{II}$ ,  $Hg^{II}$  și  $Pb^{II}$  cu macrociclul hexaazaditiofenolat, care a demonstrat că complexul de cadmiu diferă prin structură și formă de complecșii de mercur și plumb datorită faptului, că cadmiul leagă adițional coliganzi, astfel oferind oportunitatea de a recunoaște selectiv sau a separa Cd din amestecul din aceste trei elemente. Complecșii de mercur și plumb au structuri după formă deschise, nu formează cavități și nu demonstrează tendințe de a coordina coliganzi.
8. S-a demonstrat că extinderea variantelor N-alchilate a  $H_2L$  de la sistemul de ligand metilat către propilat cavitatea de legături a complecșilor tinde spre a fi mai mult conică, demonstrând că

funcționalizarea înaltă a sistemelor de ligand macrociclic permite stabilizarea intermediațiilor reactivi, care arată un nou mod de coordinare al ligandului macrociclic cu doi atomi de Ni adiacenți tetra- și pentacoordinați.

9. Au fost elaborate în premieră metodele de sinteză a primilor membri ai noii clase de combinații complexe tetranucleare ale Ni(II) legate prin intermediul anionilor acetilendicarboxilat, tereftalat, isoftalat și naftalindiimidicarboxilat. Fiecare anion dicarboxilat se comportă ca un ligand tetradentat de punte, coordinând două unități bioctaedrice  $[LNi_2]$  prin puntea- $\mu_{1,3}$  carboxilică generând complecși tetranucleari cu miezul central  $LNi_2(O_2C-R-CO_2)Ni_2L$ .

10. Pentru prima dată s-a elaborat sinteza primilor membri ai unei clase noi de complecși polinucleari ai metalelor de tranziție, care constau din subunitățile clasice  $[LM_2]$  ( $M = Co, Ni, Zn$ ) și grupele ferocencarboxilate obținându-se compuși macrociclici tri- și pentanucleari. Complexarea ferocencarboxilatului cu fragmentul  $[LM_2]$  rezultă într-o deplasare sporită a potențialului în procesul redox al centrului ferocenil și ale unității  $[LM_2]$ , care se influențează reciproc.

#### **În baza concluziilor prezentate putem recomanda:**

1. Metode eficiente de sinteză a liganzilor macrociclici în baza ditiofenolaților și a compușilor macrociclici ai metalelor în baza lor, precum și posibilitatea fixării oxidului de carbon(IV) de unii complecși care sunt de o importanță mare în procesele biologice, tehnologice și protecției mediului ambiant.

2. Metoda de bromurare a carboxilaților  $\alpha,\beta$ -nesaturați în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice cu adăugarea stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de brom poate fi utilizată în chimia organică pentru sinteza compușilor *cis*-bromurați.

3. Compuși de nichel cu transfer de sarcină în calitate de adsorbanți ai iodului molecular care absorb până la 17 echivalenți molari ( $> 270\%$  în greutate) de iod. Caracteristicile eficiente de sorbție și desorbție fac acești compuși potriviți pentru stocarea, detectarea, precum și pentru eliminarea lentă a  $I_2$  ce prezintă interes sporit pentru aplicații în medicină, industria farmaceutică ș.a.

## BIBLIOGRAFIE

1. LOZAN, V. Particularitățile sintezei și stereochemia compusilor coordinativi ai cobaltului și nichelului cu acizii tio- și semicarbaziddiacetici. În cartea: *Cercetări în domeniul chimiei*. I.E.P.Știința, Chișinău, 1999, p.51-65. ISBN 9975-67-138-1
2. LOZAN, V.; LOOSE, C.; KORTUS, J.; KERSTING, B. Coordination Chemistry of Robson-type Polyamine-Dithiophenolate Macrocycles: Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Complexes of First-Row Transition Metals. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, 2261-2285. ISSN: 0010-8545
3. SIEDLE, G., LASSAHN, P.-G., LOZAN, V., JANIAC, C., KERSTING, B. Coordination Chemistry of Dinucleating P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ligands: Preparation and Characterization of Cationic Palladium Complexes. *J.C.S. Dalton Transactions*, 2007, 52-61. ISSN: 1477-9226
4. GREGOR, T.; WEISE, C.F.; LOZAN, V.; KERSTING, B. Straightforward Synthesis of Novel Biphenyl-based Macrobicyclic Azathioethers. *Synthesis*, 2007, 3706-3712. ISSN: 0039-7881
5. JOURNAUX, Y.; GLASER, T.; STEINFELD, G.; LOZAN, V.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Cr<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup> complexes of a hexaazadithiophenolate macrocycle. *Dalton Transaction*, 2006, 1738-1748. ISSN: 1477-9226
6. LEHMANN, U.; KLINGELE, J.; LOZAN, V.; STEINFELD, G.; KLINGELE, M.; KASS, S.; RODENSTEIN, A.; KERSTING, B. Dependence of the Chemical Properties of Macrocyclic [Ni<sup>II</sup><sub>2</sub>L(μ-O<sub>2</sub>CR)]<sup>+</sup> Complexes on the Basicity of the Carboxylate Coligands (L = macrocyclic N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> ligand). *Inorg. Chemistry*, 2010, v.49, p.11018-11029. ISSN: 0020-1669
7. LOZAN, V.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Dinuclear Ni(II) Amine-Thiophenolate Complexes coligated by [EO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (E = Cl, Re) and [EO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> oxoanions (E = S, Cr, Mo, W). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1436-1443. ISSN: 1434-1948
8. LACH, J.; JEREMIES, A.; LOZAN, V.; LOOSE, C.; HAHN, T.; KORTUS, J.; KERSTING, B. Stabilization of Hypophosphite in the Binding Pocket of a Dinuclear Macrocyclic Complex: Synthesis, Structure, and Properties of [Ni<sub>2</sub>L(μ-O<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)]BPh<sub>4</sub> (L=N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> Donor Ligand). *Inorg. Chem.* 2012, 51, 12380-12388. ISSN: 0020-1669
9. LOZAN, V.; LACH, J.; KERSTING, B. Synthesis, Structure, and Reactivity of Dinuclear Nickel Amino-Thiophenolate Complexes Bearing Bridging VO<sub>2</sub>(OH)<sup>2-</sup> and VO<sub>2</sub>(OR)<sup>2-</sup> Coligands. *Inorg. Chemistry*, 2012, v.51, p.5213-5223. ISSN: 0020-1669
10. HAUSMAN, J.; KLINGELE, M.H.; LOZAN, V.; STEINFELD, G.; SIEBERT, D.; JOURNAUX, Y.; GIRERD, J.J.; KERSTING, B. Realization of Unusual Substrate Binding Motifs in Metalated Container Complexes. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of the Complexes [(L<sup>Me</sup>)Ni<sub>2</sub>(μ-L')]<sup>n+</sup> with L' = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Pyridazine Phthalazine, Pyrazolate, and Benzoate. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1716-1728. ISSN:1521-3765
11. LOZAN, V. Azoligands as bridges in macrocyclic dinickel complexes. *Chemistry Journal of Moldova*, 2010, v.5, No.1, p.7-23. ISSN: 1857-1727
12. LOZAN, V.; SOLNYSEV, P.; DOMASEVICH, K.V.; KERSTING, B. Tetranuclear Nickel Complexes Composed of Pairs of Dinuclear LNi<sub>2</sub> Fragments linked by 4,4-

- Bipyrazolyl, 1,4-Bis(4-Pyrazolyl)-benzene, and 4,4-Bipyridazine: Synthesis, Structures and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 3217-3226. ISSN: 1434-1948
13. LOZAN, V.; VOITECOVICH, S.V.; GAPONIK, P.N.; IVASKEVICH, O.A.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Macrocyclic Dinickel Complexes coligated by tetrazolate ligands. *Z. Naturforsch. B.* 2008; 63b, 496-502. ISSN:0932-0776
  14. LACH, J.; VOITEKHOVICH, S.V.; LOZAN, V.; GAPONIK, P.N.; IVASHKEVICH, O.A.; LINCKE, J.; LASSIG, D.; KERSTING, B. Magnetic Properties of Mixed Ligand Ni<sup>II</sup><sub>2</sub> and Ni<sup>II</sup><sub>4</sub> Complexes Composed of Macrocyclic Hexaamine-Dithiophenolato and Bridging Tetrazolato Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, v.636, p.1980-1986. ISSN: 1521-3749
  15. JOURNAUX. Y.; LOZAN, V.; HAUSMANN, J.; KERSTING, B. Stabilisation of a paramagnetic borohydridobridged dinickel(II) complex by a macrodinucleating hexaazadithiophenolate ligand. *Chemical Communication*, 2006, 83-84. ISSN: 1364-548X
  16. LOZAN, V. Stabilization of unusual substrate coordination modes in dinuclear macrocyclic complexes. *Chemistry Journal of Moldova*, 2010, v.5, No.1, p.24-35. ISSN: 1857-1727
  17. LOZAN, V., KERSTING, B. Stabilization of a Monomethyl Orthomolybdate in the Binding Pocket of a Dinuclear Cobalt Complex. *Inorg.Chem.* 2006, 45, 5630-5634. ISSN: 0020-1669
  18. LOZAN, V.; KERSTING, B. Macrocyclic Nickel(II) Complexes coligated by hydrosulfide and hexasulfide ions: Synthesis, Structures and Magnetic Properties of [Ni<sub>2</sub>L(μ-SH)]<sup>+</sup> and [(Ni<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>(μ-S<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup>. *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 5386-5393. ISSN: 0020-1669
  19. STEINFELD, G.; LOZAN, V.; KERSING, B. cis-Bromination of Encapsulated Alkenes *Angew. Chem.* 2003, 115, 2363-2365; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2261-2263. ISSN:1433-7851
  20. STEINFELD, G.; LOZAN, V.; KRUGER, H.-J.; KERSTING, B. Trapping of a Thiolate? Dibromine Charge-Transfer Adduct by a Macrocyclic Dinickel Complex and its Conversion to an Arenesulfenyl Bromide Derivative. *Angew. Chem.*, 2009, 121, 1988-1987, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 1871-1882. ISSN: 1433-7851
  21. GOLECKI, M.; BEYER, N.; STEINFELD, G.; LOZAN, V.; VOITEKHOVICH, S.; SEHABI, M.; MOLLMER, J.; KERSTING, B. Adsorption of I<sub>2</sub> by Macrocyclic Polyaza-Dithiophenolato Complexes mediated by Charge Transfer Interactions. *Angew. Chem.Int.Ed.* 2014, 53, 9949-9952. ISSN: 1433-7851
  22. BEYER, N.; STEINFELD, G.; LOZAN, V.; NAUMOV, S.; FLYUNT, R.; ABEL,B.; KERSTING, B. Structure and Bonding in Nickel–Thiolate–Iodine Charge-Transfer Complexes. *În: Chemistry - A European Journal*, 2017, V. 23, Nr. 10, p.2303–2314. (IF: 5.77) ISSN: 1521-3765. ISSN: 1521-3765
  23. GRESSENBUCH, M.; LOZAN, V.; STEINFELD, G.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of sterically demanding hexaazadithiophenolate macrocycles. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 2223-2234. ISSN: 1434-1948
  24. LOZAN, V.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) Complexes of a Macrobinucleating Hexaaza-Dithiophenolate Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 504-512. ISSN: 1434-1948
  25. LOZAN, V.; SYRE, R.; KERSTING, B. Dinuclear complexes with dithiolate-bridged

- square-pyramidal and octahedral nickel(II) ions; Syntheses, Characterization and Crystal Structures. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, 634, 2330-2336. ISSN: 1521-3749
26. LOZAN, V.; KERSTING, B. Synthesis and Crystal Structures of Dinuclear Palladium and Mononuclear Nickel Complexes of Macrocyclic N8S4 Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, 941-945. ISSN: 1521-3749
  27. LOZAN, V.; HOLLDORF, J.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Macrocyclic Dinickel Complexes colligated by monoalkyl and dialkylcarbamates. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362, 793-798. ISSN: 0020-1693
  28. LOZAN, V.; HUNGER, J.; KERSTING, B. Preparation and Characterization of Dinuclear Palladium Tetraamin-Thiophenolate Complexes coligated by bridging acetate and acetamidate units. *Inorg. Chim. Acta.*, 2007, 360, 3189-3195. ISSN: 0020-1693
  29. KLINGELE, J.; KLINGELE, M.H.; BAARS, O.; LOZAN, V.; BUSCHOLZ, A.; LEIBELUNG, G., PLASS, W., MEYER, F., KERSTING, B. Tetranuclear Nickel Complexes Composed of Pairs of Dinuclear  $LNi_2$  Fragments linked by Acetylenedicarboxylate, Terephthalate, and Isophthalate Dianions: Synthesis, Structures and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5277-5285. ISSN: 1434-1948
  30. LOZAN, V. Dinuclear complexes as building blocks for tetranuclear macrocyclic complexes with dithiolate macrocyclic ligand. *Chemistry Journal of Moldova*, 2013, v.8, No.1, p.58-77. ISSN:1857-1727
  31. LOZAN, V.; BUCHOLZ, A.; PLASS, W.; KERSTING, B. Dinuclear Amine-Thiophenolate Complexes coligated by Ferrocenemonocarboxylate and 1,1'-Ferrocenedicarboxylate Anions: Preparation, Characterization and Structures of Trinuclear  $[LM^{II}_2(O_2CC_5H_4FeCp)]^+$  and Pentanuclear  $[(LM^{II}_2)(O^2CC_5H_4)_2Fe]^{2+}$  complexes (M = Co, Ni, Zn). *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 7305-7316. ISSN: 1521-3765
  32. LEE, K.; LOZAN, V.; LANGFORD, S.; KERSTING, B. Ternary Complexes composed of Naphthalene Diimides and Binucleating Metallocavitands: Preparation, Characterization and Structure of  $[(Ni_2L)_2(NDI)][BPh_4]_2$ . *Dalton Trans.*, 2009, 39,7481-7485. ISSN: 1477-9226

## ADNOTARE

Lozan Vasile, "Studiul compușilor coordinativi macrociclici și cu contur deschis ai unor metale în baza 2,6-diformiltiofenolului" teză de doctor habilitat în științe chimice, Chișinău, 2020. Teza constă din introducere, 6 compartimente, concluzii și recomandări, bibliografie din 422 referințe, volum total de 307 pagini, 37 tabele, 179 figuri și 6 anexe. Rezultatele obținute au fost publicate în 32 de articole științifice și 10 rezumate la conferințe.

**Cuvinte-cheie:** Compuși macrociclici, chimie supramoleculară, structură cristalină, metale de tranziție și non-tranziționale, ditiofenolați

**Scopul și obiectivele tezei** constau în elaborarea unor metode eficiente de sinteză a noilor liganzi macrociclici ditiofenolați și studiul amplu al proceselor de complexare a metalelor, precum și investigarea reacțiilor în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice sintetizate; investigarea legităților structurale și sterice ale reacțiilor de formare a combinațiilor complexe macrociclice, precum și al modurilor de coordinare, conformațiilor liganzilor macrociclici și al coliganzilor; stabilirea influenței factorilor structurali, sterici și electronici asupra proceselor de formare a combinațiilor complexe macrociclice ale metalelor.

**Noutatea și originalitatea științifică.** Au fost elaborate metode originale de sinteză a combinațiilor complexe macrociclice ale metalelor de tranziție de tip 3d precum și ale unor metale non-tranziționale cu cavități deschise. Au fost stabilite legitățile structurale și sterice ale reacțiilor de formare a combinațiilor complexe macrociclice. A fost stabilit, că cavitățile complecșilor macrociclici acordă moduri neobișnuite de coordinare sau conformații deosebite ale coliganzilor, stabilizează reagenți nestabili, formează compuși tetranucleari cu diverse punți ( $S_6^{2-}$ , anioni cu grupe carboxilice și azolice) și s-a demonstrat că formarea clusterilor tetranucleari critic depinde de lungimea coligandului de punte și cerințele sterice ale ligandului macrociclic. A fost demonstrată selectivitatea reacțiilor de bromurare în cavitățile macrociclice în scopul obținerii compușilor bromurați stereoselectiv și cu transfer de sarcină. Pentru prima dată au fost sintetizați compuși macrociclici tri- și pentanucleari având ca punte grupe ferocen-carboxilat, care rezultă într-o deplasare mare a potențialului centrului ferocenil în procesul redox, demonstrând că transferul de electroni al restului ferocenil și subunitățile binucleare se influențează reciproc.

**În baza rezultatelor principial noi obținute pentru știință și practică** a fost identificată o nouă direcție de cercetare în chimia coordinativă prin elaborarea metodelor originale de sinteză a unei noi clase de liganzi macrociclici hexaazaditiofenolați, precum și a combinațiilor complexe macrociclice ale unor metale în baza acestor liganzi. Acești compuși sunt printre primele prototipuri de molecule containere polinucleare. Combinațiile complexe sintetizate sunt primii reprezentanți ai unei noi clase de compuși în care sunt îmbinate combinațiile complexe macrociclice cu diverși compuși organici și metaloorganici ce prezintă interes sporit pentru aplicații în chimia analitică, organică precum și în industrie.

**Semnificața teoretică a lucrării:** A fost elaborată o concepție nouă în sinteza macrociclurilor hexaazaditiofenolaților bazată pe formarea tetraaldehidelor cu punți tioeterice urmată ulterior de deprotectarea acestora și formarea liganzilor macrociclici, care permit sinteza combinațiilor complexe macrociclice cu diverse metale; au fost obținute cunoștințe noi fundamentale în domeniul stabilirii factorilor structurali și sterici la formarea clusterelor tetranucleari.

**Valoarea aplicativa a lucrării.** Au fost elaborate noi metode eficiente de sinteză a liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolați și a derivaților acestora, precum și a compușilor coordinativi macrociclici în baza lor. Reacția de bromurare în poziția *cis* a carboxilaților  $\alpha,\beta$ -nesaturați în cavitățile complexului a stat la baza elaborării unei noi metode de sinteză stereoselectivă. Fixarea moleculelor de  $CO_2$  de către complecșii macrociclici este de o importanță majoră în procesele biologice, tehnologice și protecției mediului ambiant. Compușii cu transfer de sarcină, care adsorb  $I_2$  pot fi folosiți în calitate de adsorbanți pentru stocarea, detectarea și eliminarea lentă a iodului.

## SUMMARY

Lozan Vasile ” The **study of macrocyclic coordination compounds and with open outline of some metals based on 2,6-diformilthiofenolate**”, the Doctor Habilitate dissertation in chemistry, Chisinau, 2020. The dissertation consist of introduction, 6 chapters, conclusions and recommendations, 422 references, 307 pages integrally, 179 figures and 6 annexes. The obtained results are presented in 32 scientific articles and 10 abstracts at conferences.

**Key words:** macrocyclic compounds, supramolecular chemistry, crystalline structure, transition metals and non-transition metals.

**The purpose and objectives of the thesis** is to develop effective methods of synthesis of new macrocycles dithiophenolate ligands and all-round study of complexing processes of metals as well as investigation of reaction in the cavities of synthesized macrocyclic complexes; to investigate structural and steric regularities of formation reactions of complexes macrocycles as well as the modes of coordination, the conformations of macrocyclic ligand and co-ligands; to establish the influence of structural, steric and electronic factors on the processes of formation of macrocyclic complexes with metals.

**Novelty and scientific originality.** Original methods have been developed for the synthesis of macrocyclic complexes of 3d-transition metals and some non-transition metals with open cavities. Structural and steric regularities of formation reactions of macrocyclic complexes have been determined. It was established that macrocyclic complexes cavities give unusual ways of coordination or special conformations of coligands, stabilize unstable reagents, form tetranuclear compounds with various bridges ( $S_6^{2-}$ , anions with carboxylate and azole groups) and demonstrated that formation of tetranuclear clusters critically depends on the length of bridging coligand and steric requirements of the macrocyclic ligand. It was demonstrate the selectivity of bromination reactions in the macrocyclic cavity in order to obtain the stereoselectively brominated and the charge-transfer compounds. For the first time it has been synthesized three- and pentanuclear macrocyclic compounds having as bridge ferrocene-carboxylate groups, resulting in a large shift in the redox potential of the ferrocenyl center demonstrating that the transfer of electrons to the rest of the ferrocenyl and binuclear subunits influence each other.

**Based on the obtained fundamentally new results to science and practice** it has been identified a new direction in the coordination chemistry through elaboration of original synthesis methods of a new class of hexaazadithiophenolate macrocyclic ligands as well as its macrocyclic complexes of metals. These compounds are the first prototypes of polynuclear molecules containers. The synthesized coordination compounds are the first representative of a new class of complexes in which are combined the macrocyclic coordination complexes with various organic and organometallic compounds that present an increased interest for applications in analytical and organic chemistry as well as in the industry.

**Theoretical significance of the work:** A new concept was developed in the synthesis of hexaazadithiophenolate macrocycles based on the formation of tetraaldehydes with thioether bridges followed by their deprotection and the formation of macrocyclic ligands, which allow the synthesis of the macrocyclic coordination complexes with various metals; a new fundamental knowledge in the field of establishing structural and steric factors in the formation of tetranuclear clusters was obtained.

**The practical values of the work.** New efficient methods of synthesis of hexaazadithiophenolate macrocyclic ligands and their derivatives, as well as macrocyclic coordination compounds based on them were developed. Based on bromination reaction in *cis*-position of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylate in cavity of complexes a new stereoselective synthesis method has been developed. Fixation of  $CO_2$  by macrocyclic complexes might be of great importance in biological processes, technological and environmental protection. The compounds with charge transfer, which adsorb  $I_2$ , may be used as adsorbents for storage, detection and slow elimination of iodine.



## АННОТАЦИЯ

Лозан Василе, "Исследование макроциклических координационных соединений и с открытым контуром некоторых металлов на основе 2,6-диформилтиофенола" диссертация на соискание ученой степени доктора хабилитат химических наук, Кишинев, 2020. Диссертация состоит из Введения, 6 глав, выводов и рекомендаций, библиографии из 422 наименований, общий объем 307 страниц, включая 18 таблиц, 179 рисунков и 6 приложений. Полученные результаты опубликованы в 32 научных работах и 10 тезисов докладов на конференциях.

**Ключевые слова:** Макроциклические соединения, супрамолекулярная химия, кристаллическая структура, переходные и непереходные металлы, дитиофенолаты.

**Цель и задачи диссертации:** разработка эффективных методов синтеза новых дитиофенолатных макроциклических лигандов и обширное исследование процессов комплексообразования металлов, а также реакции в полости макроциклических комплексов; исследование структурных и стерических закономерностей реакций образования комплексов, способов координации, конформации макроциклических лигандов и ко-лигандов; установление влияния структурных, стерических и электронных факторов на процессы образования макроциклических комплексов.

**Новизна и научная оригинальность.** Были разработаны эффективные методы синтеза макроциклических комплексов 3d-переходных и непереходных металлов с открытыми полостями. Установлено, что полости комплексов предоставляют необычные способы координирования или специфические конформации ко-лигандов стабилизируют нестабильные реагенты, образуя тетраядерные кластеры с различными мостами ( $S_6^{2-}$ , анионы с карбоксильными и азольными группами), и показано, что образование кластеров зависит от длины мостикового ко-лиганда и стерических требований макроциклического лиганда. Была доказана селективность реакции бромирования в полости макроциклов с целью получения соединений стереоселективного типа и с переносом заряда. Впервые получены три- и пента-ядерные комплексы имеющие в состав ферроцен-карбоксильные группы, в результате чего наблюдается сдвиг потенциала центра ферроценила в окс.-восст. процессе.

**Полученные принципиально новые результаты для науки и практики** идентифицировали новое направление исследований в химии координационных соединений по разработке оригинальных методов синтеза нового класса макроциклических лигандов на основе гексаазадитиофенолатов и комплексов некоторых металлов на их основе. Синтезированные комплексы являются первыми представителями нового класса соединений, в котором макроциклические комплексы сочетаются с различными органическими и металлоорганическими соединениями, и которые показывают повышенный интерес для применения в аналитической и органической химии, а также в промышленности.

**Теоретическая значимость работы:** разработана новая концепция синтеза макроциклов гексаазадитиофенолатов, основанная на образовании тетраальдегидов с тиоэфирными мостиками с последующим расщеплением и образованием макроциклических лигандов, которые позволяют синтезировать макроциклические комплексы с различными металлами; получены новые фундаментальные знания в области установления структурных и стерических факторов на образований четырехъядерных кластеров.

**Практическое значение работы.** Были разработаны новые эффективные методы синтеза макроциклических лигандов и их производных, а также комплексов на их основе. На основе бромирования в *cis* положении  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоксилатов в полости комплексов был разработан новый метод стереоселективного синтеза. Фиксация молекул  $CO_2$  комплексами имеет большое значение в биологических процессах, технологической и экологической защите. Комплексы с переносом заряда, которые адсорбируют  $I_2$ , могут быть использованы в качестве адсорбентов для хранения, обнаружения и медленного выведения йода.

**LOZAN VASILE**

**STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI MACROCICLICI ȘI CU CONTUR  
DESCHIS AI UNOR METALE ÎN BAZA 2,6-DIFORMILTIOFENOLULUI**

**141.01. CHIMIE ANORGANICĂ**

Rezumatul tezei de doctor habilitat în științe chimice

---

Aprobat spre tipar: 09.12.2020

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 60 ex.

Coli de tipar: 3,1

Comanda nr. 108/20

---

Centrul Editorial-Poligraf al Universității de Stat din Moldova  
Str. Al. Mateevici, 60, MD 2009, Chișinău, Republica Moldova