INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris C.Z.U: 546.55-3.06(043.2)

LOZAN VASILE

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

141.01 – CHIMIE ANORGANICĂ

Teză de doctor habilitat în științe chimice

Autor:

LOZAN Vasile – doctor în științe chimice

Lotanu

CHIŞINĂU 2020

© LOZAN VASILE, 2020

CUPRINS

ADNOTĂRI	5
Lista abrevierilor	8
Introducere	10
1. Compuși coordinativi cu cavități deschise și precursori macrociclic (Studiu bibliografic)	18
1.1. Molecule container metalate: Sisteme-gazdă și tipuri de complecși	19
1.1.1. Calixarene	20
1.1.2. Ciclodextrine	23
1.1.3. Liganzi de tip tripod steric exigenți	25
1.1.4. Pătrate moleculare	28
1.1.5. Molecule de tip "complex într-un complex"	31
1.1.6. Alți liganzi de suport	37
1.2. Liganzi macrociclici ca baze Schiff tiofenolate	38
1.2.1. Macrocicluri de tip baze Schiff în baza tiofenolaților	39
1.2.2. Unități de cap tiofenolate - precursori în sinteza macrociclurilor	41
1.2.3. Tiofenolați macrociclici binucleari și de tip bază-Schiff	43
1.3. Concluzii la compartimentul 1	49
REZULTATE ȘI DISCUȚII	
2. Compuși coordinativi macrociclici cu anioni acetat și oxoanioni tetraedrici	50
2.1. Sinteza liganzilor macrociclici hexa-azaditiofenolați	50
2.2. Combinații complexe binucleare ale unor metale de tranzitie (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn),	53
având ca punte anionul acetat	
2.3. Combinații complexe macrociclice binucleare ale nichelului(II), având ca punte anioni	63
tetraedrici tetraoxoanionii	
2.4. Combinații complexe binucleare ale nichelului(II), având ca punte anionul hipofosfit	70
2.5. Combinații complexe binucleare, având ca punte anionul vanadat	78
2.6. Concluzii la compartimentul 2	89
3. Compușii nichelului cu liganzi conținând atomul de azot in calitate de donor	91
3.1. Azoliganzi în rol de punți în complecșii macrociclici binucleari ale nichelului(II)	91
3.2. Pirazolați în rol de punți în combinațiile complexe macrociclice ale nichelului(II)	103
3.3. Combinații complexe macrociclice ale nichelului(II), având ca punte anioni tetrazolați	109
3.4. Concluzii la compartimentul 3	119

4. Stabilizarea unor stări neobișnuite în cavitățile metalociclice	121
4.1. Anionul BH_4^{-} în rol de punte în combinații complexe macrociclice de nichel(II)	121
4.2. Stabilizarea anionului [MoO ₃ (OCH ₃)] ⁻ în compușii macrociclici ai cobaltului(II)	124
4.3. Combinații complexe macrociclice ale nichelului(II), având ca coliganzi anionii HS	129
$si S_6^{2-}$	
4.4. Bromurarea alchenelor încapsulate în cavitățile macrociclice	136
4.5. Transfer de sarcină în combinații complexe ale nichelului(II) cu ligandul macrociclic	143
hexa-azaditiofenolat	
4.6. Adsorbția moleculelor de I_2 de către complecșii macrociclici poliazaditiofenolați	149
mediate de interacțiuni cu transfer de sarcină	
4.7. Concluzii la compartimentul 4	157
5. Liganzi macrociclici steric funcționalizați și compuși cu cavități deschise	159
5.1. Compușii cobaltului(II), nichelului(II) și zincului(II) cu liganzi	159
macrociclici funcționalizați	
5.2. Combinații complexe ale Cd(II), Hg(II) și Pb(II) cu macrociclul hexa-azaditiofenolat	169
5.3. Monoanioni ca coliganzi în combinațiile complexe ale nichelului(II)	176
5.4. Compusii coordinativi macrociclici ai nichelului(II), având ca coliganzi	184
alchilcarbamați	
5.5. Concluzii la compartimentul 5	188
6. Compuși binucleari ca blocuri de construcție pentru complecși tetranucleari	190
6.1. Compuși macrociclici binucleari ai nichelului în calitate de precursori pentru	190
formarea speciilor tetranucleare	
6.2. Compuși ai nichelului(II) și cobaltului(II) sau (III) cu fragmente organometalice	196
(ferocen-monocarboxilat și dicarboxilat)	
6.3. Naftalindiimide funcționalizate în calitate de ansamblatori supramoleculari	209
cu compuși macrociclici ai nichelului(II)	
6.4. Concluzii la compartimentul 6	216
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	218
BIBLIOGRAFIE	222
ANEXE	253
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	303
CV AL AUTORULUI	304

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 a modurilor de coordinare, conformațiilor liganzilor macrociclici și a 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 tranzițiede tip 3d, precum și ale unor metale nontranziționale cu cavități deschise. Au fost stabilite legitățile structurale și sterice ale reacțiilor de formare a combinațiilor complexe macrociclice. S-a 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 demonstrate, că formarea clusterilor tetranucleari critic depinde de lungimea coligandului de punte și cerințele sterice a 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 ai 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-container 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.

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 α,β -nesaturați în cavitatea complexului a fost baza elaborări unei noi metode de sinteză stereoselectivă. Fixarea moleculelor de CO₂ de către complecșii macrociclici reprezintă o importanță majoră în procesele biologice, tehnologice și protecției mediului ambiant. Compușii cu transfer de sarcină, care adsorb I₂, 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 esta-blish 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 tetra-nuclear compounds with various bridges ($S_6^{2^-}$, anions with carboxylate and azole groups) and demonstrated that formation of tetranuclear clusters criticaly depends on the length of bridging coligand and steric requirements of the macrocyclic ligand. It was demonstrated 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

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 α , β -unsaturated carboxylate in cavity of complexes a new stereoselective synthesis method has been developed. Fixation of CO₂ by macrocyclic complexes might be of great importance in biological processes, technological and environmental protection. The compounds with charge transfer, which adsorb I₂, 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 тезисах 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 макроциклических комплексов, способов координации, конформации макроциклических и ческих 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. Установлены структурные и стерические закономерности реакции образования макроциклических комплексов. 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 критически зависит от длины мостикового ко-лиганда и стерических требований макроциклического лиганда. Была доказана, селективность реакции бромирования в полости макроциклов соединений с целью получения стереоселективного типа и с переносом заряда. Впервые были получены три- и пента-ядерные комплексы имеющие в качестве моста ферроцен-карбоксильные группы, в результате чего наблюдается большой сдвиг потенциала центра ферроценила в окс.-восст. процессе демонстрируя взаимное влияние при передаче электронов.

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.

Практическое значение работы. Были разработаны новые эффективные методы синтеза дитиофенолатных макроциклических лигандов и их производных, а также комплексы на их основе. На основе бромирования в *цис* положении α , β -ненасыщенных карбоксилатов в полости комплексов был разработан новый метод стереоселективного синтеза. Фиксация молекул CO₂ макроциклическими комплексами имеет большое значение в биологических процессах, технологической и экологической защите. Комплексы с переносом заряда, которые адсорбируют I₂, могут быть использованы в качестве адсорбентов для хранения, обнаружения и медленного выведения йода.

LISTA ABREVIERILOR

Acac – acetilaceton

CD -ciclodextrine

DMSO - dimetilsulfoxid

DMF - dimetiformamidă

MeCN - acetonitril

CD₃OD - methanol deuterat

PPh - fenil fosfin

THF - tetrahidrofuran

RMN -rezonanța magnetică nucleară

Tren-tris(2-aminoetil)amină

Salen – N,N'-Etilen bis(salicilamină)

4,4'- bipy - 4,4'-bipiridină

CB[n] - cucurbit[n] uril n = 4-10

Cp - ciclopentadien

Py – piridină

DABCO - 1,4Diazobiciclo[2,2,2]octan

NaAc - acetatul de sodiu

OAc - anionul acetat

NEt₃ - trietilamină

IR - spectroscopia în Infra Rosu

UV/Vis - spectroscopia în Ultra Violet/ Visibil

CV - Ciclovoltamogramă

ESC – Electrodul Standard de Calomel

 $\mu_B-\text{magneton Bor}$

 χ – susceptibilitate magnetică

 $\mu_{ef}-momentul\ magnetic\ efectiv$

- MeOH metanol
- $Me_2CO-acetonă$
- tBu *terț* Butil
- ESI(+)-MS masspectrometrie cu ionizare electrospray
- MCPBA acidul meta-clorperoxobenzoic
- Pz pirazol,
- Pydz piridazin
- Phtz ftalazin
- OBz anionul benzoat
- H₂bpz 4,4'-bipirazol
- H₂Me₄bpz 3,3'-, 5,5'-tetrametil bipirazolat
- H₂bpzb 1,4-bis(4'pirazol)benzen
- Bpdz 4,4-bipiridazină
- $H_2 pbtz-5, 5\text{-tetrazol-}(1, 4\text{-fenilen}) bis\text{-}1H\text{-tetrazol}$
- LMTS transfer de sarcină ligand-metal
- Acid cinamic 3-fenilpropionic
- DBFP -acidul trans-2,3-dibromo-3-fenilpropionic
- Terpy 2,2',2"-terpiridină
- En etilendiamină
- NDI naftalindiimid
- PNDI N,N'-dipentilnaftalindiimid.

INTRODUCERE

În general, este cunoscut faptul, că combinațiile complexe ale metalelor cu liganzi macrociclici sunt relativ mai stabile termodinamic și cinetic față de cele cu liganzi aciclici corespunzători (efectul macrociclic). Mai mult, macrociclurile pot oferi o înconjurare geometrică specifică pentru a lega ionul de metal și, prin urmare, influențează asupra proprietăților lor fizico-chimice. Design-ul liganzilor macrociclici, care pot oferi complecși binucleari cu o structură bine definită este de o importanță primordială pentru a mima metalbiositele binucleare, pentru căutarea de sisteme adecvate pentru activarea moleculelor simple și pentru a investiga efectul reciproc a celor două centre metalice asupra proprietăților lor fizico-chimice.

Chimia combinațiilor complexe ale metalelor de tranziție cu o cavitate de legături evident determinată prezintă un interes deosebit. Prin ajustarea mărimii și formei cavității este posibilă coordinarea coliganzilor într-un mod neobișnuit, activarea și transformarea moleculele mici sau stabilizarea produselor intermediare reactive. De asemenea, astfel de compuși pot fi utili în recunoasterea reciprocă a moleculelor și în cataliză cu metalele de tranziție, precum și la simularea mai efectivă a enzimelor. Prin urmare, a fost elaborat un număr mare de liganzi de suport, care crează o inconjurarea restrânsă in jurul unui metal coordinat ca un *site* activ. Majoritatea aceștor liganzi formează compuși mononucleari, spre exemplu calixarenele, ciclodextrinele și unii liganzi de tip tripod. În contrast cu acestea, există puține sisteme de liganzi, care impun structuri asemănătoare unei colivii în apropierea miezului polinuclear. Macrociclele poliazaditiofenolate de tipul Robson formează combinații complexe binucleare cu ionii metalelor de tranziție.

Actualitatea și importanța problemei abordate. În chimia coordinativă, combinațiile complexe macrociclice constituie una din 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 proprietățile fizico-chimice ale acestora, ceea ce prezintă o importanță majoră pentru diverse domenii, precum ar fi chimia bioanorganică și supramoleculară, materialelor magnetice moleculare și recunoașterea selectivă a metalionilor în protecția mediului înconjurător. Chimia combinațiilor complexe macrociclice ale metalelor de tranziție cu o cavitate de legături bine determi-nată prezintă un interes deosebit, deoarece proprietățile acestor compuși sunt deseori diferite de cele ale componentelor constituente. Prin ajustarea mărimii și formei cavității este posibilă coordinarea co-liganzilor într-un mod neobișnuit, activarea și transformarea moleculelor mici sau stabilizarea produselor intermediare reactive. De asemenea, astfel de compuși permit influența reciprocă în recunoașterea moleculelor și în cataliză cu metalele de tranziție, cât și la construirea modelelor pentru simularea efectivă a enzimelor. Prin urmare, au fost sintetizați un număr mare de liganzi, care crează o înconjurare restrânsă în jurul metalului coordinat ca centru activ, însă majoritatea reprezintă compuși mononucleari, precum calixarenele, ciclodextrinele și unii liganzi de tip tripod. În contrast cu aceasta, există doar un numar restrâns de sisteme cu liganzi, care impun structuri asemănătoare unei colivii în apropierea miezului polinuclear. Macrociclele poliazaditiofenolate pot forma combinații complexe binucleare cu ionii metalelor de tranziție, însă în ultimele decenii chimia macrociclelor tiofenolate a fost puțin investigată.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemei de cercetare.

În prezent, atenția cercetătorilor este orientată spre design-ul unor noi liganzi macrociclici, în componența cărora ar fi posibilă o combinare a diverselor centre donore după natură. Design-ul liganzilor macrociclici, care pot forma combinatii complexe binucleare cu o structură bine definită prezintă o importanță primordială pentru modelarea metalbiositelor binucleare, prin căutarea și obținertea unor sisteme adecvate pentru activarea moleculelor mici și investigarea efectului reciproc a celor două centre metalice asupra proprietăților lor fizico-chimice. Până la sfârșitul secolului XX, majoritatea studiilor erau concentrate asupra liganzilor bidentați în bază de fenolat și doar în ultimii ani, o atenție sporită a atras chimia coordinativă a macrociclurilor în bază de tiofenolați, fiind motivată, în primul rând, de capacitatea lor de a modela site-ul activ al metalo-enzimelor biciclice. Numărul relativ mic de date în raport cu sistemele macrocicle fenolate poate fi atribuit dificultăților de sinteză asociate cu tiolații, în special de prezența ionilor metalici redox-activi. Analiza datelor bibliografice existente confirmă faptul, că până în prezent s-a realizat sinteza unui numar redus de combinatii complexe macrociclice cu baze Schiff cu ditiofenolați și nici un caz cu un ligand macrociclic în baza ditiofenolaților în stare liberă de acest tip. Prin urmare, elaborarea unor metode noi și eficiente de sinteză a liganzilor macrociclici în baza ditiofenolaților, precum și a combinațiilor complexe macrociclice cu metalele constituie o problemă actuală, atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ.

Scopul lucrarii constă în elaborarea unor noi metode eficiente de obținere a noilor clase de liganzi macrociclici ditiofenolați și studiul multilateral al proceselor de complexare a metalelor de tranziție și non-tranziționale 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 înlăturarea 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 non-tranziționale, stabilirea proprietăților fizico-chimice, structurii electronice și cristaline;
- obținerea noilor cunoștințe fundamentale în domeniul stabilirii influenței factorilor structurali, sterici și electronici asupra proceselor de formare a combinațiilor complexe macrociclice cu metalele de tranziție și nontranziționale;
- 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 complecşii macrociclici, reacțiilor de fixare a dioxidului de carbon şi reacțiilor de esterificare efectuate în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice;
- determinarea structurii şi conformaţiei combinaţiilor complexe macrociclice sintetizate prin intermediul metodelor spectrale moderne de cercetare: spectroscopia RMN -¹H, -¹³C, -IR, -UV/VIS, ciclovoltamperometria, magnetochimia, mass-spectrometria, precum şi prin metoda difracţiei cu raze X.

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

Metodologia cercetării științifice. Metodologia cercetării a inclus, atât metode bine cunoscute, cât și metode noi, netriviale, cum ar fi reacțiile de halogenare în cavități, reacțiile de substituție a coliganzilor în complecșii macrociclici, reacțiile de captare a dioxidului de carbon în cavitățile macrociclice, reacțiile de esterificare efectuate în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice, precum și adsorbția. În funcție de condițiile de sinteză, au fost elaborate metode și procedee noi originale de sinteză, care au condus la obținerea noilor liganzi macrociclici, precum și a combinațiilor complexe macrociclice a unor metale de tip **3d** și non-tranziționale în baza

hexaazaditiofenolaților cu diverse tipuri de structură, conformație și compoziție. Utilizând diverse metode spectrale moderne de cercetare (spectroscopia -IR, -UV/Vis, -RMN-H¹,-C¹³, massspectrometria, ciclovoltamperometria, magnetochimia și difracția cu raze X) a fost stabilită structura cristalină, compoziția, conformația și modul de coordinare a liganzilor macrociclici și coliganzilor la generatorul de complecși.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute. În rezultatul cercetărilor efectuate au fost obținute următoarele rezultate:

- S-au elaborat metode originale noi de sinteză a unei noi serii de liganzi macrociclici hexaazaditiofenolați ce au permis stabilirea unei noi direcții în chimia coordinativă – chimia compuşilor coordinativi macrociclici în baza ditiofenolaților.
- S-au elaborat metode noi originale de sinteză a combinațiilor complexe macrociclice a metalelor de tranziție-**3d**, precum și a unor metale non-tranziționale.
- S-a demonstrat, că la coordinarea coliganzilor în cavitățile complecșilor macrociclici, cavitatea de legături acordă moduri neobișnuite de coordinare ($\mu_{1,3}$ -N₃) sau conformații deosebite (ecliptic N₂H₄) a coliganzilor.
- Pentru prima dată, a fost obținut complexul binuclear stabil al Ni(II) cu punte de hidrură de bor și s-a demonstrat, că interacțiunea feromagnetică de schimb este efectuată nu numai prin funcționarea punții de tiolat, dar și prin puntea $\mu_{1,3}$ a ionului de hidrură de bor.
- În premieră, s-au obținut compuși coordinativi tetranucleari având ca punte ionul de hexasulfură, prin reducerea $S_8 la S_6^{2^-}$ de către ionul de BH_4^- încapsulat în combinațiile complexe binucleare de nichel(II), care este fără precedent în literatura de specialitate.
- Prin reacția de bromurare a coliganzilor carboxilat α , β -nesaturați în cavitatea complexului are loc procesul stereochimic de bromurare a coliganzilor, care rezultă în urma adiției stereoselective în poziția *cis* a moleculei de Br₂ la legătura dublă carbon-carbon.
- Pentru prima dată, au fost sintetizați compuși tetranucleari având ca punte anioni dicarboxilat, pirazolat, tetrazolat și derivați ai naftalindiimidei și s-a demonstrat, că formarea clusterilor tetranucleari depinde de lungimea coligandului de punte și de cerințele sterice ale ligandului de suport;
- În premieră, au fost sintetizate combinațiile complexe macrociclice ale unor metale nontranziționale (Cd, Hg, Pb) cu liganzi macrociclici hexaazaditiofenolați având cavitați deschise;
- Pornind de la sistemul de ligand metilat către propilat cavitatea de legături a complecșilor se extinde spre a fi mai mult conică de tipul cavității "calixarenelor", demonstrând că funcționalizarea înaltă a sistemelor de ligand permite stabilizarea intermediaților reactivi;
- Pentru prima dată, au fost sintetizați compuși macrociclici tri- și pentanucleari având ca punte

grupele ferocencarboxilate, care rezultă într-o deplasare mare a potențialului centrului ferocenil în procesul redox demonstrând, că transferul de electroni a restului ferocenil și subunitățile binucleare influențează reciproc;

- Prin reacțiile de fixare a oxidului de carbon(IV) de către combinațiile complexe macrociclice cu aminoalcoolii furnizează selectiv "carbamați", astfel demonstrând că combinațiile complexe își pot extinde cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea liganzilor carbamați.
- Prin reacțiile de bromurare și iodare a compușilor macrociclici de nichel aminotiofenolați s-au obținut primii reprezentanți stabili cu transfer de sarcină și s-a demonstrat, că legăturile RS→I₂ sunt angajate în interacțiuni secundare de legătură I...I, ceea ce conduce la adsorbția iodului molecular.

Rezultatele principial noi obținute pentru știință și practică au identificat o nouă direcție de cercetare în chimia coordinativă prin elaborarea metodelor noi originale de sinteză a unei noi clase de liganzi macrociclici hexaazaditiofenolați, precum și a combinațiilor complexe macrociclice a unor metale 3d și nontranziționale sintetizate în baza acestora. Acești compuși sunt printre primele prototipuri de molecule container polinucleare cu cavități de legături deschise.

Combinațiile complexe sintetizate sunt primii reprezentanți ai unei noi clase de compuși în care sunt îmbinate complecșii macrociclici 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 macrociclelor hexaazaditiofenolaților bazată pe formarea tetraaldehidelor cu punți tioeterice, urmată ulterior de deprotectarea acestea și formarea liganzilor macrociclici în stare liberă, care permit sinteza combinațiilor complexe macrociclice cu diverse metale; au fost obținute rezultate fundamentale noi în domeniul magnetochimiei, demonstrate de interacțiunea magnetică de schimb efectuată prin intermediul punților de borohidrură; au fost obținute cunoștințe fundamentale noi în domeniul stabilirii factorilor structurali și sterici la formarea clusterelor tetranucleari, care depind esential de lungimea coligandului punte și cerințele sterice ale ligandului de suport; au fost studiate legitățile 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 teradentați în cavitățile macrociclice; a fost stabilită adiția stereoselectivă a moleculei de brom la liganzii carboxilat α,β -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 α,β-nesaturați în cavitatea complexului s-a elaborat o

metodă nouă de sinteză stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de Br₂ necesară în domeniul chimiei organice.

- Prin capacitatea sa de a lega adițional coliganzi, complexul de Cd(II) diferă de complecșii de Hg(II) și Pb(II) și aceasta oferă oportunitatea de a recunoaște selectiv sau a separa Cd(II) din amestecul acestor trei metale și poate sta la baza unei metode de identificare și determinare a cadmiului(II) în chimia analitică.
- Abilitatea fragmentului [(L)Ni₂]²⁺ de a coordina oxoaninoni tetraedrici prin formarea complecșilor cationici și neutri, care diferă prin legături și solubilitate, sugerează o posibilă utilizare a acestui fragment la o recunoaștere selectivă sau separare a oxoanionilor tetraedrici în chimia analitică.
- Fixarea CO₂ de către complecșii macrociclici are o importanță majoră în procesele biologice, tehnologice și protecției mediului ambiant.
- Proprietățile eficiente de sorbție/desorbție a compușilor macrociclici de nichel(II) fac acești compuși potriviți pentru stocarea, detectarea și eliminarea lentă a iodului, și pot servi ca adsorbanți în industrie și medicină.

Rezultatele stiințifice principale înaintate spre susținere:

- Sinteza liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolaţi, bazată pe formarea tetraaldehidelor cu punţi tioeterice şi urmată ulterior de deprotectarea acestor şi formarea liganzilor macrociclici în stare liberă, precum şi funcționalizarea lor;
- Sinteza combinațiilor complexe macrociclice binucleare a unor metale de tranziție cu punte acetat și a combinațiilor complexe macrociclice binucleare de nichel(II), având ca punte liganzi ce conțin atomul de azot în calitate de donor;
- Coordinarea oxoanionilor tetraedrici în cavitațile combinațiilor complexe macrociclice și realizarea reacțiilor de esterificare a anionilor vanadat;
- Reacțiile de bromurare selectivă a coliganzilor α,β-nesaturați în cavitatea complecșilor, precum și obținerea combinațiilor complexe macrociclice de nichel(II) cu transfer de sarcină;
- Stabilizarea unor stări neobișnuite de coordinare a reagenților activi în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice binucleare;
- Sinteza și studiul combinațiilor complexe tetranucleare de nichel(II) având ca punți anioni de pirazolat, tetrazolat, carboxilat și derivați ai naftalindiimidei;
- Sinteza combinațiilor complexe macrociclice ale metalelor non-tranziționale cu cavitați deschise și modul de coordinare a ligandului macrociclic hexaazaditiofenolat;
- Studiul și sinteza combinațiilor complexe macrociclice tri- și pentanucleare având ca punte grupele ferocencarboxilice;

• Reacțiile de fixare a dioxidului de carbon în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice cu aminoalcooli cu o strictă selectivitate de formare a "carbamaților".

Aprobarea rezultatelor științifice ale lucrării. Rezultatele științifice expuse în lucrare au fost comunicate și discutate în cadrul diferitor manifestări științifice internaționale și naționale de specialitate:

- GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, München, Germany, 06-11 oktober, 2003.
- 7-th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EUROBIC 7) Garmisch-Partenkirchen (Germany) 29.08-02.09.2004.
- The international Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. Chisinau, Moldova, May 26-28, 2009.
- The 34-th Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA), Bucharest, Romania. May 18-23, 2010.
- The 14-th International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSCHEM. Bucharest, Romania. 2010.
- The 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and symposium in memoriam of Acad.B.Lazarenco (1910-1979). 2010, Chisinau, R.Moldova.
- Conferința Științifică cu participare internațională consacrată aniversării a 65-a a USM
 "Creșterea Impactului Cercetării și Dezvoltării Capacității de Inovare" Chișinău-2011.
- The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" 2012.
- The 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2012)
- The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2014)
- A XXXIII-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești-Căciulata, Romania, 2014
- University Days "Alexandru Ioan Cuza", Faculty of Chemistry Conference, Iasi, Romania
 2014
- -The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" 2015.

Sumarul compartimentelor tezei

Teza cuprinde: adnotare prezentată în limbile: română, rusă și engleză, introducere, 6 compartimente, concluzii și recomandări practice, lista de referințe bibliografice, anexe, declarația privind asumarea răspunderii și CV-ul autorului.

În introducere este argumentată actualitatea și importanța problemei abordate; sunt formulate scopul și obiectivele lucrării; este descrisă noutatea științifică a rezultatelor obținute; sunt expuse importanța teoretică și valoarea aplicativă ale lucrării, aprobarea rezultatelor obținute și este inclus sumarul compartimentelor tezei.

Capitolul 1. COMPUȘI COORDINATIVI CU CAVITĂȚI DESCHISE ȘI PRECURSORI MACROCICLICI

Acest compartiment oferă o privire în ansamblu asupra literaturii de specialitate referitoare la sinteza moleculelor container metalate în baza diferitor liganzi organici cum ar fi calixarenele, ciclodextrinele, liganzi de tip tripod steric exigenți, precum și pătrați moleculari, care în marea majoritate formează compuși mononucleari de tip deschis și în formă de colivii. Este prezentată analiza literaturii privind compușii tiofenolați și a precursorilor macrociclici tiofenolați de tipul baze Schiff, fiind enunțate noțiunile de bază aferente tematicii lucrării; este efectuată analiza lucrărilor științifice publicate până în prezent și sunt formulate perspectivele cercetărilor ulterioare. **Capitolul 2. COMPUȘI COORDINATIVI MACROCICLICI CU ANIONI ACETAT ȘI**

OXOANIONI TETRAEDRICI

Sunt prezentate datele sintezei și caracterizarea spectrală și structurală ale unei serii de combinații complexe bioctaedrice ale unor metale de tranziție cu punte acetată, precum și capacitatea complexului $[(L)Ni_2]^{2+}$ de a lega oxoanioni tetraedrici ale diferitor grupe principale și elemente de tranziție. Sunt elucidate reacțiile de esterificare ale ortovanadatului, ce au loc in cavitatea complexului bioctaedric de nichel(II), precum și stabilizarea anionului de hipofosfit în această cavitate.

Capitolul 3. COMPUȘII NICHELULUI(II) CU LIGANZI CE CONȚIN ATOMUL DE AZOT ÎN CALITATE DE DONOR

Sunt descrise și prezentate capacitățile fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ de a coordina o serie de coliganzi anionici ce conțin atomul de azot ca centru donor, precum și moduri neobișnuite de coordinare și conformații a coliganzilor. Sunt prezentate datele experimentale și caracterizarea primilor reprezentanți ai unei noi clase de complecși tetranucleari ai nichelului(II), în care perechile binucleare sunt legate prin punți pirazolice și terazolice.

Capitolul 4. STABILIZAREA UNOR STĂRI NEOBIȘNUITE DE COORDINARE ÎN CAVITĂȚILE METALOCICLICE

Sunt prezentate caracteristicele primului complex binuclear de nichel(II) cu punte de hidrură de bor, precum și obținerea în baza acestui compus a complexului macrociclic tetranuclear cu punte de hexasulfură. Se descrie capacitatea steric protectoare a complecșilor macrociclici de a stabiliza în cavitate esterul monometilic al ortomolibdatului, precum și a anionului SH⁻. Este descris procesul stereochimic de bromurare a carboxilaților α , β -nesaturați în cavitatea complexului macrociclic de cobalt(III), care rezultă în adiția stereoselectivă în poziția cis a moleculei de Br₂. Sunt prezentate reacțiile de bromurarea și iodare a complexului de nichel(II) cu formarea aducților stabili bis(X₂) cu transfer de sarcină, precum și procesele de adsorbție ale iodului molecular.

Capitolul 5. LIGANZI MACROCICLICI STERIC FUNCȚIONALIZAȚI ȘI COMPUȘI CU CAVITĂȚI DESCHISE

Sunt descrise procedeele de obținere a variantelor N-alchilate a liganzilor macrociclici conținând grupele etil și propil, precum și a combinațiilor complexe macrociclice cu unele elemente de tranziție. Sunt prezentate caracteristicele fizico-chimice și sintezele compușilor macrociclici ai unor elemente nontraziționale, precum cadmiu(II), miercur(II) și plumb(II), care formează combinații macrociclice cu cavități deschise. Este elucidată abilitatea fragmentului [(L)Ni₂]²⁺ de a coordina coliganzi nitrili monodentați formând complecși binucleari cu diverse inconjurări coordinative, precum și reacțiile de fixare a oxidului de carbon(IV), care duc în mod selectiv la formarea carbamaților, demonstrată prin analiza cu raze X și metode fizico-chimice.

Capitolul 6. COMPUȘII BINUCLEARI ÎN CALITATE DE BLOCURI DE CONSTRU-CȚIE PENTRU COMPLECȘI TETRANUCLEARI.

Sunt prezentate sinteza și rezultatele investigațiilor fizico-chimice a primilor membri a unei clase noi de complecși tetranucleari în care fragmentul [(L)Ni₂]²⁺ este legat prin intermediul unor liganzi dicarboxilat, precum și a complecșilor macrociclici tri- și pentanucleari ale unor metale de tranziție coordinate cu ferocencarboxilați. Este descrisă sinteza și caracteristicele primului membru al unei noi clase de combinații complexe macrociclice de incluziune, care constă din metalocavități de încapsulare și unități de naftalindiimidă funcționalizată.

1. COMPUȘI COORDINATIVI CU CAVITĂȚI DESCHISE ȘI PRECURSORI MACROCICLICI (STUDIU BIBLIOGRAFIC)

Pornind de la lucrările de pionieriat ale lui Gram [1] privind ciclofanele și rezorcinele, cercetările în domeniul chimiei moleculelor container gazdă-oaspete s-au intensificat, fiind studiate exemple mai sofisticate cu diverse forme și cavități mult mai mari. Astfel, un număr mare de complecși gazdă-oaspete, ce conțin specii neutre, cationice și anionice, au fost sintetizați și caracterizați de către unii autori [2-4]. Complexul cu raportul molar 1:1 între *p-terț*-butil-calix(4) arenă și toluen este unul dintre primele combinații studiate aprofundat (Figura 1.1) [5]. Moleculele container prezintă un interes deosebit, deoarece oaspeții încapsulați, de multe ori, determină proprietăți noi și neobișnuite, care nu sunt observate în stare liberă sau solvată [6, 7]. În prezent acestea sunt folosite ca sonde de molecule izolate și întrunesc caracteristici ale stării lichide și sunt capabile de recunoaștere enantioselectivă [8], de polimerizare reversibilă [9], de izolare de specii reactante [10,11] și de promovare a reacțiilor în interiorul lor [12-14].





terț-butil-calix[4]arenă

p-terţ-butil-calix[4]arenă toluen

Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a structurii *p-terț*-butil-calix [4] arenei și a complexului 1:1 cu toluenul

În literatura de specialitate [12, 15-17], au fost descrise mai multe tipuri de molecule conice gazdă-închisă cu un set interior de legături și proprietăți neobișnuite de reactivitate. Acestea includ construcții covalente de containere moleculare, cum ar fi carcerandele [18], care încapsulează oaspeții în mod ireversibil, precum și calixarenele sau resorcinarenele [19, 20], care reprezintă o cușcă cu găuri suficient de mari pentru a permite schimbul de molecule-oaspeți [21]. În ultimii douăzeci de ani, au fost descrise mai multe exemple de complecși de capsulă noncovalent molecular, formați prin agregarea spontană sau prin intermediul legăturilor de hidrogen [13, 22, 23], prin interacțiuni hidrofobe [24] sau de legătură coordinativă metal-ligand [25-27]. Studiul moleculelor container metalate a devenit un obiectiv atractiv de cercetare [28, 29] și se datorează faptului că, astfel de compuși permit o interacțiune de recunoaștere moleculară și de cataliză tranziție-metalică [30, 31]. În consecință, diverse grupuri de cercetare sunt implicate în sinteza și investigarea de noi molecule receptori, care creează o înconjurare limitată a *site*-lor metal coordinative active. Scopul reviului literaturii este de a evidenția progresele recente în acest domeniu. Cutiile deschise reprezintă site-uri active de coordinare a metalelor. Reprezentarea în formă conică a moleculelor-gazdă nu trebuie confundată cu cea utilizată pentru ciclodextrine (Figura 1.2.).

1.1. Molecule container metalate: Sistemele-gazdă și tipurile de complecși

Moleculele container metalate pot fi examinate ca o clasă de compuși care au unul sau mai multe site-uri active din metal coordinativ ancorat în interiorul său lângă o cavitate moleculară (Figura 1.2.).



Fig. 1.2. Reprezentarea generală a arhitecturii moleculelor container care includ metale

Diverse sisteme-gazdă sunt în măsură să formeze astfel de structuri. Cea mai mare parte dintre acești compuși reprezintă molecule macrociclice și liganzi de tip tripod steric, precum calixarenele [32], ciclodextrinele [33] și trispirazolil-borații [34, 35]. În cele ce urmează, sunt discutate pe scurt diverse tipuri de molecule container metalate selectate și proprietățile lor. Gazdele pe bază de porfirine și cuștile coordinative cu complecși metalici încapsulați au fost descrise în lucrările [36-38], de aceea vor fi caracterizate doar exemplele mai recente.

1.1.1. Calixarene

Calixarenele, în conformația conică [39], reprezintă sisteme-gazdă versatile pentru moleculele container metalate. În literatura de specialitate au fost descrise multe exemple [40-43]. Reinaud și colegii au desfășurat o activitate de cercetare intensă a calix(6)arenelor funcționalizate [44], în scopul de a reproduce *site*-ul hidrofob de legături ale zincului mononuclear și a metalo-enzimelor de cupru. Un exemplu recent este ligandul calix[6]aren L¹ (Figura 1.3.), în care o unitate de tris (2-metilpiridil) amină capsează covalent calixarenele la marginile inferioare [45]. Ligandul L¹ formează complecși cu cupru de tipul $[Cu(L^1)(OH)]^{2+}$ cu un *site* de legături deschise care este îndreptat spre centrul cavității macrociclice.



Fig. 1.3. Structurile L^{1} [45] și $[Cu (L^{1})(OH)]^{+} (1)$ [46]

Complexul leagă o serie de liganzi-oaspeți neutri și anionici, majoritatea lor fiind de o importanță biologică. Astfel, a fost izolat complexul de cupru(II), $[Cu(L^1)(OH)]^+$ (1), cu un ligand hidroxo terminal legat (L'=OH) [46]. Formarea acestui complex unic (hidroxidul acționează în mod normal, ca o punte) poate fi urmată de protecția oferită de cavitatea calix[6]arenă. *Pterț*-butil-calix(4)arenele mai mici au fost studiate aprofundat în [47]. Cu toate acestea, numai marginea superioară modificată a calixarenelor pare să susțină complexul de metal cu locuri de legături limitate [48], cu excepția cazurilor în care marginile inferioare substituite formează o cavitate anexă. Astfel, Matt și colegii au descris [49] un buzunar în formă de calix[4]arenă, cu ligandul L², care poartă două resturi de [(P) -1,1' binaftalene-2,2'-diil)] fosfite la marginile de jos (Figura 1.4.).



Fig. 1.4. Structura complexului $[Pd(L^2)(\eta^3-allyl)]PF_6(2)$ [49]

Acest ligand reacționează ușor cu [{Pd $(\eta^3-C_3H_5)Cl_2$]/NH₄PF₆ producând complexul [Pd(L²)(η^3 -alil)]PF₆ (2). În contrast cu calix[6]arenele descrise mai sus, legătura Pd-coligand nu este situată în cavitatea calixarenă, ci este cuprinsă într-o despicătură formată de către unitățile naftil. Cavitatea calix(4)arenă rămâne neocupată în acest caz.

Până în prezent, au fost descrise puține calixarene-gazdă, care conțin fragmente de metale tranziționale catalitic active în interiorul cavității lor [50]. Reek și colegii au raportat o nouă abordare a unor astfel de sisteme. Strategia lor face uz de liganzi templați, care au un caracter bifuncțional, în care aceștia coordinează metalul activ și funcționează ca un șablon pentru formarea capsulei [51-53]. Un reprezentant de acest tip este compusul 1:1 al complexului 3, obținut la amestecarea soluțiilor liganzilor tetracationic difosfin și tetraanionic calix[4]arenă formând heterocapsula supramoleculară ce coordinează ionul de paladiu(II) în interiorul cavității

ligandului asamblat, astfel obținându-se o nouă clasă de potențiali catalizatori supramoleculari (Figura 1.5.) [54].



Fig. 1.5. Structura complexului 1:1 între 3 și tetrasulfonatocalix(4)arena [54]

Analiza procesului de titrare în CD₃OD demonstrează, fără echivoc, raportul stoichiometric de 1:1 a 3 ($K_a(CD_3OD) = 6 \cdot 10^3 M^{-1}$), iar spectrul 1D-NOESY stabileste, că aril-substituenții de difosfine ai ligandului L^3 și marginea superioară a sulfonatocalix(4)arenei se combină pentru a forma o structură capsulară [54]. Este important, că centrul de metal nu este implicat în procesul de asamblare și, prin urmare, este disponibil pentru procesele catalitice. Recent, Atwood și colegii au raportat o serie de compuși metalo-organici analogi ai nanocapsulelor multimerice, bazate pe unitățile de rezorcină(4)arenă [55] și pirogalol(4)arenă [56]. Aceste containere conțin mai mulți atomi de metal în cavitatea care conectează unitățile capsulei prin legături de hidrogen, demonstrând că reacțiile de schimb metal ligand încep fără dezintegrarea nanocapsulelor. Astfel, înlocuirea 3-metilpiridinei cu DMSO în capsula metalată $[Zn_8(L^4)(L')_8(3$ metilpiridină)] (4a, L' = 3-metilpiridină) ar putea fi realizată cu ușurință prin dializa soluției de DMSO în metanol sau prin distilare azeotropică repetată în vid cu DMSO (punctul de fierbere a 3-metil-piridinei este 144°C și DMSO 189°C) pentru a forma complexul $[Zn_8(L^4)(L'')_8(3$ metilpiridină)] (4b, L' = DMSO) (Figura 1.6.). Cele două entități conice de pirogalol în 4b sunt aranjate într-o ordine eșalonată formând o capsulă, care este ecuatorial cusută prin opt centre de zinc(II), fiecare fiind coordinat cu două grupe fenoxi din fiecare monomer de pirogalol. Centrele de zinc(II) fiind pentacoordinate, pozițiile axiale de coordinare rămase sunt ocupate de liganzii DMSO, care coordinează prin atomii de oxigen [56].



 $[Zn_8(L^4)(L')_8(3-metilpiridină)], 4a L' = 3-metilpiridină, 4b L' = DMSO$

Fig. 1.6. Structurile pirogalol[4]arenei L⁴ și capsula complexă 4a, b [56]. 3-metilpiridina încapsulată în 4a, b este omisă pentru claritate

1.1.2. Ciclodextrine

Ciclodextrinele (CD) sunt o clasă de oligozaharide ciclice, ce reprezintă molecule cu cavități de dimensiuni mari. Acestea cuprind de obicei între șase și opt unități de Dglucopiranozidă, legate prin intermediul unei 1,4-glicozide de legătură. Forma conică este, în general, reprezentată ca o pâlnie cilindrică, prin analogie cu calixarenele. Există un număr mare de derivați ai ciclodextrinelor descriși în literatura de specialitate. Funcționalizarea îmbunătățește solubilitatea gazdelor, crește afinitatea lor pentru o țintă-oaspete specială și permite fixarea anumitor grupuri catalitice, importante pentru multe aplicații [57, 58]. Breslow a publicat un articol de sinteză [59] privind utilizarea ciclodextrinelor în chimia biomimetică. Un domeniu relativ nou în chimia ciclodextrinelor se concentrează asupra proiectării și sintezei de receptori, în care activitatea catalitică a ionilor metalelor-4d este fixată rigid la intrarea în CD [59]. Reetz și alții, spre exemplu, au descris un catalizator de rodiu bazat pe derivatul β -CD, care reprezintă o formă de selectivitate în reacțiile de hidrogenare și hidroformilare, astfel deschizând calea spre cataliza supramoleculară de relevanță industrială [30]. Metalo-cavitățile bazate pe substituenții fosfani în ciclodextrine, constituie obiecte de valoare pentru studierea influenței unei sfere coordinative secunde asupra proprietăților unui centru de metal și pentru realizarea reacțiilor catalitice într-o înconjurare limitată. Un set de astfel de receptori a fost descris de Matt si colegii [33, 60]. Complexarea unui ligand L^5 bazat pe CD cu AgBF₄ produce [Ag(L^5)(NCMe)]BF₄ (5),

structura cristalină a căruia confirmă coordinarea MeCN, care este situat în interiorul cavității (Figura 1.7).



Fig. 1.7. Structurile L^5 și $[Ag(L^5)(CH_3CN)]^+$ [60]

Complexul leagă o altă moleculă de MeCN pentru a produce complexul bis-acetonitril $[Ag(L^5) (NCMe)_2]BF_4$ pe de o parte, iar pe de altă parte, în cazul benzonitrilului, este acceptat doar aductul 1:1. În mod evident, cavitatea CD nu permite coordinarea mai mult decât a unei molecule de benzonitril, dar poate cu ușurință acomoda doi liganzi nitrili mai mici, cum ar fi MeCN. Matt și colegii au raportat sinteza unui ligand L⁶ în baza CD, care este mult mai rigid decât L⁵, din moment ce două unități "PPh" sunt de acum ancorate la două unități de zahăr a CD (Figura 1.8.).



Fig. 1.8. Structurile L^{6} și $[M(L^{6})(L')_{2}]^{+}$ (6, M = Ni, Pd, Pt; L' = Cl, Br) [61]

 L^6 formează complecși chelați pătrat-planari *trans*- $[M(L^6)(L')_2]$ (6), cu M = Ni, Pd si Pt și L' = Cl, Br respectiv, astfel încât un punct de legătură M-L' să fie orientat spre centrul cavității. Separarea P····P favorabilă și controlul direcționat al unicei perechi de electroni pe atomii de fosfor împiedică sistemul să formeze complecși binucleari sau oligomeri mai mari. Astfel L⁶ poate fi considerat ca un ligand difosfan autentic *trans*-deschis. Interesant este faptul, că în complexul $[Ni(L^6)(Br)_2]$, cavitatea asigură o protecție eficientă a legăturii Ni-Br încapsulate contra atacului nucleofilic al MeLi, în timp ce același complex, la activarea cu metilaluminoxan, dimerizează eficient etena și propena [61] și este capabil pentru o încapsulare deplină a anionilor anorganici de mărime medie [62]. Studiul din urmă ilustrează faptul, că un număr secundar de interacțiuni CH···X (X = F, Cl, Br) poate contribui la stabilizarea anionilor încapsulați în interiorul cavității de ciclodextrină. Recent, a fost descris un complex ternar al citocromului C, cu polianionul β -ciclodextrină [63]. De asemenea, a fost descrisă o autoasamblare supramoleculară a ligandului bidentat N, P pentru cataliza organometalică apoasă [64].

1.1.3. Liganzi de tip tripod steric exigenți

În prezent, studiile privind activarea și transformarea moleculelor mici de către metalocomplecși cu liganzi de tip tripod steric exigenți, a căror substituenți servesc pentru a forma o suprafață concavă în jurul site-ului de coordonare activă, beneficiază de o atenție deosebită [46-48, 65-67]. Lucrările lui Yandulov și Schrock, privind stabilirea viabilității sintetice de fixare a ciclului Mo^{III /VI}-N₂ constituie un impuls pentru astfel de studii [68]. În continuare vor fi evidențiate unele realizări recente în domeniul moleculelor mici, care sunt legate și activate de astfel de metalocavități. Având în vedere că, atât fierul cât, și molibdenul sunt prezenți drept cofactori ai nitrogenazei MoFe [69, 70], studiile privind înțelegerea reactivității enzimelor, izolării, precum și stabilirea intermediarilor ipotetici în mecanismul de fixare a N₂ sunt foarte necesare. Recent, Meyer și colegii au descris complexul discret de nitrură de fier(IV) $[Fe(L^7)(N)][BPh_4]$ (**8**), stabilizat de către ligandul steric N-ancorat tris(carbina), tris [2-(3-aril-imidazolil-2-iliden)etil] amină (L⁷, R = mesitil) (Figura 1.9.).



Fig. 1.9. Structurile L^7 , $[Fe^{II}(L^7)(N_3)]^+$ (7) și $[Fe^{IV}(L^7)(N)]^+$ (8) [71]

Complexul a fost obținut prin fotoliza complexului de Fe(II) $[Fe^{II}(L^7)(N_3)][BPh_4]$ (7) în THF [71]. Ionul de Fe^{IV} în **8**, este un intermediar ipotetic în mecanismul de fixare a Fe^{I/IV} N₂ [72], fiind coordinat într-un mod trigonal-piramidal, cu lungimea legăturii Fe-N egală cu 1,57 (2) Å, valoare ce corespunde unei legături triple a moleculei de azot coordinate.

Anterior, Holland și Peters au raportat exemple de complecși cu N₂ tri- și tetracoordinați la fier în starea de oxidare formală +1, însă niciodată nu s-au identificat speciile de legătură terminale N₂; speciile binucleare "end-on" de Fe-NN-Fe au fost obținute în mod inevitabil [73, 74]. Prin urmare, Peters și colegii și-au îndreptat atenția asupra unor noi derivați de liganzi tripozi clasici de tipul Sacconi pentru a obține acces la legăturile terminale ale complexului Fe^I-N₂. Într-adevăr, prin angajarea ligandului monoanionic L⁸ =[(2-Ph₂PC₆H₄)₃Si]⁻ (Figura 1.10.), autorii au reușit să genereze complexul dorit [Fe(L⁸) (N₂)] (**10**) [75].



Fig. 1.10. Structurile [Fe^{II}(L⁸)(Cl)] (9) și [Fe^I(L⁸)(N₂)] (10) [75]

Inițial, a fost obținut precursorul [Fe(L⁸)(Cl)] (**9**), iar complexul Fe^I-N₂ a fost generat după reducerea complexului **9** cu Na/Hg în THF. Complexul-N₂ (**10**) are o lungime a legăturii Fe-N egală cu 1,819 (2) Å, precum și o legătură scurtă N-N de 1,106 (3) Å, în conformitate cu slaba activare a N₂ pe care o presupun vibrațiile de întindere cu energie înaltă N-N, observate prin spectroscopia IR. Ligandul N₂ este aproape complet "îngropat" în cavitatea furnizată de L⁸, astfel împiedicând formarea speciilor binucleare cu punte-N₂. Aceasta demonstrează, că moleculele instabile pot fi eficient prinse și izolate în interiorul cavităților moleculare.

Utilizând o strategie similară, Dias și colegii au obținut complecșii clasici Ag^I-CO și Ag^I-C₂H₄ suportați de ligandul L⁹ mesitil-substituit tris(pirazolil)borat (Figura 1.11.) [76]. Izolarea unor astfel de complecși este o sarcină dificilă, deoarece ionul de argint(I) este **s**-acceptor și **p**donator sărac, precum și în forme generale un aduct extrem de labil cu π -liganzii acizi. Sensibilitatea la lumină a aducților de argint, natura oxidantă a argintului, precum și deplasarea cu ușurință a liganzilor coordinați CO, C₂H₄ și multe alte specii slab donatoare (care includ solvenți comuni) prezintă în continuare provocări sintetice.



Fig. 1.11. Structurile [Ag^I(L⁹)(C₂H₄)] (11) și [Ag^I(L⁹)(CO)] (12) [76]

Este surprinzător faptul, că complexul $[Ag(L^9)(C_2H_4)]$ (11), obținut printr-o reacție de metateză între sarea de taliu $[Tl(L^9)]$ și CF_3SO_3Ag în CH_2Cl_2 în atmosferă de etilenă, manifestă o stabilitate remarcabilă. Formarea complexului cu etilenă poate fi monitorizată prin spectroscopia RMN. Legătura oaspeților suferă o schimbare a deplasării în câmp înalt datorită anizotropiei inelului benzenic. Spre exemplu, etilena coordinată dă un semnal ¹H RMN la 3,42 ppm, care este în mod semnificativ în câmp înalt, în comparație cu etilena liberă (5,40 ppm).

Complexul carbonil $[Ag(L^9)(CO)]$ (12) cu o stabilitate remarcabilă se obține prin reacția dintre $[Ag(L^9)(C_2H_4)]$ (11) și CO în hexan. CO poate fi cu ușurință îndepărtat odată cu creșterea temperaturii soluției sau prin barbotarea unui gaz inert. Prin urmare, o astfel de încapsulare reversibilă a oaspetelui, într-un container molecular ar putea găsi aplicare pentru separarea gazelor și depozitarea lor. Probabil stabilitatea complecșilor se datorează protecției oferite de substituenții voluminoși mesitil care înconjoară unitatea de etilenă sau de CO.

Complecșii sintetici bioanorganici de cupru(II) cu oxigenul prezintă un interes deosebit datorită rolului important de oxidanți în biochimie și cataliză [77-79]. Astfel, complecșii de cupru aducți dioxigen "end-on" au fost propuși ca intermediari reactivi în ciclul catalitic al enzimelor de cupru(II) mononuclear, cum ar fi peptidilglicina α -hidroxo monooxigenază (PHM) sau dopamină β -monooxigenază (D β H) [78, 79]. Însă izolarea complexului cu raportul molar 1:1 Cu/O₂ este complicată, deoarece se atestă tendința acestor specii de a dimeriza în soluții sau să se descompună după oxidarea ireversibilă a ligandului. Recent, Schindler, Holthausen și Sundermeyer au raportat un complex stabil al Cu^I cu derivatul lui *tren* steric aglomerat superbasic L¹⁰ (*tren* = tris(2-aminoetil)amină, Figura 1.12.), care, în contrast cu experimentele anterioare cu cerințe sterice mai puțin exigente fată de derivații *tren*, formează un aduct stabil Cu-O₂ în complexul [Cu(L¹⁰)(O₂)]SbF₆ (**13**) [80]. Structura cristalină a acestui complex relevă modul de coordinare "end-on" a O₂, distanța legăturii O-O fiind 1.280(3)Å. Cerințele geometrice impuse de substituenții ligandului pot fi utilizate pentru a forța o moleculă să adopte un anumit mod specific de legături. Mai mult decât atât, în capsulă, oaspetele este izolat totalmente, ceea ce afectează în mod semnificativ reactivitatea lui chimică.

Astfel, complexul (**13**) în continuare reacționează cu 4-MeO-2,6-*tBu*₂-fenol, pentru a forma complecși alcoxizi $[Cu(L^{10})]^+$ (**14**) (Figura 1.12.), în cazul în care atomul O alcoxid derivă din dioxigen [81]. Reactivitatea oxidativă a acestui complex este similară cu acțiunea centrată a Cu_M în site-ul activ PHM, în care are loc oxigenarea substratului peptid prohormon al unei grupe C-H adiacente până la o amidă cu azot. Rezultatele demonstrează, că coordinarea "end-on" a O₂ la ionii de cupru(II) poate duce la intermediari destul de stabili, ce pot să-și asume rolul de intermediari importanți în reacțiile de oxidare catalitică.



Fig. 1.12. Structurile [Cu^{II}(L¹⁰)(O₂)]SbF₆ (13) [80] și a [Cu^{II}(L¹⁰)]B(C₆F₅)₄ (14) [81]

1.1.4. Pătrate moleculare

În ultimii ani, complecșii metalelor cu structuri supramoleculare poroase, atât molecular, cât și materiale extins-solide au fost pe larg investigați. În particular, o clasă bine studiată de compuși, ce conțin metal, numiți "pătrate moleculare", reprezintă structuri pătrate în formă poroasă tetramerice [25, 82]. Acestea au fost pregătite prin mai multe abordări, cea mai frecventă fiind reacția unui ligand organic de punte cu un complex metalic, care are la dispoziție *site*-uri de coordinare *cis* [83-85] (Figura 1.13.).

În Figura 1.13 sunt prezentați schematic pătrate metal-organice moleculare, care sunt asamblate prin liganzi organici lineari și unitățile de metal la 90° (stânga), unitățile de metal liniare și "colțurile" organice (mijloc), sau unități de metal liniare 90° și unități de metal [85]. Aceste două clase din urmă au mai multe cavități interioare cu *site-uri* de legătură și, astfel, se potrivesc cu definiția moleculelor container metalate. Oarecum, centrele de metal care rezultă sunt, de obicei, coordinativ saturate, ceea ce face dificil interacțiunea directă între moleculeleoaspeți și ionii de metal.



Fig. 1.13. Ilustrare schematică a pătratelor metal-organice moleculare

Recent, mai multe grupuri de cercetători au raportat pătrate moleculare preparate printr-o abordare alternativă, în care metaloliganzii bifuncționali servesc drept legători, astfel plasând ionii metalici în pereții moleculelor containerului [86, 87]. Hupp și colegii, spre exemplu, au proiectat macrocicluri sub formă de pătrat bazate pe componente de tip Salen [88]. Astfel, pătratul molecular **15** a fost elaborat prin asamblarea directă a cantităților echimolare de liganzi de tipul acceptor *cis*-[(PEt₃)₂ Pt(OTf)₂] și *salen* bis(4-piridil)-funcționalizat în acetonă în prezența unei mici cantități de tetrahidrofuran [88] (Figura 1.14.). Molecula de THF, probabil, coordinează axial la Zn(II), prevenind astfel agregarea resturilor de punte de tip *Salen*. S-a presupus, că metalarea ligandului *salen* bis(4-piridil)-funcționalizat cu ioni de zinc(II) ar rigidiza cadrul ligandului, împiedicând astfel formarea de buclă și, în același timp ar favoriza formarea pătratului molecular Figura.1.14.



Fig. 1.14. Structura pătratului molecular 15 [88]

Încercările de a crește cristalele compusului **15** nu s-au încununat cu succes. Cu toate acestea, încorporarea mai multor *site-uri* reactive de metal într-o singură cavitate cu structura supramoleculară, spre exemplu, liganzi de porfirină cu Zn(II) și Mn(II), care sunt catalizatori puternici în procesele de epoxidare [85], permite diverse aplicații catalitice pentru aceste ansambluri noi.

Ligandul 9-metilpurină nesubstituit (L^{11}) a fost utilizat de Lippert și colegii în calitate de bloc organic de construcție - "90^o" pentru pătratul-Pt₄ [86]. Astfel, *trans*-[Pt(NH₃)₂(L^{11})(H₂O)] (ClO₄)₂ (**16**) în mod spontan se autoasamblează pentru a produce [Pt₄(NH₃)₈(L^{11})₄](ClO₄)₈ (**17**), structura cristalină a căruia confirmă prezența unui pătrat-Pt₄ (Figura 1.15.).

Liganzii purină și atomii Pt^{II} în **17** sunt, în esență, coplanari, iar liganzii amină sunt perpendiculari pe acest plan. Distanțele dintre atomii Pt^{II} pe laturile opuse ale pătratului constituie 9.03(1) Å și 9.09(1) Å. Interesant, că **17** prezintă o afinitate pronunțată pentru anionii sulfat. Pentru legarea sulfatului în D₂O, a fost determinată o constantă de asociere (K_a = (9.9±0.6)x10³ L mol⁻¹. Această valoare indică o legătură foarte puternică a sulfatului în apă și se află în intervalul cunoscut pentru receptorii de anioni foarte puternici, cum ar fi eterii aza-coroană și criptanții [89, 90].

Maverick și colegii au descris un număr mare de structuri pătrate derivate din liganzii β dicetonelor [87]. Complexul verde-închis [Cu₄(L¹²)₄] este un exemplu reprezentativ. Acest complex a fost obținut printr-o reacție a β -dicetonei cu [Cu(NH₃)₄]²⁺ cu un randament aproape cantitativ și are un diametru de aproximativ 14 Å.



Fig. 1.15. Structurile complecșilor de Pt 16 și 17 [86]

Pătratul [$Cu_4(L^{12})_4$] funcționează în mod eficient ca o gazdă pentru diferite moleculeoaspeți. De exemplu, [$Cu_4(L^{12})_4$] reacționează cu 4,4'-bipy (bipy = bipiridina) pentru a produce complexul polimeric [$Cu_4(L^{12})(4,4'-bipy)_2$]_n (**18**). În acest compus, moleculele de 4, 4'-bipy sunt intra- și intermolecular legate la pătratul molecu-lar după cum se observă în Figura 1.16.



 $[Cu_4(L^{11})_4(4,4'-bipy)_2]_n$ (18)

Fig. 1.16. Structurile schematice ale H₂L¹¹ și ale complexului Cu₄ 18 [87]

1.1.5. Molecule de tip "complex într-un complex"

Încapsularea complecșilor clasici și organometalici ai metalelor de tranziție, care generează molecule de tipul "complex într-un complex", este un domeniu foarte atractiv de cercetare. În literatura de specialitate, a fost descrisă o varietate de complecși de incluziune de acest tip [91-92]. Relevantă este descrierea încapsulării compușilor coordinativi nesaturați ai metalelor de tranziție în interiorul cuștilor coordinative autoasamblate [91], ciclodextrinelor [92], și cucurbiturilelor [95].

Familia cucurbit[n]uril (CB [n]) de containere moleculare posedă afinități remarcabile de legătură și selectivități (valorile lui K_a de până la 10^{12} M⁻¹, valorile K_{rel} de până la 10^{6}), care le fac utile ca componente în mașinile moleculare, senzori, și în sistemele de biomimare [93, 94]. Recent, Wagner și colegii au raportat [95] ca CB[10] – cu cavitatea sa spațioasă de 870 Å³ este capabil să acționeze ca o gazdă pentru baze libere și porfirinele tetra (N-methilpiridin) **19 a-d**, care conțin metal (Figura 1.17.).

În pofida deformării elipsoidale destul de mare a CB[10], porfirinele complexate în interiorul CB[10] își păstrează proprietățile lor fundamentale așa ca spectrul UV/VIS, fluorescența și proprietățile electrochimice, protejându-le astfel de acțiunea diferitelor specii potențial reactive. Prin urmare, complecșii porfirini CB[10] **20 a-d** combină proprietățile utile de recunoaștere a familiei CB[n] prin funcțiile de porfirină. Capacitatea CB[10] de a proteja și de a păstra proprietățile porfirinelor încapsulate deschide calea spre multe aplicații în diferite domenii, care includ catalizatorii enzimo-biomimetici pentru oxidarea chimică, agenți fototerapeutici orientați, ca unitate de izolant pentru cabluri conjugate molecular, în construcția de materiale pentru colectarea luminii și dispozitive fotovoltaice. Unitățile de porfirină reprezintă

blocuri de construcții versatile pentru cuștile coordinate și un număr de astfel de complecși a fost prezentat în lucrările [96, 97].



Fig. 1.17. Structurile CB[10] și ale complecșilor de includere 20 a-d cu baza liberă corespunzătoare și porfirinele metalate tetra(N-metilpiridin) 19 a-d [95]

Katagiri și coautorii au reușit să izoleze complexul cilindric, prin intermediul unui proces multicomponent de autoasamblare a amidinatului (**21**) și complexului de zinc cu 5,10,15,20-te-trakis (4-carboxifenil)porfirină (**22**), producând astfel complexul cilindric cu raportul de 4:2 (**23**) prin punțile amidin-carboxilate, ce a fost stabilit prin spectroscopia ¹H RMN. (Figura 1.18.).



Fig. 1.18. Structurile blocurilor de construcție 21 și 22, și reprezentarea schematică a structurilor container ale complecșilor 23 și 24 [98]

În 23, componentele individuale sunt păstrate împreună de opt punți amidin-carboxilate complementare. Calculele molecular-mecanice sugerează, că 23 adoptă o structură cilindrică, în care fiecare coloană este perpendiculară pe cele două unități de porfirină, separate una de alta cu cca 1,3 nm. Complexul oferă două *site-uri* deschise de coordinare și se leagă prin atomii de azot ai ciclului porfirinic, disponibili și potriviți după mărime și formă. La adăugarea unei cantități mai mari de *bipy* într-o soluție de 23, de exemplu, a fost observată o deplasare treptată spre numere de undă mai mici în banda lui Soret a complexului de zinc-porfirină drept dovadă a coordinării *bipy* la centrele de zinc, ceea ce presupune formarea complexului de tip sandwich 24 [98]. Încapsularea unor complecși ai metalelor de tranziție în interiorul cavității 24 deocamdată nu a fost descrisă.

Recent, Bergman și Raymond au descris stabilizarea unor specii foarte reactive de compuși organometalici în interiorul cuștii de coordinare autoasamblate $[M_4L_6]$ [91]. Ionul destul de reactiv [CpRu(*cis*-1,3,7-octatrien)]BF₄, de exemplu, se descompune rapid în soluții apoase (în câteva minute), dar este stabil timp de câteva săptămâni în același solvent, atunci când este încapsulat în containerul tetraedric $[Ga_4(L^{13})_6]^{12-}$ (**25**) (în cazul în care ligandul L¹³ reprezintă biscatecholamida bidentată, Figura 1.19.).



Fig. 1.19. Stabilizarea [CpRu(*cis*-1,3,7-octatrien)]⁺ într-un container tetraedric coordinat [Ga₄(L¹³)₆]¹²⁻ [91]

În pofida stabilizării sale, cationul $[CpRu(cis-1,3,7-octatrien)]^+$ în **26** mai este în măsură să reacționeze stoichiometric cu CO. Încapsularea complexului reactiv organometalic nu este limitată la containerul anionic $[Ga_4(L^{13})_6]^{12-}$. Astfel, Fujita și colegii au reușit să genereze complexul coordinativ nesaturat $[Cp'Mn(CO)_2]$ ($Cp' = C_5H_4Me$) în interiorul containerului de coordinare autoasamblat $[M_6L_6]$ (**28**) (Figura 1.20.) [99].



Fig. 1.20. Stabilizarea $[Cp'Mn(CO)_2]^+$ într-un container octaedric de coordinare $[Pd_6(L^{14})_4]^{12+}$

Fotoiradierea compusului solid **27** a produs complexul **28**, a cărui structura cristalină confirmă prezența fragmentului piramidal nesaturat $[CpMn(CO)_2]$. Observarea directă a produselor intermediare, este în particular importantă pentru înțelegerea mecanismului diverselor transformări catalitice. Aceste rezultate ilustrează în mod vădit faptul, că containerele de coordinare supramoleculară își pot găsi în curând utilizare în chimia organometalică.

Fujita și colegii au demonstrat încapsularea ansamblurilor de porfirină multimerice în cavități în formă de containere de coordinare de tip Pd₆. Astfel, ar putea fi stabilizate două tipuri de porfirine cofaciale - dimerii A și B [100]. În containerul mai mic $[Pd_6(L^{14})_2 (L^{15})_6]^{12+}$ (**29**), al cărui diametru este 10,4 Å (Figura 1.21.), două molecule de porfirină pot fi stivuite direct pe partea de sus cu o distanță interplanară de 3,4 Å.



Fig. 1.21. Două tipuri de porfirine cofaciale, dimerii A și B, și structurile chimice ale containerelor de coordinare 29 și 30 [100]

În containerul mai mare **30**, o moleculă suplimentară de L^{14} este intercalată între cele două baze de porfirină. Toți complecșii s-au dovedit a fi solubili în apă, spre deosebire de alți dimeri porfi-rini *p*-stivuiți. Încapsularea de metaloporfirine în cadrul acestor containere nu a mai fost descrisă până la publicarea acestor rezultate [100].

Clusterii polinucleari pot fi, de asemenea, stabilizați în interiorul containelor coordinative, prin combinarea strategiei clipului molecular, elaborat de către Stang [101], cu un "panou molecular", abordare de pionierat, propusă de către Fujita [102]. Therrien și alții, anterior, au sintetizat containere trigonal-prismatice de coordinare, în care șase unități (η^6 -arene) de ruteniu sau (η^5 -penta-metil-ciclopentadienil) de rodiu sunt deținute împreună de două panouri trigonale 2,4,6-tris (piridin-4-il) 1,3,5-triazină (L^{14}) și trei punți dicloro sau oxalat [103, 104]. Ulterior acest principiu a fost extins pentru a construi containere hexanucleare de coordinare mai mari [$Ru_6(p-iPrC_6H_4Me)_6 (L^{14})_2(L^{16})_3$]⁶⁺ (**31**), în care unitățile de *p*-cumene de ruteniu sunt legate de trei molecule de 2,5-dihidroxi-1,4-benzochinona (L^{16}), precum și două subunități de L^{14} (Figura 1.22.). Sinteza acestui complex poate fi efectuată în prezența [$Pd(acac)_2$] (sau [$Pt(acac)_2$]) pentru a produce cationii cu compoziția [{ $(acac)_2Pd$ } $Ru_6(p-iPrC_6H_4Me)_6(L^{14})_2(L^{16})_3$]⁶⁺ (**32**) [105].

Recent Koshevoy și alții au raportat o stabilizare fără precedent, cu dispersie luminiscentă a clusterului Au₆Cu₆ în cavitatea unui complex de aur trinuclear difosfan [106].



Fig. 1.22. Structura [((acac)₂Pd)31]⁶⁺ (32) [105]

Astfel, prin reacția $[Au_2(C_2Ph)_2 (\mu-4,4'-Ph_2P(C_6H_4)_2PPh_2)_2]$ cu $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ și PhC₂H se produce, prin intermediul remanierii liganzilor, complexul $[Au_3(PPh_2(C_6H_4)_2PPh_2)_3(Au_6Cu_6(C_2Ph)_{12})](PF_6)_3$ (**33**) (Figura 1.23.). Molecula conține fragmentul central $[Au_6Cu_6(C_2Ph)_{12}]$, care este înfășurat de o centură $[Au(Ph_2P(C_6H_4)_2PPh_2)]_3$.



Fig. 1.23. Structura schematică a $[Au_3(PPh_2(C_6H_4)_2PPh_2)_3\{(Au_6Cu_6(C_2Ph)_{12})\}]^{3+}$ (33) (unitățile de C₂Ph sunt omise pentru claritate) [106]

Şase ioni de Cu^I sunt situați deasupra și sub planul care trece prin cei șase ioni de Au^I, astfel încât fiecare dintre ei este coordinat la trei unități de alchinil (nu apar în Figura 1.23.). Încapsularea clusterului neutru Au₆Cu₆(C₂Ph)₁₂ (care poate fi pregătit ca un complex individual) mărește semnificativ stabilitatea miezului Au₆Cu₆, în special, la iradiere. Acest lucru permite o bună înțelegere a proprietăților unice fotofizice ale acestor clusteri și poate oferi baza pentru proiectarea și sinteza materialelor luminiscente în viitor.

În cele din urmă, o cavitate cu punți metalice $[(\text{Re}(\text{CO}_3)\text{Br})_4(\text{L}^{17})]$ (**34**), în care L^{17} reprezintă 3,8-fenantrolinoimidazolil-calix[4]arene, a fost prezentată de Mendoza și colegi [107]. Acest complex relevă o structură în formă de coș, cu cei patru atomi de reniu situați la colțurile unui pătrat aproape perfect, distanțele pe diagonală fiind de 16,0 și 16,7 Å (Figura 1.24.). Studiile de modelare moleculară sugerează, că complexul ar putea acționa ca un receptor pentru complexa-rea oaspeților de formă și mărime complementară. Într-adevăr, **34** reacționează cu o varietate de calix[4]arene, formând complecși 1:1 cu constantele de asociere K_a de până la $1,5x10^5$ M⁻¹. Simulările pe calculator și datele RMN sugerează idea, că complecșii sunt deținuți împreună prin interacțiunile de stivuire față-în-față dintre oaspeții metalici cu surplus și deficit de electroni. Utilizarea mai profundă a cavității complexe Re₄ **34** este în curs de investigare activă.


Fig. 1.24. Structura cavității cu punte metalică 34 [107]

1.1.6. Alți liganzi de suport

Recent, în literatura de specialitate [108, 109] au apărut noi sisteme de liganzi, care suportă structuri de container de tip II binucleare discrete. Cei mai mulți dintre acești liganzi au o arhitectură macrobinucleară și exemple selectate sunt analizate în acest capitol.

Severin și coautorii au raportat [110] reacția tris(2-aminoetil)aminei și acidului 4-formilfenilboric cu 2,2-bis(hidroximetil)propan-1,3-diolul prin intermediul căreia s-a reușit asamblarea macrobiciclului **35** multicomponent bazat pe acidul boric (Figura 1.25.).



Fig. 1.25. Structura macrobiciclului de tipul container 35 [110]

Containerul are forma unui elipsoid cu un diametru de 20,5 Å (distanta N...N) și se leagă cu doi ioni de Cu(I) într-un mod similar criptanzilor mici bazați pe *tren*. Lanțurile bazate pe trei esteri de bor se înfăsoară unul cu altul într-un mod helicat. Formarea reversibilă a esterilor borici

a fost folosită pentru a construi complecsi cu structuri macrociclice, helicate, nanotubulare [111] și materiale organice cu carcase poroase [112].

Love și colegii au raportat o serie de complecși binucleari ai cobaltului, derivați din macrociclul binuclear rigid H₄L¹⁸, după cum este prezentat în Figura 1.26 [113]. Sinteza complexului dicobalt [Co₂(L18)] (**36**) a fost realizată printr-o reacție de transaminare anaerobă între H₄L¹⁸ și [Co(THF)(N(SiMe₃)₂)₂] în THF. Speciile nesaturate de **36** formează aductul cu bis(piridina), 36·py₂ (py = piridină), care are o structură în formă despicată, ce amintește de complexul diporfirin "Pac-Man" [114].



Fig. 1.26. Structurile H₄L¹⁸, 36·py₂ și 37 [113]

Ambii ioni de cobalt au o înconjurare piramide pătrate, cu Co_1 și Co_2 deplasați în afara planului de bază- N_4 cu 0,17 și 0,18 Å, respectiv. *Site-urile* apicale sunt ocupate de atomi de azot ai piridinei, care sunt în poziții "exo" și "endo" la despicătură. Face de menționat, că piridina "endo" este înclinată și reflectă incapacitatea despicăturii binucleare de a se extinde. Acest lucru este în contrast cu com-plexul diporfirină "Pac-Man", care are capacitatea de a se supune considerabil extinderii verticale [115]. Abilitatea complexului **36** de a reacționa cu molecule mici, cum ar fi O_2 , a fost de asemenea demonstrată. Astfel, **36** reacționează în mod spontan cu O_2 , formând peroxo complexul Co^{III}Co^{III} care a fost izolat ca $[Co_2(O_2)(py)_2(L^{18})]$ (**37**). Structura conține o punte de legatură peroxo (d (O-O) = 1,361 (3) Å) situată în despicătura cavității (Figura 1.26.).

1.2. Liganzi macrociclici baze Schiff tiofenolate

În ultimii ani, sinteza și caracterizarea complecșilor mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție cu tiolații [116-119] prezintă un interes deosebit datorită relevanței biologice a acestora ca modele simple pentru site-urile active din metaloenzime [120, 121], precum și proprietăților magnetice și electronice specifice sau neobișnuite [122, 123]. Liganzii macrociclici sunt, în special, adaptați pentru sinteza unor asemenea complecși, deoarece sunt mai stabili decât

omologii lor aciclici, iar doi ioni de metal sunt stabiliți în imediata apropiere, constituind implicații importante pentru interacțiunile metal-metal [124] și reactivitatea binucleară metalică [125, 126]. Majoritatea studiilor anterioare au fost concentrate asupra liganzilor binucleari, bazați pe fenolați, și doar recent au fost inițiate studii bazate pe corespunzătorii liganzi macrociclici tiofenolați [127].

1.2.1. Macrocicluri de tip baze Schiff în baza tiofenolaților

La începutul anilor 90, un număr mic de cercetători au inițiat cercetări independente privind introducerea unității de cap tiofenolat în macrociclurile de tip bază Schiff. În primul rând, aceste investigații au fost efectuate pentru compararea și contrastarea unei generații noi de complecși macrociclici tiofenolați cu analogii lor (complecșii macrociclici fenolați), investigați pe larg, primul reprezentant al cărora a fost descris de către Robson și col. în 1970 [128] (Figura 1.27.). Ca și liganzii ce conțin fenol, liganzii tiofenolați oferă punți de legătură între ionii de metal coordonați, facilitând interacțiunea dintre ei, iar pentru analogii tiofenolați se presupun proprietăți specifice (spre exemplu, redox și magnetice), datorate prezenței donorilor foarte polarizați în tiofenolați.



Fig. 1.27. Complecșii bimetalici ai macrociclurilor tiofenolate de tip bază Schiff (2+2) și a analogilor fenolați

În al doilea rând, studiul având drept unitate de cap adecvată 2,6-diformil-4-metiltiofenolul HL¹⁹ (Figura 1.28.), sintetizată la sfârșitul anilor "70" de către Robson și utilizată în cercetarea complecșilor aciclici cu punte tiofenolată [129, 130], a constituit un impuls suplimentar în vederea folosirii tiofenolaților pentru studii inițiale, așteptându-se la o manipulare mai ușoară decât în cazul alchil tiolaților.



Fig. 1.28. Două unități de cap tiofenolate (HL¹⁹, HL²⁰) și o unitate tiofenolată laterală (HL²¹) folosite până în prezent la sinteza macrociclurilor tiofenolate

Un interes aparte față de chimia coordinativă a tiolaților l-a provocat modalitatea includerii acestora în site-urile biologic active. Spre exemplu: site-urile active CuA în citochromul C oxidază [131, 132], [Ni, Fe] – hidrogenază [133-135] și mai recent site-ul activ al Fe în hidrogenază [136, 137] sunt entități noi, care oferă provocări considerabile pentru studii. În aceste cazuri, tiolat-derivații cisteinei leagă ionii metalelor într-un mod ideal și ar trebui să fie folosiți la modelarea site-urilor biologic active [138]. Însă dificultățile asociate chimiei coordinative a tiolaților descurajează efectuarea acestor studii [139], în primul rând, din cauza faptului că tiolații sunt bogați în electroni și au o tendință puternică de a coordina la ionii metalelor. Atunci când acest proces nu este dirijat, poate să conducă la formarea agregatelor sau polimerilor de diferite dimensiuni, care pot fi investigați cu dificultate, în special în soluții, datorită solubilității mici și/sau lipsei de integritate a clusterilor/polimerilor [116,140]. Traditional, această dirijare trebuie exercitată prin utilizarea factorilor sterici și/sau prin utilizarea tiolaților la care au fost atașate grupări electrofile [140]. Controlul procesului se poate realiza prin folosirea unui cadru macrociclic în combinație cu atomi donori tiofenolați. Poziționarea atentă a atomilor donori tiolați într-un cadru macrociclic controlează coordonarea tiolaților-punte și oferă, prin urmare, un grad semnificativ de control asupra nuclearității complecșilor rezultați. Această abordare a fost demonstrată de Lawrance și col. prin exemplul unui complex de dinickel(II) cu conținut de macrociclu tiolat [141]. Tendința de punte a tiolaților este mult mai ușor de controlat în cazul donorilor aromatici tiolați, cum ar fi tiofenolații, decât în cazul donorilor alchilați tiolați, deoarece sunt cu proprietăți electrofile mai pronunțate.

Un alt impediment îl constituie faptul, că tiolații pot suferi diverse procese redox. Prin urmare, prepararea complecșilor coordinativi cu tiolații necesită atenție și precauție în folosirea aparaturii Schlenk, în special, pentru a evita prezența oxigenului, care ar putea provoca oxidarea tiolaților în disulfuri, sulfinați sau sulfonați, după cum a demonstrat Darensbourg și col. [142]. Chiar și atunci când tendința tiolaților de a fi redox activi este dirijată, interpretarea proprietăților redox ale complecșilor metalelor [143] devine complicată. Cu toate acestea, interesul pentru astfel de complecși este relevant, deoarece delocalizarea electronilor în diferite procese catalitice naturale, unde ionii metalelor sunt coordinați la tiolații donori este importantă. Principalul avantaj al complecșilor macrociclici tiolați rezidă în faptul, că procesele redox sunt de multe ori reversibile, spre deosebire de analogii aciclici, iar cavitatea macrociclică ajută la stabilizarea produselor redox, cel puțin în timpul experimentului ciclovoltametric [144]. Trebuie luat în considerație și mirosul neplăcut al tiolilor, care dispare la alegerea unităților de cap tiofenolat, fiind mai puțin volatile, comparativ cu alchiltiolații.

1.2.2. Unități de cap tiofenolate - precursori în sinteza macrociclurilor

Anterior Robson și col. au raportat sinteza și studiul redox al unor complecși aciclici derivați de la 2,6-diformil-4-metiltiofenol (HL¹⁹) (Figura 1.28.) [129, 130]. Pentru sinteza acestei unități de cap, s-a utilizat metoda descrisă într-o lucrare semnată de Newman și Karnes, privind transformarea unei serii de fenoli în tiofenoli [145]. Sinteza HL¹⁹, izolarea și stocarea lui ca un ligand tiolat stabil S-(2,6-diformil-4-metilfenil)-dimetiltiocarbamat a fost publicată în 1996 [146]. Ulterior, o schemă optimizată a sintezei HL¹⁹, precum și a altor unități tiofenolate similare, inclusiv a capului, care include *terț*-butil-analogul HL²⁰, a fost dezvoltată și detaliată de către Brooker și col. (Figura 1.29.) [147]. Grupa de mascare poate fi ușor eliminată *in situ* prin hidroliză cu o bază.



Fig. 1.29. Sinteza unității de cap 2,6-diformil-4-alchiltiofenolat (R=Me- HL¹⁹, R = *terț*-Bu-HL²⁰) prin S-(2,6-diformil-4-alchilfenil)dimetiltiocarbamat (tiolați mascați). Reagenți: (i) DABCO, Cl-C(=S)NMe₂; (ii) BF₃OEt/toluenul/85°C; și (iii) KOH [146,147]

Kersting a pregătit unitatea diamină laterală, 2,6-bis(aminometil)-4-terț-butiltiofenolat (HL²¹), prin reducerea dioximei (Figura 1.30.) [148]. O serie de complecși cu HL²¹ a fost raportată [148-150], însă până în prezent nu au fost sintetizați liganzi aciclici sau macrociclici în baza HL²¹. Cu toate acestea, cu siguranță, este doar o chestiune de timp până când această unitate tiofenolată laterală va fi exploatată în chimia tiolaților bază-Schiff: având acces la HL²¹, se pot extinde permutări interesante în acest domeniu al chimiei și să se prepare macrocicluri tiofenolate de tip bază-Schiff pornind de la HL²¹. Liganzii care sunt derivați din unitatea de cap terțbutil tiofenolat (HL²⁰) pot fi, de asemenea, accesați pe o cale cu totul diferită de cea prezentată în Figura 1.29.



Fig. 1.30. Sinteza unității laterale 2,6-bis(aminometil)-4-terț-butiltiofenolat HL²¹: (i) PhCH₂SH/ K₂CO₃; (ii) NH₂OH; (iii) 1. Na/NH₃ 2. HCl; (iv) NaOMe [148]; și (v) terț-BuSH/K₂CO₃.

Utilizarea fragmentului *terț*-butil (Figura 1.30.) rezultă din mascarea tiofenolaților terțbu- til(4-terț-butil-2,6-diformilfenil)sulfurat, care ulterior poate fi condensat cu un echivalent de hidroxilamină, precum și cu o cantitate corespunzătoare de amină selectată (monoamină sau poliamină). Produsul este redus în două etape: legătura dintre baza Schiff și oxima, care a fost generată *in situ* este redusă la amină, în prima etapă și, în condiții mai dure de reducere, tiolatul este demascat. Liganzii tiofenolați rezultați sunt, prin urmare, amine, nu baze Schiff. Până în prezent, pe această cale au fost sintetizați numai liganzi aciclici [150, 151].

Prin utilizarea unității de cap HL²¹ drept ligand tridentat, Kersting și col. au reușit sinteza compușilor binucleari de nichel(II) și paladiu(II) [148], care pot servi ca agenți de start la prepararea noilor complecși cu diverși derivați. Sfera coordinativă a fiecarui ion de nichel(II) este constituită din doi atomi de azot și doi atomi de sulf-punte tiolați (Figura 1.31.).



Fig. 1.31. Structurile liganzilor amin-calcogenați și modul de coordinare în complecșii binucleari de nichel(II) $[M_2(L)_2]^{2+}$

Ambii complecși sunt aproximativ planari și izostructurali. În contrast cu alți liganzi tiolați monodentați, nu a fost observată formarea complecșilor cu o nuclearitate înaltă sau joasă, însă s-a stabilit că complexul binuclear de nichel(II) dicationic mai reacționează cu un echivalent de ligand HL^{21} , formând un nou complex bioctaedric cu un miez unic $N_3Ni^{II}(\mu-SR)_3Ni^{II}N_3$ [150]. Aceste rezultate au demonstrat univoc capacitatea miezului $N_2Ni^{II}(\mu-SR)_2Ni^{II}N_2$ de a extinde sfera de coordinare a nichelului(II) de la pătrat-planară (*cis*-N₂S₂) la octaedrică (*fac*-S₃N₃). Un mod similar de coordinare la acest miez al substraturilor monodentate nu s-a depistat anterior. Spre regret, reacțiile ligandului HL^{20} cu substraturi monodentate nu au decurs într-un mod bine definit și izolarea complecșilor a fost fără succes.

În vederea extinderii sintezei prezentate în Figura 1.32, Kersting și col. au abordat și dezvoltat o cale elegantă spre macrociclurile amine, care derivă eficient din unitatea de cap 2,6-diformil-5-terț-butil-tiofenolat (HL²⁰) [152]. Desigur, poate fi dezvoltată o metodă alternativă de demascare a tiofenolatului, dar este puțin probabil ca această abordare să poată fi folosită pentru a accesa macrocicluri de tip bază-Schiff.

1.2.3. Tiofenolați macrociclici binucleari și de tip bază-Schiff

Una dintre cele mai eficiente sinteze ale liganzilor macrobinucleari pe bază de fenol, (Figura 1.32.) implică o condensare templată, precum 2,6-diformil-4-metil-fenol, cu o α , ω diamină alifatică, în prezența ionilor labili ai metalelor din primul rând al șirului metalelor de tranziție. Această metodă distinctă, într-un singur pas, oferă posibilitatea obținerii liganzilor sub formă de complecși binucleari [M₂LX₂] (X-anion) cu un randament bun. Din momentul descrierii de către Robson și col. [128], această reacție a fost aplicată cu succes pentru un număr mare de macrocicluri fenolate de tipul baze-Schiff [153-155]. Sinteza bazelor Schiff macrociclice a fost descrisă mai recent de către Ustiniuk și coautorii [155].



Fig. 1.32. Sinteza templată a macrociclului de tip bază-Schiff (2 +2) din două unități conducătoare (dicarbonil) și două unități laterale (diamină).

Primul macrociclu, care încorporează simultan unitățile de cap fenol și tiofenol a fost sintetizat de către Brooker [156], și constă în schimbarea parțială sau completă a oxigenului fenolat prin sulful-tiofenolat.

În Figura 1.33 este reprezentat complexul de nichel(II) $[Ni_2L(MeCN)_2]$ (CIO₄)₂ (41), iar descifrarea structurii denotă prezența a doi ioni de nichel(II) cu diferite configurații – una pătratplanară, iar alta octaedrică, prin completarea sferei coordinative cu două molecule de solvent de CH₃CN, în absența contranionilor de coordinare. Macrociclul este unic în felul său, în care sunt prezente simultan grupele amine și imine a două unități de cap, având același set de atomi donori (N₂OS). La tratarea complexului $[Ni_2L(MeCN)_2] \cdot (CIO_4)_2$ cu tiocianatul de sodiu (chiar și la folosirea a patru echivalenți de tiocianat de sodiu), se formează complexul neutru cu doi ioni de tiocianat coordinați la fiecare ion de nichel(II). În așa mod, un ion de nichel(II) are înconjurarea pătrat-piramidală, pe când celălalt este octaedric, coordinând și o moleculă de dimetilformamidă (**42**). Astfel, prin folosirea sistemului mixt de amine/imine-fenolați/tiofenolați Brooker, a reușit sinteza complexului binuclear de nichel(II) definit și un mod specific de coordinare a co-substratului de tiocianat. Modul real de coordinare a complecșilor pare să depindă de condițiile de reacție, de solvenții utilizați și de alți factori, care urmează să fie aleatori [156].



Fig. 1.33. Complexul de nichel(II) [Ni₂L(MeCN)₂](ClO₄)₂ (41) cu macrociclul mixt fenolat/tiofenolat.

Sinteza liganzilor macrociclici, care încorporează donori tiolați a fost de asemenea intensiv dezvoltată în ultimii ani, fiind motivată de capacitatea lor de a modela *site-ul* activ al metaloenzi-melor binucleare [157, 158]. Un exemplu timpuriu, care încorporează tioli alchil este ligandul H_2L^{24} hexadentat N_4S_2 (Figura 1.34.), care derivă de la condensarea a bis(1,5-diamină-pentan-3-tiolato) dinickel(II) cu formaldehidă și nitroetan în soluție apoasă de bază [141].



Fig. 1.34. Structura liganzilor macrobinucleari H₂L²⁴ [141] si H₂L²⁵ [159]

În 1993, Schroder și coautorii au raportat sinteza unui complex macrociclic binuclear de nichel $[Ni_2(L^3)](PF_6)_2$ [159] continând bază Schiff tiofenolată (Figura 1.34.). Complexul a fost izolat ca un cation dinickel $[Ni_2(L^2)]^{2+}$ cu un randament scăzut printr-o reacție dintre Ni(OAc)₂·4H₂O cu 2,6-diformil-4-metil-tiofenol și 1,3-diaminopropan în acetonitril. Paralel cu Schröder, Brooker și coautorii au realizat independent o sinteză mai eficientă a H₂L²⁵, care face uz de precursorul tiofenolatului S-(2,6-diformil-4-metilfenil)dimetil-tiocarbamat, ce se deprotectează ușor *in situ* în timpul sintezei complecșilor. Același procedeu a fost utilizat la sinteza altor liganzi macrobinucleari tiofenolați baze-Schiff [160 - 163], dar spre deosebire de liganzii fenolați, tiofenolații liberi nu au fost deocamdată descriși în literatura de specialitate. Lucrările ce cuprind sinteza templată a macrociclurilor de tip bază-Schiff (2 +2) și chimia coordinativă a tiofenolaților macrociclici bază Schiff pot fi găsite în cele mai recente articole de sinteză ale lui Brooker [127], Schroder [164] și Tamburini [165].

După cum era de așteptat, reducerea iminelor donore afectează semnificativ proprietățile de legătură a liganzilor macrociclici de tip baze Schiff tiofenolate, datorită scăderii intensității câmpului ligandului și cerințelor sterice mai exigente (sp³-hibridizat) ale funcțiilor amine ale ligandului poliaminditiofenolat rezultat [166]. În plus, aceste tipuri de macrocicluri ar trebui să fie hidrolitic mai stabile decât bazele Schiff de origine [167, 168]. Brooker și coautorii au descris pentru prima dată complexul [Ni₂(L⁴)](ClO₄)₂ (Figura 1.35.), care a fost obținut cu un randament eficient prin reducerea [Ni₂(L³)](ClO₄)₂ cu NaBH₄ în MeOH, urmată de prelucrarea acidă a acestuia [161].



Fig. 1.35. Structura ligandului H₂L²⁶ și a complexului de nickel(II) (43) [161]

Kersting și col. [152, 169] au reușit sinteza unui ligand hexadentat aminotiolat prin condensarea unității de cap HL^{21} cu o unitate laterală 1,3-propilenă la atomii de azot aminici. Astfel, la interacțiunea cu ionii de nichel (II) s-a reușit obținerea unei serii de compuși binucleari, prezentați în schema din Figura 1.36. S-a constatat, că complecșii obținuți reacționează cu diverse substraturi, precum NaCN, NH₄SCN, NaN₃ sau NaHS. Anionii de tiocianat coordinează prin atomul de azot la unul din ionii de nichel(II), obținându-se complexul amintiofenolat, în care doi ioni de nichel(II) adiacenți formează o configurație planară *cis*-N₂S₂Ni și una octaedrică *cis*-N₄S₂Ni. Ionii de isotiocianat lineari ocupă pozițiile *trans* în octaedrul format. La adăugarea a doi sau mai mulți echivalenți de tiocianat de sodiu doar un ion de nichel(II) este hexacoordinat. Care dintre cei doi ioni de nichel(II) se coordinează cu substratul și în ce poziție *cis*- sau *trans*- se află unul față de altul depinde de conformația liganzilor tiofenolați [169].



Fig. 1.36. Complecși de nichel(II) cu liganzii amin-tiofenolat ce conțin unități binucleare.

Liganzii macrociclici posedă două seturi de atomi donori N_8S_2 , pe când liganzii aciclici doar un set de atomi donori N_4S_2 . Deși, aceste rezultate se obțin numai pentru acești compuși binucleari, impactul asupra celui de-al doilea ion de metal rămâne scăzut (câmpul slab cris-talin de scindare a orbitalelor-**3d**) [152, 169].

Ulterior, s-a demonstrat că astfel de sisteme cu doi ioni de metale pot să coordineze un substrat [170]. Considerând, că molecula de piridazină poate să coordineze în modul de punte - $\mu_{1,2}$, Kersting și col. au efectuat sinteza complecșilor de nichel(II), în care piridazina este coordinată la ambii ioni de nichel(II) (Figura 1.37.). Prin adăugarea continuă a substraturilor de coordinare, această specie a fost stabilizată, astfel încât a putut fi ușor izolată.

La adăugarea a doi echivalenți de tiocianat de sodiu la centrul binuclear de nichel(II), moleculele de solvent au fost substituite prin ionul tiocianat (Figura 1.37.). Astfel, complexul cu două molecule labile de solvent poate fi un intermediar în aceste reacții. În scopul testării acestor compuși drept blocuri de construcție pentru obținerea complecșilor polinucleari, ligandul NCS⁻ a fost substituit prin ionul de azidă, care este cunoscut prin tendința sa de a forma punți între atomii metalelor, obținând astfel complecși tetranucleari dimerici, care se cristalizează cu doi anioni de tetrafenilborat [170]. Proprietățile magnetice deosebite ale compușilor [Ni₂(N₄S₂) (NCS)₂] și [Ni₄(N₄S₂)₂(N₃)₂] [BPh₄]₂ la temperaturi joase sunt descrise în literatura de specialitate [171].



Fig. 1.37. Molecula de piridazină este legată cu ambii ioni de nichel, pătrat-planari coordinați în complexul $[Ni_2(N_4S_2)]^{2+}$

Aceste rezultate indică univoc asupra obținerii noilor liganzi polidentați amino-tiolați și a complecșilor cu metale de tranziție [152, 169-172], care până în prezent nu au fost descriși în literatura de specialitate. Dinuclearitatea metalocentrelor în timpul reacțiilor asigură prezența ligandului amino-tiolat corespunzător în complecșii obtinuți.

Alegerea metalelor nu a fost limitată, însă au fost selectate doar metalele de tranziție (mangan, fier, cobalt, nichel, zinc și molibden). În selecția de substraturi, de asemenea, nu a fost nici o restricție, deoarece există o mare varietate de compuși, spre exemplu, cu grupe funcționale, care ar putea fi coordinate la un centru binuclear. Printre acestea se numără așanumiții anioni necoordinați și moleculele neutre. Același procedeu a fost aplicat și pentru legarea unui substrat într-un mod de coordinare neobișnuit, care diferă de complecșii mononucleari. Prin modul de legături, ar trebui ca fiecare substrat, de asemenea, să demonstreze, că prin coordinarea la un centru binuclear, se ajunge de fapt la activarea substraturilor. Desigur, nu este atât de ușor de identificat o activare pentru fiecare substrat. O alternativă, ce urmează în aceeași direcție, ar fi punerea în aplicare a reacției ulterioare, care prin coordinarea la un centru binuclear, decurge altfel decât în substratul liber.

Prin urmare, în literatura de specialitate există puține date privind sinteza liganzilor macrociclici în baza ditiofenolaților și a compușilor macrociclici binucleari. Astfel, acest domeniu de cercetare, împreună cu câteva realizări cu baze Schiff în baza tiofenolaților, deja publicate, au servit ca imbold promițător pentru sinteza și studiul compușilor macrociclici binucleari în baza liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolați.

1.3 Concluzii la compartimentul 1

- Analizând datele din literatură prezentate în acest compartiment, se poate concluziona, că la momentul actual compuşii coordinativi ai metalelor cu liganzi macrociclici în baza ditiofenolaților nu sunt descriși în literatura de specialitate.
- 2. S-a demonstrat, că încercările de sinteza a moleculelor container metalate în baza diferitor liganzi organici cum ar fi calixarenele, ciclodextrinele, liganzii de tip tripod steric exigenți, precum şi pătrate moleculare, în marea majoritate au condus la obținerea compuşilor mononucleari de tip deschis şi mai puțini în formă de container.
- Sinteza datelor bibliografice existente referitor la sinteza şi studiul compuşilor coordinativi macrociclici ai metalelor în baza ditiofenolaților denotă, că acesta este un domeniu mai puțin investigat decât chimia macrociclurilor în baza fenolaților.
- 4. Analiza lucrărilor ştiințifice publicate confirmă existența compuşilor tiofenolați şi a precursorilor macrociclici tiofenolați de tipul baze Schiff. Prin urmare, elaborarea unor metode noi de sinteză a compuşilor macrociclici binucleari în baza liganzilor ditiofenolați hexaazamacrociclici constituie o problemă actuală atât din punct de vedere teoretic, cât şi în plan aplicativ.

2. COMPUȘI COORDINATIVI MACROCICLICI CU ANIONI ACETAT ȘI OXO-ANIONI TETRAEDRICI

2.1. Sinteza liganzilor macrociclici hexaazaditiofenolat

Liganzii, necesari pentru sinteza combinațiilor complexe, au fost obținuți prin condensarea aldehidelor aromatice cu α , ω -diamine, urmată de reducerea iminelor rezultate (Figura 2.1). Metodele de sinteză a liganzilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 2.1). Această abordare, bazată pe strategia adoptată de către Robson și alții [128], ește viabilă și a fost utilizată la sinteza unui număr mare de sisteme de liganzi. [173]



Fig. 2.1. Schema de sinteză a ligandului H₂L·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 tetraclormetan la temperatura de 0°C. Pentru prevenirea interferenței razelor ultraviolete, care induc formarea radicalilor și reacțiilor adverse, sinteza s-a efectuat într-un balon acoperit cu folie de staniol (Figura 2.1). 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 a fost efectuată cu multă precauție, reacția fiind exotermă. Oxidul de crom(VI) s-a dizolvat încet în anhidridă acetică la baia cu gheață, deoarece soluția ce rezultă este instabilă la temparturi mai înalte de 30°C. Apoi, cantitatea necesară de agent de oxidare a fost împărțită în mai multe porțiuni și doar cantități mici au fost pregătite și adăugate după necesitate. În asemenea condiții de reacție, compusul **III** s-a obținut cu un randament de până la 75%. Apoi, la compusul **III** dizolvat în metanol a fost adăugat acid sulfuric concentrat și apoi diluat cu apă, producând compusul **IV** cu un randament aproape cantitativ (97%). În consecință, dialdehida **IV** a fost obținută din compusul disponibil în comerț 5-*terț*-butil- 1,3-dimetilbenzen (**1**) în doar trei etape cu un randament total de 70%.

Pentru sinteza ligandului H₂L·6HCl, compusul 2-bromo-5-*terț*-butil benzen-1,3-dicarboaldehida (**IV**) a servit ca unitate de cap aromatică, care participă în reacții de substituție cu tiolii la temperatura camerei, în mediu de N',N-dimetilformamidă, în prezența carbonatului de potasiu. Astfel, s-a reușit introducerea unor grupări tioetere în condiții foarte labile, care prin deprotectarea ulterioară cu sodiu în amoniac lichid conduce la formarea tiofenolilor corespunzători și, prin urmare, se obțin liganzi amino-polidentați tiofenolați. Dialdehida **IV** era necunoscută până la momentul inițierii acestor studii, de aceea a fost necesară elaborarea sintezei, care ar oferi un acces ușor la o cantitate suficientă de acest compus.

Următoarea etapă a sintezei a fost reacția dialdehidei IV cu 1,2-etanditiol în prezența carbonatului de potasiu în mediu de N, N-dimetilformamidă la temperatura de 50°C, producând tetraaldehida V cu randament de 95% [146]. Reacția de condensare a V cu bis-(2-aminoetil)amină necesită multă precauție, iar pentru a evita formarea produselor cu inele mari sau polimerice s-au folosit soluții diluate. Astfel, în balonul pentru reacție s-a introdus amestecul constituit din diclormetan și etanol, iar soluțiile diluate de tetraaldehida V în diclormetan și bis-(2-aminoetil) amină în etanol, adăugandu-se concomitent și lent (cu picătura) timp de opt ore la temperatura camerei, în amestecul de solvenți. Imina rezultată nu a fost izolată, ci redusă direct la amină VI cu borhidrura de sodiu. În aceste condiții, randamentul a constituit 95%. Reacția Eschweiler-Clarke de metilare a grupărilor amine secundare, în amestecul de aldehidă formică și acid formic au condus la obținerea produsului metilic biciclic VII cu un randament de 86% [174]. Puntea tioeteră a ultimului compus VII a fost deprotectată în mod obișnuit [175] cu sodiu în amoniac lichid. După o prelucrare cu acid clorhidric a fost obținut ligandul macrociclic H₂L·6HCl (**VIII**) cu un randament de 77%. Randamentul total pentru şapte trepte consecutive ale reacției a fost în consecință de 40%, folosind ca substanță inițială 5-terț-butil-1,3-dimetilbenzen (I). Metodele de sinteză a liganzilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 2.1.

În prezent, cea mai frecvent utilizată metodă de preparare a compuşilor macrociclici este condensarea clasică a dialdehidelor sau dicetonelor cu α,ω -diaminele [176]. Deşi, strategia de sinteză descrisă mai sus se bazează pe acest principiu, precum şi pe studiile de pionierat ale lui Robson şi autorii [128], metoda elaborată de autori are avantaje semnificative față de metoda clasică:

având în vedere fixarea spațială apropiată de puntea tioeterică a tetraaldehidei carbonil
V nu este necesară utilizarea suportului de metal pentru a obține produsul de condensare [2 +1],
deoarece unii complecși cu metale nu sunt potriviți ca şablon, de exemplu, metalele plati-nice.

• datorită schimbării funcției de la imină la amină, ligandul macrociclic rezultat este stabil la hidroliză și nu mai are nici o posibilitate de a forma contracții de inele sau de a se extinde la formarea mai multor inele.

• prin intermediul grupărilor de amină, ligandul macrociclic demonstrează o flexibilitate mai mare decât conformația liganzilor corespunzători cu funcțiile iminice.

• stabilitatea ligandului macrociclic face posibilă izolarea și stocarea lui în formă de hexahidroclorură H_2L ·6HCl (**VIII**) și astfel este posibilă punerea în aplicare a reacției lui cu diverse metale.

În scopul stabilirii influenței variațiilor structurale ale ligandului asupra complexării cu ioni metalici și ale structurilor combinațiilor complexe cu metalele, au fost sintetizați doi derivați noi ai ligandului H_2L cu substituenți etil și propil. Pentru sinteza acestora s-a utilizat o secvență de reacție similară cu cea utilizată pentru alchilarea triazaciclononanei [177] și a ciclamului [178].

Sinteza liganzilor cu grupele funcționale etil și propil startează cu acilarea aminei cunoscute **6** [152] cu anhidrida corespunzătoare (Figura 2.2). (Anexa 2.1)

$$VI \xrightarrow{(RCO)_2O}_{(R = Me, Et)} IX \xrightarrow{LiAlH_4} X \xrightarrow{Na, NH_3} H_2L^R (R = Et, Pr)$$

$$\downarrow IX \xrightarrow{R} R \xrightarrow{R} R$$

Fig. 2.2. Schema de preparare a liganzilor H_2L^{Et} și H_2L^{Pr}

Amidele rezultante **IXa** și **IXb** au fost reduse cu tetrahidoaluminat de litiu (LiAlH₄) în soluția de THF refluxată, obținându-se aminele **Xa** și **Xb**. Fragmentul tioeteric al ultimului compus a fost deprotectat în mod obișnuit [175] cu sodiu în amoniac lichid, obținându-se ligandul corespunzător, care poate fi izolat ca $H_2L^R \cdot 6HCl$ (R = Et, Pr). Toți compușii noi obținuți au fost caracterizați prin analiza elementală, spectroscopia în IR, ¹H- și ¹³C- RMN. Sărurile hidroclorice ale liganzilor H_2L^{Et} și H_2L^{Pr} nu pot fi obținute într-o formă analitică pură. Cu toate acestea, ele sunt suficient de pure pentru sinteza combinațiilor complexe cu diverse metale.

O altă latură a studiului o reprezintă introducerea funcției mascate a tiofenolului. Comparativ cu reacția Newman-Kwart [145, 175], cu ajutorul fenolilor prin reacția cu clorură de N,N- dimetilditiocarbamoil și rearanjarea ulterioară a fenolilor, ei pot fi convertiți în tiofenoli mascați [146, 147].

De menționat, că metoda de sinteză descrisă anterior nu necesită reactivi scumpi, asigurând randamente valoroase în fiecare etapă și, de asemenea, poate fi realizată fără probleme în cantități mai mari. Complecșii metalelor de tranziție cu miezul central al unității de bază $M(\mu_2-SR)_nM$ (M = metal, n = 1 - 3) au constituit obiectul unor cercetări ample grație proprietăților lor electronice și magnetice intrigante [143, 179], precum și apariției lor în sistemele biologice [133, 180, 181].

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

Chimia coordinativă a macrociclurilor binucleare poliaza-ditiofenolate [146, 156, 159, 160] de tipul Robson [128, 153,154, 182] prezintă un interes deosebit. Motivarea este diversă, inclusiv prepararea compuşilor-model pentru enzimele metalo-binucleare [154], stabilizarea unor stări neobișnuite de oxidare ale metalului [161, 164] și încercarea de a întelege și controla reactivitatea dimerilor metalici [126, 127, 144].

Încercările de a sintetiza combinațiile complexe macrociclice binucleare ale cromului au eșuat (Figura 2.3.). Astfel, tratarea L^{2-} (preparat *in situ* din H₂L·6HCl și 8 echivalenți de NEt₃) cu doi echivalenți de CrCl₂ anhidru, urmată de adăugarea acetatului de sodiu și oxidarea la aer conduce la obținerea soluției de culoare verde-închis, din care la adiția LiClO₄·3H₂O s-au obținut cristale de culoare verde de [(L)Cr^{III}H₂(OAc)](ClO₄)₂ (**6**-(ClO₄)₂) cu un randament de 35%. Prepararea combinațiilor complexe binucleare de mangan(II) și fier(II) (**7** și **8** respectiv) este ilustrată în Figura 2.3. Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 2.2. Tratarea L²⁻ cu doi echivalenți de Mn(OAc)₂·4H₂O conduce la formarea unei soluții incolore, din care, la adiția LiClO₄·3H₂O, se formează precipitatul cristalin incolor

 $[(L)Mn_2^{II}(\mu-OAc)]ClO_4$ (7-ClO_4) cu un randament de circa 90%. În același mod, reacția dintre L^{2-} și Fe(OAc)₂ (preparat *in situ* din FeCl₂ și NaOAc) decurge lent și se obține soluția galbenpală a combinației complexe 8-ClO₄. Acest complex poate fi ușor izolat sub formă de sare de ClO_4^- prin adiția LiClO₄·3H₂O. În scopul obținerii monocristalelor compatibile pentru analiza cu raze X, au fost preparate sărurile corespunzătoare cu BPh₄. Toți compușii prezintă analize elementale satisfăcătoare și au fost caracterizați prin intermediul spectroscopiei în IR și UV/Vis, ciclovoltamperometriei și prin analiza cu raze X. Sărurile de tetrafenilborat ale compușilor 7, 8 și 5 au fost caracterizate și prin măsurarea susceptibilității magnetice în dependență de temperatură.

H₂L
H₂L
H₂L
H₂L
H₂L
(MeOH)

$$(MeOH)$$

 $(MeOH)$
 $(L)Cr^{III}H_2(OAc)]^{2+}$
 $(MeOH)$
 $(L)Cr^{III}H_2(OAc)]^{2+}$
 $(MeOH)$
 $(L)M^{II}_2(\mu-OAc)]^+$
 $(MeOH)$
 $(MeOH)$
 $(L)M^{II}_2(\mu-OAc)]^+$
 $(MeOH)$
 $M = Ni (4), Co (5), Mn (7), Fe (8), Zn (9).$

Fig. 2.3. Schema de sinteză combinațiilor complexe 4-9

Combinațiile complexe **7** și **8** nu prezintă absorbție în regiunea 430-1600 nm cu $\varepsilon > 40 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ceea ce indică asupra conformației cu spin înalt d⁵ (Mn²⁺) și d⁶ (Fe²⁺). Spectrele în IR ale compușilor **7** și **8** sunt în mare parte identice cu cele a complecșilor **4**, **5**, **9**, aceștia având ca punte anionul acetat [179, 183,184]. Cele mai proeminente particularități sunt absorbțiile la 1580 și 1430 cm⁻¹ (Tabelul 2.1.), care sunt asociate cu vibrațiile asimetrice [v_{as}(OAc)] și simetrice [v_s(OAc)] ale ionului de acetat [185]. Aceasta denota, că macrociclul L^{2–} formează o serie izostructurală de cationi bioctaedrali [(L)Me₂^{II}(µ-OAc)]⁺ cu ionii bivalenți: Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} si Zn^{II}, ceea ce se confirmă și prin descrierea structurilor cristaline a combinațiilor **7** și **8**.

Nr.d/o	Compusul	IR/cm ⁻¹	$E_{1/2}^{1}/V(\Delta E_{p}/V), E_{1/2}^{2}(\Delta E_{p})^{b}$
4-ClO ₄	$[(L)Ni_2^{II}(\mu-OAc)]^+$	1588, 1426	0,56(0,15), 1,36(0,14)
5-ClO ₄	$[(L)Co_2^{II}(\mu-OAc)]^+$	1587, 1434	0,21(0,12), 0,60(0,15)
6-(ClO ₄) ₂	$[(L)Cr^{III}H_2(OAc)]^{2+}$	1629, 1412	n.d. ^c
7-ClO ₄	$[(L)Mn_2^{II}(\mu-OAc)]^+$	1583, 1422	0,60(0,18), 1,19(0,13)
8-ClO ₄	$[(L)Fe_2^{II}(\mu-OAc)]^+$	1577, 1423	0,32(0,09), 1,00(0,13)
9-ClO ₄	$[(L)Zn_2^{II}(\mu-OAc)]^+$	1585, 1428	0,88(irr)

Tabelul 2.1. Datele spectrelor în IR și CV pentru complecșii 4-9^a

^aDatele se referă la sărurile de perclorat măsurate în pastile de KBr. ^bDatele au fost înregistrate pentru sărurile de perclorat în solutie de CH₃CN. ^cNu s-a determinat Luând în considerare, că complecșii de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) și Zn(II) sunt stabili la aer, studiul proprietăților redox ale acestora prezintă un interes deosebit. Datele electrochimice au fost determinate prin metoda electrovoltametrică în soluții de CH₃CN, folosind ca electrolit de suport ⁿBu₄NPF₆, și sunt prezentate în Tabelul 2.1. În Figura 2.4 sunt ilustrate ciclovoltamogramele (CV) complecșilor sintetizați. Ciclovoltamograma complexului de Mn₂^{II} prezintă două picuri: unul la $E^{1}_{1/2} = +$ 0,60 V(vs ESC) cu o separare de la un pic la altul de 180 mV și altul la $E^{2}_{1/2} = +$ 1,19 V și o separare pic-pic de 130 mV. CV-ma complexului de Fe₂^{II} este similară, însă cele două picuri redox se observă la un potențial anodic mai jos, la $E^{1}_{1/2} = +$ 0,32 V (vs ESC) și la $E^{2}_{1/2} = +$ 1,00 V respectiv.



Fig. 2.4. Ciclovoltamogramele complexilor 4, 5 7-9 în CH₃CN.

Menționăm, că combinația complexă de zinc demonstrează pe curba CV numai un singur pic redox ireversibil la E = +0,88 V (vs ESC). Deoarece ionii de zinc(II) sunt redox inactivi, picul anodic poate fi atribuit doar reacției redox a centrului ligandului. Este foarte probabil, că acest proces corespunde oxidării atomului de sulf al ligandului tiofenolat producând o legătură zinc-sulf radical conform ecuației 2.1. Această idee este susținută și de rezultatele recente ale lui Schröder și col., care au demonstrat incapacitatea redox a tiofenolatului donor, care servește ca punte în complecșii binucleari ai nichelului $[(L^1)Ni_2]^{2+}$ ($(L^1)^{2-}$ reprezintă ligandul binuclear tetraimin-ditiofenolat corespunzător) [163]. Complecșii sintetizați de către Schröder suferă o oxidare reversibilă la același potențial anodic $E_{1/2} = +0,93V$ (vs ESC), atribuit formării tricationului $[(L^1)Ni_2]^{3+}$ cu sarcina delocalizată cu cca. 30% de densitate a electronului neîmperecheat pe atomii de sulf din grupa tiolată ca punte.

$$[(L)Zn_2^{II}(\mu-OAc)]^{2+} + e^- \rightarrow [(L')Zn_2^{II}(\mu-OAc)]^+$$
(ec. 2.1)

În baza acestor date, se presupune același tip de oxidare și pentru complecși de Mn_2 , Fe_2 și Ni₂. Complexul de zinc (**9**-ClO₄) prevede o limită joasă cu $E_{1/2} = \sim 0.90$ V pentru a începe oxidarea ligandului. Însă valorile $E^1_{1/2}$ pentru combinațiile complexe **4**, **5**, **7-9** sunt toate mai joase de această limită și oxidarea respectivă este atribuită oxidării centrelor de metal $M^{II}M^{II}$ ale complecșilor în formă de valență mixtă $M^{II}M^{III}$ (ecuația 2.2.). Deoarece toate valorile $E^2_{1/2}$ sunt mai sus de 0,90 V, următoarea oxidare ar trebui să fie mai mare decât centrele liganzilor, după cum este indicat în ecuația 2.3.

$$[(L)M^{II}M^{II}(\mu - OAc)]^{2+} + e^{-} \rightarrow [(L)M_{2}^{II}(\mu - OAc)]^{+}$$
(ec. 2.2)

$$[(L)M^{III}M^{II}(\mu\text{-OAc})]^{3+} + e^{-} \rightarrow [(L)M^{III}M^{II}(\mu\text{-OAc})]^{2+}$$
(ec. 2.3)

Trebuie de notat, că speciile oxidate (excepție fac combinațiile complexe $Co^{II}Co^{II}$ și Co^{II} cinetic inerte 5^{2+} și 5^{3+}) sunt stabile doar în etapa de efectuare al experimentului ciclovoltametric. Toate încercările de a prepara aceste combinații complexe electrochimic sau prin oxidare chimică decurg cu descompunere și fac imposibilă identificarea produselor reacției. Astfel, în timp ce unele stări de oxidare de mai sus par a fi electrochimic reversibile, toate sunt chimic ireversibile.

Pentru a stabili geometria în jurul ionului de metal și modul de legătură a macrociclului și a coliganzilor, au fost descifrate structurile cristaline ale combinațiilor complexe 6-(ClO₄)₂, 7-BPh₄·3MeCN și 8-BPh₄·2MeCN·0,5EtOH.

Compusul [(L-H₂)Cr^{III}(μ -OAc)](CIO₄)₂ cristalizează în grupa spațială monoclinică P2_{1/c}. Structura ilustrată în Figura 2.5 relevă dicationul mononuclear [(L-H₂)Cr^{III}(μ -OAc)]²⁺ și doi anioni perclorat. Ionul de Cr(III) are coordinare octaedrică distorsionată - prin doi atomi de sulf și trei atomi de azot ai macrociclului și anionul monodentat de acetat. Doi dintre atomii de azot rămași sunt protonați. Lungimea medie a legăturilor Cr-N (2,192(5) Å), Cr-S(2,360(2)Å) și Cr-O (1,958(4)Å) este similară cu cea raportată pentru [Cr^{III}(en)₂(SCH₂CO₂)]⁺ [186] și alți compuși octaedrici ai Cr^{III} cu o varietate de atomi N,O,S de coordinare [187, 188]. Restul de dietilentriamină se leagă facial N-Cr-N cu două unghiuri (mare și mic) prin atomii de azot de legătură. Faptul dat este caracteristic pentru acest substrat tridentat și plasează atomii donori rămași în orientarea *cis* unul față de altul. Structura este stabilizată de interacțiunea intramoleculară prin legăturile de hidrogen dintre O(2)…H(6) și S(2)…H(5) respectiv.



Fig. 2.5. Structura cationului 6 în cristalul [(L-H₂)Cr^{III}(µ-OAc)](ClO₄)₂

Descifrarea structurilor cristaline a $[(L)Mn_2^{II}(\mu\text{-OAc})]BPh_4 \cdot 3MeCN$ și $[(L)Fe_2^{II}(\mu\text{-OAc})]$ BPh₄ · 3MeCN · 0,5EtOH confirmă prezența cationului bioctaedral $[(L)M_2^{II}(\mu\text{-OAc})]^+$, anionului tetrafenilborat, moleculelor de acetonitril și etanol ca solvenți de cristalizare. În Figura 2.6 este ilustrată structura cationului 7. Cationul 8 este izostructural cu 7. În Figura 2.7 este prezentat blocul central de coordinare al cationului izostructural $[(L)M_2^{II}(\mu\text{-OAc})]^+$.



Fig. 2.6. Structura cationului $[(L)Mn_2^{II}(\mu-OAc)]^+$ în cristalul 7-BPh₄

După cum reiese din Figura 2.6, ligandul L adoptă conformația conică de tipul "calixarene", analoagă cu cea găsită în complecșii **4**, **5**, **9** având ca punte ionul acetat [183,184]. 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, orientați facial, și puntea ionului de acetat simetrică, care constituie miezul $N_3M^{II}(\mu$ -SR)₂(μ -OAc) $M^{II}N_3$.



Fig. 2.7. Structura miezului bioctaedric 7 N₃Mn^{II}(µ-SR)₂Mn^{II}N₃

Combinații complexe similare ale dimanganului(II) cu punte fenolată în loc de tiofenol au fost descrise de către Nagata și coautori [189]. Deformarea geometriei octaedrice ideale se manifestă prin poziția *cis* și *trans* a unghiurilor legăturii L-M-L, care deviază cu mai mult de 17[°] de la valoarea lor ideală.

Lungimea medie a legăturii metal-ligand în 7 este caracteristică pentru compușii manganului(II) octaedric cu configurația electronică de spin înalt. De exemplu, distanța medie Mn-N în 7 este 2,368(2) Å, ceea ce coincide cu valoarea medie de 2,337 Å în [(bpea)Mn^{II}(μ -OAc)₃]⁺ [190] și 2,35(1) Å în [Me₃tacn)Mn₂^{II}(μ -OAc)₃] [191], care conțin ionul de Mn^{II} cu spin înalt. Distanța Mn-S este de 2,609(1) Å și este foarte apropiată de media legăturii Mn^{II}-S (2,566(2) Å) în compusul Mn^{II} octaedric cu setul de atomi donori N₃S₂O [192].

În cazul compusului **8**, distanțele medii Fe-N (2,327(3) Å) Fe-S (2,321(1) Å) și Fe-O (2,025(2) Å) sunt mai lungi și corespund configurației electronice cu spin înalt a doi ioni de fier (S=2). Combinațiile complexe de fier cu spin jos au lungimea legăturii mult mai mică [193]. După cum era de așteptat, distanța legăturii Mn–ligand în **7** este semnificativ mai lungă decât lungimea legăturii Fe–ligand corespunzătoare în **8**, iar diferența dintre media aritmetică a tuturor lungimilor de legătură (2,402 Å în **7** și 2,342 Å în **8**) constituie până la 0,060 Å, fiind puțin mai mare decât diferența razelor ionice ale Mn^{II} și Fe^{II} [194]. Lungimea legăturilor metal-ligand în toți cationii [(L)Me₂^{II}(μ -OAc)]⁺ **4**, **5**, **7**-9 depinde vădit de raza ionului de metal (Mn^{II} : 0,97 Å , Fe^{II} : 0,92 Å , Co^{II} : 0,885 Å , Ni^{II} : 0,83 Å și Zn : 0,88 Å). Această dependență a razei ionului metalului se manifestă și în alte câteva particularități ale structurilor. De exemplu, există o micșorare evidentă a devierii valorilor unghiurilor de legătură de la forma octaedrică ideală de 90° și 180° pornind de la **7**, **8** către **4**, **5**. Astfel, poliedrul de coordinare în complexul dinichel **5** este mai regulat decât în compusul dimanganului **7**. Dependența razei ionului metalului este, de

asemenea, cuplată și cu legătura de constrângere a macrociclului. Prin aceasta se explică și corelația dintre unghiul de pliere dintre două planuri $N_2M(\mu-S)_2$ și unghiul pliant dintre două inele fenilice. Primul unghi crește de la 127,7° până la 134,9°, iar cel din urmă descrește de la 95,4° până la 80,8°. În consecință, distanța M-M rămâne aproape neschimbată în cei cinci complecși, cu toate că, se înregistrează o reducere destul de mare a lungimii legăturii M-S (0,13 Å) de-a lungul seriei. Trebuie de menționat că, unghiul legăturilor M(1)-O(1)-C(39) și M(2)-O(2)-C(39) rămâne aproape constant la 133,5°, în timp ce unghiul M-S-M, care include atomul de sulf ca punte, crește de la 82,94(4)° în **2** până la aproape de unghiul de 90° în **5**.

În scopul stabilirii interacțiunii magnetice de schimb în compușii sintetizați s-au efectuat măsurătorile susceptibilității magnetice. Datele dependenței susceptibilității de temperatură pentru probele în formă de praf ale complecșilor **4-**, **5-**, **7-**, **8**-BPh₄ au fost măsurate între 2,0 și 300 K prin utilizarea unui magnetometru SQUID cu un câmp magnetic extern aplicat de 0,1 T (pentru **7**) sau 0,2 T (pentru **4**, **5**, **8**) (Figura 2.8).



Fig. 2.8. Dependența de temperatură a χ (pătrate) şi μ_{eff} (cercurile) pentru 7-BPh₄. Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare teoretică.

Figura 2.8 prezintă dependențele de temperatură a χ și μ_{eff} pentru complexul dinuclear 7-BPh₄. Momentul magnetic efectiv se micșorează de la 7,55 μ_B la 295 K până la 0,34 μ_B la 2K, ceea ce este caracteristic pentru interacțiuni intramoleculare antiferomagnetice de schimb între doi ioni de Mn^{II} cu spin înalt în 7 {Valorile teoretice ale χ_m T și μ_{eff} pentru doi ioni de Mn²⁺ (S=5/2), Fe²⁺ (S =2), Co²⁺ (S =3/2) și Ni²⁺ (S =1) ne interacționați sunt calculate de a fi 8,75 cm³ Kmol⁻¹ (8,36 μ_B), 6,93 cm³ Kmol⁻¹ (6,00 μ_B), 3,75 cm³ K mol⁻¹ (5,48 μ_B) și 2,00 cm³ K mol⁻¹ (4,00 μ_B) respectiv pentru g = 2, 32}. Maximumul se înregistrează la 41K în curba χ vs T. Pentru a determina magnitudinea interacțiunii de schimb χ vs T, datele au fost fitate prin metoda pătratelor mici folosind ecuația $\chi = \chi_{dim} (1 - \rho) + 2\chi_{mon}\rho$ (ec. 2.4), în care χ_{dim} și χ_{mon} se referă la susceptibilitățile molare ale complexului **7**-BPh₄ și fracțiunea ρ la impuritatea paramagnetică mononucleară de mangan(II) respectiv [195]. Pentru complecșii binucleari, constanta *J* a schimbului intramolecular este definită din Hamiltonianul de schimb izotropic Heisenberg-Dirac-Van-Vleck (HDVV) (H = $-2JS_1S_2$) (cu $S_1 = S_2 = 5/2$) [195].

Pentru complexul de fier(II) **8**-BPh₄, momentul magnetic efectiv în complexul dinuclear se micșorează de la 6,44 μ_B la 295 K până la 0,37 μ_B la 2 K (Figura 2.9, Tabelul 2.2.).



Fig. 2.9. Dependența de temperatură a χ (pătrate) şi μ_{eff} (cercuri) pentru complexul binuclear 8-BPh₄. Liniile coontinue reprezintă cea mai bună fitare teoretică.

Diagrama dependenței χ vs T manifestă un maximum la 65K, indice al unei interacțiuni semnificative de schimb antiferomagnetic, iar creșterea valorilor susceptibilității la temperaturi scăzute indică existența unei cantități mici de impurități paramagnetice. Datele susceptibilității au fost fitate cu ajutorul ecuației 2.4, pentru complexul **8**-BPh₄ cu χ_{dim} și χ_{mon} modificate pentru doi ioni cu spinul S = 4/2 [195].

O fitare rezonabilă cu spin-Hamiltonianul H = - $2JS_1S_2$ a fost posibilă doar atunci când datele la temperaturi scăzute (T = 2-7 K) nu au fost incluse în procedura de fitare. În aceste condiții, parametrii de fitare s-au dovedit a fi J = -10,63 cm⁻¹, g = 2,09 și q = 0,88% (R = 6,5 \cdot 10^{-3}).

În chimia coordinativă a complecșilor de fier(II) cu liganzi carboxilat-punte prezintă interes faptul, că aceste unități apar în *site*-urile active ale mai multor proteine. Interacțiunea de schimb între doi ioni de fier este, în general, mult mai mică ($|J| \sim <10 \text{ cm}^{-1}$) decât cea pentru sistemele binucleare de fier, deoarece legăturile metal-ligand sunt mai puțin covalente [196].

Observațiile remarcate privind interacțiunea de schimb antiferomagnetică slabă în 8-BPh₄ sunt în concordanță cu această tendință.

Figura 2.10 prezintă dependențele de temperatură a χ și μ_{eff} pentru complexul binuclear de cobalt(II) 5-BPh₄. Momentul efectiv magnetic, μ_{eff} , are o valoare de 6,72 μ_B la 295 K, semnificativ mai mare decât valoarea teoretică de 5,48 μ_B pentru doi electroni necuplați S = 3/2 (g = 2,00), ceea ce indică o contribuție puternică a momentului orbital-unghiular la momentul magnetic, tipic pentru ionii de cobalt(II) octaedrici cu spin înalt cu o stare de bază ${}^{4}T_{1g}$ (în simetria ideală O_h) [197]. Reducerea temperaturii duce la o scădere constantă a μ_{eff} până la 2,21 μ_B la 2 K. Acest comportament este caracteristic pentru interacțiunile de schimb antiferomagnetice dintre două centre de Co^{II} cu spin înalt în starea de bază S_t = 0 şi/sau cu efectul de contribuție a momentului unghiular-orbital. Mai jos de 10 K, χ_M prezintă o creștere abruptă indicativă pentru prezența unei cantități semnificative de impurități paramagnetice.

Nr.d/o	Complecsul	J/cm ⁻¹	g	$ \mathbf{D} /\mathbf{cm}^{-1}$
4-BPh ₄	$[(L)Ni^{II}_{2}(\mu-OAc)]BPh_{4}$	+6,4	2,25	37,2
5-BPh ₄	$[(L)Co^{II}_{2}(\mu-OAc)]BPh_{4}$	$-(1,9\pm0.6)$	2,85 (fix)	73 ± 10
7-BPh ₄	$[(L)Mn^{II}_{2}(\mu-OAc)]BPh_{4}$	- 5,05	1,95	n.d.
8-BPh ₄	$[(L)Fe^{II}_{2}(\mu-OAc)]BPh_{4}$	- 10,63	2,09	n.d.

Tabelul 2.2. Proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe 4, 5, 7, 8.



Fig. 2.10. Dependența de temperatură a χ (pătrate) şi μ_{eff} (cercuri) a 5·BPh₄ la 0,2 T. Linia continuă este o fitare a datelor experimentale folosind spin-Hamiltonianul cu J = - 2,51 cm⁻¹, D = 63 cm⁻¹, g = 2,85 şi 14,8% de impurități paramagnetice (S = 3/2)

Figura 2.11 descrie dependența de temperatură a μ_{ef} (pe unitate binucleara) pentru combinația complexă de nichel **4**-BPh₄. Pentru acest complex μ_{ef} crește treptat de la 4,51 μ_B la 295 K la un maximum de 4,91 μ_B la 22 K și apoi scade rapid la 4,38 μ_B la 2K. Acest comportament indică o interacțiune intramoleculară de schimb feromagnetic între doi ioni de Ni^{II} în compusul **4**. Scăderea bruscă a χ_M T sub 22 K se datorează, probabil, divizării în câmp zero a ionului de Ni^{II}. Astfel, spre deosebire de combinațiile complexe de mai sus, **4**-BPh₄ prezintă un spin înalt (S = 2) ca stare de bază.



Fig. 2.11. Dependenţa de temperatură a χ (pătrate) şi μ_{eff} (cercuri) pentru complexul binuclear 4-BPh₄. Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică.

O fitare a datelor susceptibilității prin metoda celor mai mici pătrate în cadrul spin Hamiltonianului produce J = +6,4 cm⁻¹, g = 2,25 și | D | = 37,2 cm⁻¹. Cu toate acestea, valoarea lui J este lipsită de ambiguitate și reprezintă o măsură exactă a cuplării magnetice în acest complex [198]. Valorile observate sunt, de asemenea, în concordanță favorabilă cu cele raportate pentru alte combinații complexe a bis(µ-thiofenolați)-µ-carboxilați punte a nichelului(II).

Recent, Thompson și col. au descris o corelație magneto-structurală pentru o serie de combinații complexe bis(μ -fenolato)-punte de nichel(II) [199]. Există o relație liniară între parametrul de schimb *J* și unghiul de legătură Ni-O-Ni. Unghiurile de punte deviază între 105,7-99,5° și *J* variază între -67,1-17,0 cm⁻¹. Punctul cross-over apare la un unghi de 97°. Pentru un unghi mai mare de 97°, interacțiunea este antiferomagnetică, în timp ce pentru unghiuri mai mici de 97°, apare interacțiunea feromagnetică. În acest caz, o interacțiune de schimb feromagnetic este prezisă în cazul în care unghiul de punte Ni-X-Ni este de 90°, în timp ce pentru unghiuri mici, ortogonalitatea orbitalelor magnetice este anulată și stările de antiferomagnetism devin disponibile pentru a produce o schimbare a semnului lui *J*. O interacțiune de schimb antiferomagnetică, de exemplu, se observă în tris(μ -clor)- sau tris(μ -tiofenolato)-complecși cu punte, unde media unghiului de punte este mai mică de 80° [143]. Cealaltă extremă este reprezentată de combinațiile complexe tris(μ -fenolato) cu punte, care se caracterizează prin unghiuri mai mari de 90±8° și, prin urmare, are loc alinierea paralelă a spinilor [200]. Observațiile noastre privind interacțiunile de schimb feromagnetic în **4** în care unghiurile Ni-(μ -SR)-Ni sunt foarte apropiate de 90° și sunt în concordanță cu tendințele raportate.

2.3 Combinații complexe macrociclice binucleare ale nichelului(II) având ca punte anioni tetraoxoanioni - tetraedrici

Obținerea complecșilor având drept punte anioni tetraedrici cu extinderea legăturilor oxoanionilor la fragmentul $[(L)M_2]^{2+}$ prezintă o direcție atractivă, deoarece aceștea sunt importanți din punct de vedere biologic, tehnologic și al protecției mediului înconjurător [201]. Așadar, a fost efectuată sinteza unei noi serii de combinații complexe a nichelului(II) cu coliganzi ClO₄⁻, ReO₄⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻ și WO₄²⁻ și s-au investigat proprietățile fizico-chimice ale acestora, precum și particularitățile structurale. Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 2.2.

Combinațiile complexe au fost sintetizate conform Figurei 2.12. S-a demonstrat, că combinațiile complexe cu anionul perclorat-**2** și perrenat-**10** sunt inaccesibile prin reacția directă a combinației complexe 1-ClO₄ și respectivul anion EO₄. În vederea coordinării lor, a fost necesară înlăturarea ionului de Cl⁻. La adăugarea unui echivalent de Pb(ClO₄)₂ la **1**-ClO₄, dizol-vat în CH₃CN, amestecul reacționant se colorează în verde-închis, din care poate fi izolat percloratul **2**-ClO₄, ca substanță solidă de culoare verde-închis, stabilă la aer. Ionul de ClO₄⁻ în **2** este extrem de labil și s-a dovedit a fi un precursor adecvat pentru sinteza altor combinații complexe de tipul $[(L)Ni_2(L)]^+$.

La tratarea 2-ClO₄ cu un exces mare de [ⁿBu₄N][ReO₄] în acetonitril, ambii anioni de ClO_4^- (interior și exterior) pot fi substituiți de anionul de ReO_4^- , obținându-se combinația complexă **10**-ReO₄, asupra căreia indică analiza elementală și spectroscopia în IR. Încercările de a substitui ionul de ClO_4^- cu ionul de MnO_4^- nu s-au soldat cu succes. Tratarea 2-ClO₄ cu [ⁿBu₄N][MnO₄] duce la formarea unui compus solid de culoare cafenie, insolubil. Cu toate că, combinația complexă **1**-ClO₄ s-a dovedit a fi mai puțin stabilă decât combinația complexă **2**-ClO₄, reacțiile de substituție reușesc cu anionii EO₄ (E = S, Cr, Mo și W), probabil datorită solubilității mici a combinațiilor complexe neutre.



Fig. 2.12. Schema de sinteză a combinațiilor complexe 2, 10-14 din precursorul 1-ClO₄

Astfel, la tratarea soluției de 1-ClO₄ în acetonitril cu o cantitate echimolară de sare respectivă de [ⁿBu₄N][EO₄] timp de 4-12 ore la temperatura camerei, se formează combinațiile complexe 11, 13, 14 de culoare verde-pală și 12 $[(L)Ni_2 (EO_4)]^+$ de culoare galbenă cu un randament de 69-88%. Comparativ cu 2-ClO₄ și 10·(ReO₄), aceste combinații complexe neutre s-au dovedit a fi suficient de solubile în diverși solvenți - CH₂Cl₂, acetonă, DMF, THF, însă insolubile în CH₃CN și MeOH. Complecșii au fost caracterizați prin analiza elementală și prin metodele spectroscopice standard.

Datele spectrelor în IR ale combinațiilor complexe **2,10-14** sunt prezentate în Tabelul 2.3. Pe lângă benzile fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$, toate combinațiile complexe prezintă benzi puternice în spectrele IR caracteristice grupelor $[EO_4]^{2-}$ şi $[EO_4]^-$. Pentru complexul **11** cu ion sulfat, au fost observate două benzi la 1120 și 620 cm⁻¹, ca și în alți complecși cu SO₄²⁻ [202], acestea fiind atribuite modurilor de vibrație asimetrică (v₃) și îndoire (v₄) a ionului sulfat. Considerând simetria joasă la coordinare cu fragmentul $[(L)Ni_2]^{2+}$, o despicare a modului de vibrație v₃ a ionului $[EO_4]^{2+}$ este inevitabilă [185]. Pentru combinațiile complexe **11** și **12**, această despicare nu este explicată. În cazul combinațiilor complexe de molibdat și volframat **13** și **14**, despicarea benzii v₃ este vădit distinsă. Apar două benzi de absorbție, aproape de aceeași intensitate în regiunea 800-850 cm⁻¹, tipice coordinării grupelor $[MoO_4]^{2+}$ [202] și $[WO_4]^{2+}$ [203]. Spectrele în IR a **2**-ClO₄ și **10**-ReO₄ demonstrează două benzi late, dar nescindate, care reflectă prezența ionului EO₄ coordinat și necoordinat. Numerele de undă observate nu sunt considerabil diferite de cele caracteristice pentru ionii liberi [204, 205].

Nr. compu-	Combinația complexă	IR v_3 [cm ⁻¹]	$v_4 [cm^{-1}]$	UV/Vis ^[a] λ_{max} [nm] (ε ,
şilor				$M^{-1}cm^{-1}$)
2-ClO ₄	$[(L)Ni_2(\mu-ClO_4)]^+$	1097, 1113	624	578(129), 1066(86)
10-ReO ₄	$[(L)Ni_2(\mu\text{-}ReO_4)]^+$	931, 903	-	670(79), 1058(127)
11-ClO ₄	$[(L)Ni_2(\mu-SO_4)]^+$	1120	620	674(16), 1122(34)
12-ClO ₄	$[(L)Ni_2(\mu-CrO_4)]^+$	895	-	686(729), 1126(88)
13-ClO ₄	$[(L)Ni_2(\mu-MoO_4)]^+$	854, 817	-	690(104), 1136(142)
14-ClO ₄	$[(L)Ni_2(\mu-WO_4)]^+$	857, 820	-	689(113), 1132(130)

Tabelul 2.3. Datele spectroscopice selectate pentru complecșii 2,10-14

^[a] Spectrele UV/Vis au fost înregistrate în soluțiile de MeCN (**2,10**) sau CH₂Cl₂.

Datele din spectrele electronice (Tabelul 2.3.) demonstrează, că absorbția intensă mai jos de 500 nm poate fi atribuită tranzițiilor π - π^* în interiorul inelelor aromatice ale ligandului de bază sau benzilor de transfer-sarcină a RS \rightarrow Ni^{II}. Mai sus de 500 nm, fiecare combinație complexă manifestă două benzi slabe de absorbție, tipice pentru combinațiile complexe ale nichelului(II) hexacoordinat [206]. Ambele tranziții v₁ și v₂ sunt largi și nesimetrice, ceea ce indică la prezența unei deformații semnificative de la simetria octaedrică. Slaba diferență în poziția tranziției *d*-*d* demonstrează că fiecare combinație complexă își menține integritatea sa în soluție. Și momentele magnetice a **11** și **13** în stare solidă sunt în concordanță cu structura octaedrică (a se vedea mai jos).

Din soluția sării 2-ClO₄ în amestecul de solvenți acetonă/metanol, la care s-a adăugat NaBPh₄, la o evaporare lentă a solventului s-au obținut monocristale de culoare verde pală a 2-BPh₄·1,5Me₂CO·0,5MeOH, care au fost supuse difracției cu raze X. Structura acestora constă din agregate binucleare de nichel, anioni de tetrafenilborat și molecule de acetonă și metanol ca solvenți de cristalizare. Nu au fost depistate interacțiuni intermoleculare între aceste componente în stare solidă. Figura 2.13 reprezintă o vedere ORTEP a cationului 2^+ .

Cationul este izostructural cu cel din alte combinații complexe de nichel(II) cu ionul perclorat, care este coordinat în mod bidentat-punte, iar ligandul de suport adoptă o conformație în formă de con având simetria C_{2v} tipică pentru complecșii [(L)Ni₂^{II}(L')] colegați prin puntea- $\mu_{1,3}$ a oxoanionului. Labilitatea combinației complexe cu ionul de perclorat este reflectată în lungimea legăturii Ni-O de 2,144(6) Å. De fapt, aceasta este cea mai lungă distanță Ni-O raportată până în prezent pentru combinațiile complexe binucleare [(L)Ni₂^{II}(L')]⁺. Menționăm că această alungire a legăturii Ni-O în **2** este compensată de mărirea distanțelor Ni-N și Ni-S. În general, acești parametri structurali indică asupra faptului că ionul de perclorat monovalent este mult mai slab legat de fragmentul binuclear [(L)Ni₂^{II})²⁺ în **2** decât aceasta o face anionul de sulfat bivalent în **11**.



Fig. 2.13. Structura cationului 2⁺ în cristalele de 2-BPh₄·1,5 Me₂CO·0,5 MeOH. Elipsoidele termale sunt desenate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rezonabilă

Cristalele pale-verzui ale combinației complexe perrenat **10**-ReO₄·H₂O, necesare pentru analiza cu raze X, au fost obținute prin evaporarea lentă a soluției acesteia în acetonitril/etanol. Structura cristalină constă din complexul binuclear perrenat, anionul de renat și molecule de apă solvate. După cum se observă din Figura 2.14, complexul **10** este izostructural cu **2**. În interiorul fragmentului $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ în **2** și **10**, lungimea legăturilor Ni-S și Ni-N este similară. Coordinarea grupei perrenate este rezultatul unei slabe deschideri a unghiului Ni-S-Ni până la 94,95(7)°, aceasta cauzând o separare mai mare Ni···Ni 3,630(1) Å. Distanța Ni-O este puțin mai mică decât în **2**, dar totuși mai mare decăt în **11** și **14**.

În contrast cu 2, atomii de oxigen terminali ai celor două grupe ReO_4^- sunt implicați în legături de hidrogen cu moleculele de apă de cristalizare. Aceste legături de hidrogen pot fi clasificate ca moderate în baza lungimii legăturii egală cu ~ 2,8 Å [O(4)..O(9) 2,822 Å, O(6)..O(9) 2,842 Å]. Asemenea interacțiuni au fost observate și în compușii **11** și **14**. Cristalele de culoare verde-pală a complexului cu anionul sulfat **11**·2H₂O·MeCN au fost obținute prin evaporarea lentă a **11** în amestecul de etanol/acetonitril (1:1) a **11**. Figura 2.15 prezintă o vedere ORTEP a structurii combinației complexe neutre **11**. Ca și în **10**, există o distanță scurtă O…O între atomul de oxigen O(4) a anionului sulfat și molecula de apă [d O(4)..O(5) 2,671 Å], indice caracteristic legăturii de hidrogen.



Fig. 2.14. Structura cristalină a combinației complexe 10. Legăturile de hidrogen de interacțiune dintre moleculele de apă și grupele perrenate sunt arătate prin linii punctate. Atomii de hidrogen sunt omiși, cu excepția H(9c) și H(9d) pentru o claritate rezonabilă.

Combinația complexă **11** este primul exemplu al entității $[(L)Ni_2^{II}(L')]$, care coordinează un coligand bivalent. Compararea structurilor **2** și **11** permite evaluarea efectelor coordinării CIO_4^- vs SO_4^{2-} în mod diferit la fragmentul identic $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$. O deosebire remarcabilă între aceste combinații complexe este în lungimea medie a legăturii Ni…O, care în complexul sulfat este mult mai mică decât în complexul perclorat, cel mai probabil ca o consecință a măririi interacțiunii electrostatice. Din acest punct de vedere, este interesant de menționat că legăturile S=O terminale sunt puțin mai scurte decât legăturile de punte S…O [e,g. 1,454(3) vs 1,487(3) Å].



Fig. 2.15. Structura cristalină a combinației complexe neutre 11. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rezonabilă. Liniile punctate indică legăturile de hidrogen între atomul de oxigen O(4) al anionului sulfat și moleculele de apă O(5).

La evaporarea lentă a soluției în CH_2Cl_2 al complexului cromat **12**, s-au obținut cristale de culoare oranj, supuse analizei prin metoda cu raze X. Cu toate că, datele structurale au fost de calitate joasă, acestea pot servi drept confirmare a formării complexului neutru **12**, structura căruia este prezentată în Figura 2.16.



Fig. 2.16. Structura cristalină a combinației complexe neutre 12. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate. Doar o singură orientare a grupelor *t*Bu dezordonate este evidențiată



Fig. 2.17. Structura moleculară a combinației complexe 14.. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rezonabilă. Liniile punctate indică legăturile de hidrogen dintre atomul de oxigen O(4) al grupei wolframat și a moleculei de apă O(5)

Complexul volframat 14 este izomorf cu 11, iar parametrii celulei elementare și dimensiunile moleculare sunt similare. Structura moleculară este ilustrată în Figura 2.17. Lungimea medie a legăturii Ni-O de 2,000(4) Å este asemănătoare combinației **11**, însă mult mai scurtă decât în **2** și **10**. Legăturile W-O variază între 1,749(4) Å și 1,778(4) Å, unghiurile de legătură O···W···O sunt cuprinse în regiunea $106,5(2) - 111,9(2)^{\circ}$. Separarea Ni-Ni este 3,650(1) Å în **14** și 3,506(1) Å în **11**. Drept consecință unghiul de legătură Ni···S···Ni în complexul **14** cu volframatul (93,61(6)°) este mai extins decât în **11** (90,00(4)°).

Măsurătorile susceptibilității magnetice în dependență de temperatură pentru complecșii **11** și **13** au fost efectuate pentru stabilirea prezenței interacțiunii magnetice de schimb în acești complecși. Datele susceptibilității în dependență de temperatură pentru mostrele-praf a doi complecși au fost măsurate în intervalul de la 4,0 până la 289 K, folosind balanța Faraday cu aplicarea unui câmp magnetic extern de 1,1 T. Figura 2.18 reprezintă dependența momentului magnetic efectiv ($\mu_{eff.}$) de temperatură pentru combinația complexă binucleară **11**. Momentul magnetic efectiv se mărește de la 4,58 μ_B la 295 K până la valoarea maximă de 5,14 μ_B la 25 K, apoi descrește rapid până la 4,94 μ_B la 4,4 K. Această comportare indică prezența unei interacțiuni feromagnetice de schimb intramoleculară între doi ioni de Ni^{II}, ce conduce la starea de bază S=2 a complexului **11**. Micșorarea lui μ_B mai jos de 22 K probabil se datorează câmpului zero de despicare a Ni^{II}.



Fig. 2.18. Dependența μ_{ef} de temperatură pentru 11-BPh₄ (pe complex binuclear). Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică.

Dependența de temperatură a momentului magnetic pentru complexul **13** (Figura 2.19) este similară cu cea a complexului **11** (Figura 2.18). Momentul magnetic efectiv pentru complexul binuclear **13**, de asemenea, se mărește de la 4,33 μ_B la 295 K până la un maximum de 5,08 μ_B la 10 K, apoi descrește cu micșorarea temperaturii. Faptul că maximumul are loc la o temperatură mai joasă decât în **11** confirmă prezența unei interacțiuni feromagnetice de schimb mai slabe între ionii de Ni^{II} în **13**.

O excelentă fitare pentru complexul **11** a fost obținută cu $J = +24.8 \text{ cm}^{-1}$, g=2,08 si [D] = 2,56 cm⁻¹. (Datele experimentale pentru complexul **13** au fost analizate în termenii spin Hamiltonianului din ecuația 1, Anexa 1). Cea mai bună fitare o demonstrează $J = +3,75 \text{ cm}^{-1}$, g=2,97 și [D] = 3,87 cm⁻¹. Deși datele experimentale nu pot fi reproduse în detaliu, este clar că interacțiunea de schimb între doi ioni de Ni^{II} în **13** este feromagnetică după natură și că această interacțiune este semnificativ mai slabă decât în **11**.



Fig. 2.19. Dependența μ_{ef} de temperatură pentru 13-BPh₄ (pe complex binuclear). Linia continua reprezintă cea mai bună fitare teoretică

După cum s-a menționat anterior, în combinațiile complexe dinichel bioctaedric suportate de H₂L există o dependență între semnul și magnitudinea parametrilor de cuplare și de unghiul Ni-S-Ni. Cuplarea este antiferomagnetică, dacă unghiul Ni-S-Ni deviază mai mult decât $\pm 10^{\circ}$ de la 90°. Se observă o interacțiune feromagnetică pentru unghiurile în regiunea 90 $\pm 10^{\circ}$. Mai mult decât atât, cel mai mic unghi Ni-S-Ni este la 90°, mai înaltă va fi magnitudinea interacțiunii feromagnetice de schimb în **11** și **13** pentru care unghiurile Ni-S-Ni sunt în regiunea 90 $\pm 10^{\circ}$ și sunt în bună concordanță cu rezultatele raportate.

2.4. Coordonarea ionului H₂PO₂⁻în complecșii macrociclici binucleari de nichel(II)

Mai mulți complecși, care conțin ionul hipofosfit ($H_2PO_2^-$) în calitate de ligand, au fost caracterizați cristalografic și descriși în literatura de specialitate, inclusiv structurile combinațiilor cu metalele din blocul–d [207-209], -s [210], lantanide [211] și actinide [212]. Ligandul hipofosfit din acești complecși ai metalelor este flexibil la coordinare și adoptă toate modurile de coordinare; punte dublă μ_2 [212], triplă μ_3 [207, 209] și quadruplată μ_4 [208, 210] (Figura 2.20). Hipofosfiții sunt sensibili față de agenții de oxidare, iar oxidarea până la fosfit (HPO₃^{2–}) sau fosfat (PO₄^{3–}) a fost identificată în mai multe cazuri [211, 213].



Fig. 2.20. Schema modurile de coordinare a hipofosfitului ca ligand

Oxo- și oxo-alcoxo anionii $O_2E(OR)_2$, descriși anterior în compartimentul 2.3 adoptă același mod de coordinare $\mu_{1,3}$ -punte, astfel generând structurile $M_2(\mu-O_2E(=O)_2)$, $M_2(\mu-O_2E(=O)_2)$, $M_2(\mu-O_2E(=O)_2)$ sau $M_2(\mu-O_2E(=O)(OR))$ cu două grupe oxo, hidroxo (R = H), sau alcoxo (R = alchil), respectiv, care sunt adânc situate în cavitatea generată de ligandul de suport.

Întru dezvoltarea în continuare a chimiei coordinative a acestor complecși s-a efectuat sinteza și caracterizarea complecșilor [LNi₂(μ -L')], având drept coligand ionul H₂PO₂. Motivarea acestui studiu rezidă în următoarele: în primul rând, complecșii de nichel(II) cu ioni hipofosfit nu sunt foarte stabili, ceea ce permite a-i folosi la nichelarea chimică [214]. În al doilea rând, există puține date în literatura de specialitate referitor la coordinarea ionului H₂PO₂⁻ în complecșii binucleari de nichel(II). În al treilea rând, integrarea ionului H₂PO₂⁻ în cavitatea complexului [Ni₂L]²⁺ ar putea duce la modificarea reactivității sale și, în cele din urmă, tipul și magnitudinea cuplajului magnetic prin intermediul unității H₂PO₂⁻ este limitată.

Reacția de substituție dintre $[(L)Ni_2(\mu-ClO_4)]ClO_4(2)$ și $[^nBu_4N]H_2PO_2$, realizată în metanol, duce la formarea complexului hipofosfit $[(L)Ni_2(\mu-O_2PH_2)]^+$ (15), izolat ca un produs microcristalin de culoare pal-verzuie cu un randament bun (Figura 2.21, Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 2.2). Sarea complexă 15 este ușor solubilă în solvenți organici, cum ar fi metanol, acetonitril și DMF, însă practic insolubilă în apă. Complexul tetrafenilborat corespunzător $[Ni_2L(\mu-O_2PH_2)]BPh_4$ (15-BPh₄) este accesibil prin metateza sărurilor a 15-ClO₄ cu NaBPh₄ în metanol. (Anexa 2.2)

$$[Ni_{2}L(\mu-ClO_{4})]ClO_{4} \xrightarrow{(nBu_{4}N)H_{2}PO_{2}} MeOH \qquad [Ni_{2}L(\mu-O_{2}PH_{2})]ClO_{4} \quad 15-ClO_{4}$$

$$\downarrow \qquad NaBPh_{4}$$

 $[Ni_2L(\mu-O_2PH_2)]BPh_4$ 15-BPh₄

Fig. 2.21. Schema sintezei compușilor 15-ClO₄ si 15-BPh₄

Compușii **15**-ClO₄ și **15**-BPh₄ sunt stabili termic până la 100°C în aer, în soluție (etilenglicol), precum și în stare solidă. Această stabilitate este remarcabilă având în vedere că nichelul(II) este ușor redus de hipofosfit până la nichel metalic. Mai mult decât atât, complecșii hipofosfiți sunt destul de predispuși la oxidare cu oxigenul din aer [211]. Stabilizarea poate fi atribuită restricției, care are precedent în literatura de specialitate. Spre exemplu, Fujita a raportat stabilizarea unui trisilanol ciclic în cavitatea unui container de coordinare [205].

Compușii noi sintetizați denotă analize elementale satisfăcătoare și s-au caracterizat în continuare prin spectroscopia de masă-ESI, spectroscopia în IR și UV/Vis. În spectrul de masă cu ionizare electrospray (ESI (+)-MS) al soluției diluate a **15** în acetonitril este prezent un pic ionic molecular cu m/z = 849,3, ceea ce este în bună concordanță cu formula cationului $[Ni_2L(H_2PO_2)]^+$. Datele din spectrele în IR pentru **15**-ClO₄ și **15**-BPh₄ și atribuirea lor sunt prezentate în Tabelul 2.4, iar ale compusului [ⁿBu₄N]H₂PO₂ sunt incluse pentru comparație.

Spectrele în IR demonstrează benzi care provin de la fragmentele $[Ni_2L]^{2+}$, anionii exteriori ClO₄ sau BPh₄, și grupele H₂PO₂. Complexul **15**-ClO₄ produce două benzi v(PH), ca și în alți complecși cu H₂PO₂ la 2330 și 2300 cm⁻¹, care pot fi atribuite la modul de frecvențe v(PH₂) asimetric și simetric. Două benzi intense la 1195 și 1041 cm⁻¹, pe de altă parte, pot fi atribuite la modul de frecvențe asimetric și simetric a v(PO₂) [185]. Spectrul în IR a **15**-BPh₄ este similar cu cel al **15**-ClO₄ și vibrațiile H₂PO₂ sunt identice în limitele erorii experimentului. De notat faptul că absorbțiile în IR a fragmentului H₂PO₂ coordinat în **15**-ClO₄ și **15**-BPh₄ sunt deplasate cu cel mult \approx 15 cm⁻¹ în raport cu valorile corespunzătoare ale ionului H₂PO₂ liber [206]. Această deplasare de frecvență este în bună concordanță cu coordinarea grupei H₂PO₂.

Tabelul 2.4. Datele spectrale selectate din spectrele în IR și UV/vis pentru compușii 15-ClO₄ și 15-BPh₄^[a]

Atribuirea/ compușii	v _s (PH ₂)/ cm ⁻¹	v _{as} (PH ₂)/ cm ⁻¹	$v_{as}(PO_2)/cm^{-1}$	v _s (PO ₂)/ cm ⁻¹	v ₁ / nm	v ₂ /nm
[ⁿ Bu ₄ N]H ₂ PO ₂	2345	2308	1198	1052	-	-
15-ClO ₄	2330m	2300m	1195m	1041m	1134	671
15-BPh ₄	2334s	2298m	1190s,br	1040s	1133	666
[a] 1.	1	1 . 🗸				

[a] m = medie, s = puternică, br = lată.

Spectrul electronic de absorbție pentru **15**-ClO₄ în acetonitril, în regiunea 300-1600 nm, relevă două benzi slabe de absorbție la 671 și 1134 nm, care pot fi atribuite tranziției de spin permisă *d-d* a ionului de nichel(II) hexacoordinat (desemnate ca ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$, ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}$ în simetria octaedrică pură) [206]. Pentru **15**-BPh₄, absorbții similare sunt observate la 666 și 1133 nm. Tranziția ${}^{3}A_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ așteptată pentru complexul de Ni^{II} octaedric este obscurată în ambele cazuri de tranzițiile puternice de transfer de sarcină RS \rightarrow Ni^{II} mai jos de 450 nm.

Tranziția v_1 la $\lambda_{max} = 1134$ permite estimarea parametrului de scindare în câmp octaedric
$\Delta_{o} \sim 8818 \text{ cm}^{-1}$ în [(L)Ni₂(μ -O₂PH₂)]⁺ [217], comparabilă cu o valoare similară, dar ceva mai mică $\Delta_{o} = 8795 \text{ cm}^{-1}$ pentru complexul dihidroxofosfat [(L)Ni₂(μ -O₂P(OH)₂)]⁺ [183]. Este interesant de menționat, că există o relație între bazicitatea coligandului și parametrul Δ_{o} al campului ligandului în complecșii binucleari de nichel(II) suportați de macrociclul L^{2⁻} hexaaminoditiofenolat. Pentru acești complecși Δ_{o} scade odata cu creșterea bazicității coliganzilor. Constatarea că valoarea Δ_{o} pentru complexul hipofosfit care poartă coligandul mai puțin bazic (pK_b (H₂PO₂) = 12,77) este mai mare decât pentru complexul dihidrogenfosfat (pK_b (H₂PO₄) = 11,84) este în concordanță cu tendința indicată.

S-au efectuat investigații privind comportamentul redox al complexului [(L)Ni₂(μ -O₂ PH₂)]⁺ prin experimente ciclovoltametrice. Figura 2.22 prezintă ciclovoltamograma unei soluții a **15**-ClO₄ în acetonitril cu concentrația de 10⁻³ M. Au fost observate două picuri, unul la E¹_{1/2} = 0,50 V, comparativ cu SCE, cu o separare de pic-la-pic ΔE_p de 0,09 V și unul la E²_{1/2} = 1,24 V cu $\Delta E_p = 0,12$ V. Aceste oxidări sunt comparabile cu cele din complexul [(L)Ni₂(μ -O₂CMe)]⁺ cu punte acetat, care prezintă două picuri corespunzătoare la E¹_{1/2} = 0,56 V și E²_{1/2} = 1,36 V. Prin urmare, curbele redox pot fi atribuite reacției de oxidare bazată pe centrul metalic și ligand în unitatea [Ni₂L]²⁺ conform ecuațiilor 2.4 și 2.5.

$$[Ni^{II}Ni^{II}L(\mu - O_{2}PH_{2})]^{+} \xrightarrow{-e^{-}} [Ni^{III}Ni^{II}L(\mu - O_{2}PH_{2})]^{2+} (ec.2.4)$$

$$15^{+} \xrightarrow{-e^{-}} 15^{2+}$$

$$[Ni^{III}Ni^{II}L(\mu - O_{2}PH_{2})]^{2+} \xrightarrow{-e^{-}} [Ni^{III}Ni^{II}L^{\bullet}(\mu - O_{2}PH_{2})]^{3+} (ec.2.5)$$

$$15^{2+} \xrightarrow{15^{3+}}$$



Fig. 2.22. Ciclovoltamograma complexului 15-ClO₄ în CH₃CN, la 298 K. Rata de scanare 100 mV/s

Cu toate acestea, în regiunea potențialului de la -2,0 până la 2,5 V vs SCE, nu au fost detectate curbe redox atribuite la oxidarea sau reducerea grupei $H_2PO_2^-$. Se poate menționa, că unitatea $H_2PO_2^-$ este redox inactivă în acest interval de potențial.

Pentru caracterizarea completă a compusului **15**-ClO₄ s-a efectuat analiza cristalografică cu raze X a cristalelor de **15**-BPh₄·MeCN obținute din acetonitril. Structura cristalină constă din cationi discreți $[(L)Ni_2(\mu-O_2PH_2)]^+$, anionii BPh₄⁻ și moleculele solvate de MeCN. Figura 2.23 reprezintă structura moleculară a cationului $[(L)Ni_2(\mu-O_2PH_2)]^+$. Ligandul hipofosfit leagă prin punte doi ioni de Ni^{II} hexacoordonați într-un mod simetric, la o distanță Ni···Ni de 3,600(1) Å. Această distanță este o valoare tipică pentru complecșii de $[(L)Ni_2(L')]^{n+}$ colegați cu oxoaninoni tetraedrici. Înconjurarea coordinativă a atomilor de nichel este un octaedru distorsionat, care se manifestă prin devieri mari de la unghiurile ideale de legatură. Devierea maximă de la unghiurile ideale este de cca 17,7(1)° (observată pentru unghiul O(2)-Ni(2)-N(5)). Lungimile medii ale legăturilor Ni-N și Ni-S sunt de 2,270(3) și 2,483 (1) Å, respectiv. Astfel de lungimi de legătură sunt caracteristice pentru complecșii bioctaedrici de Ni(II) suportați de L^{2⁻}. Lungimea medie a legăturilor Ni-O de 2,030(2) Å este puțin mai mare decât în complexul [(L)Ni₂(μ -O₂P(OH₂))]⁺ cu dihidroxofosfatul punte, ceea ce indică că hipofosfitul se leagă mai slab în fragmentul binuclear [Ni₂L]²⁺ decât dihidroxofosfatu [183].



Fig. 2.23. Structura moleculară a cationului [(L)Ni₂(μ-O₂PH₂)]⁺ în cristale 15-BPh₄·
3MeCN. Atomi de hidrogen (cu excepția celor din gruparea PH₂) sunt omiși pentru claritate.

Într-un studiu recent privind schimbul de coliganzi s-a demonstrat, că stabilitatea complecșilor de tipul $[(L)Ni_2(L')]^+$ cu oxoanioni se mărește odată cu bazicitatea oxoanionului L". Cu alte cuvinte, ligandul carboxilat mai bazic îl va substitui pe cel mai puțin bazic. Pentru a stabili validitatea acestui fapt pentru complexul cu hipofosfit s-au realizat câteva experimente de schimb de coliganzi. Într-un experiment orientativ s-a efectuat reacția a **15** (care posedă ionul bazic slab $H_2PO_2^{-}$, pK_b =12,77), cu acetatul de sodiu (pK_b = 4,75), care a fost monotorizată prin spectroscopia UV/Vis. Rezultatele acestui experiment de titrare sunt prezentate în Figura 2.24.



Fig. 2.24. Titrarea spectroscopică a complexului 15-ClO₄ (10⁻³ M) cu acetat de sodiu (10⁻³ M) în soluție de MeOH monotorizată prin spectroscopia UV/Vis (în regiunea 590-730 nm)

La adăugarea treptată a acetatului de sodiu în soluția de **15**-ClO₄ se observă o deplasare constantă a benzii de tranziție ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$ de la 671 nm la 651 nm. Adăugarea suplimentară a unei noi cantități de NaOAc nu produce modificări suplimentare în spectrul UV/Vis. Absorbția de la 651 nm poate fi atribuită prezenței punții acetat din complexul [(L)Ni₂(µ-O₂CMe)]ClO₄ (4), care a fost prezentat anterior. După ce s-a stabilit că ionul H₂PO₂⁻ este înlocuit ușor cu acetatul de sodiu, s-a efectuat aceeași reacție pe o scară de preparare cantitativă. Într-adevăr, atunci când **15**-ClO₄ reacționează ușor cu un exces de acetat de sodiu în metanol, are loc un schimb cantitativ a ionului de H₂PO₂⁻ cu CH₃CO₂⁻ și se formează cunoscutul complex [(L)Ni₂(µ-O₂CMe)]ClO₄ (4) (identificat prin spectroscopia în IR și ESI-MS, Tabelul 2.5.), izolat în randament cantitativ. Același lucru este valabil și pentru reacția **15**-ClO₄ cu benzoatul de sodiu (pK_b = 4,25), care produce complexul [(L)Ni₂(µ-O₂CPh)]ClO₄ (**31-ClO₄**) în randament cantitativ. Acest fapt demonstrează vădit, că complexul hipofosfit **15**-ClO₄ este mai puțin stabil decât complecșii carboxilat **4** și **31**.

Având în vedere că hipofosfiții ușor se oxidează s-a realizat transformarea complexului **15**-ClO₄ în prezența H₂O₂ într-un complex cu punte fosfit sau fosfat. Tratarea complexului hipofosfit **15**-ClO₄ cu H₂O₂ în metanol la refluxare oferă o schimbare a culorii soluției de la verde la un verde-pal. Cu toate acestea, în loc de complexul anticipat cu punte fosfit sau fosfat, se formează un alt complex hipofosfito $[(L')Ni_2(\mu-O_2PH_2)]ClO_4$ (**R**^{ox}) suportat de ligandul hexaaminodifenilsulfonat (L')^{2–} ușor de identificat prin spectroscopia UV/Vis (lipsa tranziției intense tiolat \rightarrow Ni²⁺) și spectroscopia în infraroșu (benzile pentru ionii RSO₃⁻ și H₂PO₂⁻, a se vedea Tabelul 2.5), izolat într-un randament bun (Figura 2.25).



Fig. 2.25. Schema schimbului de liganzi și reacția de oxidare în compusul 15-ClO₄

Astfel, în loc de oxidarea coligandului hipofosfit are loc oxidarea sulfului din ligandul de suport N_6S_2 până la cunoscutul ligand $N_6(SO_3)_2$ (hexa-aminodifenilsulfonat) (L')^{2–} [218]. Același compus (R^{ox}) poate fi, de asemenea, sintetizat prin utilizarea acidului *meta*-clorperoxobenzoic (MCPBA) în calitate de oxidant. Stabilitatea aparentă a ionului de $H_2PO_2^-$ față de procesul de oxidare este atribuită protecției sterice a cavității de legături a fragmentului [Ni₂L]²⁺.

Tabelul 2.5. Datele selectate în IR (cm⁻¹) și UV/Vis (nm) pentru 4-ClO₄, 31-ClO₄ și (R^{ox}) ^[a]

Comp.	vs	v _{as}	v _{as}	vs	v _{as}	vs	v	v ₁	v ₂	v ₃
	(\mathbf{PH}_2)	(\mathbf{PH}_2)	(PO ₂)	(PO ₂)	(\mathbf{RCO}_2)	(\mathbf{RCO}_2)	(\mathbf{RSO}_3)			
4	-	-	-	-	1589s	1427m	-	650	1131	[b]
31	-	-	-	-	1589s	1406m	-	651	1123	[b]
$(\mathbf{R}^{\mathbf{ox}})$	2338m	2313m	1168m	1032m	_	_	1237s	690	1174	460
[o]		• • • •	1 1					• • •		

^[a] m = medie, s = puternică, br = lată. ^[b] v_3 este obscurată de transferul puternic de sarcină tiolat \rightarrow N

Dependența de temperatură a măsurătorilor susceptibilității magnetice a mostrelor solide sub formă de praf a compusului **15**-BPh₄ a fost efectuată în scopul studierii interacțiunilor magnetice de schimb în complexul binuclear Ni^{II}. Datele susceptibilității compusului **15**-BPh₄ au fost măsurate între 2 și 330 K cu ajutorul unui magnetometru SQUID MPMS 7XL (Quantum Design) într-un câmp magnetic extern aplicat de 0,5 T. Figura 2.26 arată dependența de temperatură a susceptibilității magnetice molare (pe complex binuclear), sub forma unei curbe $\chi_{M}T$ față de T pentru **15**-BPh₄.Valoarea $\chi_{M}T$ crește de la 2,72 cm³Kmol⁻¹ (4,67 μ_{B}) la 330 K, până la o valoare maximă de 3,50 cm³Kmol⁻¹ (5,29 μ_B) la 30 K, iar apoi scade la 2,64 cm³ Kmol⁻¹ (4,59 μ_B) la 2 K.



Fig. 2.26. Dependenta de temperatură a χ_MT pentru 15-BPh₄ (pe complex binuclear). Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică

Acest comportament indică o interacțiune feromagnetică intramoleculară de schimb între cei doi ioni Ni^{II} care conduce la o stare de bază S = 2 a complexului hipofosfit. Scăderea lui $\chi_M T$ mai jos de 20 K poate fi atribuită divizării în câmp zero a Ni^{II} şi/sau efectelor de saturație. Dependența de temperatură a datelor magnetice ale complexului **15**-BPh₄ a fost simulată, prin utilizarea corespunzătorului spin Hamiltonian (ec. 1, Anexa 1) [219].

Prin luarea în considerație a divizării în câmp zero și paramagnetismul independent de temperatură [220], o fitare bună a datelor experimentale este prezentata în Figura 2.26 - o linie continuă, care a fost posibilă în intervalul complet de temperatură, obținând J = +22 cm⁻¹, g = 2,17, și D = -8,12 cm⁻¹. Cu toate acestea, ultima valoare ar trebui să fie luată drept indice, deoarece măsurătorile dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice nu sunt foarte apropriate pentru determinarea D [221].

După cum a fost menționat anterior există o relație între semnul și magnitudinea parametrului de cuplare și unghiul Ni-S-Ni în complecșii bioctaedrici de nichel(II) suportați de L^{2–} [222]. Cuplajul este antiferomagnetic dacă unghiul Ni-S-Ni deviază cu mai mult de $\approx \pm 10^{\circ}$ de la 90°. Pentru unghiurile în intervalul 90 $\pm 10^{\circ}$ se observă o interacțiune feromagnetică de schimb. Observarea unei interacțiuni feromagnetice de schimb în **15**-BPh₄, pentru care media unghiului Ni-S-Ni este în regiunea 90 $\pm 10^{\circ}$, este în concordanta cu tendința raportată.

În complexul **15**-BPh₄ sunt posibile două căi de cuplare: una prin puntea tiolată și una prin puntea hipofosfită a coligandului. Pentru a stabili calea de cuplare predominantă, s-au comparat unii complecși ai nichelului $[(L)Ni_2(L')]^+$ cu starea fundamentală S = 2.

Complexul	$J [\mathrm{cm}^{-1}]$	g	Ni…Ni [Å]	Ni-S-Ni [grade]
15-BPh₄ - $[(L)Ni_2(\mu - O_2PH_2)]^+$	+ 22,0	2,17	3,600(1)	93,00(4)
4-BPh₄ - $[(L)Ni_2(\mu - OAc)]^+$	+ 21,7	2,14	3,483(1)	89,65(4)
31-BPh₄ - $[(L)Ni_2(\mu - OBz)]^+$	+ 18,4	2,19	3,491(1)	89,56(4)
40-BPh₄ - $[(L)Ni_2(\mu-H_2BH_2)]^+$	+ 27,0	2,09	3,458(1)	89,87(4)
37-BPh₄ - $[(L)Ni_2(\mu - N_4CCH_3)]^+$	+ 20,0	2,20	3,425(1)	87,12(4)

Tabelul 2.6. Proprietățile magnetice și datele metrice a compușilor de nichel [(L)Ni₂(L')]⁺ suportați de macrociclul L^{2–}

Tabelul 2.6 prezintă valorile J și g ale compușilor selectați, împreună cu distanțele Ni^{...}Ni și unghiurile Ni-S-Ni. După cum se poate observa, distanțele Ni^{...}Ni și unghiurile Ni-S-Ni se află în limite foarte înguste, și același lucru se atestă și pentru valorile lui J. Valorile similare ale lui Jimplică faptul, că interacțiunile magnetice de schimb sunt predominant propagate prin două punți de tiofenolat (în cazul în care unghiurile Ni-S-Ni sunt aproape de 90°). Având în vedere căile de cuplare mai lungi prin punțile Ni-L-Ni acest lucru nu este surprinzător.

2.5. Reactivitatea complecșilor binucleari amino-tiofenolați de nichel cu VO₂(OH)₂⁻ si VO₂(OR)₂⁻ în calitate de coliganzi în rol de punte

Vanadiul face parte din primul rând al metalelor de tranziție și formează compuși colorați în diferite grade de oxidare (excepție +5). În afară de abilitatea de a-si asuma diverse grade de oxidare, compușii coordinativi ai vanadiului joaca un rol central la interactiunea cu diferite biomolecule. O gamă largă de proprietăți chimice ale vanadiului se datorează naturii sterice și electronice a liganzilor coordinați. În stările superioare de oxidare, vanadiul este oxofilic, iar in cele reduse preferă liganzi π -donatori (N₂, CO). Spre exemplu, la interacțiunea vanadiului cu diolii, are loc nu numai esterificarea diolilor, dar de asemenea, și vanadiul își extinde geometria sa de coordinare de la tetraedru la o piramida tetragonală sau bipiramidă trigonală.

Literatura de specialitate relevă foarte puține date despre esterii monomerici ai vanadiului tetracoordonat [223]. Marea majoritate a esterilor vanadiului posedă geometria pătrat-piramidală sau octaedrică [224]. Esterul alchil neutru VO(OR)₃ este un acid-Lewis și tinde să se oligomerizeze atât în soluție, cât și în stare solidă, formând compuși ai V^V penta- sau hexacoordinați [225]. Tipurile monomerice, tetracoordinate, cum ar fi VO(O-*t*-Bu)₃ par a fi accesibile doar pentru alcoxizi voluminoși [226]. Acest lucru este valabil și pentru compușii anionici VO₂(OR)₂⁻. Specii stabile precum [VO₂(OEt)₂]⁻ [227] există, însă izolarea în formă liberă este dificilă. Remarcăm, că oxo-alcoxo-vanadații tetraedrici sunt de relevanță biologică [228] și de importanța industrială [229]. Spre exemplu, ei pot acționa ca substraturi competitive cu fosfodiesteri la inhibarea enzimelor [230, 231]. Oxoderivații vanadiului joacă un rol important în transformările oxidative ale compușilor organici [232].

În acest scop, s-au sintetizat combinații complexe binucleare de nichel(II) care includ ioni ortovanadați originali în cavitatea de legături și s-au investigat reacțiile selective de esterificare, producând complecșii $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OR)_2)]^+$, care conțin diesterii vanadați tetracoordinați în calitate de coliganzi. Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 2.2.

Compuşii sintetizați și procedeele de sinteză folosite sunt prezentate în Figura 2.27. Încercările inițiale au vizat sinteza complexului ortovanadat $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OH)_2)]^+$ (**16**) aplicând metoda utilizată pentru obținerea complecșilor cu tetraoxoanioni descrisă în compartimentul 2.3. Astfel, soluția metanolică a complexului $[(L)Ni_2(\mu-Cl)]^+$ (**1**) a fost tratată cu vanadat de sodiu în stare solidă și "Bu₄NBr, care acționează ca agent de transfer de fază pentru a solubiliza ionul vanadat. Însă acest procedeu a condus la formarea complexului dimetilortovanadat $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OMe)_2)]^+$ (**17**), probabil datorită solvolizării complexului intermediar – dihidroxo vanadat $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OH)_2)]^+$ (**16**) (Figura 2.27, "Metoda C"). Reacțiile de esterificare ale vanadaților cu alcoolii sunt bine elucidate în literatura de specialitate [233-235]. S-a întreprins încercarea de a obține încapsularea intermediarului **16** (dihidroxo vanadat) prin efectuarea reacției în mediu de acetonitril. Într-adevăr, se formează o soluție verde, indice al unei reacții de substituție reuşită, iar complexul **16** cu o parte de ortovanadat încapsulat poate fi izolat sub formă de sare de ClO_4^- (sau BPh_4^-) de culoare galben-verde cu un randament bun.



Fig. 2.27. Schema cu sinteza combinațiilor complexe 16-18. Cationii complecși au fost izolați sub formă de săruri ClO₄ sau BPh₄.

În absența reagenților protonici, complexul **16**-ClO₄ sau **16**-BPh₄ este stabil timp de câteva săptămâni, atât în stare solidă, cât și în soluție. Această stabilitate este remarcabilă, având în vedere că vanadații participă cu ușurință în reacțiile de condensare cu formarea oxovanadaților polinucleari [236]. Inhibarea reacțiilor de condensare prin constrângere are precedent în literatura de specialitate. Spre exemplu, Fujita a raportat stabilizarea trisilanolului ciclic în interiorul unei cavități de coordinare [237].

Izolarea reuşită a complexului **16** (dihidroxo-vanadat) a permis efectuarea reacțiilor de solvoliză cu alcooli. Într-adevăr, atunci când **16**-BPh₄ este dizolvat în MeOH are loc metanolizarea și complexul dimetil vanadat **17** poate fi izolat cu un randament aproape cantitativ ca complex BPh₄⁻ ("metoda A"). S-a examinat, de asemenea, posibilitatea unei reacții a complexului **1** cu $O_2V(OMe)_2^-$ (preparat *in situ* din VO(OMe)₃ + NaOH), obținându-se complexul **17** cu randament bun, ceea ce demonstrează că reacția de substituție a ionului de clor punte în **1** cu unitatea de $O_2V(OMe)_2^-$ poate avea loc ("metoda B"). De aici, apare necesitatea studiului reacției de transesterificare a diesterului **17** în etanol. Într-adevăr, atunci când **17**-BPh₄ este agitat în EtOH decurge etanolizarea și esterul dietilic ortovanadat **18** poate fi obținut în formă de sare microcristalină **18**-BPh₄ de culoare verde ("metoda B"). Complexul **18**-BPh₄ este, de asemenea, accesibil din **1** sau **16**, prin alte procedee descrise anterior pentru **17**-BPh₄. În cele din urmă, **17**-BPh₄ ar putea fi, de asemenea, regenerat din **18**-BPh₄ prin solvoliză cu MeOH ("metoda D").

Reacțiile ușoare de solvoliză a esterilor de vanadat **16-18** contrastează prin comportament cu dihidrogenfosfatul $[(L)Ni_2(O_2P(OH)_2)]BPh_4$, [183] și bis (*p*-nitrofenolat) fosfatul $[(L)Ni_2(O_2P(OC_6H_4-pNO_2)_2)]^+$, care sunt pasivi în reacțiile de solvoliză. Acest fapt se datorează capacității vanadiului(V) de a adopta numere de coordinare mai mari decât 4, astfel facilitând coordinarea alcoolului atacant. Încercările de a monitoriza reacțiile de solvoliză a complecșilor prin spectroscopia RMN nu s-au soldat cu succes. Spectrele RMN ¹H și ¹³C sunt puțin caracteristice și pot fi atribuite prezenței compușilor paramagnetici. Acest lucru este confirmat și de proprietățile magnetice ale **17**-BPh₄ (a se vedea mai jos).

Stabilizarea monomerică a alcoxizilor de oxovanadiu tetracoordonat are precedente în literatura de specialitate și poate fi realizată cu alcoxizi voluminoși, precum adamantanol, fenol sau norborneol [238]. Cei din urmă dezvoltă reacții de hidroliză a esterilor mult mai lente decât esterii vanadați, mai puțin afectați și astfel previn asocierea în jurul ionului de vanadiu mic.

Pentru a vedea, dacă esterii vanadați pentacoordinați pot să se acomodeze în cavitatea de legături a fragmentului $[Ni_2L]^{2+}$ și a stabili reactivitatea și tipul de compuși ce pot fi obținuți s-au efectuat reacțiile de transesterificare a **16**-BPh₄ cu etilenglicol, propan-1,3-diol și dietilenglicol. Acești dioli pot forma alcoxizi de oxovanadiu pentacoordinat [239]. Reacțiile au fost efectuate în solvenți anhidri (Figura 2.28). În cazul etilenglicolului reacționează doar o singură grupă OH, și complexul **19** (izolat ca complex BPh₄) se formează ca un produs unic.

Formarea monoesterului prevalează asupra reacției de chelatare și se datorează constrângerilor impuse față de unitatea de glicol, astfel împiedicând formarea unui inel din cinci membri cu ionul tetraedric V^V și viceversa. Gresser și Tracey au investigat esterificarea etilenglicolului cu vanadatul în soluții apoase [240] și au fost identificate prin spectroscopia RMN V⁵¹ cel puțin trei specii de compuși: 2-hidroxietilvanadat, bis(2-hidroxietil)vanadat și dimerul (CH₂O)₂(O) (OH)V -O-V(O)(OH)(OCH₂)₂. Formarea selectivă a **19** poate fi atribuită încapsulării speciilor de 2-hidroxietilvanadat din soluție.



Fig. 2.28. Schema cu sinteza combinațiilor complexe 19-21 (Anexa 2.2)

Ceilalți doi dioli cu lanțuri alchil mai lungi sunt produși esterii ciclici $[Ni_2L(O_2V(OCH_2)_2CH_2)]^+$ (**20**) și $[Ni_2L(O_2V(OCH_2CH_2)O)]^+$ (**21**). Reacțiile de neconstrângere care decurg între precursorii vanadați și dioli sunt mai puțin selective. De exemplu, VOCl₃, reacționează cu propan-1,3-diol pentru a produce clusterul tetrameric de vanadiu(V) [241]. Exemplele prezentate sunt, evident, mai puțin complexe decât esterificarea fără restricții a alcoolilor de către vanadat. Rezultatele indică faptul, că cavitatea de legături a fragmentului $[Ni_2L]^{2+}$ este prea mică pentru a acomoda esterul pentacoordonat de oxovanadat.

Compușii sintetizați demonstrează analize elementale satisfăcătoare și au fost caracterizați prin intermediul spectroscopiei în IR și UV/Vis, ciclovoltametriei (în cazul **17**-ClO₄), măsurătorilor dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice (p-u **17**-BPh₄) și analizei cu raze X.

Spectrele IR ale combinațiilor complexe **16-21** sunt foarte asemănătoare. Cele mai proeminente sunt două benzi în regiunea 970-950 cm⁻¹ (Tabelul 2.7.), care sunt atribuite modului de vibrație $v_3(VO_4)$ al dialcoxivanadaților. Divizarea modului de vibrație v_3 este atribuit la schimbarea simetriei de la T_d la simetria C_{2v} (mai inferioară). În cazul complexului dihidroxo vanadat 16-BPh₄, banda slabă la 3522 cm⁻¹ este atribuită vibrațiilor grupei OH terminale a ligandului hidroxid.

Complex.	Coligandul	IR / cm^{-1 [a]}	UV/Vis / λ nm ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^[b,c]
		v ₃ [VO ₄]	v_2 v_1
16- ClO ₄	$[O_2V(OH)_2]^-$	930m, 925m	666 (55), 920(sh, 34), 1092(94)
16 -BPh ₄	$[O_2V(OH)_2]^-$	932m, 927m	668 (54), 923(sh, 41), 1092 (98)
17 -ClO ₄	$[O_2V(OMe)_2]^-$	940br,s	665 (47), 930(sh, 25), 1092 (105)
17 -BPh ₄	$[O_2V(OMe)_2]^-$	938m, 928m	673(43), 925(sh, 29), 1099(109)
18 -BPh ₄	$[O_2V(OEt)_2]^-$	936m, 927m	668 (44), 926(sh, 31), 1086 (101)
19- BPh ₄	$[O_2V(OH)(O(CH_2)_2OH)]^-$	936m, 913m	667 (57), 918(sh, 28), 1088 (111)
20 -BPh ₄	$[O_2V((OCH_2)_2CH_2)]^+$	945m, 927m	667(48), 932(sh, 25), 1084(96)
21 -BPh ₄	$[O_2V((OCH_2CH_2)_2O)]^+$	933m, 910m	669(53), 925(sh, 22), 1089(113)

Tabelul 2.7. Date spectroscopice selectate pentru 16-21.

[a] În formă de pastile în KBr. ^[b] Solventul: CH₂Cl₂; Concentrația: ~ 10⁻³ M. ^[c] s – puternic, m – mijlociu, sh = umăr.

Spectrele IR ale combinațiilor complexe **16-21** sunt foarte asemănătoare. Cele mai proeminente sunt două benzi în regiunea 970-950 cm⁻¹ (Tabelul 2.7), care sunt atribuite modului de vibrație $v_3(VO_4)$ al dialcoxivanadaților. Scindarea modului de vibratie v_3 este atribuit schim-bării simetriei de la T_d la C_{2v} (mai inferioară). În cazul complexului dihidroxo vanadat **16**-BPh₄, banda slabă la 3522 cm⁻¹ este atribuită vibrațiilor grupei OH terminale a ligandului dihidroxo-vanadat.

Spectrele UV/Vis ale compuşilor de perclorat (sau tetrafenilborat) a **16-21** au fost înregistrate în soluție de CH₂Cl₂. Absorbțiile intense mai jos de 500 nm pot fi atribuite tranzițiilor π - π * în interiorul inelelor aromatice ale ligandului de suport sau benzilor de transfer de sarcină de la tiolat la nichel (RS⁻ \rightarrow Ni^{II}), caracteristice pentru complecșii de tip [(L)Ni₂(L')]⁺. Mai sus de 500 nm există două benzi bine definite la ~ 670 și 1090 nm care pot fi atribuite tranzițiilor *d*-*d* de spin permise ale ionului de nichel(II) hexacoordinat (desemnate ca ³A_{2g} \rightarrow ³T_{1g}, ³A_{2g} \rightarrow ³T_{2g} în simetrie octaedrică). Există, de asemenea, un umăr slab în jurul valorii de 920 nm atribuit unei tranziții de spin interzise ³A_{2g} \rightarrow ¹E_g (D), acesta fiind un indiciu al prezenței unei distorsiuni importante de la simetria O_h. Tranziția așteptată ³A_{1g} \rightarrow ³T_{1g} (P) pentru Ni^{II} (S = 1) este obscurată, în fiecare caz de tranziția puternică de transfer de sarcină RS⁻ \rightarrow Ni(II). Valorii v₁ de la 1092 nm îi corespunde un parametru de scindare octaedrică Δ_o de 9158 cm⁻¹. Aceasta este o valoare tipică pentru complecșii [(L)Ni₂(µ-EO₄)]⁺ purtători de oxoanioni tetraedrici.

Considerând, capacitatea redox variată a vanadiului, prezintă interes și determinarea proprietăților redox ale complecșilor $[(L)Ni_2(O_2V(OR)_2)]^+$. Figura 2.29 reflectă ciclovoltamograma complexului **17**-ClO₄ în CH₃CN, care este reprezentativă pentru toți compușii.



Figura 2.29. Ciclovoltamograma complexului 17-ClO₄ în CH₃CN la 295 K. Viteza de scanare 100 mV/s

$$[Ni^{II}Ni^{II}L(\mu - O_2V(OMe)_2)]^+ \xrightarrow{-e^-} [Ni^{III}Ni^{II}L(\mu - O_2V(OMe)_2)]^{2+}$$

$$17^+ + e^- 17^{2+}$$
(ec. 2.6)

$$[Ni^{III}Ni^{II}L(\mu - O_2V(OMe)_2)]^{2+} \xrightarrow{-e^-} [Ni^{III}Ni^{II}L^{\bullet}(\mu - O_2V(OMe)_2)]^{3+}$$
(ec. 2.7)
17²⁺ 17³⁺

Astfel, pe ciclovoltamograma complexului **17**-ClO₄ au fost remarcate două benzi, una la $E^{1}_{1/2} = 0,03V$ comparativ cu ESC, cu o separare de pic la pic cu $\Delta E_p = 0,110$ V și una la $E^{2}_{1/2} = 1,54V$ cu $\Delta E_p = 0,117$ V. Aceste date sunt similare cu cele ale complecșilor [(L)Ni₂(O₂CMe)]⁺ cu punte carboxilată, care au fost raportate anterior. Benzile redox sunt atribuite în mod corespunzător oxidării metalului central și a ligandului în cadrul unității [Ni₂L]²⁺ conform ecuațiilor 2.6 și 2.7. Cu toate acestea, în regiunea potențialului de la -2,0 până la +2,5 V nu au fost constatate alte benzi redox. Se poate afirma, că în acest interval de potențial unitatea $O_2V(OMe)^{2-}$ este redox inactivă. Comportamentul redox al dialchilvanadaților considerați este similar cu cel al alcoxizilor de oxovanadiu tetracoordinați stabilizați de alcoxizi voluminoși. Spre exemplu, VO(O-1-Ad)₃ (Ad = Adamantil) este inactilv redox până la -2,3 V (în THF) [238].

Măsurătorile dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice pentru complexul **17**-BPh₄ au fost efectuate în scopul investigării proprietăților magnetice ale complecșilor trinucleari Ni^{II}₂V^V. Datele dependenței de temperatură a susceptibilității pentru mostra de praf a **17**-BPh₄ au fost măsurate între 2 și 330 K cu ajutorul unui magnetometru SQUID MPMS 7XL (Quantum Design) într-un câmp magnetic extern aplicat de 0,5 T (Figura 2.30).



Fig. 2.30. Dependenţa de temperatură a χ_MT pentru 17-BPh₄ (pe complex binuclear). Linia cntinuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică

Figura 2.30 ilustrează dependența de temperatură a susceptibilității magnetice molare (pe complex binuclear), în formă de $\chi_M T$ față de T desemnată pentru **17**-BPh₄.Valoarea lui $\chi_M T$ crește de la 2.73 cm³ K mol⁻¹ (4,68 μ_B) la 330 K pana la o valoare maximă de 3,56 cm³ K mol⁻¹ (5,34 μ_B) la 20 K, iar apoi scade la 2,71 cm³ K mol⁻¹ (4,66 μ_B) la 2 K. Acest comportament indică o interacțiune feromagnetică intramoleculară de schimb între cei doi ioni de Ni^{II}, care duc la o stare de bază a complexului cu S = 2. Scăderea valorii μ_B mai jos de 20 K este, probabil, din cauza câmpului zero de divizare a Ni^{II} și/sau efectelor de saturație.

Cristalele de culoare verde-pală ale complexului $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OMe)_2)]BPh_4 \cdot xMeCN$ (17-BPh₄·xMeCN), adecvate pentru analiza cu raze X au fost obținute prin evaporare lentă a unui amestec de soluții metanol/acetonitril (1:1). Structura complexului 17-BPh₄·xCH₃CN constă din complecșii cationici $[(L)Ni_2(\mu-VO_2(OMe)_2)]^+$, anionii de tetrafenilborat și moleculele solvate de CH₃CN. Moleculele solvate de acetonitril în toți complecșii sunt puternic dezordonate și numărul exact de molecule solvate nu poate fi determinat. Densitatea electronica atribuită moleculelor de acetonitril dezordonate a fost exclusă din structuri. În cristal nu există interacțiuni intermoleculare între componente. O viziune ORTEP a structurii cationului $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OMe)_2)]^+$ este prezentată în Figura 2.31.

Cationul $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OMe)_2]^+$ este izostructural cu alți complecși similari de nichel(II), cu grupa VO₂(OMe)₂⁻ fiind coordinată într-un mod bidentat punte. Ligandul de suport aminotiofenolat adoptă forma unei conformații conice de tipul "calixarenelor", o situație tipică pentru complecșii de tip $[(L)Ni_2^{II}(L')]^+$ colegați de oxoanioni în modul $\mu_{1,3}$ -punte.



Fig. 2.31. Structura cationului [(L)Ni₂(μ-O₂V(OMe)₂)]⁺ în cristalele 17-BPh₄·xMeCN.
Elipsoi-dele termale sunt desenate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen sunt omiși din motive de claritate

Legătura V–O variază de la 1,615 (5) Å până la 1,825 (7) Å, precum și unghiurile de legătură O– V–O variază de la 105,2 (2) până la 111,7 (3)°. Legăturile terminale V–O^{Me} sunt semnificativ mai lungi decât legăturile V– μ O^{Ni} (media V–O^{Me} = 1,621(5) Å *vs* media V– μ O^{Ni} = 1,791(7) Å). Această situație este normală pentru coordinarea alcoxizilor de oxovanadiu(V). De exemplu, în dimerul [{VO(OC₅H₉)₃}₂], cu unitatea (RO)₂(O)V(μ -OR)₂V(O)(OR)₂, legăturile V–O sunt 1,595(3) Å (V=O), 1,835(4) Å (V– μ OR), 1,762(3) Å, 1,763(6) Å (V-OR) și 2,296 Å (V- μ OR). Situația legăturilor în unitatea [VO₂(OMe)₂]⁻ poate fi descrisă prin structura de rezonanță prezentată mai jos, unde ordinele legăturilor de 1, 1/2 și 1 au fost atribuite pentru legăturile individuale



V–O. **O O O** Nu există caracteristici neobișnuite în ceea ce privește lungimile de legătură și unghiurile în fragmentul $[Ni_2L]^{2+}$. În medie lungimile legăturilor Ni–µ–S (2,460 (2) Å), Ni–N (2,230 (6) Å), și Ni–µ–O (2,029 (5) Å) sunt similare cu ale altor complecși bioctaedrici $[(L)Ni_2(L'')]^+$. Distanțele M...M sunt 3,585(1) Å (Ni1...Ni2), 3,443(1) Å (Ni1...V) și 3,458(1) Å (Ni2...V).

Determinarea structurii moleculare a $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OEt)_2)]BPh_4 \cdot xMeCN$ (**18**-BPh₄·x MeCN) confirmă prezența cationilor $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OEt)_2)]^+$ separați, anionilor tetrafenilborat și moleculelor de acetonitril ca solvent de cristalizare. În Figura 2.32 este prezentată structura cationului $[(L)Ni_2(\mu-VO_2(OEt)_2)]^+$.



Fig. 2. 32. Structura cationului [(L)Ni₂(μ-VO₂(OEt)₂)]⁺ în cristalele 18-BPh₄·xMeCN. Elipsoidele termice sunt desenate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși din motive de claritate

După cum se poate observa din Figura 2.32 ligandul de suport adoptă conformația conică de tip "calixaren", similară celor găsite în structurile anterioare. Atomii de nichel sunt într-o conjurare octaedrică N₃S₂O puternic distorsionată, fiind coordinați de doi atomi de sulf și trei atomi de azot facial orientați ai ligandului macrociclic și o punte simetrică ionul ($\mu_{1,3}$ -O₂V (OEt)₂)⁻. Grupa (O₂V(OEt)₂)⁻ este distorsionată de la geometria tetraedrică ideală. Aceasta se manifestă prin lungimea diferită a legăturilor V–OEt (în medie 1,746 (7) Å) și V– μ O^{Ni} (în medie 1,584 (4) Å). Unghiurile de legătură O–V–O deviază cu cel mult 6° de la valorile ideale.

În literatura de specialitate sunt descrise doar câteva exemple structurale ale oxo-alcoxo vanadaților tetraedrici. Kitagawa a descris un complex tetranuclear de vanadiu(IV,V) cu valență mixtă $[V_4O_4(\mu-OEt)_2(\mu-O)_2(OEt)_4(phen)_2]$, în care două părți de compuși tetracoordinați $[VO_2(OEt)_2]^-$ sunt legate prin puntea μ -oxo la unitatea binucleară $[V_2O_2(\mu-OEt)_2]^{2+}$ [227]. Lungimile legăturilor V = O, V–OEt și V– μ O a acestei unități sunt de 1,601 (3) Å, 1,771 (4) Å și 1,670 (3) Å respectiv, similare cu lungimile de legătură respective în **18**. Esterul alchil neutru VO(OR)_3 tinde să se oligomerizeze în soluții, precum și în stare solidă formând compuși ai V^V penta- sau hexacoordinați. Stabilizarea unităților VO₂(OMe)₂⁻ și VO₂(OEt)₂⁻ poate fi atribuită protecției sterice oferită de conformația în formă conică a ligandului de suport al complexului $[Ni_2L]^{2+}$.

Cristalele de $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OH)(OCH_2CH_2OH))]BPh_4 \cdot xMeCN$ (**19**-BPh₄·xMeCN) potrivite pentru analiza cu raze X au fost crescute prin recristalizare din MeCN. Structura cristalului **19**-BPh₄·xMeCN este constituită din cationul $[(L)Ni_2(O_2V(OH)(OCH_2CH_2OH))]^+$, anionii de tetrafenilborat și moleculele solvate dezordonate de acetonitril. Figura 2.33 prezintă o vizualizare ORTEP a structurii cationului [(L)Ni₂(O₂V(OH)(OCH₂CH₂OH))]⁺.



Fig. 2.33. Structura cationului [(L)Ni₂(μ-VO₂(OEt)₂)]⁺ în cristalele 19-BPh₄·xMeCN. Elipsoidele termice sunt desenate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen, cu excepția H4 şi H5a, au fost omiși din motive de claritate

Structura cristalină confirmă prezența unui monoester aciclic. Vanadatul **19**-hidroxietil are o legătură de hidrogen intramoleculară cu unitatea terminală V-OH, asupra căreia indică distanța O4…O5 de 2,797 Å. Gruparea $[O_2V(OH)(OCH_2CH_2OH)]$ este distorsionată de la geometria tetraedrică ideală. Legăturile V–O^{alchil} (1,72 (1) Å) și V–OH (1,78 (1) Å) sunt mai lungi decât V– μO^{Ni} (în medie 1,579 (5) Å). Unghiurile legăturilor O–V–O deviază cu cel mult 8° de la valorile lor ideale. Trebuie de remarcat faptul, că ionul liber $[O_2V(OH) (OCH_2CH_2OH)]$ a fost detectat prin spectroscopia RMN V⁵¹ [240], însă nu a fost izolat in formă liberă.

Compusul macrociclic [(L)Ni₂(μ -O₂V(OCH₂)₂CH₂)]BPh₄·xMeCN (**20**-BPh₄·xMeCN) adoptă conformația în formă de con, așa cum s-a observat în complecșii **17-19**. Fiecare ion de nichel(II) este coordinat de doi atomi de S și trei atomi de N de la ligandul de suport și un atom de O prin puntea- $\mu_{1,3}$ al ionului [O₂V(OCH₂)₂CH₂]⁻ într-o manieră octaedrică puternic deformată (Figura 2.34). Chelatul 1,3-propandiol formează cu atomul de vanadiu pseudotetraedric un inel din șase membri. Valoarea medie a lungimii legăturilor V– μ O^{Ni} (1,619(2) Å) și V–O^{alchil} (1,776(3) Å) diferă cu cca. 0,16 Å, iar unghiurile de legătură O–V–O variază de la 99,8(1)° până la 114,6(2)°. Unghiul O3–V–O4 în 20 de 99,8(1)° este semnificativ mai mic decât în **17-19**. Această contracție a unghiului de legătură poate fi atribuită constrângerilor de legătură a ligandului 1,3-propandiol. Lungimea legăturii Ni-ligand în **20** este similară cu cele din **17-19**.



Fig. 2.34. Structura cationului [(L)Ni₂(μ-O₂V((OCH₂)₂CH₂))]⁺ în cristalele 20-BPh₄· xMeCN. Elipsoidele termice sunt desenate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși din motive de claritate

Cristalele [(L)Ni₂(μ -O₂V((OCH₂CH₂)₂O))]BPh₄·xMeCN (**21**-BPh₄·xMeCN) potrivite pentru analiza cu raze X au fost obținute prin recristalizare din MeCN. Figura 2.35 ilustrează o reprezentare ORTEP a cationului [(L)Ni₂(μ -O₂V((OCH₂CH₂)₂O)]⁺. Vanadiul este chelat cu unitatea de dietilenglicol, iar oxigenul eteric rămâne necoordinat (V^{···}O(5) 2,925(3) Å), acordând sprijin ipotezei, că complexul vanadat pentacoordinat nu poate fi acomodat în cavitatea de legături ale [Ni₂L]²⁺.



Fig. 2.35. Structura cationului [(L)Ni₂(μ-O₂V(OCH₂CH₂)₂O)]⁺ în cristale de 21-BPh₄·
xMeCN. Elipsoidele termice sunt desenate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși din motive de claritate

Unitatea $[O_2V((OCH_2CH_2)_2O)]^-$ în **21** este mai puțin distorsionată de la simetria tetraedrică decât în **20**. Subunitatea $[Ni_2L]^{2+}$ în **21** și în **17-20** sunt structural asemănătoare, iar distanțele Ni–N și Ni–S se află în limite foarte înguste.

2.6 Concluzii la compartimentul 2

S-a realizat sinteza unor noi liganzi macrociclici în baza tiofenolaților necunoscuți anterior în literatura de specialitate.

În baza macrociclului hexaaminoditiofenolat (H₂L) cu 24 de membri s-au sintetizat cu ionii metalelor de tranziție (Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} și Zn^{II}) o serie de combinații complexe izostructurale bioctaedrice [(L)M^{II}₂(OAc)]⁺, iar pentru ionul de Cr^{III} a fost preparat primul complex mononuclear astfel, oferind oportunitatea de a pregăti specii heterodinucleare. Complecșii au fost caracterizați prin analiza elementală, spectroscopia în IR-, UV/Vis, RMN, ciclovoltamperometrie și prin difracția cu raze X. Mai multe caracteristici structurale ale cationilor [(L)M^{II}₂(OAc)]⁺ depind de razele ionice ale ionilor metalelor, precum scăderea constantă a devierilor unghiurilor de legătură, unghiurile de pliere a două planuri N₂M(μ -S)₂ și între cele două inele fenilice. Interacțiunile magnetice de schimb în toți cationii [(L)M^{II}₂(OAc)]⁺sunt relative slabe, indice al caracterului ionic al legăturilor metal-ligand.

S-a demonstrat capacitatea fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ de a lega oxoanionii tetraedrici a diferitor grupe principale și elemente de tranziție prin sinteza unei serii de complecși cationici (n = 1) și neutri (n = 0) de tipul $[(L)Ni_2(EO_4)]^{n+}$, fiind caracterizați prin analiza elementală, spectroscopia în IR și UV/Vis, iar determinarea structurilor cristaline prin difracția cu raze X demonstrează, că oxoanionii sunt coordinați în modul $\mu_{1,3}$ -punte.

Analiza parametrilor structurali indică, că ionii EO_4^- se leagă mai slab la fragmentul binuclear $[(L)Ni_2]^{2+}$ decât grupele EO_4^{2-} . Aceasta a fost confirmată de labilitatea ionului de CIO_4^- , care permite ca acest complex să fie un compus inițial convenabil pentru obținerea altor complecși $[(L)Ni_2(L')]^+$. Diferența de legături și solubilitate a complecșilor $[(L)Ni_2(EO_4)]$ cationici și neutri sugereaza o posibilă folosire a fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ pentru recunoașterea selectivă sau separare a oxoanionilor tetraedrici.

S-a demonstrat, că la sinteza seriei de compuşi izostructurali cu anionul de ortovanadat în alcooli se realizează uşor esterificarea, generând complecşii $[(L)Ni_2(\mu-O_2V(OR)_2]^+$ purtători de diesteri aciclici (R = Me (17), Et (18)) sau ciclici (R = 1,3-CH₂CH₂CH₂ (20), CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂ (21), sau monoesteri (R = -CH₂CH₂- (19)) confirmându-se ipoteza că reacțiile de esterifica-re se produc în afara cavității de legături a complexului, având în vedere că nu există suficient spațiu pentru acomodarea speciei pentacoordinate de vanadat intermediară

S-a dovedit, că stabilizarea ligandului de hipofosfit în cavitatea complexului $[(L)Ni_2]^{2+}$ este o consecință a protecției sterice oferite de macrociclul de suport, având un miez de structură $N_3Ni(\mu_{1,3}-O_2PH_2)(\mu-S)_2NiN_3$ cu ligandul hipofosfit atașat la doi ioni de Ni^{II} în modul- $\mu_{1,3}$ de punte. În aceste condiții ligandul hipofosfit nu poate fi oxidat cu H₂O₂ sau MCPBA, însă poate fi substituit din cavitate de anioni carboxilat, în acord cu o afinitate mai mare a dicationului $[(L)Ni_2]^{2+}$ pentru oxoanionii mai bazici.

S-a stabilit, ca oxoanionii tetraedrici sunt redox inactivi în limitele potențialului de la -2,0 până la +2,5 V fata de electrodul standard de calomel (SCE). Interacțiunile magnetice de schimb în toți complecșii cu anioni tetraedrici demonstrează o cuplare feromagnetică slabă producând starea de bază S =2.

3. COMPUȘII NICHELULUI(II) CU LIGANZI CONȚINÂND ATOMUL DE AZOT ÎN CALITATE DE DONOR

3.1 Azoliganzi în rol de punți în complecșii macrociclici binucleari ale nichelului(II)

S-a examinat capacitatea fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ de a lega alți coliganzi oxogenați, precum nitratul, nitritul, azida, hidrazina, pirazolul (pz), piridazina (pydz), ftalazina (phtz) și benzoatul (OBz). Aceste specii se caracterizează prin modul de coordinare ca liganzi în rol de punte între ionii metalelor [242], și pot ușor să se acomodeze în cavitatea de legături a subunității $[(L)Ni_2]^{2+}$. S-au obținut cristale bune pentru determinarea structurii prin metoda cu raze X în fiecare caz. S-a realizat studiul detaliat al efectului mărimii și formei cavității de legături a fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ asupra modului de coordinare a coliganzilor și viceversa.

Figura 3.1 demonstrează procedeele de sinteză a combinațiilor complexe 22, 24, 25, 27-31. Combinațiile complexe au fost izolate sub formă de săruri de ClO_4^- sau BPh₄⁻. Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 3.



Fig. 3.1. Schema cu sinteza combinațiilor complexe 22, 24, 25, 27-31.

Combinațiile complexe 22, 24, 25, 27, 28 și 31 au fost obținute prin tratarea 1-ClO₄ cu un exces (2-5 ori) al sării de sodiu a anionului corespunzător (sau hidrazina hidrată în cazul 27) în soluții apă-metanol. În general, aceste reacții decurg complet timp de câteva ore la temperatura camerei și generează soluții transparente din care la adiția unui exces de LiClO₄ s-au precipitat sub formă de substanțe solide microcristaline cu un randament de 73-89%. În două cazuri 22-NO₃ și 25-N₃, complecșii au fost obținuți cu anionii NO₃⁻ (23) și N₃⁻ (26), respectiv, ca contranioni. Derivații dicationici de piridazină 29 și ftalazină 30 au fost sintetizați în soluții de acetonitril prin tratarea 1-ClO₄ cu percloratul de plumb în acetonitril, urmată de înlăturarea PbCl₂(solid) prin filtrare și ulterior de adiția diazinei heterociclice neutre. În așa mod, sărurile de

perclorat **29**-(ClO_4)₂ și **30**-(ClO_4)₂ au fost obținute în formă de cristale brune cu un randament bun. Monocationii **24, 25, 28** și **31** au fost, de asemenea, izolați ca săruri de tetrafenilborat

Toți compușii sunt stabili la aer, atât în soluții cât și în stare solidă. Ei manifestă o solubilitate bună în solvenți aprotici polari, precum acetonitril, acetonă sau diclormetan. Ambele săruri de perclorat și tetrafenilborat sunt insolubile în alcooli și în apă. Toți compușii prezintă analize elementale satisfăcătoare și au fost caracterizați prin metode spectroscopice, ciclovoltametrice. S-a măsurat susceptibilitatea magnetică în funcție de temperatură pentru compușii **22**-NO₃·H₂O· MeOH, **24**-ClO₄·MeOH, **25**-N₃·3MeOH, **27**-(ClO₄)₂, **28**-BPh₄ MeCN, **29**-(ClO₄)₂·2MeCN, **30**-(ClO₄)₂·0,5EtOH și **31**-BPh₄, precum și s-a efectuat difracția cu raze X. Tabelul 3.1 sumarizează datele analitice selectate pentru compușii **22, 24-31**.

Compus.	Pozitia benzii [cm ⁻¹], atribuirea	$\lambda_{\rm max} [{\rm nm}] (\epsilon [{\rm M}^{-1}, {\rm cm}^{-1}])$	$\mathbf{E}[\mathbf{V}] \left(\Delta \mathbf{E}[\mathbf{V}]\right)^{[b]}$
]) ^[a]	
$1-ClO_4$		658 (41), 920 (59) 1002	
		(80)	
4 -ClO ₄	$1588 + 1426; v_{as} + v_s(\mu-CO_2)$	649 (28), 1134 (55)	0.56 (0.14), 1.36 (0.13)
4-BPh ₄	$1585 + 1425; v_{as} + v_s(\mu-CO_2)$	650 (29), 1135 (60)	
22- ClO ₄	$1384 + 1277; v_{as} + v_s(\mu - NO_3)$	659 (46), 1049 (77)	0.71 (0.10), 1.51 (irr.)
24- ClO ₄	1183; ν(μ-NO ₂ ⁻)	623 (39), 1104 (59)	0.74 (0.11), 1.44 (irr.)
24 -BPh ₄	1182; ν(μ-NO ₂ ⁻)	621 (40), 1111 (57)	
25- ClO ₄	2059; ν(μ-N ₃ ⁻)	672 (37), 1092 (84)	0.58 (0.09), 1.53 (irr.)
25 -BPh ₄	2058; $v(\mu - N_3)$	673 (45), 1094 (102)	
26- N ₃	2059; $v(\mu - N_3^{-})$,2036; $v(N_3^{-})$		
27 -(ClO ₄) ₂	3300, 3290, 3248; toate v(N-H)	624 (33), 1114 (67)	0.90 (0.11), 1.56 (irr.)
	1604; d(NH ₂), 952; v(N-N)		
28 -ClO ₄		634 (24), 1178 (52)	0.58 (0.12), 1.24 (0.13)
28 -BPh ₄		634 (23), 1180 (52)	
29 -(ClO ₄) ₂		615 (66), 1095 (62)	0.97 (irr)
30 -(ClO ₄) ₂		629 (43), 1111 (57)	0.96 (irr)
31 -ClO ₄	$1600 + 1427$; $v_{as} + v_s(\mu - CO_2)$	650 (30), 1118 (66)	0.51 (0.11), 1.28 (0.11)
31 -BPh ₄	$1600 + 1427; v_{as} + v_s(\mu-CO_2)$	650 (32), 1121 (67)	
		652 (38), 1118 (71) ^[c]	

Tabelul 3.1. Datele selectate IR-, UV/Vis și electrochimice pentru compușii 22, 24-31.

^[a] Spectrele au fost înregistrate în soluția de CH₃CN la 295 K. ^[b] Datele s-au înregistrat utilizând sărurile de ClO₄ în soluție de CH₃CN. ^[c] Spectrul a fost înregistrat în soluție de CH₂Cl₂ la 295K.

În spectrele IR ale compuşilor **22-31**, cele mai multe frecvențe de întindere a coliganzilor sunt complet obscurate de absorbția fragmentului $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ și de contranioni (ClO₄ sau BPh₄). Cu toate acestea, unele absorbții ale coliganzilor pot fi detectate. Astfel, în spectrul compusului **22** benzile la 1384 și 1277 cm⁻¹ pot fi atribuite modului asimetric și simetric de vibrație a legăturii prin puntea- $\mu_{1,3}$ a ionului nitrat [185]. Similar, banda la 1183 cm⁻¹ în spectrul complexului **24** indică de asemenea prezența grupei NO₂ ca punte [243]. În același mod, în spectrul azidocomplexului **25** o bandă puternică la 2059 cm⁻¹ demonstrează implicarea în coordinare a ionului azid. Spectrul în IR al complexului cu hidrazina **27** prezintă o absorbție puternică pentru modul de întindere NH₂ asimetric și simetric, între 3300-3250 cm⁻¹, similar cu alți complecși cu hidrazină [244, 245]. Spre regret, pentru combinațiile complexe **28-30** nu au fost detectate absorbții caracteristice în IR datorate coliganzilor. În final, în spectrul complexului **31** cele mai proeminente particularități sunt benzile intense la 1600 și 1427 cm⁻¹, care pot fi ușor atribuite modurilor asimetric și simetric de vibrație ale carboxilatului. Valorile observate sunt comparative cu ale punții acetate în complexul **4**-ClO₄, sugerând că restul de benzoat în **31** de asemenea coordinează în modul punte- $\mu_{1,3}$.

Spectrele electronice de absorbție ale combinațiilor complexe 22, 24, 25, 27-31 au fost înregistrate în regiunea 300-1600 nm, în soluții de acetonitril la temperatura camerei. Spectrele complecșilor de nichel(II) de culoare verde-pală sunt asemănătoare, dar nu identice. Fiecare compus prezintă două benzi slabe de absorbție. Una apare în regiunea 620-670 nm, iar alta - între 1050 și 1180 nm, care pot fi atribuite tranziției d-d $v_2({}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{1}T_{1g}(F)$ și $v_1({}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$ a ionului de nichel(II) octaedric (d⁸). Caracteristicile de energie înaltă, mai jos de 400 nm, rezultă din tranziția π - π^* în interiorul ligandului L^{2–}. Slaba diferență în pozițiile tranziției *d-d* denotă că fiecare complex reține coligandul său în soluție.

Ulterior, toți complecșii au fost caracterizați prin metoda ciclovoltametrică. Ciclovoltamogramele au fost înregistrate în soluții de CH₃CN având ca electrolit de suport [ⁿBu₄N]PF₆ cu viteza de scanare de 100 mVs⁻¹ (Figura 3.2). În Tabelul 3.1 sunt prezentate valorile potențialelor determinate prin metoda electrovoltametrică.



Fig. 3.2. Ciclovoltamograma complexului 31-ClO₄ în CH₃CN (C = $1 \cdot 10^{-3}$ M)

Figura 3.2 reprezintă ciclovoltamograma combinației complexe având ca punte ionul benzoat **31**. Se evidențiază două procese de oxidare cu implicarea a câte un electron la un poten-

țial pozitiv, valoarea $E_{1/2}$ fiind de +0,51 ($\Delta E = 0,11$ V) și + 1,28 V (0,11) față de ESC. Aceste procese sunt atribuite formării valenței mixte de tipul Ni^{II}Ni^{III} și Ni^{III}Ni^{III}, conform ecuației 3.1: [(L)Ni₂^{III}(µ-L')] \leftrightarrow [(L)Ni₂^{III}Ni^{II} (µ-L')]²⁺ \leftrightarrow [(L)Ni₂^{II}(µ-L')]⁺ (ec.3.1)

Ciclovoltamogramele altor combinații complexe de nichel(II), de asemenea, prezintă două curbe redox cu un potențial de oxidare pozitiv. Cu toate acestea, curbele redox mai sus de 0,90 V sunt ireversibile. După cum reiese din Tabelul 3.1 potențialele redox ale combinațiilor complexe $[(L)Ni_2^{II}(\mu-L')]^{n+}$ depind de coligandul L'. Combinațiile complexe **22-25**, **28** și **31** cu coliganzii anionici se oxidează mai ușor (la cca 0,40 V) decât combinațiile complexe **27**, **29** și **30** purtători de coliganzi neutri. Potențialul redox inferior în primii complecși se datorează stabilizării atracției Coulomb între coliganzii anionici și cationul $[(L)Ni^{III}Ni^{II}]^{2+}$ încărcat pozitiv care se formează în urma oxidării. Astfel, datele electrochimice confirmă concluzia studiilor spectroscopice în UV/Vis, că combinațiile complexe $[(L)Ni_2^{II}(\mu-L')]^{2+}$ își păstrează structura lor bioctaedrică și în soluții.

Cu toate că formarea noilor combinații complexe este confirmată prin datele spectroscopice de mai sus, s-au efectuat și studii de difracție cu razele X ale acestora. Pentru toate combinațiile complexe din această serie au fost obținute monocristale pentru studiul structural.

În scopul facilitării comparațiilor structurale, a fost utilizată o schemă comună cu indicarea atomilor pentru fragmentul $[(L)Ni_2]^{2+}$ (Figura 3.3). Structura cationului $[(L)Ni_2(\mu-OAc)]^+$ (4) a fost descrisă anterior în compartimentul 2.2, iar parametrii lui metrici au fost luați pentru comparații. În primul rând, este binevenită discutarea structurii subunității $[(L)Ni_2]^{2+}$ din combinațiile complexe 22, 24, 25, 27-31. În toți cei opt complecși de nichel(II), macrociclul adoptă conformația conică de tipul calixarenelor, descrisă anterior pentru complexul 4 cu puntea acetat. În această simetrie- C_{2v} structurală, doi atomi de nichel sunt coordinați în mod pătratpiramidal de doi $N_3(\mu-S)_2$ set de donori ai macrociclului L^{2-} dublu deprotonat. La coordinarea coliganzilor exogeni se realizează o înconjurare octaedrică deformată pentru ambii atomi metalici. Structurile subunităților dinucleare sunt similare, dar nu identice în interiorul şirului seriei. De exemplu, distanța Ni···Ni variază de la 3,392(1) până la 3,683(1) Å. Astfel, distanța metal-metal corelează cu natura liganzilor de punte. Combinațiile complexe care au multipli atomi punte, așa precum carboxilații- $\mu_{1,3}$, manifestă o distanță Ni···Ni mai lungă decât combinațiile complexe cu punte $\mu_{1,2}$ precum NO₂⁻. Respectivele lungimi de legatură metal-ligand și unghiurile unității [(L)Ni₂]²⁺ diferă semnificativ de la o structură la alta.



Fig. 3.3. Numerotarea comună în schemă pentru miezul central $N_3Ni(\mu-S)_2NiN_3$ al fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ în combinațiile complexe 22, 24, 25, 27-31.

După cum s-a descris anterior în structurile cu acest tip de complecși $([(L)M_2(\mu-OAc)]^+,$ $M = Co^{II}, Ni^{II}$ și Zn^{II}) lungimea legăturilor Ni-N, care includ patru atomi donori de azot benzilici, este mai lungă (cu ~0,1 Å) decât cele care includ atomii de azot centrali ai unității de legătură dietilentriamină. Legăturile scurte Ni–N2 și Ni–N5 nu sunt o reflecție a influenței *trans* a coligandului. Aceste diferențe în lungimea legaturii metal-azot sunt, fără îndoială, o consecință a constrângerii sterice a macrociclului. Lungimea medie a legăturilor și unghiurilor, totuși este în bună concordanță cu cea a altor combinații complexe ale nichelului(II) octaedric cu tiofenolați/amine cu legături mixte [127, 144].

Dimensiunea cavității în formă de cupă a fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ poate fi descrisă de distanța intramoleculară dintre două inele aril opuse atomii C4 și C20, care variază considerabil transversal în structurile prezente. Valorile se schimbă de la 8,693 până la 9,760 Å. Aceasta implică interacțiuni secundare între moleculele "oaspete" și N-alchil, și S-4-restul *t*-butil al subunității binucleare $[(L)Ni_2]^{2+}$. Remarcăm că, cea mai mică distanță existentă este în complexul cu benzoatul ca punte, cu toate că, grupa benzoat este cea mai voluminoasă dintre moleculele oaspete investigate. Pentru liganzii ionici mici (NO_3, NO_2, N_3, OAc) distanța C4–C20 este în toate cazurile mai lungă, până la 1 Å. Deformarea impusă de restul benzoat este un indiciu al unei atracții van der Waals între funcțiile CH ale gazdei în formă de cupă și oaspeții ei. Aceste interacțiuni secundare "gazdă-oaspete" joacă un rol important, deoarece acordă moduri neobișnuite de legătură ale coliganzilor.

Figura 3.4 prezintă modurile de legătură a coliganzilor în combinațiile complexe 22, 24, 25, 27-31 împreună cu lungimea legăturilor și unghiurilor selectate. După cum se observă, toți coliganzii coordinează bidentat în rol de $\mu_{1,n}$ punte (n = 2 sau 3). Evident, în complexul [(L)Ni₂(μ -L')] cu structura de tipul B, L' nu poate fi un ligand $\mu_{1,1}$ cu un singur atom punte. Aceasta este posibil numai pentru complecșii cu o structură alternativă de tipul A. Cu alte cuvinte, liganzii poliatomari cu rol de punte constrâng fragmentul [(L)Ni₂]²⁺ să adopte o structură de tipul A. Aici

amintim, că ligandul hexaazaditiofenolat adoptă o conformație de triplă punte a miezului $N_3M(\mu-SR)_2(\mu-L')$ MN₃ pentru toate structurile. Martell și col., spre exemplu, au investigat proprietățile de legatură ale unui sistem de liganzi analogici hexaazadifenolaților. În pofida identității scheletului structural al ligandului, este suportată doar o dublă punte a miezului structurii $N_3M(\mu-OR)_2$ MN₃ [246]. Poate fi considerat, că aceste diferențe sunt rezultatul diferitelor hibridizări ale atomilor de oxigen-fenolat (sp², trigonal-planară) și de sulf tiofenolat (sp³, tetraedrică). Primul macrociclu exercită o constrângere planară a miezului $M(\mu-OR)_2M$, pe când ultimul ia un aspect de curbură a inelului $M_2(\mu-SR)_2$, care poate fi mai ușor îmbrățișat de liganzii exogeni.



Fig. 3.4. Modul de legătură, lungimea legăturilor [Å] și unghiurilor [°] ale coliganzilor în 22, 24, 25, 27-31

După cum se poate observa în Figura 3.4, ionul nitrat în **22** este coordinat în modul $\mu_{1,3}$ simetric - un mod tipic de coordinare a acestui anion, observată anterior la alți nitrato-complecși de punte [247]. Lungimea medie a legăturii Ni-O (2,071(4) Å) este semnificativ mai mare decât în carboxilații $\mu_{1,3}$ punte a complecșilor **31** și **4**, ceea ce denotă că legăturile Ni-nitrat sunt mai slabe decât legăturile Ni-carboxilat. Grupa nitrat este ușor substituită de anionii carboxilat, însă nu și invers. Grupa planară NO₃⁻ este aliniată aproape paralel cu inelul fenilic adiacent având distanțele de la 3,30 până la 3,44 Å de la mijlocul planului acestui inel fenilic, ceea ce indică o interacțiune intramoleculară π - π de stivuire [248].

Ionul nitrit poate lega prin punte doi ioni ai metalelor în diverse moduri [242, 249]. În acest caz, modurile $\mu_{1,2}$ - (NO₂⁻ coordinează prin atomii N,O) și $\mu_{1,3}$ - (NO₂⁻ coordinează prin atomii O,O) sunt acceptabile. Simetria de legătură $\mu_{1,3}$ pare a fi geometric realizabilă pornind de la funcția $\mu_{1,3}$ -nitrat în combinația **22**, însă structura cristalină confirmă forma $\mu_{1,2}$ -nitro de punte. Aceasta probabil se datorează structurii mai "relaxate" a fragmentului [(L)Ni₂]²⁺ în cel din urmă compus, precum și faptului că centrele octaedrice de Ni în complexul **31** sunt mai puțin deformate decât în complexul **22**.

Un număr mare de compuși binucleari ai nichelului având legătura azid sunt caracterizați amănunțit în literatura de specialitate [250]. Acest anion linear triatomic poate uni două centre de nichel prin modul "end-on" ($\mu_{1,1}$ -N₃) sau "end-to-end ($\mu_{1,3}$ -N₃), cel din urmă fiind prezentat în structura din Figura 3.5.



Fig. 3.5. Structura moleculară a compusului 25. Elipsoidele termale sunt prezentate la nivelul probabilității de 50%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

De notat, că unghiul Ni-N-N este de 109,9 (2)° (obtuz pentru puntea- $\mu_{1,3}$ a ionului azid) în combinație cu planaritatea grupului Ni-N₃-Ni (unghiul torsional $\tau = 0^\circ$). Aceasta relevă, că cavitatea de legături ale complexului $[(L)Ni_2]^{2+}$ acceptă acomodarea moleculelor anionice "oaspete" într-un mod neobișnuit de coordinare. Un efect similar a fost observat de McKee și Nelson, care au reușit să stabilizeze legătura Ni-($\mu_{1,3}$ -N₃)-Ni aproape liniară în cavitatea complexului binuclear de nichel criptat cu un astfel de mod de coordinare a azidului [251]. Proprietățile magnetice ale complecșilor de nichel cu astfel de moduri extreme de coordinare a azidului este de un interes deosebit, deoarece teoriile prezic interacțiuni intermoleculare magnetice de schimb neobișnuit de mari pentru aceste tipuri de complecși [252]. Complexul cu hidrazina **27** furnizează un exemplu pentru o conformație neobișnuită a moleculei mici anorganice. Este cunoscut, că hidrazina în stare liberă există preponderent în conformația "gausche" la temperatura camerei (unghiul diedral $\tau \sim 100^{\circ}$) [253], care este remarcată și în complecșii hidrazinici binucleari [254]. În această combinație complexă, ligandul N₂H₄ poate adopta numai conformația *cis* (ecliptică, $\tau \sim 3,7^{\circ}$), ceea ce este fără precedent în combinațiile complexe hidrazinice binucleare ale metalelor de tranziție [255, 256], fiind descrisă doar pentru speciile mononucleare [256]. Hidrazina are lungimea legăturii N7-N8 de 1,421(3) Å compatibilă cu legătura ordinară N-N. Ionul de perclorat în structură este situat deasupra moleculei de N₂H₄, între două grupe *terț*-butil (Figura 3.6).



Fig. 3.6. Interacțiunea intermoleculară de legătură de hidrogen între complexul de hidrazină 27 și anionul de ClO₄⁻. Lungimea legăturilor [Å]: O(2a)…H(8b): 2,716(3), O(4a) …H (7a) 2,914(3), O(4a) …H(7b) 2,837(3), O(1a) …H(8a) 2,719(3), O(1a) …H(7b) 2,370 (3)

Trei dintre atomii de oxigen formează legături slabe de hidrogen cu atomii de hidrogen ai N_2H_4 (distanțele medii NH···O și N···O sunt de 2,370 și 2,914 Å) respectiv, dar în baza unei distanțe lungi NH···C la un oarecare atom de carbon al arilului adiacent (i.e C2, C6, C16, C18 valoarea medie este 2,968 Å). Interacțiunea de repulsie NH···C_{aril} van der Waals nu poate fi exclusă. Conformația ecliptică observată a N_2H_4 nu este contradictorie unei astfel de interacțiuni intramoleculare sterice. De asemenea, atragem atenția că ionii NH₄⁺ pot forma legături de hidrogen cu electronii- π ai inelului fenilic [258].

Cum era de așteptat, pirazolul, piridazina și ftalazina se leagă la fragmentul $[(L)Ni_2]^{2+}$ ca punte bidentată prin intermediul a doi atomi de azot donori din inelul heteroatomic. Prin urmare,

distanțele Ni…Ni sunt aproape identice în aceste trei combinații complexe (valoarea medie fiind 3,394(1) Å). Lungimea medie a legăturii Ni…N (heterociclu) în restul de pirazolat este de 2,041 Å și mai scurtă decât la piridazină (2,128 Å) și heterociclul de ftalazină (2,122 Å), ceea ce indică că anionul de pirazolat interacționează mult mai puternic cu subunitatea [(L)Ni₂]²⁺ decât cu cele două molecule neutre de diazine. Aceasta se datorează reacțiilor de schimb al liganzilor (vezi în continuare), care demonstrează că [(L)Ni₂]²⁺ leagă anionul de pirazolat preferențial față de diazinele neutre. Distanțele C…N și N…N ale heterociclului legat – η^2 nu deviază semnificativ de la distanțele găsite în heterociclurile în stare liberă [259] sau în alți complecși binucleari de nichel(II) cu aceste sisteme de liganzi N-heterociclici [260]. Spre deosebire de pirazol și piridazină, restul de ftalazină este înclinat în afara planului Ni1-N7-N8-Ni2 în direcția unei grupe *terț*-butil, ca urmare a interacțiunii hidrofobe între grupele CH adiacente ale restului de ftalazină și grupele metil ale *terț*-butilului. Structurile cu pirazolul și piridazina suportă rezistent aceste atribuții. Aceste heterocicluri sunt mai mici decât inelul ftalazini și nu resimt aceste interacțiuni, deoarece ele sunt prea departe de grupele *terț*-butil.

În **30** există, de asemenea, o interacțiune π - π intermoleculară, care are loc între fețele ftalazinelor expuse a doi complecși opuși (Figura 3.7).



Fig. 3.7. Interacțiunea intermoleculară π - π -de stivuire dintre inelele de ftalazină a două combinații complexe adiacente de 30

Ionul benzoat în chelatul **31** este coordinat în modul- $\mu_{1,3}$ simetric la doi ioni de Ni^{II}, după cum a fost anterior descris pentru grupa acetat în **4** și confirmată prin spectroscopia în IR. Inelul fenilic este puțin răsucit în exteriorul planului principal Ni1-O1-C39-O2-Ni2, așa că un contact

relativ scurt rezultă între atomii de hidrogen H44a,b, H42a,b și atomii de hidrogen ai grupelor metil ale *terț*-butilului (2,397-3,236 Å). Structura acestuia este identică cu cea a **4**.

În vederea evaluării afinității de legătura relativă a coliganzilor s-a efectuat o serie de experimente de simplu schimb a coliganzilor. Fiecare reacție a fost realizată la temperatura camerei în amestecul de solvenți acetonitril/etanol (1:1) în prezența excesului (10 ori) de coligand L" conform ecuației 3.2:

$$[(L)Ni_{2}(\mu-L')]^{n+} + L'' \leftrightarrow [(L)Ni_{2}(\mu-L'')]^{n+} + L'$$
(ec. 3.2)

Reacțiile de schimb au decurs timp de cinci ore (timp după care nu s-au observat schimbări) și produsul solid a fost investigat prin spectroscopia în IR (reacțiile au fost, de asemenea, monitorizate și prin spectroscopia UV/Vis, dar schimbările spectrale pentru unele reacții erau neînsemnate). Dacă spectrul în IR al produsului izolat era apropiat de cel al materialului inițial $[(L)Ni_2(\mu-L')]^{n+}$, atunci afinitatea legăturii coligandului L" era mai inferioară decât a L'. Aceasta s-a stabilit prin controlul succesiv al experimentului, în care aceeași reacție a fost efectuată în direcția inversă, cu un exces de L' (de zece ori) asupra $[(L)Ni_2(\mu-L')]^{n+}$. Astfel s-a determinat afinitatea relativă a legăturii după cum urmează: piridazină (**29**) ~ ftalazină (**30**) < nitrat (**22**) < hidrazină (**27**) < nitrit (**24**) < pirazolat (**28**) < azidă (**25**) < acetat (**4**) < benzoat (**31**).

S-au evidențiat două direcții: Prima, în care fragmentul $[(L)Ni_2]^{2+}$ leagă liganzii anionici în mod comparativ cu tipurile neutre, ce se explică prin atracția Coulomb între subunitatea $[(L)Ni_2]^{2+}$ încărcată pozitiv și coliganzi încărcați negativ. A doua - în care afinitatea de legătură a anionilor corespunde poziției lor în seria spectrochimică a liganzilor [261]. Surprinzător este faptul, că grupa benzoat este legată mai puternic decât grupa acetat, cu toate că, acetatul este un ligand mai puternic. Presupunem, că aceste diferențe se datorează efectelor hidrofobe, ceea ce a fost confirmat prin descifrarea structurii cristaline a complexului **31**, precum și interacțiunilor secundare "gazdă -oaspete", care de asemenea contribuie la creșterea stabilității combinațiilor complexe.

Proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe **24**-BPh₄, **25**- \cdot BPh₄, **29**-ClO₄, **31**-BPh₄ și **4**-BPh₄ au fost examinate între 2 și 300 K folosind magnetometrul SQUID prin aplicarea unui câmp magnetic extern de 0,2 T. Datele sunt expuse în Figura 3.8 în coordonatele χ_M versus T reprezentate grafic.

Pentru complexul **24**-BPh₄, produsul $\chi_M T$ se mărește succesiv de la 2,54 cm³ K mol⁻¹ la 300 K (4,51 μ_B pentru complecsul binuclear) până la un maximum de 3,14 cm³ K mol⁻¹ (5,01 μ_B) la 22 K, apoi se micșorează rapid până la 2,56 cm³ K mol⁻¹ la 2 K. Această evoluție indică o interacțiune feromagnetică de schimb intramolecular între doi ioni de Ni^{II} în **24**. Micșorarea bruscă a valorii $\chi_M T$ mai jos de 22 K se datorează, probabil, scindării în câmpul-zero al Ni^{II}. O

comportare similară a fost observată pentru combinațiile complexe **29, 31** și **4**, în care cuplarea dintre ionii de Ni²⁺ este, de asemenea, feromagnetică. Astfel, toți complecșii de nichel având ca punte nitritul, piridazina și carboxilatul manifestă starea de bază de spin S = 2.



Fig. 3.8. Diagrama χ_m - T pentru 24-BPh₄ (□), 25-BPh₄ (Δ), 29-(ClO₄)₂(o) şi 31-BPh₄ (∇).
Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică cu spin-Hamiltonianul potrivit (ec 1, Anexa 1). Parametrii de fitare sunt sumarizați în tabelul 3.2

Comportarea criomagnetică a complexului **25**-BPh₄ cu punte azidă este complet diferită. În acest caz, valoarea $\chi_M T$ de 1,75 cm³ K mol⁻¹ la 300 K (3,74 μ_B pentru complex binuclear) inițial descrește monoton până atinge un platou la ~ 40 K cu 0,39 cm³ K mol⁻¹ (1,77 μ_B) și apoi se micșorează încet până la 0,26 cm³ K mol⁻¹ (1,44 μ_B) la 2 K. Micșorarea valorii $\chi_M T$ la temperaturi mai joase (40-2 K) este, probabil, datorată prezenței impurităților paramagnetice [219]. În general, comportarea indică o cuplare antiferomagnetică între doi ioni de nichel(II) în complexul **25**, adică acesta posedă starea de bază diamagnetică S = 0. Aceste date relevă, că starea de spin de bază a fragmentului [(L)Ni₂(μ -L')]ⁿ⁺ depinde de tipul coligandului L'.

Liniile continue în Figura 3.8 reprezintă cele mai bune fitări. Parametrii de fitare corespunzători sunt reprezentați în Tabelul 3.2. Valorile J se află între 3,5 și 7,9 cm⁻¹, pe când valorile g sunt în regiunea 2,20-2,38. În toate cazurile, includerea parametrului D îmbunătățește semnificativ fitarea la temperaturi joase, însă acesta reprezintă o valoare nu prea exactă (măsurătorile susceptibilității magnetice în funcție de temperatură nu sunt potrivite pentru determinarea semnului magnitudinii lui D [179, 221]).

În cazul complexului **25**, fitarea datelor experimentale în regiunea deplină a temperaturii a fost posibilă numai pentru expresia teoretică $\chi = \chi_{dim}(1 - \rho) + 2\chi_{mono}\rho$ (ecuația b) derivată de

la simplul spin Hamiltonian H = $-2JS_1S_2(S_1=S_2=1)$, luând în considerare fracțiunea ρ a impurității paramagnetice.

Complexul	$J [{\rm cm}^{-1}]$	g	D [cm ⁻¹]
4- $[(L)Ni_2(\mu - OAc)]BPh_4$	+7,9	2,21(fixă)	-37,7
24- [(L)Ni ₂ (µ-NO ₂)]BPh ₄	+6,7	2,26	-32,2
25 - $[(L)Ni_2(\mu - N_3)]BPh_4$	-45,6	2,25(fixă)	0,0 (fixă)
	-58,9 ^[b]	2,25 ^[b]	
29 -[(L)Ni ₂ (μ -pydz)](ClO ₄) ₂	+3,5	2,38	+9,53
31- [(L)Ni ₂ (μ -OBz)]BPh ₄	+5,8	2,20	-32,0

Tabelul 3.2. Proprietățile magnetice ale complecșilor 24, 25, 29, 31 și 4.^[a]

^[a] Parametrii rezultanți din fitarea datelor $\chi_M T$ cu spin Hamiltonianul potrivit ^[b] Parametrii rezultanți din fitarea datelor $\chi_M T$ cu ecuația b.

Prin fitarea pătratelor mici în baza ecuației b cu datele pentru J = -58.9 cm⁻¹ și g = 2,25s-a stabilit, că p constituie 12%. S-a încercat fitarea datelor cu o expresie mai explicită, (ecuația 1, Anexa 1) luând în considerație, doar datele pentru temperaturi înalte (50-300 K). Fitarea a fost posibilă doar cu valorile variabile ale lui J. Pentru a produce o fitare stabilă, valorile D și g trebuie să fie fixe (D = 0 cm⁻¹, g = 2,25), însă impuritățile paramagnetice trebuie neglijate. Ca urmare, valoarea J constituie – 45,6 cm⁻¹, chiar dacă datele experimentale $\chi_{\rm M}$ T nu pot fi reproduse în detaliu. Astfel o cantitate mare de impurități paramagnetice împiedică determinarea exactă a valorii lui J pentru compusul 25, care poate fi cuprinsă între -45 si 60 cm⁻¹.

Interacțiunea magnetică de schimb în combinațiile complexe 24, 29, 30 și 4 poate fi explicată prin regula lui Godenough-Kanamori pentru un superschimb [262]. Se poate considera, că interacțiunea magnetică de schimb este predominant transmisă prin platforma atomilor de sulf tiofenolați. Acestea nu sunt date exagerate, deoarece valorile J pentru cei patru complecși de mai sus nu variază mult cu variația coligandului L'. Cuplarea feromagnetică prin platforma atomilor de sulf-tiofenolați rămâne a fi explicată [170]. Pentru complecșii de nichel bioctaedrali, interactiunea feromagnetică de schimb este prezisă, dacă unghiul de punte Ni-X-Ni este de 90°. Pentru unghiurile mici, ortogonalitatea orbitalelor magnetice este anulată și platformele antiferomagnetice devin disponibile pentru a produce schimbul semnului J. O interacțiune antiferomagnetică de schimb, de exemplu, este observată în complecșii tris(µ-cloro)- sau tris(µ-tiofenolat)-punte, unde valoarea medie a unghiului punte este mai mică de 80° [263]. O altă extremă este reprezentată de combinațiile complexe cu punte tris(μ -fenolato), care manifestă unghiuri largi de 90±8⁰ și astfel are loc alinierea paralelă a spinilor [200]. În cazul nostru unghiul Ni-(µ-SR)-Ni este foarte aproape de 90° în regiunea unde platforma feromagnetică este preferențială.

Pentru combinația complexă **25** cuplarea antiferomagnetică între doi ioni de Ni^{II} (S = 1) poate fi explicată prin asumarea unei interacțiuni puternice antiferomagnetice de schimb prin ionul azidă, care învinge cuplarea feromagnetică prin punțile de tiolat. Aceasta este suportată și de faptul că în apropierea ionilor de Ni(II) cu puntea $\mu_{1,3}$ -azidă se atestă o interacțiune antiferomagnetică de schimb [264]. Mai mult decât atât, recent a fost demonstrat că semnul și magnitudinea interacțiunii de schimb în combinațiile complexe de nichel(II) cu puntea $\mu_{1,3}$ -azidă depind de valorile de legătură a unghiurilor Ni–N–N și de unghiurile de torsiune Ni–N3–Ni [252, 265]. Cea mai mare interacțiune antiferomagnetică de schimb este așteptată pentru unghiul de legătură de 108° și unghiul torsional $\tau = 0^{\circ}$. Rezultatele noastre privind o interacțiune puternică antiferomagnetică de schimb în compusul **25**, în care azida descrie exact acești parametri metrici, este în bună concordanță cu cele descrise anterior.

3.2 Pirazolați în rol de punți în combinațiile complexe macrociclice ale nichelului(II)

Chimia coordinativă a liganzilor potențial tetradentați 4,4'-bipirazolați (H₂bpz) [266] și derivații lor 3,3'-, 5,5'-tetrametil-4,4'-bipirazol (H₂Me₄bpz) [267, 268] a fost dezvoltată datorită capacității acestora de a forma polimeri coordinativi poroși, utili ca potențiali sorbenți solizi, schimbători de ioni sau catalizatori eterogeni. În acest context, sunt cunoscute numeroase lucrări privind formarea rețelelor cristaline cu carcasă deschisă în baza polipirazolaților [269, 270]. Este surprinzător, că astfel de liganzi nu s-au utilizat pentru obținerea combinațiilor complexe polinucleare discrete (Figura 3.9).



Fig. 3.9. Schema liganzilor pirazolați și piridazinați folosiți în sinteza combinațiilor complexe

Considerând interesul sporit privind designul materialelor magnetice moleculare, utilizând molecule cu spin înalt de nuclearitate avansată [179], s-a inițiat sinteza și studiul combinațiilor complexe în care unitatea $[(L)Ni_2]^{2+}$ este legată cu 4,4'-bipirazol (H₂bpz) și 1,4-

bis(4-pirazol)benzen (H₂bpzb). Ligandul neutru 4,4-bipiridazină (bpdz) a fost, de asemenea, inclus în aceste investigații (Figura 3.9).

Încercările de a lega două unități $[(L)Ni_2]^{2+}$ cu dianionul $(bpz)^{2-}$ au eșuat. Tratarea 1-ClO₄ cu trietilamonium 4,4'-bipirazolat în metanol într-o proporție molară variată conducea la formarea complexului 1:1 de culoare verde $[(L)Ni_2(Hbpz)]ClO_4$ (**32**-ClO₄), probabil ca rezultat al cerințelor sterice ale grupelor *terț*-butil. Complecșii nichelului(II) cu ligandul neutru *bpdz* au fost inaccesibili din 1-ClO₄. Reacția de substituție reușește numai cu complexul mai labil de perclorat **2**-ClO₄, însă se formează doar complexul în proporție de 1:1. Astfel, tratarea soluției de acetonitril a **1**-ClO₄ cu *bpdz* generează o soluție galbenă-brună, din care cristalele brune de $[(L)Ni_2(bpdz)](ClO_4)_2$ (**33**-(ClO₄)_2) pot fi izolate cu un randament de 80%. Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 3.

La această etapă, era evident că complecșii tetranucleari de Ni₄ vor fi accesibili numai cu bipirazolii mai lungi sau cu un precursor mai puțin voluminos al subunității [(L)Ni₂]. Într-adevar, prin reacția **1**-ClO₄ cu 0,5 echivalenți molari de (bpzb)²⁻ (pregătit *in situ* din H₂bpzb și NEt₃) în metanol, urmat de adiția unui exces de LiClO₄ și recristalizarea din acetonitril, rezultă obținerea complexului verde [(L)Ni₂)₂(bpzb)](ClO₄)₂ (**34**-(ClO₄)₂) cu un randament de 76%. Similar, reacția [(L²)Ni₂(μ -Cl)]ClO₄ cu o jumătate de echivalent molar de (*bpz*)²⁻ în metanol urmat de adiția unui exces de LiClO₄ produce specia tetranucleară [(L²) Ni₂)₂(bpz)](ClO₄)₂ (**35**-(ClO₄)₂), o substanță cu nuanță verde-închis, stabilă la aer. Complecșii **34** și **35** au fost, de asemenea, izolați ca săruri de tetrafenilborat. Pentru toți compușii, analizele elementale sunt satisfăcătoare, iar caracterizarea lor s-a efectuat prin spectroscopia în IR și UV/Vis, iar compușii (**32**-BPh₄·1,5MeCN, **33**-(ClO₄)₂·3MeCN, **34**-(BPh₄)₂·6MeCN·2H₂O și **35**-(BPh₄)₂ 2CH₂Cl₂) și prin difracția cu raze-X (Anexa 3).

Spectrele în infraroşu ale tuturor compuşilor manifestă benzi caracteristice pentru ligandul macrociclic şi anionii exteriori, însă nu sunt informative în ceea ce priveşte conformația ligandului de suport şi a coliganzilor. Numai banda la 3385 cm⁻¹ în spectrul IR a **32**-BPh₄ poate fi atribuită vibrațiilor de întindere N···H a restului de pirazolat deprotonat. Spectrele electronice de absorbție a complecşilor de nichel(II) au fost înregistrate în regiunea 300-1600 nm în soluție de acetonitril. Spectrele complecşilor cu pirazolul **32, 34** şi **35** manifestă două benzi de absorbție la 640 şi 1190 nm, tipice pentru ionii de Ni^{II} (S = 1) octaedrici. Valorile observate sunt comparabile cu ale [L'Ni₂(pz)]⁺ (pz-pirazol), care servesc ca indice al funcției de punte $\mu_{1,2}$ -pirazol şi coordinarea N₄S₂ pseudooctaedrică în jurul atomilor de Ni. Spectrul UV/Vis al complexului cu bipiridazina 33-ClO₄ este similar dar nu identic cu cel al **32**-BPh₄, manifestând două benzi slabe la 608 şi 1100 nm. Absorbția corespunzătoare în [L'Ni₂(pydz)]²⁺ (pydz –

piridazin) a fost observată la 615 și 1095 nm. Diferența neînsemnată în poziția tranziției *d-d* indică asupra faptului că fiecare complex își păstrează integritatea sa în soluții.

Monocristalele de **32**-BPh₄·1,5MeCN au fost obținute prin evaporarea lentă a soluției **32**-BPh₄ în acetonitril/etanol (1:1). Structura moleculară este compusă din cationi binucleari $[(L)Ni_2(\mu-Hbpz)]^+$, anioni de tetrafenilborat și molecule de acetonitril ca solvent de cristalizare. O reprezentare ORTEP a structurii complexului **32** este expusă în Figura 3.10.

Ligandul bipirazolat reacționează ca un ligand bidentat cu o unitate binucleară $[(L)Ni_2]^{2+}$ prin atomii N(7) și N(8) din inel. Atomii N(9) și N(10) rămân necoordinați, atomul de hidrogen legat de atomul N(9) fiind inclus în interacțiunea legăturii de hidrogen cu o moleculă solvată adiacentă de acetonitril (N(9)···N(11) 2,975 Å). Distanța dintre atomul N din acetonitrilă și N(10) este de 3,652 Å. Distanțele corespunzătoare C-C, C-N și N-N a două inele cu cinci membri ai dianionului (*bpz*)²⁻ nu se deosebesc semnificativ una de alta, cea mai mare diferență stabilindu-se pentru legăturile N–N (N(7) – N(8) 1,384(2) Å, N(9) – N(10) 1,329(2) Å), ceea ce este o dovadă că ambele heterocicluri nu sunt strict coplanare. Unghiul diedral dintre două inele cu cinci membri este 25,6°. Legătura C(40) – C(42) are lungimea 1,472(2) Å și indică asupra legăturii C– C ordinare.



Fig. 3.10. Reprezentarea ORTEP a structurii cationului [L¹Ni^{II}₂(Hbpz)]⁺ în cristalele 32-[BPh₄] 1.5MeCN. Atomii de hidrogen cu excepția H(9) au fost omiși pentru claritate

Subunitatea $[(L))Ni_2]^{2+}$ în **32** și compușii descriși mai jos sunt similari din punct de vedere structural și distanțele Ni–N și Ni–S sunt cuprinse într-un domeniu foarte îngust. Distanța Ni–Ni este de 3,373(1) Å, fiind aproape identică cu cea în $[(L)Ni_2(pz)]BPh_4$ (3,389(1) Å). În general, această structură demonstrează că restul bipirazolat nu poate lega două unități de

[(L)Ni₂]²⁺, luând în considerație cerințele sterice ale grupelor *terț*-Bu, care împiedică formarea complexului tetranuclear, fapt confirmat prin descifrarea structurii cristaline a complexului **35**-(BPh₄)₂.

Figura 3.11 demonstrează structura complexului binuclear de Ni₂^{II} în cristalele **33**-(ClO₄)₂·3MeCN. În acest caz ligandul 4,4'-bipiridazin se comportă că o grupă bidentată, coordinându-se numai 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_{piridazin} de 2,159(2) Å este semnificativ mai mare decât distanța Ni–N_{pirazolat} 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**. O comportare similară a fost descrisă anterior pentru compusul $[(L)Ni_2(pydz)]^{2+}$ și $[(L)Ni_2(pz)]^{2+}$. Ca și în cazul **32** coordinarea inelului de piridazină la ionul de Ni^{II} se rezumă întro slabă alongare a lungimii legăturii N···N (N(7)-N(8) = 1,336(2) vs N(9)···N(10) = 1,366(2) Å). În același mod, două inele cu șase membri sunt înclinate unul față de altul sub un unghi de 25,2°.



Fig. 3.11. Structura dicationului [(L)Ni^{II}₂(bpdz)]²⁺ în cristalele 33-[ClO₄]₂·3MeCN. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate

Combinația complexă **34**-(BPh₄)₂·6MeCN·2H₂O cristalizează în grupa spațială triclinică PĪ cu sașe molecule de acetonitril co-cristalizate și două molecule de apă. Combinația complexă $[(LNi_2)_2(bpzb)]_2^+$ este centrosimetrică (Figura 3.12). Structura **34** fără echivoc confirmă abilitatea 1,4-bis(4'-pirazol)benzen de a lega două unități de $[(L)Ni_2]^{2+}$. Patru ioni de nichel(II) hexacoordinați sunt aranjați într-un mod dreptunghiular, distanțele Ni–Ni fiind 3,349(1) Å $[(L)Ni_2(pydz)]^{2+}$ [Ni(1)···Ni(2)] și 14,040(1) Å [Ni(1)···Ni(2')] respectiv.



Fig. 3.12. Stânga: reprezentarea van der Waals a dicationului [(LNi^{II}₂)₂(*bpzb*)]²⁺ în cristalele 34-[BPh₄]₂·6MeCN·2H₂O. Mijloc: reprezentarea ORTEP a miezului structurii 34 cu numerotarea atomilor. Dreapta: orientarea reciprocă a planurilor Ni₂pirazolat în 34

De notat, că planurile Ni₂-pirazolat sunt coplanare unul față de altul, iar inelul aromatic central este puțin răsucit în afara acestui plan ($\tau = 23,8^{\circ}$). Lungimea legăturii metal–ligand în unitatea $[(L)Ni_2(pirazol)]^{2+}$ nu indică anomalii și este similară cu cea din **32**. Nu au fost identificate interacțiuni intermoleculare semnificative între complecșii Ni₄. Cea mai scurtă distanță intermoleculară Ni…Ni este de 7,806(1) Å.

Cristalele de **35**-(BPh₄)₂·2CH₂Cl₂ sunt triclinice, grupa spațială PĪ. O vedere ORTEP a structurii dicationului **35** și a miezului central este prezentată în Figura 3.13. Acesta manifestă cristalografic o simetrie de inversie impusă. Într-un contrast extraordinar cu **32**, resturile bipirazolate în **35** se comportă ca un ligand tetradentat de punte unind două subunități binucleare $[(L^2Ni_2], cel mai probabil că o consecință a absenței grupelor$ *tert* $-Bu în <math>(L^2)^2$. Ligandul bipirazolat ia o conformație planară și planul Ni₂N₂ este doar puțin răsucit față de planul bipirazolat (unghiul de îndoire 165,4°). Distanța Ni…Ni de 3,448(1) Å este aceeași ca și în **32**. Distanța **d** între centrele axei Ni…Ni a subunității binucleare se ridică la 9,184(1) Å, care este semnificativ mai mică decât distanța corespunzătoare în **34**. Lungimea legăturilor și a unghiurilor în jurul atomilor de Ni în unitatea $[(L^2)Ni_2]^{2+}$ nu manifestă particularități neobișnuite. Distanța medie Ni…S, Ni…N_{amin} și Ni…N_{pirazolat} este de 2,018(3), 2,291(3) și 2,517(1) Å, respectiv. De fapt, aceleași distanțe au fost observate și în **32**. Un număr mare de complecși polimerici ai metalelor conținând liganzii bipirazolați a fost caracterizat structural [266-268], complexul **35** este primul

tip discret a (bpz)²⁻. În general, această structură demonstrează cu claritate că două unități bioctaedrice pot fi legate de dianionul bipirazolat.



Fig. 3.13. Stânga: reprezentarea van der Waals a dicationului [(L²Ni^{II}₂)₂(μ-bipirazolat)]²⁺
 în cristalele 35-[BPh₄]₂·2CH₂Cl₂. Mijloc: reprezentarea ORTEP a miezului structurii 35 cu numerotarea atomilor în schemă. Dreapta: înclinarea planurilor de Ni₂-pirazolat în 35

Pentru obținerea configurației electronice a **35**-(BPh₄)₂ datele dependenței susceptibilității magnetice de temperatură au fost detectate în intervalul 2-295 K folosind magnetometrul SQUID cu aplicarea unui câmp magnetic extern de 0,2 T. Figura 3.14 prezintă diagrama dependenței momentului magnetic efectiv de temperatură pentru **35**-(BPh₄)₂. Momentul magnetic efectiv se mărește de la 6,75 μ_B la 295 K până la o valoare maximă de 7,59 μ_B la 22 K.



Fig. 3.14. Dependența μ_{ef} (pentru complexul tetranuclear) de temperatură pentru 35-[BPh₄]₂. Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică, iar linia punctată - cea mai bună fitare pentru modelul dimeric
Diminuând temperatura în continuare, momentul magnetic se micșorează până la 6,97 μ_B la 2 K. Cu toate că, momentul magnetic efectiv la 22 K este mai mic decât cel așteptat pentru valoarea numai unui spin de 9,84 μ_B , pentru S_T = 4 rezultat din cuplarea feromagnetică a patru ioni de Ni^{II} (S_i = 1, g = 2,20), este mai mare decât valoarea de 6,22 μ_B calculată pentru patru ioni de Ni^{II} neinteracționați. Această comportare indică asupra unei interacțiuni feromagnetice slabe de schimb între ionii de Ni^{II} în subunitățile binucleare, dar neînsemnate în cuplarea transversală prin puntea bipirazolată. Acest fapt nu este surprinzător, considerând distanța lungă dintre ionii de nichel(II) dintre subunitățile bioctaedrice. S-a stabilit, că interacțiunea magnetică de schimb prin restul de dipirazolat nu este semnificativă ($J_2 < 0,1$ cm⁻¹), iar proprietățile magnetice ale complexului **35** sunt exclusiv bazate pe cuplarea de schimb în subunitatea binucleară [(L²)Ni₂(pirazolat)]⁺.

Datele magnetice reproduse prin Hamiltonianul potrivit (ec 1, Anexa 1) (Figura 3.14), generează $J_1 = +24,14 \text{ cm}^{-1}$, g = 2,19, D = 4,85 cm⁻¹ și $\rho = 0,020\%$, indicând o slabă cuplare feromagnetică între doi ioni de Ni^{II}. Toate aceste valori sunt în concordanță cu cele raportate pentru alți complecși binucleari de nichel(II) cu L²⁻ fiind o dovadă a absenței unei cuplări de schimb interdimerică semnificativă în **35**-(BPh₄)₂.

Trebuie de notat că există un mare interes în ce privește interactiunea de superschimb în dependență de distanța dintre ionii paramagnetici ai metalelor de tranziție legați prin punte cu liganzi organici spațiali întinși. Astfel, a fost obținut un număr mare de dimeri ai cuprului(II) legați prin punte cu dicarboxilați cu separarea Cu···Cu de la 5 până la 15 Å și stabilite proprietățile lor magnetice [271-274]. Interacțiunea magnetică de schimb se micsorează rapid cu mărirea separării Cu···Cu și valoarea lui *J*, determinată experimental, atinge valori prezise de relația lui Coffman-Buettner $|J| \leq 1$ cm⁻¹ pentru D(M···M) ≥ 9 Å [275]. Această constatare poate fi aplicată, de asemenea, și pentru alți ioni ai metalelor paramagnetice [276]. Merită să menționăm, că coplanaritatea a două planuri Ni₂-pirazolat în **35** nu confirmă interacțiunea magnetică de schimb prin restul de pirazolat.

3.3 Combinații complexe macrociclice ale nichelului(II), având ca punte anioni tetrazolați

În compartimentul precedent a fost descrisă sinteza unor complecși de tipul $[(L)Ni_2(L')]^{n+}$ purtători de N-heterocicluri cu cinci și șase membri drept coliganzi. A fost, de asemenea, descrisă structura cristalină a complecșilor cu pirazolul $(CH)_3N_2^{-}$, pz) $[(L)Ni_2(pz)]^+$ și piridazina $(CH)_4N_2$, pydz) $[(L)Ni_2(pydz)]^{2+}$. Considerând importanța biologică și medicinală a azolilor [277], obținerea combinațiilor complexe de acest tip de liganzi și studiul modului de coordinare a acestora la fragmentul $[(L)Ni_2]^{2+}$ prezintă un interes sporit. Literatura de specialitate include puține aspecte privind acest tip de compuși coordinativi [278].

Tetrazolii au fost sintetizați în baza unei metode modificate, ce constă în heterociclizarea trietilortoformiatului cu azidă de sodiu și clorură de amoniu [279]. Prepararea 5R-tetrazolilor (R = Me, Ph) din nitrilii corespunzători și azida de sodiu a fost descrisă anterior în [280]. S-a constatat, că toți tetrazolații [R = H(**36**), Me(**37**), Ph(**38**)] (preparați *in situ* din tetrazolii liberi și trietilamină) reacționează ușor cu **1**-ClO₄ în metanol, timp de câteva ore, producând complecșii **36-39** de culoare verde, care pot fi izolați ca produși cristalini sub formă de sare de perclorat cu un randament > 80% (Figura 3.15, Metodele de sinteză a compușilor macrociclici și datele spectrale sunt prezentate în Anexa 3).



Fig. 3.15. Schema cu sinteza combinațiilor complexe cu tetrazolii 36-39.

Ligandul 5,5-tetrazol-(1,4-fenilen)bis-1H-tetrazol (H₂pbtz), necesar pentru sinteza complexului **39**, a fost sintetizat pornind de la 1,4-dicianobenzen conform [280]. Complexul tetranuclear $[(L)Ni_2(1,4-(CN_4)_2-C_6H_4)][BPh_4]_2$ (**39**) a fost preparat prin reacția de substituție dintre complexul **1**-ClO₄ si trietilamoniu de 5,5 '- (1,4-fenilen)bis-1H-tetrazolato (preparat *in situ* din bis-tetrazolul corespunzător și trietilamina) într-un raport molar de 1:2, urmat de o precipitare cu LiClO₄ și ulterior prin reacția de schimb cu NaBPh₄, randamentul fiind de 64% (Anexa 3). Legătura dintre cele două fragmente $[(L)Ni^{II}_2]^{2+}$ și ligandul bis-tetrazolat este o etapa simplă și ușoară, însă solubilitatea produsului este scăzută. O abordare similară a fost utilizată pentru a obține complexul tetranuclear **34**.

Comportarea liganzilor tetrazolat este similară cu cea a liganzilor carboxilat, care de asemenea substituie cu ușurință ionul de halogen punte în 1-ClO₄. Complecșii 36-ClO₄ - 39-(ClO₄)₂ sunt stabili în soluții și de aceea pot fi supuși metatezei sărurilor cu NaBPh₄ pentru a genera speciile cu tetrafenilborat corespunzătoare (Anexa 3).

Compușii sintetizați sunt stabili atât în stare solidă, cât și în soluții, ușor solubili în diverși solvenți organici polari aprotici, precum dimetilformamida, acetonitrilul și diclormetanul, însă puțin solubili în alcool (metilic, etilic) și practic insolubili în apă. La încălzire se descompun fără topire sau explozie.

Analizele elementale ale tuturor compuşilor sunt satisfăcătoare. Suplimentar aceșteia au fost caracterizați prin spectroscopia în IR-, UV/Vis și cu ajutorul difracției cu raze X. În soluții de acetonitril complecșii **36-39** manifestă patru absorbții maxime intense în regiunea 250-500 nm, caracteristice pentru complecșii de nichel(II) cu L²⁻. Unele benzi la ~ 270 nm și ~ 300 nm pot fi atribuite tranzițiilor π - π^* din interiorul inelelor aromatice ale ligandului de suport, în timp ce altele la ~ 330 nm și ~ 381 nm pot fi cauzate de absorbția de transfer a sarcinii tiofenolat-Ni^{II}. Absorbțiile UV/Vis, care se datorează tetrazolaților nu au fost detectate. Mai sus de 500 nm, fiecare complex manifestă două benzi de absorbție slabe la 619 și 1135 nm. Dependența pozițiilor benzilor de substituentul în poziția 5 a ligandului tetrazolat este nesemnificativă. Două benzi pot fi atribuite tranzițiiel de spin permisă ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g} (v_2)$ și ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g} (v_1)$, tranzițiilor ionului de nichel(II) (S = 1) (în simetria O_h pentru simplitate). Tranziția ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g} (P)$ este probabil obscurată de tranzițiile puternice LMCT. De la tranziția ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g} (P)$ este probabil obscurată de tranziții octaedrice $\Delta_{oct} \approx 8810$ cm⁻¹. Asemenea valori joase pentru $\Delta_{oct} (\Delta_{oct} Ni(H_2O)_6 = 8500$ cm⁻¹) sunt tipice pentru complecșii [(L)Ni(L')]⁺ conținând cromoforul Ni^{II}N₄S₂ (Δ_{oct} (L' – pirazol) = 8475 cm⁻¹, Δ_{oct} (L' –hidrazină) = 8977 cm⁻¹, Δ_{oct} (L' – piridazină) = 9132 cm⁻¹.

Specia solidă cu tetrafenilborat **39** este stabilă în aer și este solubilă în solvenți aprotici, precum dimetilformamida, diclormetanul și acetonitrilul, însă practic insolubilă în metanol, etanol și apă. Spectrul de masă (metoda ionizarea electrospray-ESI-MS, mod pozitiv) al unei soluții diluate de CH₂Cl₂ a complexului **39** prezintă un pic molecular de ioni cu distribuirea corectă izotopică pentru dicationul **39**²⁺ (m/z = 891,36). Două benzi de absorbție proeminente sunt descoperite în spectrul UV/Vis a **39** în CH₂Cl₂, ca și în complecșii Ni₂-tetrazolați cu punte 36-39, la 615 și 1133 nm. Acestea sunt atribuite tranzițiilor de spin permise ${}^{3}A_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{1g} (v_2)$ și ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g} (v_1)$ a ionului de nichel(II) (S = 1). Valorile observate sunt apropiate și comparative cu cele din compușii **36-39**, reprezentând indici ai coordinării pseudo-octaedrice N₃S₂N^{tetrazolat} în jurul atomilor de metal. Intensitățile v₁ și v₂ sunt aproximativ de două ori mai mari decât cele din **36-39**, și corespund cu cele ale compusului **39** în proporție 2:1. Spectrul în UV/Vis al complexului **32** evidențiază patru benzi pronunțate la 231, 270, 336, și 391 nm, primele trei fiind atribuite tranzițiilor π - π * în cadrul unităților de tiofenolat ale fragmentului [(L)Ni₂]⁺, iar banda de la 391 nm - absorbției transferului de sarcină tiofenolat \rightarrow Ni^{II}. Toate aceste constatări indică asupra faptului, că complexul tetranuclear **39** își menține integritatea sa în soluție.

Liganzii tetrazolați manifestă o varietate bogată de moduri de coordinare [278]. După cum reiese din Figura3.16, tetrazolații pot coordina prin unul, doi, trei sau patru atomi de azot ai endociclurilor. Tipul de coordinare depinde de caracteristicile electronice și sterice ale substituentului R și capacitatea lui de a forma legături cu ionul de metal. În plus, în complecșii cu liganzi micști, coligandul influențează asupra modurilor de coordinare a tetrazolilor [278].



Fig. 3.16. Schema cu modurile de coordinare a liganzilor tetrazolați în combinațiile complexe ale metalelor

Considerând structurile complecșilor hexaazaditiofenolați $[(L)Ni_2(L')]^{n+}$ cu Nheterocicluri presupunem, că coordinarea anionilor tetrazolați are loc prin doi atomi de azot vecini. În general, modul $\mu_{2,3}$ -punte [281] este mult mai favorabil decât modul $\mu_{1,2}$ -punte [282] pentru acest tip de compuși. Determinarea structurilor cristaline, descrise mai jos, au demonstrat că se confirmă această concluzie în cazul tuturor celor trei combinații complexe **36-39**.

Structurile complecşilor **36**-BPh₄·MeCN, **37**-BPh₄·2MeCN şi **38**-BPh₄·MeCN au fost determinate prin difracția cu raze X a unui monocristal. Imaginile ORTEP a structurilor moleculare a cationilor **36-38** sunt prezentate în Figurile 3.18-3.20. Numerotarea schematică a atomilor folosită pentru miezul central N₃Ni(μ -S)₂(μ -N₄CR)NiN₃ în **36** este aplicată și la **37** și **38** pentru a facilita compararea lor structurală. Datele pentru [(L)Ni₂(pz)]⁺ (**28**) și [(L)Ni₂(pydz)]⁺ (**29**) sunt prezentate pentru comparație.



Fig. 3.18. Structura cationului 36 în cristalele 36-[BPh₄]·MeCN. Atomii de hidrogen, cu excepția H(39), sunt omiși pentru claritate



Fig. 3.19. Structura cationului 37 în cristalele 37-[BPh₄]·2MeCN. Atomii de hidrogen, cu excepția celor legați cu C(40), sunt omiși pentru claritate

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). Macrociclul își asumă conformația conică, care este tipică pentru combinațiile complexe $[(L)Ni_2(L')]^+$ când este legat cu liganzi de punte L' multiatomari. Toate unitățile tetrazolate sunt planare. Distanțele N–N și N–C ale inelelor tetrazolate în **36-38** diferă semnificativ de distanțele corespunzătoare ale 5-R-tetrazolilor în stare liberă. În special, este afectată legătura N(7)-N(9). Astfel pentru 1-H-tetrazol și 5-metil-tetrazol aceste lungimi de legătura sunt de 1,295(3) Å [283] și 1,285(3) Å [284] mult mai scurte decât în combinațiile **36-38**, media fiind de 1,354(3) Å. Schimbări similare neînsemnate au fost observate pentru complecșii cu tetrazolații înrudiți cu coordinarea- $\mu_{2,3}$ [281]. Cea mai mare diferență în **36-38** probabil este asociată cu aciditatea puternică Lewis a ionilor de nichel(II). În complexul **37** toate trei lungimi de legătura N-N sunt identice în domeniul erorii experimentale, în timp ce în **36** acestea variază de la 1,317(2) până la 1,367(2) Å, iar în **38** de la 1,317(4) până la 1,360(4) Å.



Fig. 3.20. Structura cationului 38 în cristalele 38-[BPh4]·MeCN. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

Lungimea medie a legăturii Ni-N(heterociclu) este 2,079(2) Å (**36**), 2,067(2) Å (**37**) și 2,061(3) Å (**38**), valori intermediare între cele din complecșii cu pirazolul **28** (în medie 2,043(2) Å) și cu piridazină **29** (în medie 2,175(2) Å). Acest fapt sugerează, că afinitatea de legătură a anionilor tetrazolați, față de subunitatea [(L)Ni₂]²⁺, este intermediară între heterociclurile de pirazol și diazină neutră. Nu există particularități neobișnuite în ceea ce privește lungimea legăturilor și unghiurilor în jurul atomilor de nichel (II). Distanțele medii ale Ni–N_{amina} și Ni–S sunt 2,239(2) și 2,4870(8) Å respectiv. Valori similare au fost observate în alți complecși ai Ni(II) cu L²⁻ cu liganzi N-donori. În general, structurile demonstrează, că unitatea [(L)Ni₂]²⁺ poate să-și extindă cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea liganzilor tetrazolați cu modul- $\mu_{2,3}$ de punte.

Cristale potrivite pentru difracția cu raze X ale combinației complexe **39**-2MeCN au fost obținute prin două metode diferite. În primă încercare, cristalele au fost obținute prin difuzia lentă a metanolului într-o soluție de **39** în diclormetan. Din păcate, aceste cristale au prezentat o valoare a mărimii R nesatisfăcătoare din cauza moleculelor de CH_2Cl_2 puternic dezordonate în structura cristalului, ceea ce a necesitat folosirea metodei SQUEEZE PLATON [285]. Evaporarea lentă a unui amestec de soluții acetonitril/etanol a **39** generează cristale de **39**-2MeCN oferind o valoare a mărimii R mult mai bună. Ambele structuri cristaline sunt compuse din dicationii tetranucleari [{(L)Ni₂} $_2(1,4-(CN_4)_2C_6H_4)]^{2+}$, anionii tetrafenilborat și moleculele de solvent de acetonitril (sau diclormetan), respectiv. Structura **39**-2MeCN este reprezentativă și

va fi descrisă detaliat. Înfățișarea ORTEP a structurii dicationului centrosimetric **39** este prezentată în Figura 3.21. Datele metrice pentru complexul bispirazolat corespunzător $[\{(L)Ni_2\}_2(1,4-(C_3H_2N_2)_2C_6H_4)]^{2+}$ (**34**) sunt incluse pentru comparație. Unitatea bistetrazolată acționează ca ligand tetradentat de punte care unește două fragmente dinucleare $[Ni_2^{IL}]^{2+}$ prin atomii de azot N(7) și N(9) din inel. Fragmentul $[Ni_2L]^{2+}$ în **34** și **39** structural este asemănător, iar distanțele Ni-N și Ni-S se situează într-un interval foarte îngust.



Fig. 3.21. Stânga: diagrama Van der Waals a dicationului [{(L)Ni₂}₂(1,4-(CN₄)₂C₆H₄)]²⁺ în cristale 39-2MeCN. Dreapta: reprezentarea ORTEP a structurii de bază din 39 cu atomii din sistem etichetați

Distanta Ni····Ni în **39** este 3,442 (1) Å, asemănătoare cu cea din **34** și alți complecși dinucleari de nichel(II) cu punte tetrazolată. Lungimile legăturilor Ni- N^{tetrazolat} nu denotă nici o anomalie și sunt comparabile cu cele din **34**. Fiecare atom Ni^{II} este înconjurat într-o manieră octaedrică extrem de distorsionată de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport L^{2^-} și un atom de azot din grupul de tetrazolați.

Diferența structurală majoră între **34** și **39** se referă la conformațiile coliganzilor tetradentați (Figura 3.22). În **34**, planurile heterociclice Ni₂ sunt coplanare unul față de altul, iar inelul aromatic central este răsucit din acest plan, unghiul diedral fiind $\tau = 23,8(2)^{\circ}$. În **34**-2MeCN, planurile Ni₂N₂ sunt ușor îndoite spre planul tetrazolat (unghiul de îndoire = 173,4(2)°). Unghiul de răsucire între inelul aromatic central și planurile tetrazolat este mai mic, atingând 12,7(6)°. Datele corespunzătoare, pentru **39**-CH₂Cl₂ sunt 178,0(1)° și 5,7(3)°. În contrast cu **34**,

există două distanțe intramoleculare scurte C···C între grupurile de metil *t*-Bu și inelul aromatic (d (C^{tBuMe} centrul inelului fenil): 3,634 Å), indice al interacțiunii CH ... π [286].



Fig. 3.22. Orientarea reciprocă a Ni₂tetrazolat și planurilor Ni₂pirazolat în 39-2MeCN, 39-CH₂Cl₂ și 34-6MeCN·2H₂O, respective

Figura 3.23 prezintă o asamblare a moleculelor în structurile **39**-CH₂Cl₂ și **39**-2MeCN. După cum se poate observa, nu există interacțiuni semnificative intermoleculare între complecșii Ni4. Cea mai scurtă distanță intermoleculară Ni…Ni este egală cu 8,460(1) Å. Distanța dintre centrul axei Ni…Ni a subunităților binucleare constituie 13,261(1) Å [8]. Distanțele N–N și N–C a liganzilor tetrazolați, în **39** diferă semnificativ de cele corespunzătoare anionilor liberi 5,5"-(1,4-fenilen) bis-1H-tetrazol [287] și necoordinat 5,5'-(1,4-fenilen) bis-1H-tetrazolat [288].



Fig. 3.23. Ambalarea moleculelor în 39-CH₂Cl₂ (stânga) și 39-2MeCN (dreapta). Atomii de hidrogen, moleculele de solvent și contranionii au fost omiși pentru claritate.

Deosebit de afectată este legătura N(9)–N(7). Astfel, pentru bistetrazol și bistetrazolați aceste lungimi de legătură sunt de 1,298(2) Å și 1,295(1) Å, mult mai scurte decât 1,354(3) Å în **34** sau 1,349(5) Å în **39**. Diferențe similare au fost observate și pentru setul de complecși tetrazolați **36**-**38** care indică legături N-N de 1,367(3), 1,331(3) și 1,353(5) Å.

Pentru complecșii **36-39**, măsurătorile dependenței susceptibilității magnetice de temperatură au fost efectuate cu ajutorul unui magnetometru MPMS 7XL SQUID (Quantum Design magnetometru) în vederea stabilirii prezenței interacțiuni magnetice de schimb în combinațiile complexe sintetizate. Datele susceptibilității au fost înregistrate pentru mostrele uscate în formă de praf între 2 și 300 K într-un câmp extern aplicat de 1,0 T. Dependența de temperatură a momentului magnetic eficient pentru cei patru complecși este prezentată în Figura 3.24.



Fig. 3.24. Dependența de temperatură a μ_{eff} pentru 36 (steluțe), 37 (pătrate), 38 (triunghi-uri) și 39 (cercuri). Liniile continue reprezintă cea mai bină fitare teoretică

Complecșii **36-38** prezintă proprietăți magnetice similare. La temperatura camerei, valorile respective ale μ_{eff} sunt 4,71 μ_B , 4,67 μ_B și 4,67 μ_B pentru fiecare complex binuclear. Odată cu scăderea temperaturii, valorile μ_{eff} cresc în mod constant la valori maxime de 5,60 μ_B (14 K), 5,35 μ_B (22 K) și 5,30 μ_B (20 K) pentru **36, 37** și **38**, respectiv. La diminuarea temperaturii, aceste valori scad din nou la 4,98 μ_B , 4,18 μ_B și 4,35 μ_B la 2 K. Acest fapt are loc, probabil, datorită efectelor de saturație sau divizării în câmp zero a nichelului(II).

Pentru complexul tetranuclear **39** s-a observat un comportament ușor diferit. Aici la început μ_B crește de la 6,54 μ_B la 300 K la o valoare maximă de 7,65 μ_B la 18 K, apoi scade până la 5,62 μ_B la 2 K. Scăderea bruscă a μ_B mai jos de 18 K este cauzată, probabil, de divizarea în câmp zero a Ni^{II}. Deși μ_{eff} la 18 K este mai mic decât valoarea pentru spin așteptat de 9,84 μ_B

pentru $S_T = 4$ stare de bază ($S_i = 1$, $g_i = 2,20$) este mai mare decât 6,22 μ_B , care ar fi așteptat pentru patru ioni de Ni^{II} neinteracționați. Această constatare este comparativă cu cea observată pentru complecșii dipirazolați structural similari [(L^2Ni)₂(bpz)[BPh₄] (**35**), în care, de asemenea, nu are loc o cuplare interdimerică de schimb semnificativă. Concluzionăm, că interacțiunea slabă feromagnetică de schimb poate fi observată în cadrul subunităților dinucleare, dar practic nu a fost depistată nici o interacțiune prin puntea bis-tetrazolată.

Datele experimentale pentru compușii binucleari **36-38** au fost fitate cu spin Hamiltonianul potrivit (eq. 1, Anexa 1) în intervalul de temperatură de la 2 până la 300 K, asumându-se valorile lui D și g identice pentru doi ioni de Ni^{II} în fiecare complex. Datele sunt prezentate în Tabelulul 3.3, în care sunt incluse și datele structurale selectate. Pentru comparație sunt incluse datele caracteristice complexului pirazolat **34**. Pentru complecșii **36-38** menționați mai sus valoarea J_1 determinată a constituit +13,5 cm⁻¹, +19,9 cm⁻¹ și +19,2 cm⁻¹. Valorile lui g, de asemenea, arată o distribuție foarte îngustă, și anume - 2,28, 2,20 și 2,17. De asemenea, au fost determinate valorile lui D, toate fiind cu mult sub 10 cm⁻¹ (Tabelul 3.3). Cu toate că, includerea parametrului D îmbunătățește fitarea foarte mult, valorile *J* nu sunt afectate de includerea acestuia, valorile derivate ale lui D sunt mai degrabă orientative. Valorile lui *J*₁, *g* și D sunt foarte asemănătoare, ceea ce confirmă că complecșii **36-38** sunt structural similari (Tabelul 3.3).

Figura 3.25 ilustrează căile de cuplare de schimb utilizate pentru modelarea datelor susceptibilității complexului tetranuclear **32**. În acest model, interacțiunea de schimb dintre ionii de Ni^{II} în subunitatea binucleară este reprezentată prin J_1 , în timp ce J_2 descrie interacțiunea interdimerică peste puntea bistetrazolată.



Fig. 3.25. Schema căilor de schimb magnetic utilizate pentru simularea datelor susceptibilității magnetice a complexului tetranuclear 39 (stânga), precum și în complecșii dinucleari 36-38 (dreapta)

Parametrii de scindare în câmp zero D și valorile lui **g** au fost considerate a fi identice pentru toți cei patru ioni Ni^{II}. Fitarea datelor experimentale pe parcursul intervalului de temperatură completă a condus la $J_1 = +15,2$ cm⁻¹, $J_2 = +0,1$ cm⁻¹, g = 2,21 și D = +10,80 cm⁻¹.

Fitarea la temperaturi joase a fost semnificativ îmbunătățită prin includerea parametrului D, însă trebuie considerat faptul că măsurarea dependenței susceptibilității magnetice de temperatură nu este adecvată pentru determinarea valorilor lui D, acestea din urmă ar trebui considerate mai degrabă indicative decât definite. Fitarea teoretică relevă faptul, că în afară de cuplarea de schimb așteptată în subunitățile binucleare, nu apare o cuplare semnificativă ($J_2 = +0.1 \text{ cm}^{-1}$) prin puntea tetrazolată.

	34	36	37	38 ^[a]	39 ^[b]
$J_1 [cm^{-1}]$	+24,0	+13,5	+20,0	+19,2	+15,2
$J_{20}[\rm{cm}^{-1}]$	<0,1	-	_	_	+0,1
<i>g</i> ^[c]	2,19	2,28	2,20	2,17	2,21
$ D [cm^{-1}] [c]$	4,82	0,98	8,10	5,85	10,80
Ni⋯Ni [Å]	3,373(1)	3,455(1)	3,425(1)	3,447(1)	3,4253(1)
S–Ni–S [°] ^[d]	82,10(2)	79,79(2)	80,30(3)	79,74(4)	80,42(2)
Ni–S–Ni [°] ^[d]	85,53(2)	88,03(2)	87,12(3)	87,92(4)	87,27(2)
N(7)–N(9) [Å]	1,368(2)	1,367(3)	1,331(3)	1,353(5)	1,321(3)
Ni–N _{coligand} ^[d]	2,021(2)	2,080(2)	2,067(2)	2,061(3)	2,063(4)

Tabelul 3.3. Parametrii magnetici J_1 [cm⁻¹], J_2 [cm⁻¹], g şi |D| [cm⁻¹] pentru 34 şi 36-39 şi datele structurale selectate

^[a] Exista două molecule cristalografic independente A și B în unitatea asimetrică. Valorile secunde se referă la molecula B. ^[b] Datele structurale se referă la **39**-CH₂Cl₂. ^[c] Se presupun valori identice pentru fiecare atom de Ni^{II}. ^[d] Valori medii

Datele prezentate în Tabelul 3.3 demonstrează, că complecșii tetrazolați **36-39** au valori J_1 mai mici decât în complexul pirazolat **34**. Acest fapt ar putea fi atribuit puterii de legătură în Ni–N_{coligand} diferențiată. Observația, că complexul tetrazolat **36** are cea mai lungă legătură Ni–N_{coligand} și cea mai mică valoare J_1 este în concordanță cu cele prezentate.

3.4. Concluzii la compartimentul 3

Astfel, prin studiile efectuate s-a demonstrat capacitatea fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ de a coordina o serie de coliganzi, precum anionii NO₃⁻, NO₂⁻, N₃⁻, pirazolat, tetrazoli, 4,4-bipirazol, benzoat și coliganzi neutri (hidrazina, piridazina, ftalazina, 4,4-bipiridazina) și au dovedit, că în fiecare caz se realizează numai una din diversele posibilități ale modului de coordinare. Prezența acestor motive distincte de legătură poate fi urmărita prin mărimea complementară și forma cavității de legătură a fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$. În unele cazuri cavitatea de legături acordă un mod de coordinare neobișnuit ($\mu_{1,3}$ -N₃) sau conformații deosebite (ecliptic N₂H₄) a coliganzilor. În alte cazuri este prezentă interacțiunea intramoleculară "gazdă-oaspete". Cel mai important este, că substraturile exogenoase influențează asupra mai multor proprietăți ale fragmentului binuclear, inclusiv stabilitatea complexului, potențialul redox și starea de spin de bază. Astfel, integritatea complexului este păstrată în soluții, deci reactivitatea acestor combinații complexe poate fi de asemenea examinată.

Prin sinteza noilor liganzi-N4 heterocicli s-a demonstrat obținerea primilor reprezentanți a unei noi clase de complecși tetranucleari ai nichelului(II), în care perechile fragmentelor binucleare [(L)Ni₂] sunt unite prin grupele (bpz)²⁻, (bpzb)²⁻ și 5,5'-(1,4-fenilen) bis-1H-tetrazolat. Izolarea complecșilor binucleari demonstrează, că formarea clusterelor tetranucleari depinde de doi factori: (i) de lungimea coligandului punte; (ii) de cerințele sterice ale ligandului de suport și ținând cont de acești doi factori se pot obține cu ușurință clusteri cu o nuclearitate înaltă precum **27, 28** și **32**.

Combinațiile complexe macrociclice sintetizate există ca compuși stabili și discreți în soluții și în stare solidă, după cum s-a stabilit prin diverse metode spectroscopice (IR-, UV/Vis, ciclovoltamperometrie) și prin analiza cristalografică cu raze-X. Structura cristalină a speciilor cu tetrafenilborat confirmă prezența unităților de tetrazolat cu puntea- $\mu_{2,3}$ demonstrând, că unitatea [(L)Ni₂]²⁺ își poate extinde cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea acestor liganzi.

Complecșii dinucleari de Ni^{II} **29-31** au evidențiat interacțiuni feromagnetice slabe de schimb între ionii de Ni^{II} (S = 1). Magnitudinea interacțiuni de schimb scade odată cu creșterea lungimii legăturii Ni-N-heterociclu. Interacțiunea magnetică de schimb J^2 transversală în complecșii tetranucleari este mai mică decât 0,1 cm⁻¹ sugerând, că cuplarea interdimerică de schimb în **28** și **32** nu are loc. În acest sens fragmentul [(L)Ni₂]²⁺ este un set ideal convenabil pentru cercetarea noilor liganzi de punte extinși pentru capacitatea lor de a transmite interactiunea magnetică de schimb între ionii paramagnetici ai metalelor de tranziție.

4. STABILIZAREA UNOR STĂRI NEOBIȘNUITE ÎN CAVITĂȚILE METALOCICLICE

4.1. Anionul BH₄⁻ în rol de punte în combinații complexe macrociclice de nichel(II)

Interesul pentru complecșii binucleari având ca punte ditiolații, al căror model este o caracteristică a *site*-ului activ al enzimelor de hidrogenază și este un domeniu activ de cercetare [127, 164, 289]. Pentru obținerea unor astfel de compuși, există două strategii principale. Una include adiția unui fragment metal carbonil electrofilic la un metal-complex nucleofilic cu orientarea *cis* a tiolatului funcționalizat [142] și astfel au fost asamblați [NiFeS₂] sau [Fe₂S₂] colegați cu CO și CN, care reprezintă analogi cu structura propusă – *site* active [290, 291]. O altă strategie cuprinde liganzii binucleari macrociclici poliazaditiolați utilizați pentru asamblarea clusterilor [292]. Doar această strategie a luat în considerație obținerea combinațiilor complexe de nichel homodinucleare, însă până în prezent nu este stabilită capacitatea compușilor coordinativi de tip clasic Werner de a lega coliganzi biologic relevanți, precum CO, CN⁻ și H⁻. Cercetările efectuate au permis pentru prima dată să demonstrăm existența unei interacțiuni nichel-hidrogen în astfel de compuși.

Studiul nostru se bazează pe investigațiile recente ale lui Desrochors și colegii [293], care au demonstrat ca ligandul hidro-tris(3,5-dimetil-pirazolil borat) (Tp^{*-}) steric voluminos poate stabiliza o înconjurare a ionului de nichel(II) bogată în hidrogen în [$Tp^*Ni^{II}(\mu-BH_4)$]. Pentru a testa dacă complecșii de nichel similari suportați de ligandul L^{2-} binuclear hexaazaditiofenolat pot coordina anionul de tetrahidrură de bor ca coligand s-au efectuat diverse sinteze, utilizând tetrahidroboratul de tetrabutilamoniu, unica sare solubilă în acetonitril.

Prima tentativă a constat în tratarea soluției de acetonitril a complexului cu punte clor 1-ClO₄ cu ⁿBu₄NBH₄ în atmosferă de argon la temperatura camerei, însă reacția nu a decurs. În cea de-a doua tentativă, utilizând complexul de culoare verde-închis, având ca punte ionul de perclorat **2**-ClO₄, reacția s-a produs, obținându-se o soluție de culoare verde-pală a compusului **40**-ClO₄, având ca punte ionul de hidrură de bor și care a fost izolat ca sare de BPh₄⁻ cu un randament de cca 70%. În absența aerului și a reagenților protici, acest compus este stabil o perioadă îndelungată, atât în stare solidă cât și în soluție. Această stabilitate se datorează faptului, că complexul de nichel(II) având cerințe sterice mai mici față de coliganzi poate fi ușor redus la borohidrura de nichel(II) [294]. Spectrele în IR ale compusului solid **40**-BPh₄, manifestă benzi intense de absorbție la 2390, 2360, 2153 și 2071 cm⁻¹, ceea ce indică asupra restului B-H și legăturii de punte B – H…Ni [295]. Spectrul UV/Vis înregistrat în soluție de acetonitril presupune prezența ionului de Ni(II)-octaedric ($\lambda = 650(v_2)$ și 1074 (v₁)). Confirmarea finală a fost obținută prin difracția cu raze-X descifrând structura cristalină a **40**-BPh₄·2MeCN (Figura 4.1). Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4.



Fig. 4.1. Reprezentarea ORTEP a structurii complexului 40 la probabilitatea elipsoidelor de 50%. Atomii de hidrogen, cu excepția celor ai coligandului BH₄⁻, au fost omiși pentru claritate

După cum se poate observa, ionul de BH_4^- servește ca punte pentru două centre de Ni în mod simetric generând $N_3Ni^{II}(\mu-S)_2(\mu-BH_4)Ni^{II}N_3$ – miezul structurii, care nu a fost observat anterior în investigațiile chimice ale compușilor nichel-tiolat. În stare solidă complexul binuclear de nickel(II) a fost separat de anionul voluminos de tetrafenilborat. Nu s-a detectat nicio interacțiune între moleculele de MeCN ca solvent de cristalizare și cationul [(L)Ni((μ -BH₄)]⁺. Distanța medie Ni –H de 1,89(4) Å este comparabilă cu cea din complexul NiS₄H₂ mononuclear [Ni^{II}(bmp)₃] (bmp = bis(2-mercapto-1-metilimidazolil)-borat) [296], alt complex al Ni(II) bogat în sulf cu interacțiunea B-H···Ni, care a fost structural caracterizat.

Măsurătorile susceptibilității magnetice au fost efectuate pentru depistarea interacțiunilor magnetice de schimb în **40**-BPh₄. Din Figura 4.2 se observă, că valoarea produsului $\chi_m T$ (pentru complexul binuclear) se mărește treptat de la 2,69 cm³K mol⁻¹ la 295 K la maximum de 3,29 cm³ K mol⁻¹ la 28 K, apoi brusc se micșorează până la 2,74 μ_B la 2 K. Această comportare indică o interacțiune feromagnetică de schimb intramoleculară între doi ioni de Ni²⁺ în **40**. Micșorarea abruptă a $\chi_m T$ mai jos de 28 K este probabil datorată divizării în câmp zero a ionilor de Ni^{II}, și nu interacțiunii intermoleculare de schimb.

Fitarea, prin metoda celor mai mici pătrate ale datelor susceptibilității magnetice cu diagonilizarea matricelor pline cu corespunzătorul spin Hamiltonian (ec.1, Anexa 1) au produs $J = 27 \text{ cm}^{-1}$, $D = +4,3 \text{ cm}^{-1}$, și g = 2,09 (iar alternativ $J = 27,5 \text{ cm}^{-1}$, $D = -3,9 \text{ cm}^{-1}$, și g = 2,09). De menționat, că valoarea J de 27 cm⁻¹ este cu mult mai mare decât cea care a fost observată în complecșii binucleari ai nichelului(II) cu L^{2–}, dovadă că interacțiunea feromagnetică de schimb

este efectuată nu doar prin funcționarea punții de tiolat, dar și prin puntea $\mu_{1,3}$ a ionului de hidrură de bor. Această proprietate a ionului de BH₄⁻, care nu a fost documentată anterior în literatura de specialitate, ne-a sugerat ideea privind utilizarea acestui bloc la construirea materialelor moleculare magnetice.



Fig. 4.2. Diagrama dependenței χ_mT de T pentru 40-BPh₄. Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică a datelor susceptibilității magnetice

Rezultatele preliminare au demonstrat, că **40** reacționează cu reagenții protici, precum HCl, H₂O sau HCOOH cu eliminare de hidrogen și formarea complexului $[(L)Ni_2^{II}(L')]^+$ respecttiv (L' = Cl, OH si HCO₂ – **41**). Complexul **41** poate fi ușor produs prin reacția **40** cu CO₂. Spectrele în IR a 41-BPh₄, indică două benzi de absorbție la 1602 și 1424 cm⁻¹, atribuite frecvențelor de valență simetrice și asimetrice ale ionului formiat punte $\mu_{1,3}$. Stare confirmată și prin descifrarea structurii cristaline cu raze X a **41**-BPh₄ (Figura 4.3).



Fig. 4.3. Reprezentarea ORTEP a structurii complecsului formiat 41. Atomii de hidrogen, cu excepția coligandului formiat, au fost omiși pentru claritate

Spectrele de absorbție electronică a combinației **41** prezintă două benzi slabe de absorbție la 651 și 1114 nm atribuite tranzițiilor de spin permise ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$ (v₂) și ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}$ (v₁) a ionilor de nichel(II) cu (S = 1) în simetria O_h [206].

Există, de asemenea, o bandă slabă la 910 nm, care poate fi atribuită tranziției de spin interzise ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{1}E_{g}(D)$, care câștigă în intensitate datorită simetriei joase. Tranziția ${}^{3}A_{1g} \rightarrow$ ${}^{3}T_{1g}(P)$ (așteptată sub 400 nm) este obscurată în fiecare caz de tranzițiile puternice LMTS tiolatla-Ni (II), care au loc în aceeași regiune spectrală.

În consecință, a fost obținut primul complex stabil binuclear al nichelului(II) cu punte de hidrură de bor a ligandului macrobinuclear hexaazaditiofenolat. Lucrările în curs sunt îndreptate spre sinteza compuşilor înrudiți cu liganzi având ca punte hidruri, profitând de protecția sterică oferită de ligandul de suport. Astfel de compuşi, de asemenea, pot fi suport în înțelegerea structurilor electronice și reactivitățile *site*-urilor active binucleare ale hidrogenazei enzimelor.

4.2. Stabilizarea anionului [MoO₃(OCH₃)]⁻ în compușii macrociclici ai cobaltului(II)

Sinteza și caracterizarea structurală a unui număr mare de compuși polinucleari oxoalcoxo cu molibden(VI) a fost descrisă anterior în literatura de specialitate. Exemple tipice sunt polimerii binucleari $[Mo_2O_5(OMe)_2]$ [297], tetranucleari $[Mo_4O_{10}(OMe)_6]^{2^-}$ și cei octanucleari $[Mo_8O_{24}(OMe)_4]^{4^-}$ [298], care pot fi ușor obținuți prin reacția de solvatare a precursorului solubil al anionului isopolimolibdat, cum ar fi (ⁿBu₄N)₂[Mo₂O₇] și (ⁿBu₄N)₄[Mo₈O₂₈] în metanol. Cu toate că chimia coordinativă a compușilor polinucleari oxo-alcoxo molibdați este bine dezvoltată [299], monomerii lor de tip $Mo^{IV}O_x(OR)_y$ sunt cunoscuți slab. În particular, este dificilă stabilizarea compușilor molibdenului alcoxo cu numărul de coordinare patru. Esterii alchilici neutri $MoO_2(OR)_2$, având grupe alcoxo primare (R = Me, Et, Pr), reprezintă acizi Lewis și tind să se oligomerizeze, atât în soluții, cât și în stare solidă [300]. Tipurile monomerice tetracoordinate, precum $MoO_2(O-t-Bu)_2$, $MoO_2(OSiPh_3)_2$ [301] și $MoO_2(O-2,6-t-Bu_2C_6H_5)_3$ [302] sunt accesibile numai cu alcoxizii voluminoși [303].

Studiile noastre au fost inițiate după depistarea faptului, că anionii tetraedrici, descriși anterior în compartimentul 2.2, 2.3 și 2.4, pot fi ușor fixați în cavitatea de legături a complecșilor binucleari $[(L)M_2]^{2+}$, ceea ce a condus la studiul capacității fragmentului $[(L)M_2]^{2+}$ de a lega oxoanionii tetraedrici ai metalelor de tranziție [304]. În acest context, prin protecția sterică oferită de ligandul L²⁻ s-a reușit captarea și stabilizarea ionului MoO₃(OMe)⁻ drept coligand în cavitatea complexului binuclear de cobalt(II) $[(L)Co_2]^{2+}$.

Complexul neutru de cobalt 3-ClO₄ a fost selectat drept compus-țintă. Urmând metoda de preparare a $[(L)Ni_2(\mu-O_2P(OH)_2]^+$ din 1-ClO₄ și (n-Bu₄N)H₂PO₄ [13], $[(L)Co_2(\mu-Cl)]ClO_4$ (3-

 ClO_4) a fost tratat cu (n-Bu₄N)₂MoO₄ în CH₃CN la temperatura camerei timp de 12 ore, conform Figurei 4.4, obținându-se compusul **42** în formă de praf de culoare roșie-pală. Recristalizarea din diclormetan/etanol produce un compus analitic pur cu un randament de 84%.

Altă tentativă a fost sinteza compusului **42** prin reacția directă a **3**-ClO₄ cu un exces de $(HNEt_3)_2 MoO_4$ (obținut *in situ* din MoO₃·2H₂O și NEt₃) în metanol, aceasta rezultând în formarea compusului **43**, care a fost obținut în formă solidă, microcristalină de culoare roșiebrună cu un randament de 43%. Încercările de a genera produși similari prin procesul de metanolizare a produsului **1**-ClO₄ au fost fără succes. Astfel, formarea produsului **43** este o metodă simplă de captare a acestei specii din soluție. Căile de sinteză a compușilor **42** și **43** sunt descrise în Figura 4.4. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4.

$$[(L)Co^{II}_{2}(\mu-Cl)][ClO_{4}] \xrightarrow{(nBu_{4}N)_{2}MoO_{4}} [(L)Co^{II}_{2}(\mu-MoO_{4})]$$

$$3 \qquad CH_{3}CN \qquad 42$$

$$MoO_{3} \cdot 2H_{2}O$$

$$NEt_{3} / MeOH$$

$$[(L)Co^{II}_{2}(\mu-MoO_{3}(OMe)]_{2}[Mo_{4}O_{10}(OMe)_{6}]$$

$$43$$

Fig. 4.4. Schema cu sinteza combinațiilor complexe 42 și 43

Spectrul în IR a combinației complexe **42** în KBr ilustrează trei benzi de absorbție puternice la 861, 848 și 807 cm⁻¹ care sunt atribuite vibrațiilor v₁(A₁) și v₃(F₃) ale unității $MOQ_4^{2^-}$. Scindarea v₃ poate fi o consecință a simetriei locale joase a ionului de $MOQ_4^{2^-}$ (vezi structura cristalină descrisă mai jos). Spectrul în IR a compusului **43** ilustrează câteva absorbții în regiunea 950-678 cm⁻¹. Benzile de la 941, 913, 880, 751 și 678 cm⁻¹ pot fi atribuite diferitelor Mo-O moduri de vibrație a anionului $[Mo_4O_{10}(OMe)_6]^{2^-}$. Valori asemănătoare au fost determinate pentru $[Ph_3MeP]_2[Mo_4O_{10}(OMe)_6]$ [298]. Alte două absorbții la 803 și 818 cm⁻¹ pot fi atribuite modului de întindere Mo-O a blocului $[MoO_3(OCH_3)]$. Există benzi, care pot fi asociate coligandului, deși sunt obscurate de absorbția anionului $[Mo_4O_{10}(OMe)_6]^{2^-}$. Spectrul în UV/Vis al compusului **42** este similar cu cel al complexului **3**-ClO₄, care indică asupra unei treceri *d-d* a Co^{II} octaedric cu spin înalt în regiunea 300-1600 nm. Banda slabă, lată la 1307 nm poate fi atribuită trecerii ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$. Benzile în regiunea 500-630 nm sunt atribuite componentelor complexului de origine octaedrică ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$ și ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ a câmpului ligandului de trecere la o simetrie joasă. Luând în considerație, că compusul **42** este stabil la aer, studiul proprietăților redox ale acestuia prezintă un interes deosebit. În Figura 4.5 este reprezentată ciclovoltamograma compusului **42** înregistrate în soluție de diclormetan. Se disting două picuri, unul la $E_{1/2}^1 = +0,10$ V cu o separare pic-pic de 140 mV și altul la $E_{1/2}^2 = +0,55$ V cu o separare pic-pic de 146 mV.



Fig. 4.5. Ciclovoltamograma complexului 42 în diclormetan la 295 K. Viteza scanării 100 mV/sec

Această situație corespunde oxidării metalocentrelor $\text{Co}^{II}\text{Co}^{II}$ în **42**, care conduce la o valență mixtă $\text{Co}^{II}\text{Co}^{III}$ și în continuare la oxidarea deplină a acesteia cu formarea formei Co^{III} Co^{III} (ecuațiile 4.1 si 4.2). Astfel, că și în cazul compusului **3**-ClO₄, numărul de oxidare Co^{II} este stabilizat trecând prin starea Co^{III} , fără a fi detectată reducerea ionului de $\text{MoO}_4^{2^-}$.

 $[(L)Co^{III}Co^{II}(MoO_4)]^+ + e^- \leftrightarrow [(L)Co^{II}_2(MoO_4)] \qquad E^1_{1/2} \qquad (ec. 4.1)$ $[(L)Co^{III}Co^{III}(MoO_4)]^{2+} + e^- \leftrightarrow [(L)Co^{III}Co^{II}(MoO_4)]^+ \qquad E^2_{1/2} \qquad (ec. 4.2)$

Potențialul normal pentru **42** este ușor deplasat spre potențial mai negativ comparativ cu complexul având ca punte grupa acetată $[(L)Co^{II}_2(\mu-Ac)]^+$ (**5**) $E^{1}_{1/2} = 0,21$ V, $E^{2}_{1/2} = 0,60$ V. Aceste diferențe se datorează sarcinilor diferite ale complecșilor. Menționăm, că compusul **42** este de tip neutru, pe când complexul **5** este un monocation. Speciile oxidate sunt stabile numai în timpul experimentului de măsurare a ciclovoltamogramei. Toate încercările de a obține acești compuși electrochimic sau prin oxidarea chimică conduc la descompunerea produselor neidentificate. Astfel, dacă unele stări de oxidare de mai sus apar electrochimic reversibil, ele toate sunt chimic ireversibile.

Structura cristalină a combinațiilor complexe **42** și **43**-6MeOH a fost determinată pentru a stabili geometria în jurul ionului de metal, precum și modul de legătură a coligandului.

Structura **42**-CH₂Cl₂ constă din complecși neutri și molecule de CH₂Cl₂ ca solvent. Nu există nicio interacțiune intermoleculară între componente. Figura 4.6 ilustrează vederea ORTEP

a structurii **42**. Macrociclul adoptă conformația conică, observată în $[(L)Co_2(\mu-OAc)]^+$. Fiecare ion de Co este coordinat cu doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport și un atom de oxigen de la ionul $\mu_{1,3}$ -MoO₄²⁻, care servește ca punte într-un mod octaedric puternic deformat. Deformarea față de geometria ideală octaedrică se manifestă prin poziția *cis* și *trans* a unghiurilor legăturii L–Co–L, care deviază cu mai mult de 24,9° de la valoarea lor ideală. Lungimea legăturii Co-ligand în **42** este similară cu cea din **3**, ceea ce indică la configurația cu spin înalt pentru ionii Co²⁺. Blocul MoO₄²⁻ este ușor înclinat în exteriorul planului Co₂O₂ cu atomul oxo O(3) orientat în direcția unui inel benzenic (distanța O(3)...centrul inelului fenilic = 3,612 Å). Coordinarea în jurul atomului de Mo nu este perfect tetraedrică. Lungimea medie a legăturilor Mo=O (1,712(7) Å) și Mo-O (1,761(6) Å) diferă cu 0,05 Å și unghiul de legătura O-Mo-O oscilează de la 106,3(3) până la 111,5(3)°. Asemenea valori au fost observate și pentru alți complecși având ca punte molibdatul [452] și pentru oxo-alcoxo compușii MoO₂(OSiPh₃)₂ [301] și MoO₂(O-2,6-t-Bu₂C₆H₂)₂ [302]. De asemenea menționăm, că distanța Co-O în **42** (media 1,988(6) Å) este mai scurtă decât cea din 36 (2,027(4) Å), ceea ce poate fi o urmare a interacțiunii electrostatice puternice coligand-metal în **42**.



Fig. 4.6. Structura complexului neutru 42 în cristalele 42-CH₂Cl₂. Elipsoidele termale sunt prezentate la nivelul probabilității de 50%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rezonabilă

Descifrarea structurii cristaline a **43**-6MeOH confirmă prezența η^2 -monometilortomolibdatului coordinat situat în cavitatea fragmentului $[(L)Co_2^{II}]^{2+}$ (Figura 4.7). Componentele suplimentare sunt ionul exterior centrosimetric $[Mo_4O_{10}(OCH_3)_6]^{2-}$ și moleculele solvate de MeOH. Trei molecule independente de MeOH sunt legate una de alta prin legături de hidrogen(O···O = 2,81-2,87 Å). Una este, de asemenea, unită prin legături de hidrogen și cu unitatea MoO₃(OMe)⁻. Înclinația unității MoO₃(OMe)⁻ către grupa *t*-Bu a ligandului macrociclic este un indice al interacțiunii intramoleculare van der Waals [H(39_a)···H(36_b) = 2,313 Å].



Fig. 4.7. Structura cationului [(L)Co^{II}₂(MoO₃(OCH₃))]⁺ în cristalele 43-6CH₃OH. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rezonabilă

Distanța Mo-O a ligandului metoxo (1,852(5) Å) este semnificativ mai lungă decât distanța Mo = O (1,685(5) Å) în comparație cu oxofuncționalul terminal. Distanțele Mo-O, în comparație cu oxidul punte (valoarea medie 1,734 Å) este între valorile acestor două extreme. Această situație este diferită comparativ cu ionul liber de $MoO_2(OSiPh_3)_3^-$ pentru care o distanță este lungă, una – intermediară și două Mo-O scurte [305]. Situația legăturilor în ionul $MoO_3(OMe)^-$ poate fi descrisă de rezonanța structurii, unde ordinele de legătură 2, 1,5 și 1 pot fi atribuite legăturilor individuale M-O.



După cum rezultă din Figura 4.7, ionul exterior centrosimetric $[Mo_4O_{10}(OCH_3)_6]^{2-}$ în **43** (Figura 4.8) este izostructural cu cel din (MePPh_3)₂[Mo_4O_{10}(OCH_3)_6] [299]. Nu există particularități structurale deosebite, iar lungimea legăturilor și unghiurilor nu prezintă interes. Lungimea medie a legăturilor Mo-(μ -O) (1,923(4) Å), Mo-OCH₃ (1,919(4) Å), Mo-(μ -OCH₃) (2,135(4) Å), Mo-(μ ₃-OCH₃) (2,2187(4) Å), și Mo-O₁ (1,692(4) Å) este similară cu valorile compușilor menționați mai sus [299].



Fig. 4.8. Structura anionului [Mo₄O₁₀(OCH₃)₆]²⁻ în cristalele 43-6·CH₃OH. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rezonabilă

În consecință, s-a efectuat sinteza de stabilizare și captare a esterului monometilic al ortomolibdatului în cavitatea de legături a fragmentului $[(L)Co_2^{II}]^{2-}$. Lucrările au fost direcționate spre sinteza altor ortoesteri ai metalelor de tranziție, luând în considerație avantajul steric protector oferit de ligandul macrociclic. Acești compuși pot, de asemenea, să manifeste particularități noi de reactivitate, care nu pot fi observate pentru oxoanionii liberi.

4.3 Combinații complexe macrociclice ale nichelului(II) având ca coliganzi anionii HS⁻ și ${\rm S_6}^{2-}$

Anterior, s-a raportat despre stabilizarea unor specii destul de reactive și neobișnuite precum $[(L)Ni_2(\mu-BH_4)]^+$ și $[(L)Co_2(\mu-MoO_3(OMe)]^+$. Ca parte indispensabilă a acestui studiu a servit sinteza combinațiilor complexe de nichel, care încorporează drept coligand ionii (HS⁻), deoarece: a) complecșii hidrosulfuroși ai metalelor de tranziție labili sunt rar sintetizați [306, 307]; b) ionul de hidrosulfură este relevant, ca moleculă biologică [308]; c) legătura nichel–sulf este foarte importantă în chimia bioanorganică [158, 309] și biomimetică [121, 310, 311]; d) chimia complecșilor ce conțin anionul SH⁻ este importantă datorită faptului, că sulfurile de metal sunt utilizate în calitate de catalizatori de hidrosulfurare [312] și e) coliganzii cu atomi donori moi nu au fost încorporați în cavitatea de legătura a complecșilor [M₂L]ⁿ⁺.

Problema generală asociată cu obținerea complecșilor cu hidrosulfuri este agregarea lor de mai departe, care duce la formarea complecșilor cu sulfuri polinucleare și eventual la sulfuri insolubile de metal.

Procedeul de sinteză a compuşilor cu sulf este prezentat în Figura 4.9. Încercările inițiale în vederea sintezei complexului cu hidrosulfură $[(L)Ni_2^{II}(\mu-SH)]^+$ (44), urmând metoda de obținere a complexului $[(L)Ni_2^{II}(\mu-OH)]^+$ din 1-ClO₄ și (n-Bu₄N)OH, au fost surprinzătoare, deoarece complexul 1-ClO₄ s-a dovedit a fi inert la substituție în reacțiile cu Na₂S·9H₂O sau (Et₄N)SH. Reducerea sulfului elementar de către complexul borohidrat $[(L)Ni_2^{II}(\mu-BH_4)]^+$ a fost un procedeu de alternativă. Într-adevăr, la tratarea 40-ClO₄ cu un echivalent de sulf praf în CH₃CN, imediat apare o soluție de culoare galbenă-brună – dovada formării respectivului complex hidrosulfuros 44 obținut din soluția metanolică cu un randament > 70%. Această reacție, probabil, decurge cu formarea tioboraților, polisulfurilor (ca și în cazul LiBH₄/S₈, drept stadiu intermediar) [313, 314], care hidrolizează cu producerea anionului de hidrosulfură captat de fragmentul [(L)Ni₂^{II}]²⁺. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4.

Menționăm, că complexul $[(L)Ni_2^{II}(\mu-SH)]^+$, de asemenea, se poate obține cu un randament înalt, pornind de la reacția complexului perclorat **2**-ClO₄ extrem de labil cu un echivalent de Na₂S·9H₂O în acetonitril și prelucrarea ulterioară a produsului reacției în metanol. Prezența polisulfurilor în reacția de mai sus a fost confirmată prin izolarea complexului hexasulfurii $[{(L)Ni_2^{II}}_2 (\mu-S_6)](BPh_4)_2$ (**45**), care se poate reproduce cu un randament mai mare de 70% atunci când $[(L)Ni_2^{II}(\mu-BH_4)]^+$ este tratat cu sulf elemental în MeCN în proporție molară de 1:3, urmată de prelucrarea în metanol absolut. Selectivitatea înaltă a acestui produs poate fi urmărită după mărimea și forma selectivă de încapsulare, cum este indicat în Figura 4.9. Dintre toate polisulfurile, doar S₆^{2–} fitează cel mai bine spațiul dintre două molecule de $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ și echilibrul este deplasat în favoarea acestui ion.

Complecșii **44** și **45** sunt stabili timp îndelungat în absența aerului și a reagenților protici, atât în stare solidă, cât și în soluții. Această stabilitate este destul de remarcabilă, deoarece complecșii hidrosulfuroși, având puține cerințe sterice ca ligand, se transformă ușor în polisulfuri sau sulfuri ale metalelor [306].

În spectrul IR a 44-BPh₄ este prezentă o bandă slabă ascuțită v(SH) la 2552 cm⁻¹ tipică pentru complecșii cu grupa SH⁻ [185]. Pentru [{(L)Ni₂^{II}}₂ (μ -S₆)](BPh₄)₂ două benzi slabe în IR apar la 468, 440 cm⁻¹, atribuite modului de întindere S-S a unității S₆²⁻. Aceste valori sunt în concordanță cu cele din K₂S₆ și ale altor compuși cu unitatea S₆²⁻ [315].

Spectrele electronice de absorbție ale compușilor **44**-ClO₄ și **45**-ClO₄ (Figura 4.10) au fost înregistrate în soluție de acetonitril în regiunea 250-1600 nm, iar datele experimentale sunt incluse în Tabelul 4.1. Datele de absorbție a altor complecși de tip $[(L)Ni_2(L')]^+$ corespunzători au fost incluse în scopuri comparative.



Fig. 4.10. Spectrele în UV/Vis ale compușilor 44(-----) și 45-(ClO₄)₂(-----)

Complexul	Coligandul	v_2 / nm	v_1 / nm	$\Delta_{\rm o}$ / cm ⁻¹
1 , ^a	Cl	658 (41)	998 (67)	10020
2 , ^a	OH ⁻	655 (52)	1056 (40)	9470
40 ^{,a}	BH_4^-	650 (43)	1074 (77)	9311
44 ^{,b}	SH ⁻	663 (32)	1175 (49)	8511
2 ^{,b}	ClO_4^-	578 (129)	1066 (86)	9381
45 ^{,b}	S_6^{2-}	647 (56)	1102 (72)	9074
7 ^{,a}	SPh ⁻	667 (52)	1141 (68)	8764

Tabelul 4.1. Datele UV/Vis selectate pentru complecsii 44 si 45.

^{*a*} Datele se referă la sărurile cu BPh₄⁻. ^{*b*} Datele se referă la sărurile cu ClO₄⁻.

Ambii complecși demonstrează trei maxime intense de absorbție în UV la ~270 nm, 300 nm și 330 nm, caracteristice pentru complecșii nichelului(II) cu L^{2–}. Primele două pot fi atribuite tranziției π - π ^{*} în inelul aromatic al ligandului, în timp ce cel din urmă corespunde absorbției tran-

sferului de sarcină tiofenol-Ni^{II}. Din păcate, banda transferului de sarcină de la ligand la metal, care include grupele SH⁻ și S_6^{2-} nu au fost observate.

În regiunea mai sus de 500 nm, complexul **44** are două benzi de absorbție – la 663 și 1175 nm respectiv, care pot fi atribuite transferurilor de spin permise ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$ (1/2) și ${}^{3}A_{2g}$ $\rightarrow {}^{3}T_{2g}$ (1/2) ale ionului de nichel(II) (S = 1) în simetria O_h [316]. Valoarea corespunzătoare pentru 45 este semnificativ deplasată – respectiv la 647 și 1102 nm. Transferul ${}^{3}A_{1g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}$ (v) (așteptat mai jos de 400 nm) este obscurat de tranziția puternică TSLM. Din tranziția v₁ se poate obține o estimare aproximativă a parametrilor octaedrici de scindare Δ_{oct} pentru **44** (~ 8511 cm⁻¹) și pentru **45** (~9074 cm⁻¹) respectiv. O valoare atât de mică pentru Δ_{oct} (Δ_{oct} (**44, 45**) < Δ_{oct} [Ni(H₂O)₆]²⁺ = 8500 cm⁻¹) este tipică pentru cromoforii N₃Ni^{II}(µ-SR)₃ [179]. În general, grupele µ-SR induc numai un câmp slab al liganzilor datorită abilității slabe a legăturii lor σ-donore. Același fapt se evidențiază pentru liganzii µ-S₆²⁻ și µ-SH⁻. Valorile Δ_{oct} a **44** și **45** sunt cele mai joase pentru complecșii prezentați în Tabelul 4.1. Valoarea Δ_{oct} pentru acest complex 7 (8764 cm⁻¹) este intermediară între cele obținute pentru compușii **44** și **45**. În concordanță cu abilitatea legăturii σ-donore a grupei SR⁻ se poate stabili:

S₆²⁻ > SPh⁻ > SH⁻

Descifrarea structurii [(L)Ni₂(μ -SH)]BPh₄·MeOH·2H₂O confirmă prezența complexului cationic de hidrosulfură [(L)Ni₂(μ -SH)]⁺ (Figura 4.11). Cu toate că atomul de hidrogen al grupei SH nu poate fi localizat din diferența mapelor densității electronice Fourier, prezența lui este confirmată prin spectroscopia în IR, luând în considerare suma sarcinilor (presupunând prezența anionilor L^{2–}, BPh₄[–], SH[–] și a doi ioni Ni²⁺).



Fig. 4.11. Structura complexului 44 în cristalul 44-BPh₄·MeOH·2H₂O

Există și o moleculă solvată de MeOH, care este aranjată în vecinătatea unității SH (S-O^{MeOH} 3.285 Å), ceea ce indică o legătura slabă de hidrogen SH^{...}O^{MeOH} [317]. Spre deosebire de complecşii izoelectronici **1**-ClO₄ şi $[(L)Ni_2(\mu-OH)]^+$, macrociclul adoptă conformația conică cu simetria C_{2v} ca şi în **2**-ClO₄. Prezența conformației conice a L^{2–} în **44** se poate datora și razei ionice mari a grupei SH (OH⁻ ± 1,19 Å, Cl⁻± 1,67 Å, SH⁻ ± 1,93 Å). S-a stabilit, că în complecșii de tipul[(L)Ni₂(L['])]⁺ conformația L^{2–} este dependentă de mărimea coligandului L[']. În cazul coliganzilor mari, se realizează conformația simetriei C_{2v}, pentru a atinge o coordinare octaedrică mai regulată în jurul ionilor de Ni²⁺, ceea ce se confirmă prin compararea structurilor **1**, **44** şi complexul cu puntea µ-OH. Astfel, pornind de la complexul cu puntea µ-OH spre complexul **1**-ClO₄, conformația macromoleculei se menține și devierea unghiului L–M–L de la valoarea ideală se mărește, afectând în particular unghiurile N–M–X^{trans}. Pe de altă parte, pornind de la complexul cu puntea µ-OH spre complexul **44** (µ-SH), ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat iși schimbă conformația sa și poliedrul NiN₃S₃ devine mai regulat.

În literatura de specialitate au fost descriși un șir de complecși binucleari ai nichelului(II) având ca punte grupa μ -SR⁻ [318, 319]. Pohl a descris complecșii de cobalt și nichel cu ciclamul, care conțin două grupe SH în rol de punte [320]. După cum este cunoscut, compusul **44** este primul complex cu grupa SH. Lungimea medie a legăturii Ni-SR(tiolat) în **44** este 2,479(1) Å, fiind tipică pentru complecșii Ni^{II} tiolați hexacoordinați. De exemplu, legătura Ni- μ -SPh în complexul octaedric [Ni(terpy)(μ -SPh)₂]₂·6MeOH [321] și [(L)Ni₂(μ -OAc)]BPh₄ are o lungime de 2,465(2) Å și 2,471(1) Å respectiv. Cu toate acestea, distanța Ni– μ -SH în complexul **44** (valoarea medie 2,527(1) Å) este semnificativ mai lungă decât legătura Ni– μ -SR(tiolat), ceea ce concordă bine cu faptul că ligandul SH⁻ este σ-donor mai slab decât tiofenolații. Distanța Ni–Ni în **44** este de 3,295(1) Å, mult mai lungă decât pentru complecșii care conțin entitatea L₃Ni(μ -SR)₃NiL₃. În complexul trinuclear [{L"Ni₂}₂Ni]⁺ și [{L"Ni₂}₂Ni]²⁺ (L" – ligand hexadentat N₃S₃) ionii de nichel(II) sunt separați numai cu 3,008(2) și 3,029(1) Å [263]. În același mod pentru [Ni₂ L"]₂⁺ (L" ligand tridentat N₂S) distanța Ni–Ni este 3,064(1) Å [149]. Unghiul Ni–S–Ni în acești complecși situat în regiunea de la 78,9 până la 80,16°, este mai obtuz decât în **44** (83,3-81,4°).

Complexul [{(L)Ni₂^{II}}₂ (μ -S₆)](BPh₄)₂·5MeCN se cristalizează în formă triclinică cu grupa spațială P1. Structura constă din dicationul individual tetranuclear [{(L)Ni₂^{II}}₂(μ -S₆)]^{2–}, anioni de tetrafenilborat și molecule solvate de acetonitril. În Figura 4.12 este prezentată expunerea ORTEP a structurii **45**. Două subunități dinucleare sunt legate prin intermediul lanțului helical S₆^{2–}. Ambele subunități [(L)Ni₂^{II}]²⁺ scot în relief conformația conică, probabil din motive similare cu cele detaliate mai sus pentru **44**. Lungimea medie a legăturii S-S este de 2,065(2) Å și unghiurile diedrale sunt cuprinse în regiunea 76,4–94,5°. Valori similare au fost observate în sulful plastic [261] și în alte sisteme cu S₆^{2–} [322, 323].



Fig. 4.12. Structura dicationului [{(L)Ni₂^{II}}₂ (µ-S₆)]²⁻ în cristalul 45-(BPh₄)₂·5MeCN

Trebuie de menționat, că lungimea legăturilor Ni- μ -S₆ în **45** (în medie 2,479(2) Å) este semnificativ mai scurtă decât legătura Ni- μ -SH în **44** (in medie 2,527(1) Å), observație ce corelează perfect cu abilitatea puternică a legăturii- σ a ionului S₆^{2–}. Valoarea medie a lungimilor legăturilor Ni–N (2,262(7) și Ni–S (2,498(2) Å) în **45** este similară cu cea a compusului descris mai sus. Nu există interacțiuni intermoleculare semnificative între complecșii de nichel în rețeaua cristalină. Cea mai scurtă distanță intermoleculară Ni–Ni este de 7,711(1) Å. Prezentul mod de coordinare a dianionului evidențiat S₆^{2–}, care unește două miezuri binucleare N₃Ni(μ -SR)₃NiN₃ este fără precedent în literatura de specialitate.

Măsurătorile dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice pentru complecșii 44-BPh₄ și 45-(BPh₄)₂ au fost efectuate pentru a stabili prezența interacțiunilor magnetice de schimb în acești complecși. Datele dependenței de temperatură a susceptibilității pentru probele uscate, sub formă de praf a celor doi complecși, au fost măsurate între 2 și 300 K prin utilizarea unui magnetometru SQUID aplicând un câmp magnetic extern 0,5 T. Rezultatele sunt prezentate în diagrama μ_{ef} față de T (Figura 4.13).

Pentru **44**-BPh₄, momentul magnetic efectiv (pe complex binuclear) crește de la 4,86 μ_B la 300 K până la o valoare maximă de 5,02 μ_B la 60 K, iar apoi scade până la 4,15 μ_B la 2 K. În general, acest comportament indică o interacțiune feromagnetică intramoleculară de schimb dintre doi ioni Ni^{II} care duce la un S = 2 starea de bază a complexului de hidrosulfură **44**.



Fig. 4.13. Dependența de temperatură a μ_{eff} pentru 44-BPh₄ (pătrate) și 45-(BPh₄)₂
 (cercuri). Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare teoretică

Momentul magnetic efectiv al complexului tetranuclear **45**-(BPh₄)₂ crește cu scăderea temperaturii, atingând o valoare maximă de 7,32 μ_B la 28 K și apoi scade din nou până la 6,05 μ B de 2 K. Valoarea μ_B la 28 K este egală cu 9,84 μ_B , calculată pentru starea de bază S_T = 4 ce rezultă din cuplarea feromagnetică a patru ioni de Ni^{II} (S_i = 1, g_i = 2,20) și o valoare de 6,22 μ_B pentru patru ioni de Ni^{II} care nu interacționează. Acest comportament indică prezența unei interacțiuni slabe de schimb feromagnetic între ionii de Ni^{II} în entitatea binucleară [(L)Ni₂]²⁺ și de cuplare neglijabilă de-a lungul punții S₆²⁻. Ipoteza anterioară este în acord cu rezultatele obținute pentru **44**, în timp ce aceasta din urmă nu este surprinzătoare, având în vedere că distanța lungă interdimerică Ni…Ni variază de la 10,689 până la 11,218 Å.

O fitare bună a datelor experimentale prezentată în Figura 4.13 (drept o linie continuă), a fost posibilă pe parcursul complet de temperatură, obținându-se $J = +18 \text{ cm}^{-1}$, g = 2,23, și D = - 82 cm⁻¹, considerând scindarea în câmp zero și o fracție mică ρ (0,035%) de impuritate paramagnetică cu S = 1. Valoarea din urmă ar trebui să fie luată mai degrabă ca indiciu, decât definită, deoarece măsurătorile susceptibilității magnetice în funcție de temperatură, nu sunt atât de adecvate pentru determinarea D [198]. Cu toate acestea, valoarea *J* nu este influențată semnificativ de valoarea D și reprezintă o măsură exactă a cuplajului magnetic în acest complex și valorile *J* și *g* determinate pentru **44**-BPh₄ sunt tipice complecșilor binucleari de nichel suportați de L^{2–} (de exemplu, $J = +6,7 \text{ cm}^{-1}$ pentru [(L)Ni^{II}₂(µ-NO₂)]⁺, $J = +7,9 \text{ cm}^{-1}$ pentru [(L)Ni^{II}₂(µ-OAc)]⁺ și $J = +27,0 \text{ cm}^{-1}$ pentru [(L)Ni^{II}₂(µ-BH₄)]⁺.

Datele susceptibilității magnetice pentru **45**-(BPh₄)₂ au fost analizate prin spin-Hamiltonianul (ec. 1, Anexa 1) în cazul în care J_1 și J_2 reprezintă interacțiunile intra- și interdimerice de schimb în tetranuclearul **45**. Valorile D și g au fost considerate a fi identice pentru toți cei patru ioni de Ni²⁺. O fitare excelentă a fost obținută producând $J_1 = 23$ cm⁻¹, $J_2 = 0$ cm⁻¹, g = 2,12 și D = -8,5 cm⁻¹. Includerea parametrului D din nou îmbunătățește fitarea la temperaturi scăzute în mod semnificativ, dar nu reprezintă în nici un caz o valoare exactă. Cu toate acestea, analiza dată stabilește cu claritate că interacțiunile magnetice de schimb prin intermediul fracțiunii hexa-sulfite nu sunt semnificative. Proprietățile magnetice ale complexului **45** sunt în exclusivitate bazate pe cuplajul de schimb în subunitățile binucleare [(L)Ni₂(SR)]⁺.

Principalele concluzii pot fi rezumate după cum urmează: a) Protecția sterică oferită de ligandul de suport L^{2^-} permite sinteza și izolarea unor complecși stabili hidrosulfuroși cu ionii metalici de tranziție labili; b) complexul [(L)Ni₂(BH₄)]⁺ reacționează rapid cu sulful elementar și reprezintă un material versatil de pornire pentru [(L)Ni₂(µ-SH)]⁺; c) complecșii polisulfuroși, cum ar fi [(LNi₂)₂(µ-S₆)]²⁺ sunt accesibili, de asemenea reieșind din [(L)Ni₂(BH₄)]⁺ și S₈; d) spre deosebire de **1**-ClO₄ sau [(L)Ni₂(µ-OH)]⁺, ionii mai mari SH⁻ și S₆²⁻ conduc la conformația macrociclului în formă conică de tip B; e) grupele SH⁻ și S₆²⁻ sunt caracterizate printr-o abilitate slabă de σ-donatori de legătură; f) complecșii **44** și **45** se caracterizează prin unghiurile Ni-S-Ni mai largi decât alte structuri N₃Ni^{II} (SR)₃Ni^{II}N₃. În consecință, ortogonalitatea orbitalelor magnetice nu este anulată și căile de feromagnetizm devin disponibile pentru a produce o schimbare de semn a lui *J*; (g) interacțiunile magnetice ale complexului **45** se datorează exclusiv cuplajului de schimb în subunitățile binucleare [(L)Ni₂(SR)]⁺.

4.4. Bromurarea alchenelor încapsulate în cavitatea macrociclului hexaazaditiofenolat

Studiul moleculelor container metalate este foarte important, deoarece proprietățile lor sunt deseori diferite de cele ale componentelor constituente [6, 33, 40]. Diverse grupe de cercetare au raportat deja, că un asemenea tip de asamblare demonstrează o reactivitate chimică mai înaltă decât analogii lor nemodificați [30, 51, 183], însă până la moment nu este clar dacă aceasta este aplicativă și în cazul transformărilor stereoselective [324]. Acest fapt ne-a condus spre investigarea procesului de bromurare a liganzilor alcheni încapsulați în complecși de tipul A (Figura 4.14).

Complecșii cobaltului de tipul $[(L)Co_2(\mu-O_2CR)]^{n+}$ purtători de liganzi carboxilați α,β nesaturați sintetizați sunt prezentați în Tabelul 4.2. În cele ce urmează vom descrie sinteza și structura unei serii de complecși ai cobaltului care demonstrează că cavitatea de legături exercită un efect stereochimic asupra cursului reacției de bromurare a subunităților încapsulate și obținerea unor compuși stereoselectivi.



X = CI⁻, RCO₂⁻, n = 1-3

Fig. 4.14. Structura complecsilor de cobalt $[(L)Co_2(\mu-X)]^{n+}$ (X = substratul de legătură)

Tabelul 4.2. Complecșii sintetizați și datele analitice selectate^[a]. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4.

Nr.	Complexul	$v(RCO_2^{-}) [cm^{-1}]^{[b]}$	$E^{1}, E^{2}[V]$
46	$[(L)Co^{II}_{2} (\mu - O_{2}CCH = CH_{2})]^{+}$	1578; 1430 (1639)	0,22; 0,59
47	$[(L)Co^{III}_{2} (\mu - O_2CCH = CH_2)]^{3+}$	1519; 1428 (1635)	0,22; 0,60
48	$[(L)Co^{III}_{2} (\mu - O_2CCHBrCH_2Br)]^{3+}$	1559; 1386	0,31; 0,70
49	$[(L)Co^{II}_{2} (\mu - O_{2}CCHBrCH_{2}Br)]^{+}$	1627; 1394	0,30; 0,69
50	$[(L)Co^{II}_{2}(\mu-O_{2}CCH=CHPh)]^{+}$	1576; 1407 (1642)	0,20; 0,60
51	$[(L)Co^{III}_{2}(\mu - O_2CCH = CHPh)]^{3+}$	1505; 1388 (1631)	0,20; 0,60
52	$[(L)Co^{III}_{2} (\mu\text{-cis-}O_2CCHBrCHBrPh)]^{3+}$	1560; 1384	0,32; 0,69
53	$[(L)Co^{II}_{2} (\mu-cis-O_{2}CCHBrCHBrPh)]^{+}$	1627; 1390	0,32; 0,70
54	$[(L)Co^{II}_{2} (\mu$ -trans-O ₂ CCHBrCHBrPh)]+	1623; 1393	0,30; 0,68
55	$[(L)Co^{III}_{2}(\mu-trans-O_2CCHBrCHBrPh)]^{3+}$	1550; 1390	0,30; 0,68

^[a] Complecșii au fost izolați ca săruri de ClO₄⁻ sau BPh₄⁻. ^[b] Valorile din paranteze ale spectrelor în IR se referă la vibrațiile legăturii C=C.

Inițial, pentru experimentul orientativ a fost selectat acidul acrilic, care reprezintă un acid carboxilic nesaturat, efectuându-se reacțiile respective în scopul stabilirii modalității de bromurare a olefinelor nesaturate în cavitatea ligandului de suport. În Figura 4.15 sunt prezentate reacțiile efectuate.

Complexul **47** poate fi ușor obținut cu un randament înalt prin reacția complexului **3**-ClO₄ cu acrilatul de sodiu în metanol, urmată de oxidarea complexului **46** intermediar $Co^{II}Co^{II}$. Complexul **47** cinetic inert a fost ulterior supus reacției de bromurare, fără intervenția reacțiilor din altă parte. Astfel, reacția lui **47** cu un exces de zece ori mai mare de Br₂ are loc fără piedici și produce complexul **48**, care a fost identificat prin spectroscopia RMN și IR, ca un produs unic. Face de remarcat faptul, că reducerea lui **48** cu NaBH₄, precum și reacția lui **3**-ClO₄ cu sarea de sodiu a 2,3-dibromopropanului produc același complex **49** (Figura 4.15).



Fig. 4.15. Prepararea complecșilor de cobalt 46-49. Cifrele din paranteze se referă la randamentul compușilor obținuți

În baza acestor date, concluzionăm că în cavitate pot avea loc reacții de bromurare a olefinelor. Prezenta interes faptul, dacă acest procedeu putea să fie extins și la alte olefine nesaturate mai complicate. În acest scop, trebuia de găsit un receptor $[(L)M_2]^{2+}$ pentru un substrat potrivit, și o reacție adecvată, în special efectuarea acesteia în cavitatea hidrofobă a ligandului de suport și în caz că este posibil, exclusiv în interiorul cavității. În caz contrar, aceasta ar conduce la rezultate deja cunoscute în literatura de specialitate.

Anterior, a fost descris că ionii bivalenți ai metalelor 3d- (Mn, Fe, Co, Ni) nu diferă semnificativ atunci când sunt coordinați la ligandul de suport H₂L. O diferență mai mare poate fi observată eventual în comportamentul lor redox. Oxidarea până la stările superioare $M^{III}M^{II}$ și $M^{III}M^{III}$ s-a reușit pentru toți complecșii metalici binucleari testați, în special cu ionii de cobalt. Această observație nu este o coincidență, deoarece ionii de cobalt(III) octaedric coordinați cu configurația-(t_{2g})₆ (cazul spin-jos) au o stabilizare specifică de 24 Dq pentru un câmp de ligand izotrop. Astfel, complexul de cobalt **3**-ClO₄ a fost ales drept receptor adecvat pentru investigarea procesului de bromurare a olefinelor nesaturate. Ca substrat a fost selectat acidul cinamic (acidul 3-fenilpropionic), care posedă o legătură dublă. Adăugarea bromului molecular (Br₂) la olefinele cu legături duble este o reacție rapidă și ușor realizabilă. Mai mult decât atât, legătura dublă a acidului cinamic este activată de către inelul fenilic.

Astfel, complexul cinamat $[(L)Co^{II}_2(O_2C-CH=CH-Ph)]^+$ (**50**) a fost inițial sintetizat prin reacția dintre **3**-ClO₄ și acidul 3-fenilpropionic punte ca un compus labil de cobalt(II) în metanol. Substituirea ionului de clor prin carboxilat s-a reușit la ionii de cobalt(II), ca de obicei fără probleme, precum și izolarea complexului **50**. Transferul de electroni de la ionii metalici pe ionii de brom oxidant este foarte rapidă. De aceea, complexul a fost răcit, eventual pentru prevenirea reacțiilor adverse posibile sau a unor reacții lente ulterioare. Din același motiv, produsul oxidat **51** a fost imediat separat din soluție prin adăugarea unui exces mare de sare precipitantă LiClO₄. Complexul **50** a fost izolat și uscat, astfel încât oxidarea până la complexul $[(L)Co^{III}_2(O_2C-CH = CHPh)]^{3+}$ (**51**) în acetonitril a fost efectuată cu multă ușurință și fără probleme (Figura 4.16).



Schema 4.16. Sinteza complecșilor de cobalt 50 și 51

Complexul **51** a fost investigat prin spectroscopia ¹H-RMN. Semnalele au fost remarcate într-un interval cuprins între 0 și 8 ppm fiecare, iar unele erau atât de mari încât acestea, fiind suprapuse, nu puteau fi ordonate cu exactitate. Caracteristice au fost două dublete (J = 16 Hz) la 6,63 și 5,67 ppm.

În continuare, reacțiile au decurs în cavitatea hidrofobă a ligandului de suport, din care substratul nu poate părăsi sfera de coordinare a ionului de cobalt(III). În plus, mărimea constantei de cuplare J = 16 Hz, după curba Karplus, demonstrează că cuplarea ³J de la protonii alifatici, teoretic are o valoare maximă de 9,5 Hz [325]. Deși în practică au fost observate valori de până la aproximativ 12 Hz, înseamnă că cuplarea de 16 Hz prezintă protoni olefinici și, prin urmare, legătura dublă mai este intactă. Acidul liber arată o cuplare de J = 16 Hz, cu o deplasare la 7,68 și 6,52 ppm.

Deplasările ambelor dublete, denotă că legătura dublă se află în sfera de influență a cavității hidrofobe. Tot acolo s-a aflat și în timpul scurt al reacției (2 min, la 0°C) cu bromul molecular, prin urmare nu a fost supusă semnificativ atacului. În ciuda faptului, că reacția se desfășoară în două minute, produsul **51** a fost izolat cu un randament de 90%. Cavitatea hidrofobă păstrează ionul de cinamat complexat pentru o reacție ulterioară.

În condiții similare, a fost efectuată din nou o reacție cu bromul, însă de această dată cu complexul **51** deja oxidat ca materie primă. Timpul reacției a fost extins la 5 ore, până când reacția prin adăugarea precipitantului (LiClO₄) a fost finisată. Produsul **52** (vezi Figura 4.20) a fost caracterizat prin spectroscopia ¹H-NMR. Semnalele ligandului de suport au fost fără schimbări. Semnalul puternic al grupurilor de *terț*-butil a fost, de exemplu, deplasat de la 1,10 ppm (în **51**) la 1,18 ppm (observat în **52**).

Cu toate acestea, a fost surprinzător faptul, că 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, după curba Karplus indică asupra faptului, că protonii alifatici au un unghi diedral mai mic de 60° [325]. Spectrele ¹H RMN nu indică în mod direct care produs a fost format.

Acidul cinamic liber reacționează cu bromul (Br₂) și în câteva secunde se obține acidul *trans*-2,3-dibromo-3-fenilpropionic. Spectrul ¹H RMN al acidului liber demonstrează două dublete la 5,42 și 5,04 ppm cu o constantă de cuplare de 11,7 Hz (unghi diedru \approx 180°).

Acidul rezultat, *trans*-2,3-dibromo-3-fenilpropionic (DBFP) a fost amestecat în prezența unui echivalent de bază (trietilamină, NEt₃) cu complexul $[(L)Co^{II}_{2}(\mu-Cl)]^{+}$ în metanol și apoi izolat. Produsul rezultat $[(L)Co^{II}_{2}(DBFP)]^{+}$ (**54**) a fost apoi oxidat cu Br₂ la temperatura de 0°C în acetonitril, astfel încât, în cele din urmă, s-a obținut complexul $[(L)Co^{III}_{2}(DBFP)]^{3+}$ (**55**) Figura 4.17.



Fig. 4.17. Sinteza compușilor 54-55

Spectrul ¹H RMN a complexului **55** este aproximativ similar cu cel al complecșilor **51** și **52**. De asemenea, există o pereche de dublete pentru doi protoni a 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°). Aceste diferențe ale semnalelor ionului de cinamat bromurat în cavitatea din complexul **52** ar putea fi cauzate doar de o conformație diferită a substratului. Complecșii **52** și **55** reprezintă cu sigurantă doi complecși diferiți. Însă această ipoteză nu a fost confirmată destul de clar prin datele spectroscopiei vibraționale și ciclovoltametrice (Tabelul 4.2).

Valorile denotă, că complecșii **52** și **55** și, respectiv, **54** și **53** au mai multe asemănări decât deosebiri. Soluționarea acestei probleme a constat în obținerea monocristalelor și investigarea lor prin difracția cu raze X. În acest scop, au fost obținute monocristale ale compușilor **53** și **54** din amestecul de solvenți acetonitril/etanol. Deoarece complecșii monocationici pot cristaliza mai bine, inițial a fost studiat complexul $[(L)Co^{II}_{2} (DBFP)]^{+}$ (54). Apoi complexul $Co^{III}Co^{III}$ 52 a fost redus cu borhidrura de sodiu în metanol până la complexul $Co^{II}Co^{II}$ 53 și, de asemenea, cristalizat și investigat.

Descifrarea structurii complexului **54** (Figura 4.18) confirmă, că complexul este produsul așteptat de *trans* adiție a bromului la acidul cinamic cu forma acidului *trans*-2,3-dibromo-3-fenilpropionat legat de unitatea [(L)Co^{II}₂]. Descifrarea structurii complexului **53** (Figura 4.19) confirmă, că în complex este forma *cis* de adiție a bromului la acidul 2,3-dibromo-3-fenilpropionat.



Fig. 4.18. Structura cationului [(L)Co^{II}₂(μ*-trans*-O₂C-CHBrCHBr-Ph)]⁺ în cristalul 54-BPh₄. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.



Fig. 4.19. Structura cationului [(L)Co^{II}₂(μ-*cis*-O₂C-CHBrCHBr-Ph)]⁺ în cristalul 53-BPh₄. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

Ambele structuri prezentate în Figurile 4.18 și 4.19 nu lasă nici o îndoială, că în complexul **54**-BPh₄ este produsul de *trans*-adiție la acidul cinamic, iar în **53**-BPh₄ este molecula *cis*-2,3dibromo-3-fenilpropionat legată de generatorul de complex. Ambele structuri confirmă unghiurile diedre CH–CH a substratului de $\approx 180^{\circ}$ și $< 60^{\circ}$ care au fost obținute prin spectroscopia RMN ¹H pentru complecșii **52** și **55**. Substratul este clar văzut ca un produs al unei adiții *cis* a Br₂ la legătura dublă olefinică a acidului cinamic. Această bromurare a fost efectuată în cadrul cavității ligandului de suport. Astfel a fost dovedită formarea aductului bromo *cis*.



Fig. 4.20. Sinteza compușilor 50-53 și a acidului liber cis-2,3-dibromo-3-fenilpropionic (DBFP) în cavitatea hidrofobă a ligandului macrociclic

Acest acid a fost eliberat din cavitatea ligandului prin descompunerea complexului **53** în metanol la adăugarea cu precauție a acidului clorhidric. Reacțiile complete și seria de compuși, care a fost realizată până la formarea acidului liber cis-2,3-dibromo-3-fenilpropionat este prezentată în Figura 4.20. Astfel, cavitatea moleculară H₂L blochează mecanismul normal al reacției și permite formarea doar a aducților stereoselectivi cu *cis*-brom.

Trebuie de menționat, de asemenea, că bromurarea alchenelor încapsulate este cu 2-3 ordine mai lentă. Micșorarea vitezei poate fi atribuită efectului steric. Aceasta este adevărat în particular, când revocăm, că bromurarea alchenelor libere începe cu formarea complecșilor π -olefină-Br₂ cu structurile cu conformația-T [326]. În cazul nostru, așa π -complex (Figura 4.21, a) nu se poate forma din cauza interacțiunii sterice cu matricea ligandului

Bromurarea **51**, probabil, include compact perechea de contact-ion bromonium ion/Br⁻ (Figura 4.21, b), în care o fațetă a olefinei este ecranată de inelul arilic al ligandului L²⁻. Cu toate acestea, mecanismul ce include formarea complecsului- π între ionul de brom și arilul, în care

ionul de brom moale interacționează cu inelul fenilic al ligandului martor, nu poate fi exclus la moment.



a) Complexul olefină-Br₂-π
 b) Perechea de ioni contactați
 Fig. 4.21. Mecanismul de bromurare în cavitatea macrocuclului

Bromurarea electrofilă a olefinelor produce invariabil *trans*-1,2-dibromuri și, în prezent, nu există reagenți disponibili care ușor bromurează olefinele în poziția *cis* [327]. Merită să amintim, că produsele bromurate pot fi eliberate din cavitatea de legături a complecșilor de cobalt(II). De exemplu, complexul **53** în mediu acid se descompune producând sarea hidroclorică a ligandului (H₂L·6HCl), complexul de cobalt(II) solubil în apă și acidul DBFP, care poate fi separat din amestecul reactant într-o formă analitic pură prin extragerea cu un solvent organic (Figura 4.20). Metoda nouă este în prezent aplicabilă doar pentru olefinele care conțin grupele (RCOO⁻), dar extinderea cavităților se apropie de conceptul general pentru bromurarea *cis* a olefinelor.

Astfel, s-a descris cursul stereochimic de bromurare a liganzilor carboxilat α , β -nesaturați. Reacția este dictată de mărimea și forma cavității de legături a complecșilor și rezidă în adiția stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de Br₂ la legătura dublă carbon-carbon.

4.5. Transfer de sarcină în combinațiile complexe ale nichelului(II) cu ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat

Un număr mare de complecși cu transfer de sarcină (TS) sau electron donor-acceptor al halogenilor au fost descriși în literatura de specialitate, iar caracterizarea lor are o contribuție semnificativă la înțelegerea legăturilor chimice [328]. De fapt, în aducții cu halogeni, precum alcoolii, eterii, tioeterii și tionii, de regulă, perechile de electroni donore sunt pe deplin comune [329, 330], însă complecși stabili cu TS, încorporând donori extrem de buni ca tiolații, nu au fost descriși atât de frecvent. Aducți originali tiolat-dihalogen (RS⁻ \rightarrow X₂, X = Br, I) au fost evocați ca primii intermediari în reacțiile dintre tiolați și dihalogeni, rezultând în formarea sulfenil-halogenurilor RSX și disulfidelor RSSR [331], însă care niciodată nu au fost izolați în formele lor libere. În puține cazuri, totuși, astfel de tipuri au fost stabilizate în sfera de coordinare a

complecșilor tiolați ai metalelor de tranziție. Astfel, până în prezent au fost izolați numai un număr mic de aducți diiod ai complecșilor metalelor tiolați [332], iar complecșii cu TS Br_2 /tiolat sunt practic necunoscuți. Deoarece în complecșii cobaltului(II) la adiția bromului are loc oxidarea metalului până la +3 s-a studiat comportarea complecșilor nichelului(II) în condiții similare. Într-adevăr, reacția dintre 4-ClO₄ cu un echivalent de Br_2 în CH₃CN la 0°C duce imediat la formarea aductului dibrom transfer de sarcină a complexului macrociclic de nichel(II) aminotiofenolat și transformarea lui în complexul bromură arensulfenil.

Reacția dintre 4-ClO₄ cu un echivalent de Br_2 în CH₃CN la 0°C conduce instantaneu la formarea unei soluții de culoare brună-închisă, din care au fost obținute cristale întunecate lucioase, caracterizate ca aduct Br_2 paramagnetic [(L)Ni₂(OAc)Br₂]ClO₄ (**56**-ClO₄) cu un randament de 70% (Figura 4.22). Realizând reacția în propionitril se obțin monocristalele **56**-CH₃CH₂CN, potrivite pentru difracția cu raze X.



Fig. 4.22. Sinteza complexului 56 cu transfer de sarcină și convertirea lui în complexul 57 arensulfenilbromură. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4

Structura complexului **56**-CH₃CH₂CN dezvăluie prezența cationului complex $[(L)Ni_2(OAc)Br_2]^+$ (Figura 4.23), anionului ClO₄⁻⁻ și moleculelor de propionitril. Aranjarea liniară RS-Br-Br (S-Br-Br = 178,51(3)°), alungirea semnificativă a distanței Br-Br la 2,6980(7) Å (comparativ cu 2,27 în Br₂ liber) [498] 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 [333] și este în regiunea distanțelor S-Br raportate pentru aducții brom-tioeter cu TS (2,3-2,4 Å) [334, 335]. Distanțele Ni-S(1) sunt de asemenea afectate, media acestor legături este cu 0,11 Å mai mare comparativ cu **4**.


Fig. 4.23. O vedere laterală a structurii moleculare a complexului 56 (elipsoidele termale sunt la nivelul probabilității de 50%, atomii de H sunt omiși.

Aducții dibrom ai complecșilor de nichel(II) tiolat nu au fost descriși până în prezent. Aductul iodului la complexul pătrat-planar de nichel(II) tiolat [NiL' \rightarrow I₂] (H₂L – N,N'-bis(2mercaptometilpropan)-1,5-diazaciclooctan) a fost descris de Darensbourg și alții [332]. Complexul binuclear Mo₂S₂, în care fiecare dintre liganzii sulfură punte interacționează cu o moleculă de I₂ a fost, de asemenea, raportat [336].

Complexul 4-ClO₄ a fost tratat cu doi echivalenți de Br₂ în MeCN la 0°C pentru a obține aductul bis(dibrom) [(L)Ni₂(OAc)(Br₂)₂]ClO₄. Cu toate acestea, în loc de complexul [(L)Ni₂(OAc) (Br₂)₂] ClO₄ a fost obținut complexul dicationic sulfenilbromură [(L^{Br})Ni₂(OAc)] (Br₃)₂ (**57**) în formă de cristale negre, însă cu un randament mic (<30%). Încercările de a crește randamentul de obținere a **57** prin mărirea raportului Br₂/4 nu au avut succese. Astfel, efectuând reacția cu raportul Br₂/4 de 3,0 furnizează **57** cu un randament limitat (45% în raport cu 4), fapt atribuit instabilității dicationului [(L^{Br})Ni₂(OAc)]²⁺. La un raport de Br₂/4 mai mare decât 3,0, culoarea brun-închisă a soluției dispare și se precipetă un produs de culoare galbenă cu compoziția neidentificată. În așa solvenți ca MeOH, EtOH sau DMF, nu a fost observată formarea **57**. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4.

Cristalele **57** sunt compuse din dicationii $[Ni_2L^{Br}(OAc)]^{2+}$ (Figura 4.24a) și ionii exteriori de tribromură liniari cu lungimi de legătura neechivalente (Br–Br: 2,470(2), 2,623(2) și 2,493 (2), 2,605(1) Å. 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) tipică pentru legăturile S-Br covalente ordinare [335]. Distanța Br(1)···Br(2) de 3,129(1) Å este un indiciu al unei interacțiuni slabe de legături între complexul sulfenil bromură și un ion Br₃⁻ adiacent (Figura 4.24b).



Fig. 4.24a. Structura moleculară a dicationului [Ni₂L^{Br}(OAc)]²⁺ în cristalele 57

Aceasta este prima structură raportată a complecșilor metalelor de tranziție cu un ligand arensulfenilbromid. În literatura de specialitate, este descris [337] doar complexul binuclear de wolfram cu un ligand bromosulfură. Distanța medie Ni-S^{Br} (2,667(2) Å) este cu mult mai lungă decât lungimea legăturii Ni-S^(tiolat) (2,439(2) Å), indiciu al unei micșorări destul de mari a abili-tății electron-donore a sulfenilbromidului.



Fig. 4.24b. Poliedrul de coordinare în 57 indicând interacțiunea secundară dintre sulfenilbromură și ionul Br₃⁻ vecin (linia punctată). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

Proba în formă de praf a compusului **56** nu pierde moleculele de Br₂ în vacuum (~0,1 Torr, 60°C, 6 ore), însă se descompune lent în curs de câteva săptămâni, formând un compus verde-brun cu o compoziție neidentificată. Compusul **57** rămâne stabil pentru cel putin șase luni de zile. Descompunerea acestora are loc la încălzire mai sus de 200°C (**57**) sau 280°C (**56**) cu o eliminare invizibilă a dibromului (TG/DSC). Ambii compuși sunt foarte instabili în soluții și degradează timp de câteva ore la temperatura camerei producând soluții incolore. Investigațiile prin spectroscopia FT-Raman a combinațiilor complexe **4**, **56** și **57** prezintă spectre destul de complicate redate în Figura 4.25. Complexul **56** manifestă doar două benzi la 225 și 292 cm⁻¹, care nu au fost depistate pentru **4** și, probabil, sunt asociate vibratiilor de întindere Br-Br (225 cm⁻¹) și S-Br (292 cm⁻¹) respectiv.



Fig. 4.25. Spectrele Raman (Transformarea Fourier) a 4 (jos), 56 (mijloc) și 57 (sus) în regiunea de 120-500 cm⁻¹

În tioesterul-Br₂ TS(**56**) și compusul (CH₃)₂SBr₂, aceste moduri de vibrație apar la 211 și 289 cm⁻¹ respectiv [334]. Deplasarea mare a vibrațiilor de întindere Br-Br în altă parte decât cele pentru molecula de Br₂ necomplexată (301 cm⁻¹) [338] este în acord cu micșorarea ordinului legăturii Br-Br de natură TS în **56**. Complexul **57** manifestă două benzi Raman la 156 și 180 cm⁻¹, atribuite modurilor de întindere $v_s(Br-Br)$ și v_{as} (Br–Br) a ionilor de tribromură [339]. Banda de la 336 cm⁻¹ se presupune că corespunde vibrațiilor de întindere a legăturii S–Br, fiind apropiată de cele raportate pentru Me₂S-Br⁺ (346 cm⁻¹) [334] și S₂Br₂ (357 cm⁻¹) [340]. Deplasarea vibrațiilor de la 292 cm⁻¹ în **56** la 336 cm⁻¹ în **57** este în bună concordanță cu interacțiunea de legături S-Br puternică (covalentă) în **57** (Tabelul 4.3).

S-a depistat o deplasare înspre numerele de undă mai mici în spectrele IR a modului de vibrație asimetric al carboxilatului v_{as} (OAc) pornind de la 4 (1588 cm⁻¹) la 56 (1582 cm⁻¹) și la 57 (1578 cm⁻¹) (Figura 4.26), care poate fi urmărită la transferul de sarcină de la tiolat în orbitala de antilegătură Br₂ σ^* sau la formarea legăturii ordinare S-Br, respectiv. Micșorarea sarcinii la atomul de sulf mărește efectiv sarcinile celor doi ioni de nichel(II), dar aceasta, la rândul ei, consolidează interacțiunile Coulomb dintre ionii acetat și nichel(II) în 56 și rezultă în deplasarea frecvențelor observate. Un efect similar a fost observat pentru o serie de complecși ai Co(II)₂ și Co(III)₂ cu L^{2–} având punte carboxilat.

4	56	57
	124m	126vw
132w		138vw
147w		151sh
158s	159s	156m, v(Br-Br)
182m	183s	181m, v(Br-Br)
204m		206m
	225m, v(Br-Br)	
229m	235sh	230m
246w		247sh
		255m
271w		
296sh, w	292 m, v(S-Br)	294w
307m		318m
325 sh, w	324 m	336 s, v(S-Br)
349 w		
360 w	359 m	367 sh
	372 w	371 m
394 w	399 w	384 m
420 w	418 w	
439 w		430 w
457 m		435 w
490 m	494 w	493 vw

Tabelul 4.3. Numerele de undă (cm⁻¹) experimentale pentru 4, 56 și 57 (datele Raman) și tentativele de atribuire a legăturilor Br–Br și S–Br frecvențelor de întindere

^[a] vw - foarte slabe, w - slabe, m - medii, s - puternice, sh - umăr.



Fig. 4.26. Suprapunerea spectrelor în IR a 4 (-----), 56 (⁻⁻⁻⁻⁻) și 57 (-----) in regiunea 1620-1380 cm⁻¹.

Pentru examinarea structurilor electronice ale combinațiilor complexe **56** și **57**, au fost efectuate măsurătorile dependenței susceptibilității magnetice de temperatură. Figura 4.27 prezintă rezultatele obținute pentru dependența μ_{ef} de T. Datele pentru **4**-BPh₄ au fost incluse pentru comparare. Pentru **56,** momentul magnetic efectiv crește de la 4,68 μ_B la 295 K până la valoarea maximă de 4,97 μ_B la 18 K, apoi se micșorează până la 4,31 μ_B la 2,0 K.



Fig.4.27. Dependența de temperatură a μ_{ef} pentru 4·BPh₄ (pătrate), 56 (cercuri) și 57 (triunghiuri). Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică a datelor magnetice

Această comportare indică asupra interacțiunii feromagnetice de schimb intramolecular între doi ioni de Ni^{II} în **56**. Pe de altă parte, micșorarea puternică pentru **57**, indică o interacțiune antiferomagnetică de schimb intramolecular. Fitarea datelor susceptibilității magnetice prin spin Hamiltonianului potrivit (ec.1, Anexa 1) furnizează J = 5,2 cm⁻¹, D = -27,7 cm⁻¹ și g = 2,09(pentru **56**), și J =-0,3 cm⁻¹, D = -59,0 cm⁻¹, și g = 2,17 (pentru **57**). Astfel, transformarea lui **56** în **57** este însoțită de schimbarea stării de spin de bază de la S = 2 la S = 0.

În sumar, putem conchide că primele exemple de complecși nichel-tiolat Br₂ transfer de sarcină și derivații lui corespunzători sulfenilbromură au fost izolați și caracterizați structural. Aceste studii constituie o bază pentru activarea și transformarea moleculelor mici de complecșii tiolați binucleari ai metalelor de tranziție și sunt un important aport la chimia sulfenilhalogenurilor.

4.6. Adsorbția moleculelor de I₂ de către complecșii macrociclici poliazatiofenolați mediate de interacțiuni cu transfer de sarcină

Căutarea de noi complecși cu transfer de sarcină (TS) cu halogenuri este un domeniu de cercetare atractiv, având în vedere importanța lor pentru multe aplicatii practice, precum ar fi baterii pentru stimulatoare cardiace [341], medicamente pentru vindecarea ranilor și tratamentul infecțiilor [342], transportatori de sarcină în celulele solare cu coloranți sensibilizatori [343]. Astfel, o varietate de noi complecși cu TS au fost raportați în ultimii ani [344], în special polihalogenurile [345] și a halogenurilor mai ușoare și mai reactive [346, 347]. Aducți cu TS mai exotici, cum ar fi acei care implică donori de perechi de electroni extrem de buni, ca exemplu

alcoolații sau tiolații au fost de mult mai puțin interes [348], probabil datorită stabilității lor joase și doar câțiva compuși au fost caracterizați. De fapt, aducții tiolat-dihalogen ($RS^- \rightarrow Hal_2$, Hal =I, Br) sunt instabili în raport cu disproporționarea lor și nu au fost niciodată izolați în forma lor liberă, dar ei pot fi accesați când anionul tiolat este coordinat la un ion metalic [349].

În compartimentul anterior 4.5 am raportat un tiolat unic →Br₂ cu TS în complexul $[(L)Ni_2(OAc)(Br_2)]ClO_4$ (56), captat în sfera de coordinare a complexului macrociclic $[(L)Ni_2(OAc)]ClO_4$ (4). Era de așteptat, că complexul 56 să formeze, de asemenea, un bis (Br₂) aduct $[(L)Ni_2(OAc)(Br_2)_2]^+$, dar a avut loc disproporționarea bromului și s-a obținut un complex bromură de sulfenil $[(L^{Br})Ni_2(OAc)]^{2+}$ (57).

Pentru obținerea aductului mono I₂ s-a efectuat reacția dintre 4-ClO₄ cu cinci echivalenți de I₂ în acetonitril la 0°C, care conduce instantaneu la formarea unei soluții de culoare brunînchisă, din care se obțin cristale lucioase de culoare neagră, care se caracterizează ca un aduct mono I₂ paramagnetic [(L)Ni^{II}₂(OAc)I₂]⁺ (**58**) obținut cu un randament de 73% (Figura 4.28). Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 4.



Fig. 4.28. Schema de obținere a mono I₂ aductului paramagnetic [(L)Ni₂(OAc)I₂]⁺

Noul complex **58** demonstrează analize elementale satisfăcătoare și a fost caracterizat prin spectroscopiile în IR, UV/Vis, ESI-MS și prin difracția cu raze X. Spectrul în IR a **58** prezintă o bandă puternică la 1579 cm⁻¹ atribuită vibrațiilor asimetrice ale carboxilatului [185]. Deplasarea roșie a acestei benzi (relativ cu **4**-ClO₄, 1588 cm⁻¹) [183] se datorează transferului de sarcină de la tiolat la orbitalul de antilegătura σ^* a I₂, ca urmare a scăderii densității electronice pe atomul de S și creșterea sarcinii efective negative pe cei doi ioni de Ni^{II}. Aceasta, la rândul său, întărește interacțiunile Coulomb dintre ionii acetat și nichel(II) din **58** și rezultă în deplasarea roșie observată.

Un efect similar a fost observat pentru apropiatul aduct TS relatat tiolat \rightarrow Br₂ (56). Spectrul UV/Vis a **58** în CH₃CN arată o bandă slabă la 1197 nm, care este atribuită tentativei de trecere v¹ (³A_{2g} \rightarrow ³T_{2g} (P)) a ionilor de Ni²⁺ în înconjurarea octaedrică. Deplasarea roșie a acestei benzi (față de **4**-ClO₄, v¹ = 1120 nm) [183] este considerată ca o indicație, că complexul **58** TS rămâne intact în soluție. Benzile de la 294 nm și 362 nm pot fi atribuite absorbțiilor de spin permise $\sigma_g \rightarrow \sigma^*_u$ si $\pi_g \rightarrow \sigma^*_u$ ale ionilor de I₅⁻⁻ [350]. Determinarea structurii cristaline a **58** a confirmat prezența aductului iodură [(L)Ni₂(μ -OAc)(I₂)]⁺ (Figura 4.29) și un contranion penta-iodură cu geometrie unghiulară în formă de **V**.



Fig. 4.29. Reprezentarea ORTEP a structurii aductului [(L)Ni₂(μ-OAc)(I₂)]⁺ și a anionului I₅⁻⁻în cristalul 58. Elipsoidele termale sunt desenate la nivelul probabilității de 50%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate vizibilă

O molecula de I₂ este coordinată la unul dintre atomii de S de tiolat și legăturile S-I-I sunt aproape perfect liniare (RS-I-I = 179,54(3)°). Distanța legăturii S-I este 2,755(2) Å, în timp ce distanța I-I este alungită până la 2,894(1) Å față de 2,667(2) Å în I₂ liber, în acord cu formularea $[(L)Ni_2(\mu-OAc)(I_2)]^+$ ca aduct cu transfer de sarcină.

Ataşarea moleculei de I₂ la S(1) afectează distanțele Ni-S(1) și unghiurile de legătură Ni-S(2)-Ni. Această distanță se alungește cu 0,10 Å iar unghiul cu 4,18° față de 4-ClO₄. Ca urmare, distanța Ni…Ni de 3,601(1) Å în **58** este, de asemenea, mai mare decât în 4-ClO₄ (3,483 (1) Å). Unghiurile din jurul atomilor de sulf indica o geometrie tetraedrală (sp³), iar aranjarea legăturilor este ca în 4-ClO₄ și în combinațiile complexe similare legate prin punte cu grupările tiofenolat [351]. Cea mai mică distanță dintre cationul $[(L)Ni_2(\mu-OAc)I_2)]^+$ și pentaiodură este egală cu 4,363(1)Å (I₂-I₃). Această distanță este puțin mai mare decât suma razelor van der Waals a doi atomi de iod, indicativ a unei mici interacțiuni secundare de legătură între fragmentul RS→I₂ și

ionul pentaiodură. Lungimile legăturilor în I_5^- cu secvența I_3 - I_4 - I_5 - I_6 - I_7 (distanțe de circa 2,83, 3,02, 3,082, 2,81 Å) sunt foarte asemănătoare cu cele observate în alte structuri cu I_5^- [352].

Din câte cunoaștem, nici un aduct diiod legat cu o unitate de tiofenolat în calitate de punte nu a fost raportat anterior. Totuși, un aduct diiod a unui complex tiolat alifatic de nichel(II) NiL'-I₂ unde (H₂L'= N, N'-bis (2-mercaptometilpropan)-1,5-diazaciclooctane) a fost comunicat de Darensbourg și alții [349]. Complexul binuclear Mo₂S₂ în care fiecare dintre liganzii punte sulfo interacționează cu o moleculă de I₂ a fost, de asemenea, raportat [353]. Complexul de NiL'-I₂ se caracterizează printr-o distanță mai mare I-I (3.016(2)Å) și de o distanță mai scurtă S-I (2.601(4)Å). Se pare, că distanțele scurte S-I sunt asociate cu distanțele lungi I-I și invers, o observație care a fost făcută anterior pentru mulți alți aducți S-I₂ TS [354].

Dependența câmpului magnetizării statice M(B) a complexului de Ni2 (**58**) la temperaturi joase este prezentată în Figura 4.30. Măsurătorile la T = 2 K dezvăluie o magnetizare de saturație la aproximativ 4,4 mB/2Ni la B = 5 T, ceea ce corespunde cu starea de bază magnetică a moleculei cu un spin total de $S_{tot} = 2$. Această observație implică cuplarea feromagnetică între cei doi ioni de Ni²⁺ (3d⁸, $S_{Ni} = 1$).



Fig. 4.30. Dependența câmpului de magnetizare M(B) a complexului 58 la T = 2 și 4,2K

În continuare, în acest compartiment vom demonstra formarea unui aduct bis- I_2 TS cu acidul Lewis slab I_2 (Figura 4.31).

Astfel, aductul bis(I₂) [(L)Ni₂(OAc)(I₂)₂](I₅)I₂ (**59**) poate fi obținut în mod reproductibil cu un randament ~ 80% prin reacția mono (I₂) aductului [(L)Ni₂(OAc)(I₂)](I₅) (**58**) cu un exces de 5 ori de I₂ în acetonitril. Același produs este, de asemenea, accesibil direct din **4**-ClO₄, însă sunt necesari 10 echiv. de I₂. Expunerea sării perclorat **4**-ClO₄ la vapori de iod, timp de 25 zile, urmată de o recristalizare din MeCN duce de asemenea la **59**.



Fig. 4.31. Sinteza aductului 59 $[(L)Ni_2(OAc)(I_2)_2]^+$ cu TS

După cum observăm aducții bis(TS) sunt obținuți sub formă de săruri poliioduri. Acest lucru poate fi atribuit disproporționării I_2 în MeCN [355], urmată de formarea aductului și substituirea anionului conform reacțiilor ecuațiile 4.3 - 4.5:

$$CH_3C\equiv N+I_2 \rightarrow [CH_3C\equiv N-I]^+ + I^-$$
(4.3)

$$2I_2 + I \longrightarrow I_5$$
(4.4)

$$[(L)Ni_{2}(OAc)](ClO_{4}) + 2I_{2} + I_{5} \longrightarrow [(L)Ni_{2}(OAc)(I_{2})_{2}](I_{5}) + ClO_{4}$$
(4.5)

Solubilitatea joasă a poliiodurilor este atribuită interacțiunilor secundare de TS (vezi structura cristalină de mai jos). Compușii **58** și **59** sunt solizi, cristalini, stabili la aer, paramagnetici (Ni^{II} (d⁸, S = 1), și se disting ușor prin spectroscopia în IR (v(OAc) = 1585 cm⁻¹ (**58**), 1578 cm⁻¹ (**59**); și UV/Vis = $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^* = 362$, 292 nm (**58**), 362, 284 nm (**59**).

Determinarea structurii cristaline a **59**·MeCN confirmă prezența aductului bis(I₂) TS. Unitatea asimetrică conține doi cationi cristalografic independenți, dar chimic identici $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]^+$ (Figura 4.32), doi ioni I₅⁻, două molecule de I₂ și două molecule MeCN de cristalizare.



Fig. 4.32. Structura aductului [Ni₂L(OAc)(I₂)₂]⁺ cu TS (molecula A), în cristalele 59 MeCN, atomii de H sunt omiși pentru claritate, (paranteze pătrate-molecula B)

Unghiurile RS \rightarrow I–I sunt toate liniare, iar distanțele I–I sunt mai lungi decât în I₂ liber (2,667(2)Å) în acord cu transferul de sarcină de la tiolat la I₂. Distanțele S–I sunt, de asemenea, mai lungi decât valoarea de 2,37Å pentru o legătură covalentă RS–I. [356].

După cum a demonstrat Tebbe și al., lungimea legăturilor I–I și unghiurile în poliioduri bogate în iod sunt adesea caracteristice și pot fi utilizate pentru a identifica speciile constituente [344]. În [(C_5H_5)₂Fe]₃I₂₉ [344], de exemplu, substructura anionică I₂₉³⁻ poate să se descompună până la unitățile I₃⁻ și I₅⁻, și moleculele de iod de punte, care sunt conectate prin interacțiuni reticulare secundare. În acest compus, interacțiunile reticulare similare sunt prezente între anionii I₅⁻ în formă de V, cationii [(L)Ni₂(OAc)(I₂)₂]⁺ și moleculele de I₂ cocristalizate după cum este arătat în Figura 4.33. Cele două molecule de I₂ cocristalizate interacționează puțin mai puternic cu ionii I₅⁻. Lungimile de legătură ale celor doi ioni I₅⁻ sunt normale pentru acest tip de anioni I₅⁻ [353].

În literatura de specialitate sunt cunoscuți doar câțiva aducți RS–I₂ cu TS. Complexul de nichel(II) tiolat NiL'-I₂ (H₂L' = N,N'-bis(2-mercaptometilpropan)-1,5-diazaciclooctan), care a fost descris de către Darensbourg și echipa [349] și complexul binuclear Mo₂S₂ cu două legături $S^{(sulfură)} \rightarrow I_2$, care de asemenea, a fost raportat [353].



Fig. 4.33. Secțiune a rețelei poliiodură în cristalele 59 MeCN. Atomii C, H, N sunt omiși pentru claritate. Contactele intermoleculare I…I sunt reprezentate ca linii punctate.
Codul culorilor: Moleculele I₂ co-cristalizate: roz, toate celelalte I: portocaliu, Ni: verde, S: galben.

Este bine cunoscută sorbția I_2 în amidon, zeolit MFI [357], zeoliți organici [358] și rețelele metal-organice[359], însă este fără precedent pentru complecșii metalici tiolați [348]. Luând în considerație, afinitatea sporită a 4-ClO₄ față de I₂, s-a examinat posibilitatea formării aductului prin faza de gaz. Pentru aceasta, o probă de pulbere microcristalină de 4-ClO₄ (30 mg) [360] a fost plasată într-o cameră și expusă la vapori de I₂ la 294 K (Figura 4.34).



Fig. 4.34. Adsorbțía iodului în complexul macrociclic 4-ClO₄

Schimbarea treptată a culorii din pal-verde la negru duce la o creștere substanțială în masă (~ 270 %) a probei (Fig. 4.34), și conversia din stare cristalină la o stare amorfă ceea ce în mod clar confirmă adsorbția iodului și penetrarea uniformă a iodului în complexul macrociclic. La temperatura camerei conținutul de I₂ în proba inițială crește aproape liniar cu timpul până se atinge valoarea echilibrului ~ 10,2 mol I₂ pe unitate de formulă de 4-ClO₄, ceea ce corespunde adsorbției iodului de 2,697 g (I₂)/g (4-ClO₄). O valoare mult mai mare decât 0,3–1,2 g·g⁻¹, valori tipice, de obicei, observate pentru adsorbanții microporoși sau cărbune activ [360].

Acest lucru este deosebit de intrigant, având în vedere că **4**-ClO₄ nu posedă porozitate permanentă (conform izotermei de adsorbție N₂ la 77K, suprafața de adsorbție S_{BET} < 1,5 m²g⁻¹).

Rezultatele de mai sus au sugerat, că penetrarea I_2 în 4-ClO₄ este însoțită de generarea deschiderii în structură pentru a permite moleculelor I_2 de a sări termic de la o poziție la alta vecină, permițând astfel o difuzie similară, ca cea a gazelor diatomice în matricea amorfă a polimerilor. Din acest motiv, adsorbția I_2 de către 4-ClO₄ a fost studiată în funcție de temperatură. Figura 4.35 prezintă datele sorbției la temperatura de 40, 50 și 60^oC. Rezultatele experimentului au scos în evidență două tendințe. Prima, în care echilibrul solubilității iodului (n_{sat}) crește ușor cu temperatura, de la 11,1 (1), la 21^oC la 16,46(1) mol(I_2)/mol(4-ClO₄) la 60^oC. În cea dea doua, rata de adsorbție a I_2 crește semnificativ cu temperatura. Timpul ($t_{1/2}$) necesar pentru a atinge jumătate din valoarea de saturație (n_{sat}) a scăzut mai mult de zece ori (de la circa 300 ore la 21^oC la 30 ore la 60^oC).

La expunerea probelor încărcate cu I_2 la atmosferă de aer se atestă o pierdere în greutate din cauza desorbției I_2 (Figura 4.35). Eliberarea I_2 (g) este lentă la 20°C, fără a atinge un punct final pe durata timpului experimentului (2 luni). Pe de altă parte, creșterea temperaturii până la 60°C conduce la o pierdere rapidă în greutate de ~ 80%. Etapa de saturație este atinsă în ~ 6 zile și corespunde unui conținut final de 2 molecule de I₂ pe unitate de formulă **4**-ClO₄, ce corespunde conținutului final a două molecule de I₂ în aductul [(L)Ni₂(OAc)(I₂)₂](ClO₄). Spectrul în IR a acestui compus prezintă o banda la 1579 cm⁻¹ (v_{as}(OAc)) care confirmă, că aceste resturi de molecule de I₂ sunt datorită bis(I₂) a aductului [Ni₂L(OAc)(I₂)₂](ClO₄).



Fig. 4.35. Stânga: Adsorbția și desorbția iodului de către 4-ClO₄ (pătrate verzi și albastre corespunzător), ca o funcție de timp în izotermă și condiții izobarice (p_i (I₂)^{293K} = 40 Pa, P_{tot} = 101.23 kPa). Dreapta: Valorile de saturație a I₂ față de presiunea parțială I₂ Pa

O confirmare suplimentară vine de la un experiment termogravimetric efectuat pe o probă cu compoziția $[(L)Ni_2(OAc)(I_2)_2](I_2)CIO_4$ (obținută după expunerea **4**-CIO₄ sub vapori de I₂ timp de 8 zile). Acest compus se dezintegrează în două etape (75-180°C: 14,2% și 232°C: 37,8%), care pot fi atribuite evaporării secvențiale a două tipuri diferite de molecule de I₂ (prima etapă: eliberarea uni I₂ "liber", calculat 14,8% și a doua etapă: eliberarea a două I₂ TS legate, calculat 29,6%). Tendința redusă a moleculelor de I₂ enclatrate de a se evapora este un indice al interacți-unilor secundare de legătură TS a $RS \rightarrow I_2 \cdots (I_2)_n$ după natură similare cu cele autentificate în structura cristalină a **59**·MeCN. Astfel, în cazul de față, echilibrul reversibil solid-gaz, este de fapt, reglementat de TS a aductului $[(L)Ni_2(OAc)(I_2)_2]CIO_4$, a cărui suprafață moleculară polarizabilă acționează ca un fel de germene de nucleație pentru a stimula adsorbția iodului molecu-lar la temperatura camerei. Desorbția din solid are loc lent numai la temperatura camerei, dar este accelerată de încălzire.

În continuare s-a analizat sorbția de I_2 prin spectroscopia în infraroșu. Figura 4.36 prezintă spectrele IR a trei probe retrase din un experiment de sorbție după 2 zile , 4 zile și 25 zile, corespunzând unui conținut de o- (proba I), două- (proba II) și opt molecule de I_2 (proba III) per unitate de formulă **4**-ClO₄, respectiv. Spectrul pentru **4**-ClO₄ este prezentat pentru comparație. O deplasare succesivă spre numere de undă mai mici a vibrațiilor asimetrice ale carboxilatului v_{as} (OAc) sunt în mod clar discernible perceptibile până când este atins raportul de I₂/4-ClO₄ de 2:1 (de exemplu, proba II). În afara acestui raport semnalul vibrațiilor carboxilat rămâne constant. Trebuie de menționat, că frecvențele de vibrație a carboxilatului pentru aducții **58** și **59** sunt, de asemenea, roșu-deplasate la formarea aducților TS. Acest lucru ne sugereaza, că procesul de absorbție este într-adevăr însoțit de formarea aductului tiolat \rightarrow I₂. Formarea legăturilor liniare S \rightarrow I–I TS cel mai probabil induc tensiune sterică, împiedicând astfel ambalarea mai strânsă a moleculelor și crează goluri pentru includerea în continuare a moleculelor de I₂.



Fig. 4.36. Spectrele IR ale compusului 4-ClO₄ (verde) și ale trei probe cu I₂/1 cu compoziția de 1:1 (maro), 2:1 (violetă) și 4:1 (neagră) obținute prin expunerea lui 4-ClO₄ la vapori de iod pentru 48, 96 și 600 ore, în condiții izoterme și izobarice (293 K, p_i (I₂) = 40 Pa)

În final, putem afirma că complexul 4-ClO₄ aminotiofenolat formează un aduct stabil $bis(I_2)$ TS, a cărui legătură RS \rightarrow I₂ poate fi angajată în interacțiuni secundare de legătură I…I. Acest comportament specific al acestor compuși este atribuit abilității speciale a tiolaților de nichel(II) de a forma aducți Lewis acido-bazici prin utilizarea singurei perechi de electroni disponibili ai atomului de sulf și suprafața moleculară nepolară, dar polarizabilă a complexului de nichel(II), care ajută la stabilizarea eficientă a iodului elementar (comparabil cu iodul în benzen). Caracteristicele eficiente de adsorbție și desorbție fac acești compuși potriviți pentru stocarea, acomodarea, detectarea, precum și eliberarea lentă a I₂ și chiar eliminarea iodului radioactiv ¹²⁹I₂.

4.7. Principalele concluzii la compartimentul 4 pot fi rezumate după cum urmează:

Luând în considerație avantajul steric protector, oferit de ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat, s-a obținut primul complex stabil binuclear al nichelului(II) cu punte de hidrură de bor și s-a demonstrat că interacțiunea feromagnetică de schimb este efectuată nu numai prin funcționarea punții de tiolat, dar și prin puntea $\mu_{1,3}$ a ionului de hidrură de bor. Așa proprietate a ionului de BH₄⁻ nu a fost documentată anterior în literatura de specialitate, sugerându-ne utilizarea acestui bloc la construirea materialelor moleculare magnetice.

Prin reacțiile de sinteză efectuate s-a demonstrat, că cavitatea de legături a fragmentului $[(L)Co_2^{II}]^{2+}$ stabilizează și captează în cavitatea sa esterul monometilic al ortomolibdatului. Lucrările realizate au fost direcționate spre sinteza altor orto-esteri ai metalelor de tranziție luând în considerație avantajul steric protector oferit de ligandul macrociclic. Acești compuși pot, de asemenea, să manifeste particularități noi de reactivitate, care nu pot fi observate pentru oxo-anionii liberi.

S-a demonstrat, că prin protecția sterică, oferită de ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat în complecșii de nichel(II), a fost posibilă sinteza și izolarea unor complecși stabili hidrosulfuroși, care sunt de asemenea accesibili și din complexul macrociclic al nichelului(II) cu puntea de hidrură de bor. Interacțiunile magnetice de schimb în complexul **38** se datorează exclusiv cuplajului de schimb în subunitățile binucleare $[(L)Ni_2(SR)]^+$, pe când prin intermediul fracțiunii hexasulfuroase sunt nesemnificative. Grupele SH⁻ și S₆²⁻ sunt caracterizate printr-o abilitate slabă de σ -donatori de legătură, iar complecșii **37** și **38** se caracterizează prin unghiurile Ni-S-Ni mai largi decât în alte structuri similare N₃Ni^{II}(SR)₃Ni^{II}N₃.

S-a stabilit, că la bromurarea coliganzilor carboxilat α , β -nesaturați în cavitatea complexului are loc procesul stereochimic de bromurare a coliganzilor, care rezultă în adiția stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de Br₂ la legătura dublă carbon-carbon. Reacția este dictată de mărimea și forma cavității de legături a complecșilor sintetizați. Metoda nouă este în prezent aplicabilă numai la olefinele care conțin grupele (RCOO⁻), dar extinderea cavităților se apropie de conceptul general pentru bromurarea-*cis* a olefinelor.

S-a identificat, că prin reacțíile de halogenare cu Br_2 , I_2 a compușilor macrociclici de nichel(II) s-au obținut primele exemple de complecși nichel-tiolat \rightarrow Br₂ transfer de sarcină și derivații lui corespunzători sulfenilbromură, iar cu I_2 se 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···I, ceea ce duce la adsorbția iodului molecular până la 17 echivalenți molari (> 270% în greutate) de iod. Caracteristicele eficiente de sorbție și desorbție fac acești compuși potriviți pentru stocarea, detectarea, precum și pentru elimnarea lentă a I_2 . Aceste studii sunt o constatare pentru activarea și transformarea moleculelor mici de complecșii tiolați binucleari ai metalelor de tranziție și sunt o importantă completare la chimia sulfenilhalogenurilor.

5. LIGANZI MACROCICLICI STERIC FUNCȚIONALIZAȚI ȘI COMPUȘI CU CAVITĂȚI DESCHISE

5.1. Compușii Co(II), Ni(II) și Zn(II) cu liganzi macrociclici funcționalizați

În prezent, un efort enorm este investit în design-ul și dezvoltarea liganzilor de suport pentru construirea complecșilor care includ metale cu o cavitate adâncă de legături [361]. În literatura de specialitate, sunt descrise mai multe sisteme de liganzi adecvați, precum ar fi calixarenele [40], ciclodextrinele [30, 362] și unii liganzi chelați funcționalizați [34, 35, 363]. Anterior am accentuat, că macrociclul de tipul Robson [128] H_2L^H și derivatul lui metilat H_2L^{Me} (Schema 7.1.1) pot fi utilizați în acest scop [175]. Ambii liganzi formează combinații complexe $[(L^R)M_2(\mu-L')]^+$ în care conformația ligandului de suport amintește de conformația "parțialconică" (tipul A) și "conică" (tipul B) a calixarenelor (Figura 5.1).



Fig. 5.1. Structura liganzilor (H₂L^R). Cavitatea liganzilor (L^R)²⁻ reprezentată nu trebuie confundată cu cea folosită pentru ciclodextrine

S-a observat, că cavitatea de legături influențează semnificativ asupra chimiei coordinative a complecșilor de tipul $[(L^R)M_2(\mu-L')]^+$. De exemplu, viteza de substituire a coligandului L' crește considerabil. De asemenea, trebuie considerată și activarea moleculelor mici, cum ar fi bioxidul de carbon [183]. La fel poate fi mediată poziția transformării substratului, după cum s-a demonstrat la bromurarea-*cis* stereoselectivă a coliganzilor carboxilat α,β -nesaturați.

Aceste rezultate ne-au motivat să încercăm a extinde cavitatea de legături a acestui sistem de liganzi multilaterali, folosind grupe alchil mai voluminoase decât metil și a investiga efectul acestor modificări asupra proprietăților de legătură. În acest scop, a fost efectuată sinteza și caracterizarea speciilor N-alchilate a H_2L^H purtător de grupe etil și propil în locul grupărilor metil (Figura 5.1) și au fost investigate posibilitățile de legătură cu metalele $3d - Ni^{II}$, Co^{II} și Zn^{II} . Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 5.

Cei doi noi derivați ai ligandului hexaazamacrociclic ditiofenolat H_2L^H cu substituenții etil și propil au fost obținuți în scopul investigării influenței liganzilor structurali asupra procesului de complexare cu ionii metalelor și a structurii metalocomplecșilor. Sărurile hidroclorice ale liganzilor noi sintetizați nu au putut fi obținute într-o formă analitică pură. Liganzii macrociclici obținuți H_2L^{Et} și H_2L^{Pr} sunt suficient de puri pentru sinteza complecșilor metalelor. Toți compușii noi au fost caracterizați prin analiza elementală, spectroscopia în IR, ¹H- și ¹³C-RMN. Combinațiile complexe sintetizate și numerotarea lor sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Nr.	Compusul	Structura [d(M…M)/Å]
60	$[(L^{Et})Ni^{II}_{2}(\mu-Cl)]^{+}$	A[b]
61	$[(L^{Pr})Ni^{II}_{2}(\mu-Cl)]^{+}$	A[b]
62	$[(L^{Et})Ni^{II}_{2}(\mu-OAc)]^{+}$	B[c]
63	$[(L^{Pr})Ni^{II}_{2}(\mu-OAc)]^{+}$	B [3.513]
64	$[(L^{Et})Ni^{II}_{2}(\mu-O_{2}COMe)]^{+}$	B[c]
65	$[(L^{Et})Ni^{II}_{2}(\mu-O_{2}COEt)]^{+}$	B [3.520]
66	$[(HL^{Et})Ni^{II}_{2}]^{3+}$	[3.319]
67	$[(L^{Et})Zn^{II}_{2}(\mu-OAc)]^{+}$	B [3.459]
3	$[(L)Co^{II}_{2}(\mu-Cl)]^{+}$	A [3.180]
5	$[(L)Co^{II}_{2}(\mu-OAc)]^{+}$	B [3.448]
68	$[(L^{Et})Co^{II}_{2}(\mu-Cl)]^{+}$	A[b]
69	$[(L^{Et})Co^{II}_{2}(\mu - OAc)]^{+}$	B [3.482]

Tabelul 5.1. Complecșii sintetizați, numerotarea lor și datele structurale selectate^[a]

^[a]Complecșii au fost izolați ca săruri de ClO_4^- sau BPh_4^- . ^[b] Structurile determinate experimental ale complecșilor **1** și **3** au sugerat că complecșii **60, 61** si **67** adoptă forma A. ^[c]Structurile determinate experimental ale complecșilor **63** si **65** au sugerat că complecșii **62** și **64** adoptă forma B

Ca și în cazul H_2L^{Me} , conform procedurilor de sinteză descrise, macrociclurile H_2L^{Et} și H_2L^{Pr} pot să reacționeze cu NiCl₂·6H₂O și trietilamina în proporție molară 1:2:8, în soluție de metanol conform ecuațiilor :

$$H_{2}L^{\text{Et}} 6\text{HCI} \xrightarrow{2 \text{NiCl}_{2} \cdot 6\text{H}_{2}\text{O}} [(L^{\text{Et}})\text{Ni}_{2}(\mu\text{-CI})]^{+} \quad \textbf{60}$$

$$H_{2}L^{\text{Pr}} \cdot 6\text{HCI} \xrightarrow{2 \text{NiCl}_{2} \cdot 6\text{H}_{2}\text{O}} [(L^{\text{Pr}})\text{Ni}_{2}(\mu\text{-CI})]^{+} \quad \textbf{61}$$

În cazul derivatului etilat H_2L^{Et} , reacția de complexare este completă după o agitare timp de 3 zile la temperatura camerei. La adiția LiClO₄ la solutia galben-deschis se obțin microcristalele de culoare galbenă de [(L^{Et})Ni₂(μ -Cl)]ClO₄ (**60**-ClO₄) cu un randament egal cu 82%. Ligandul propilat H_2L^{Pr} reacționează similar, generând specii de culoare galbenă [(L^{Pr})Ni₂(μ -Cl)]ClO₄ (**61**-ClO₄), însă, pentru a 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-ClO₄) indică asupra structurii bioctaedrice analogice de tipul **A** pentru acești compuși, având ca punte ionul de clor. Ionul de halogen, în calitate de punte în complecșii **60** și **61** este destul de labil. Astfel, reacțiile respectivului cation $[(L^{Et})Ni_2(\mu-Cl)]^+$ cu acetatul de sodiu au loc fără impedimente și se formează o soluție de culoare verde din care au fost obținute cristalele verzi ale $[(L^{Et})Ni_2(\mu-OAc)]ClO_4$ (**62**-ClO₄) și $[(L^{Pr})Ni_2(\mu-OAc)]ClO_4$ (**63**-ClO₄) cu un randament bun. Studiile ulterioare au demonstrat, că acești compuși pot fi sintetizați direct din respectivul ligand și Ni(OAc)₂·6H₂O.

$$[(L^{\text{Et}})\text{Ni}_{2}(\mu-\text{Cl})]^{+} \quad 60 \quad \underbrace{\text{NaOAc}}_{\text{MeOH}} \quad [(L^{\text{Et}})\text{Ni}_{2}(\mu-\text{OAc})]^{+} \quad 62$$
$$[(L^{\text{Pr}})\text{Ni}_{2}(\mu-\text{Cl})]^{+} \quad 61 \quad \underbrace{\text{NaOAc}}_{\text{MeOH}} \quad [(L^{\text{Pr}})\text{Ni}_{2}(\mu-\text{OAc})]^{+} \quad 63$$

Compusul metilcarbonat **64** și derivatul lui corespunzător etilcarbonat **65** reprezintă două exemple de complecși ai nichelului cu macrociclul etilat. Compusul **64** a fost obținut prin reacția de carbonare a compusului verde μ -hidroxo $[(L^{Et})Ni_2(\mu$ -OH)]⁺ (pregătit *in situ* din **60** și hidroxidul de sodiu) și a fost izolat în formă de sare de perclorat **64**-ClO₄ de culoare verde-pală cu un randament de 88%.

Convertirea complexului metilcarbonat **64** în complexul etilcarbonat **65** a fost realizată prin reacția de trans-esterificare în etanol absolut. O transformare similară a fost anterior observată la macrociclul metilat al complexului de nichel $[(L)Ni_2(\mu-O_2COMe)]^+$. Astfel, viteza reacției de substituire și abilitatea de a fixa molecule mici nu este esențial modificată de lungimea lanțului alchil.

În timpul încercărilor de a prepara complexul $[(L^{Et})Ni_2(\mu-OMe)]^+$ (Figura 5.2) având ca punte metanolul, în locul compusului anticipat, pe neașteptate s-a obținut compusul $[(HL^{Et})Ni_2]^{3+}$ (**66**) de culoare verde-închis. El poate fi izolat ca sare de triperclorat **66**-(ClO₄)₃, însă cu un randament mic. Acest compus diferă de ceilalți complecși din câteva considerente: a) nu suportă coliganzi, expunănd structura N₂Ni(μ -S)NiN₃ cu ionii de nichel(II) adiacenți tetra- și pentacoordinați și conține o amină protonată (necoordinată); b) reacționează ușor cu Et₄NCl generând complexul original **60** și generează complexul **62** cu acetatul ca punte la adiția acetatului de sodiu (Figura 5.2).



Fig. 5.2. Sinteza și reacțiile complexului 66

De menționat, că **60** este complex de tipul A, pe când **62** este de tipul B. Aşadar, reacția include schimbarea conformațională a macrociclului de la A la B. Astfel se poate demonstra, că aceasta necesită o inversie configurațională a atomilor de azot donori terțiari, însă ea poate avea loc numai la ruperea legăturii metal–azot. Structura cristalină a compusului **66** dezvăluie astfel de atomi de azot donori necoordinați. Probabil, compusul **66** reprezintă o stare intermediară în reacțiile de substituție de mai sus. Toate încercările de a izola un compus analog al macrociclului metilat nu au avut succes. Complexul **1**-ClO₄ se dehalogenează ușor cu Pb(ClO₄)₂, însă intermediarul [(HL)Ni₂]³⁺ reacționează imediat cu anionul de ClO₄⁻⁻ producând complexul perclorat [(L)Ni₂(μ -ClO₄)]⁺. Structura acestui complex este descrisă în compartimentul 2.3. De aceea, izolarea compusului **64** poate fi o consecință a cerințelor sterice mai mari ale funcției etilice. Utilizarea H₂L^{Et} în locul H₂L^{Me} rezultă în accesul restrictiv la ionii a două metale, care sunt situate în interiorul cavității sterice mult mai împovărate. Aceasta demonstrează cu claritate, că macrociclurile înalt funcționalizate au posibilitatea stabilizării compușilor intermediari.

Pentru obținerea unor informații preliminare despre structura complecșilor menționați în soluții s-a efectuat sinteza complexului diamagnetic de zinc. Complexul de zinc **67** cu punteacetat a fost obținut prin reacția directă dintre H_2L^{Et} ·6HCl cu $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ și trietilenamina în metanol. Încercările de a prepara complexul de zinc $[(L^{Et})Zn_2(\mu-Cl)]^+$ având ca punte ionul de clor nu s-au încununat cu succes:

H₂L^{Et.}6HCI
$$\xrightarrow{2 \text{ Zn}(OAc)_2 \cdot 2H_2O}$$
 $[(L^{Et})Zn_2(\mu - OAc)]^+$ 67

Doi complecși de cobalt 68 și 69 au fost preparați în corespundere cu următoarele ecuații

$$H_{2}L^{Et.}6HCI \xrightarrow{2 \text{ CoCl}_{2} 6H_{2}O} [(L^{Et})Co_{2}(\mu-CI)]^{+} 68$$

$$[(L^{Et})Co_{2}(\mu-CI)]^{+} \xrightarrow{\text{NaOAc}} [(L^{Et})Co_{2}(\mu-OAc)]^{+} 69$$

Ambii cationi au fost izolați ca săruri de perclorat cu un randament de 83% și 74 % respectiv. Structurile complecșilor $[(L)Co_2(\mu-Cl)]^+$ (**3**) și $[(L)Co_2(\mu-OAc)]^+$ (**5**) sunt de tipul A și B respectiv. Considerând datele spectroscopice similare, probabil structurile complecșilor suportați de H₂L^{Et} sunt similare cu cele ale complecșilor suportați de H₂L^{Me}. Această concluzie este confirmată prin descifrarea structurii cristaline a $[(L^{Et})Co_2(\mu-OAc)]BPh_4$ (**69**-BPh₄) determinate prin difracția cu raze X.

Toți complecșii noi sunt stabili la aer, atât în soluții, cât și în stare cristalină. Sărurile perclorat sunt foarte solubile în solvenți organici polari (CH₃CN, EtOH, MeOH). Complecșii cu o ramură alchil mai lungă prezintă o solubilitate mică în solvenți apolari, precum ciclohexanul sau toluenul. Compușii noi prezintă o analiză elementală satisfăcătoare și au fost caracterizați prin metodele spectroscopice (IR, UV/Vis, spectroscopia RMN-¹H, -¹³C), iar compușii **63**-ClO₄, **65**-BPh₄, **66**-(ClO₄)₃, **67**-ClO₄, **69**-BPh₄ și prin difracția cu raze X.

Spectrele în IR ale tuturor complecșilor prezintă benzile așteptate pentru ligandul macrociclic, ionul exterior, carboxilatul sau alchilcarbonatul ca coligand. Datele în IR selectate sunt expuse în Tabelul 5.2.

Nr.	$\lambda_{\rm max}/{\rm nm}~(\epsilon/{\rm m}^{-1}~{\rm cm}^{-1})$	$v_{\rm as}, v_{\rm s} \left(O_2 C R \right)$
1	658 (41), 920 (59), 1002 (80)	-
4	649 (28), 1134 (55)	1588, 1426
60	659 (30), 930 (53), 1026 (76)	-
61	674 (26), 931 (54), 1023 (74)	-
62	660 (29), 1180 (79)	1589, 1426
63	662 (29), 1183 (77)	1593, 1428
64	668 (22), 1136 (84)	1638, 1330
65	668 (28), 1140 (79)	1637, 1316
66	574 (850), 1016 (50)	-
67	352 (2290)	1584, 1442
3	357 (1523), 468 (590), 545 (162), 571 sh (137), 1237 (23)	-
5	440 (467), 523 (170), 542 (121), 565 sh (64), 608 sh (21), 1262 (33)	1587, 1434
68	342 (2401), 470 (602), 548 (175), 578 sh (162), 1280 (28)	-
69	440 (610), 528 (204), 1288 (44)	1588, 1439

Tabelul 5.2. Datele spectroscopice selectate din IR și UV/Vis pentru compușii 1, 3-5, 60-69

[a] Spectrele în IR și UV/Vis au fost identificate ca săruri de perclorat.[b] Spectrele au fost înregistrate în soluții de CH₃CN la 295 K. Concentrația soluțiilor este de cca. 1.0×10^{-3} M

Ionul ClO₄ prezintă o bandă intensă și largă la 1100 cm⁻¹, care este o normalitate pentru acest ion exterior. Spectrele în IR ale complecșilor **4**, **62**, **63**, **67**, **5** și **69**, având ca punte ionul acetat, sunt similare. Fiecare spectru manifestă două benzi puternice la 1590 și 1430 cm⁻¹, asociate modului de întindere asimetric $[v_{as}(OAc^{-})]$ și simetric $[v_{s}(OAc^{-})]$ a coliganzilor carboxilat [185]. Similaritatea spectrelor în IR a complexului de nichel(II) **4** este un indice al punții- $\mu_{1,3}$ a grupelor acetat. În spectrele IR ale compușilor **60**, **61**, **3** și **68** lipsesc aceste două benzi, ceea ce este în bună concordanță cu formarea cationului $[(L^R)Me_2(\mu-Cl)]^+$ având ca punte – ionul clorură. După cum reiese din Tabelul 5.2, modurile de vibrație asimetric și simetric ale alchil carbonaților complecșilor **64** și **65** sunt deplasate spre frecvențe mai înalte și joase respectiv, comparativ cu valorile corespunzătoare ale compușilor cu punte acetat. Această tendință a fost observată și pentru complecșii carboxilat și alchilcarbonat ai macrociclului metilat [183]. Complecșii metil și etilcarbonat pot fi ușor distinși prin spectrele lor în IR (vibrațiile v_s (O₂CR).

Toti compușii au fost ulterior caracterizați prin spectroscopia în UV/Vis. Spectrele electronice de absorbție ale complecșilor au fost înregistrate în regiunea 300-1600 nm în soluție de acetonitril. Datele spectroscopice selectate sunt prezentate în Tabelul 5.2, datele pentru complecșii **1**, **3-5** au fost prezentate anterior și sunt incluse pentru comparație.

Spectrele compuşilor de nichel(II) sunt similare, însă nu identice. Fiecare compus prezintă două benzi slabe de absorbție. Una apare în regiunea 620-670 nm, alta este observată între 1000 și 1180 nm. Aceste absorbții pot fi atribuite tranziției **d-d** $v_2[{}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)]$ și $v_1[{}^{3}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)]$ respectiv pentru ionul de nichel(II) (d⁸) octaedric. Pentru compuşii cu punte clor absorbția v_1 este scindată probabil datorită simetriei joase. Particularitățile de energie înaltă mai jos de 400 nm rezultă din tranziția π - π^* în interiorul liganzilor. Slaba diferență în poziția traziției **d-d** denotă, că fiecare complex iși menține integritatea sa în soluție. Acest lucru este, de asemenea, confirmat și de datele spectroscopiei RMN descrise mai jos pentru complexul de zinc **67**.

După cum era de așteptat, spectrul UV/Vis al tricationului $[(HL^{Et})Ni_{2}^{II}]^{3+}$ (**66**) este diferit de cel al complecșilor bioctaedrici de mai sus. Spectrul este dominat de o bandă intensă la 574 nm, care poate fi atribuită tranziției *d-d* a tetracoordinatului planar Ni₂N₂S₂ cromofor. Această valoare este tipică pentru complecșii planari ce conțin blocul NiN₂S₂ [364]. Absorbția intensă probabil obscurează banda de tranziție slabă *d-d* a fragmentului NiN₃S₂ pentacoordinat [365].

Spectrele electronice de absorbție ale celor patru compuși de cobalt(II) sunt similare. Fiecare compus posedă o bandă slabă la ~1260 nm, care poate fi ușor atribuită tranziției ${}^{4}T_{1g}(F)$ $\rightarrow {}^{4}T_{2g}$ a ionului de cobalt(II) octaedric cu spin înalt. Benzile de absorbție observate în regiunea 500-600 nm pot fi atribuite componentelor câmpului de tranziție al ligandului cu geometrie octaedrică de origine ${}^{4}T_{1g}(F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}(P)$ și ${}^{4}T_{1g}(F) \rightarrow {}^{4}A_{2g}$ scindat de simetria joasă. Banda mai intensă la 450 nm cel mai probabil corespunde transferului de sarcină tiolat-cobalt(II) (LMTS) de tranziție și cea de la 350 nm tranziției π - π^{*} în interiorul ligandului (L^R)²⁻. Aceste constatări spectroscopice demonstrează că coliganzii rămân legați de ionii de cobalt(II) în soluție.

Spectrul ¹H-RMN al complexului de zinc cu punte acetat **67** prezintă doar un set de semnale, ceea ce indică asupra unui singur izomer. Patru protoni aromatici (C^{Ar}) și protonii *terț*-

butil [C(CH₃)₃] apar ca singulete implicând simetria C_{2v} pentru cationul [(L^{Et})Zn₂(μ -OAc)]⁺ (structura de tipul B). Aceasta, ulterior, a fost confirmată prin faptul că fragmentul [(L^{Et})Zn₂(μ -OAc)]⁺ prezintă 13 semnale ¹³C (9 pentru atomii de carbon alifatici și 4 pentru atomii de carbon aromatici). De asemenea, este important de menționat apariția semnalelor ¹H-RMN pentru protonii metil ai coligandului acetat punte la $\delta = 0,85$ ppm, deplasat în câmp mai înalt, comparativ cu acetatul de sodiu liber ($\delta =1,83$ ppm). Acest fapt poate fi interpretat în termenii curenților de inel. După cum se poate vedea din Figura 5.3, protonii metil ai grupei acetate sunt poziționați în cavitatea de legături a fragmentului [(L^{Et})Zn₂]⁺, puțin mai sus de centrul a două inele de fenil în regiunea de protecție. Consecințe similare au fost observate și la cationul [(L)Zn₂(μ -OAc)]⁺. În sumar, datele spectroscopice au demonstrat, că toți complecșii există ca tipuri discrete și stabile cu conformații similare "conice" și "parțial-conice" ale macrociclelor. Astfel, cu excepția complexului **64**, proprietățile de legătură a noilor liganzi nu diferă de cele ale liganzilor originali (L^{Me})²⁻ și (L^H)²⁻.



Fig. 5.3. Două proiecții laterale ale structurii complexului 63. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate rezonabilă

Structura noilor complecși a fost confirmată și prin difracția cu raze X ale monocristalelor, care au fost obținute în formă de săruri perclorat pentru **63, 66** și **67**, și ca săruri tetrafenilborat pentru **65** și **69**. Structurile moleculare ale complecșilor sunt prezentate în Figurile 5.3. -5.7.

Pentru structurile tipurilor bioctaedrice **63, 65, 67** și **69** vom folosi schema comună a fragmentului $[(L^R)M_2]^{2+}$ pentru a facilita compararea structurilor. Structura cationului $[(L)Ni_2(\mu-OAc)]^+$ (**4**) a fost descrisă anterior și parametrii lui metrici sunt prezentați pentru comparație.



Fig. 5.4. Structura complexului de nichel 65. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate



Fig. 5.5. Structura complexului de zinc 67. Numai o singură orientare a grupei *terț*-Bu dezordonată este prezentată. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

În primul rând, este potrivită descrierea structurii fragmentului $[(L^R)M_2)]^{2+}$. Macrociclurile adoptă conformația de tipul B, anterior descrisă pentru complexul **4** cu punte acetat (Figura 5.1). În fiecare caz, doi ioni ai metalului sunt coordinați în modul pătrat-piramidal cu două seturi de donori N₃(µ-S)₂ ai macrociclului dublu deprotonat. Coordinarea coliganzilor exogenici generează o înconjurare octaedrică deformată pentru ionii metalici. Parametrii metrici ai miezului central N₃M(µ-S)₂(µ-O₂CR)MN₃ sunt similari. Blocul de dietilentriamină are coordinarea cu un unghi de legătură N–M–N mare și două mici, care se observă la complecșii cu acest bloc tridentat. În același mod, legăturile M–N, care includ patru atomi de azot benzilici donori sunt mai lungi (cu cca 0,1 Å) decât cele care includ atomii de azot centrali ai blocului de dietilentriamină coordinat. Aceasta este o normalitate pentru structurile cu punte carboxilat a acestui sistem de liganzi $[(L)M_2(\mu - OAc)]^+$, $M = Co^{II}$, Ni^{II} și Zn^{II}]. De aici, rezultă că diferența în lungimea legăturii metal-azot este datorată constrângerii sterice a macrociclurilor.



Fig. 5.6. Structura complexului de cobalt 69. Atomii de hidrogen sunt omişi pentru claritate După cum se observă (Figura 5.7), patru resturi alchilice la patru atomi de azot benzilici sunt aliniate cu două inele fenilice. Astfel, pornind de la derivatul metilat către macrociclul Npropilat, cavitatea de legătură a fragmentului [(L^R)M₂)]²⁺ se mărește înspre ligandul steric mai împovărat conic cu cavitate asemănătoare calixarenelor după cum este ilustrat în Figura 5.7.





Dimensiunile cavității de legătură a fragmentului $[(L^R)M_2)]^{2+}$ pot fi descrise prin distanțele intramoleculare între două inele arile opuse, atomii de carbon arilici legați cu grupele *terț*butil (diametral intrării în cavitate, vezi de exemplu C(4)…C(26) în **63**). Valoarea lor este în intervalul de la 9,265 până la 9,891 Å. Două tendințe sunt evidente: prima - diametrul se mărește cu mărirea lungimii restului N-alchil (compară **4** cu **63**); a doua - distanțele se măresc cu mărirea volumului steric al coligandului și această tendintă fiind una dintre cele mai importante (compară **63** cu **65**). Acesta este un indice al respingerii intramoleculare sterice dintre resturile de gazdă conică și oaspeții ei.

După cum și era de asteptat, coliganzii acetat și etilcarbonat se leagă la fragmentul $[(L^R)M_2)]^{2+}$ în mod bidentat cu punte- $\mu_{1,3}$. În consecință, separarea M–M este aproape echidistantă în acești trei compuși (valoarea medie este 3,491(1) Å). Lungimea medie a legăturii metal-ligand nu indică particularități neobișnuite și este comparabilă cu cea din **4**.

Complexul $[(HL^{Et})Ni_2](ClO_4)_3$ 3MeOH·H₂O (**66**-(ClO₄)₃) cristalizează în grupa spațială PĪ triclinică. Structura dezvăluie prezența tricationului dinuclear $[(HL^{Et})Ni_2]^{3+}$, anionului perclorat, moleculelor de metanol și apa ca solvent de cristalizare. După cum se poate observa din Figura 5.8, acest complex nu are coliganzi și demonstrează două coordinări diferite ale ionilor de nichel(II).



Fig. 5.8. Structura complexului de nichel 66. Numai o singură orientare a grupelor dezordonate *terț*-Bu și *N*-etil sunt prezentate

Un ion de nichel(II) este coordinat într-un mod planar deformat, de doi atomi de azot orientați *cis* și doi atomi de sulf ai tiofenolilor punte. Alt ion de nichel(II) este pentacoordinat. Atomul donor N(6) protonat este în afara legăturilor de interacțiune cu atomii de metal și este îndreptat în altă direcție față de ei. Geometria coordinativă a ionului de nichel tetracoordinat este semnificativ deformată de la pătrat-planară înspre tetraedru, după cum este indicat de unghiul diedral N-Ni-N/S-Ni-S de 23,80(2)^o (devierea medie de la plan 0,238 Å). Aceasta este mai degrabă o deformație largă de la planaritate. Alt complex de nichel cu înconjurarea coordinativă N₂S₂ este mai mult ca exactă pătrat-planară, rotația diedrală de la planul NiN₂S₂ nu depășește 15^o [366].

Înconjurarea coordinativă în jurul ionului de nichel(II) 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. Unghiurile în planul ecuatorial deviază la fel de mult (~25,6° [N(1)–Ni(1)–N(3)]) de la valorile ideale ale unei bipiramide trigonale perfecte. Distanțele medii Ni–N si Ni–S de 2,083 și 2,349 Å sunt mai scurte decât în tipurile bioctaedrice de mai sus, dar se compară cu cele descrise pentru [Ni^{II}(terpy)(S-2,4,6-(iPr)₃C₆H₂)₂] (terpy = 2,2',2'' – terpiridina: Ni–N – 2,057 Å, Ni–S – 2,303 Å) [140, 321] și un alt complex trigonal-bipiramidal Ni^{II}N₃S₂. Legăturile metal-ligand, care includ atomii donori ecuatoriali sunt mai scurte decât cele ce cuprind legăturile axiale; o situație analoagă a fost depistată în compușii cu terpy. Drept consecință, separarea metal…metal este mai mică 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})Ni₂]³⁺ foarte instabil în macrociclul metilat).

5.2. Combinații complexe ale Cd(II), Hg(II) și Pb(II) cu macrociclul hexa-azaditiofenolat

Este cunoscut faptul, că liganzii macrobinucleari de tipul Robson [128] sunt ideali din punct de vedere cinetic și termodinamic pentru obținerea complecșilor stabili cu elementele *3d* [153, 154]. Deoarece, acești liganzi leagă puternic o serie de ioni ai metalelor grele toxice și prețioase [182, 367], ei pot servi ca agenți de complexare sau extracție cu aplicații în biologie, protecția mediului înconjurător sau în scopuri de reciclare [368]. Având în vedere caracteristicile slabe de coordinare ale ionilor metalelor grele [119], utilizarea unui ligand macrociclic cu un set mixt de atomi donori azot-sulf, pentru ridicarea selectivității lor prezintă un șir de avantaje.

În consecință au fost investigate proprietățile unui număr mare de macrocicluri având ca bază atomii N, S în relația cu mediul înconjurător, însă derivații tiofenolilor [161] macrociclici de tipul Robson nu au fost testați în acest domeniu. De aceea, am inițiat investigații privind proprietățile de complexare a ligandului binuclear hexaazaditiofenolat (H₂L) cu ionii Cd(II), Hg(II) și Pb(II).

În Figura 5.9 este descrisă procedura de sinteză a combinațiilor complexe. Reacțiile de complexare a macrociclului liber $H_2L.6HCl$ cu $CdCl_2$, $Cd(OAc)_2$, $Hg(OAc)_2$ și $Pb(OAc)_2$ au avut loc în metanol în prezența trietilaminei. Toate reacțiile decurg fără impedimente și se obțin soluții, din care, la adiția unui exces de LiClO₄, se separă sărurile cristaline de [(L)Cd₂(μ -Cl)]ClO₄ (**70**-ClO₄), [(L)Cd₂ (μ -OAc)]ClO₄ (**71**-ClO₄), [(L)Hg₂](ClO₄)₂ (**72**-ClO₄) și [(L)Pb₂](ClO₄)₂ (**73**-ClO₄) cu un randament bun. Complexul **71** a fost accesibil atât din [(L)Cd₂(μ -Cl)]ClO₄, cât și cu

acetat de sodiu. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 5.



Fig. 5.9. Sinteza combinațiilor complexe de Cd(II), Hg(II), Pb(II) și numerotarea lor

Complecșii noi sintetizați prezintă substanțe solide incolore sau de un galben-pal, care se dizolvă ușor în solvenți protici polari, precum metanol sau etanol, cu excepția complexului **70**, care fixează bioxidul de carbon din aer, formând complexul metilcarbonat $[(L)Cd_2(\mu O_2COMe)]^+$. Toți compușii, cu excepția complexului **70**, sunt stabili la aer, atât în soluție, cât și în stare solidă. Analizele elementale sunt satisfăcătoare și au fost caracterizați prin metodele spectroscopice (IR, ¹H și ¹³C-RMN), precum și difracția cu raze X.

Spectrele în IR ale tuturor compuşilor sunt dominate de absorbția fragmentului $[(L)M_2]^{2+}$ și a anionilor exteriori (ClO₄⁻, BPh₄⁻). Spectrul în IR al **71**-ClO₄ are două benzi la 1577 și 1422 cm⁻¹, care pot fi atribuite modului de vibrație asimetric [v_{as}(OAc⁻)] și simetric [v_s(OAc⁻)] al grupelor acetat [185]. Aceste valori sunt similare celor ale complexului de zinc(II) [(L)Zn₂ (μ -OAc)]⁺, indicând că grupa acetat în complexul cu cadmiul **71** este de asemenea legată în modul $\mu_{1,3}$ de punte. În spectrele IR ale complecșilor **72** și **73** lipsesc aceste două benzi, ceea ce este în bună concordanță cu prezența dicationului [(L)M₂]²⁺ necoordinat. Luând în considerare compoziția și structura complecșilor **72** și **73**, spectrele lor în IR nu sunt prea informative. Toți compușii noi au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei RMN-¹H, -¹³C. În Tabelul 5.3 sunt incluse datele spectroscopiei RMN selectate pentru complecșii **68-71**. Datele pentru compusul **9** au fost prezentate anterior și sunt incluse în scop comparativ.

Datele spectroscopiei ¹H-RMN pentru complecșii **9** și **71**, care au ca punte ionul acetat, sunt similare. Ambii complecși prezintă un singur set de semnale, ceea ce indică faptul că ambii există în soluție ca un singur izomer. Mai mult decât atât, patru protoni aromatici (ArH), protonii grupelor metilice ale azotului benzilic (N^{Bz}CH₃), protonii metilici ai azotului aminic central al legăturii blocului dietilentriaminei (NCH₃) și protonii grupei *terț*-butil [C(CH₃)₃] apar ca singulete, indice al simetriei C_{2v} pentru cationul [(L)M₂(μ -OAc)]⁺ în soluție. Aceasta se

datorează, probabil, faptului, că fragmentul $[(L)M_2]^{2+}$ dă naștere numai la unsprezece ¹³C semnale (7 pentru alifatic și 4 pentru atomii de carbon aromatici). Este importantă apariția semnalului ¹H-RMN al protonilor grupei metil a acetatului ca coligand în **9** și **71** la $\delta = 0.85$ și $\delta = 0.98$ ppm respectiv. Semnalele sunt considerabil deplasate în câmp înalt comparabil cu valoarea detectată pentru acetatul de sodiu liber în același solvent ($\delta = 1.83$ ppm). După cum relevă Figura 5.10, protonii metilici ai grupelor acetat sunt poziționați în cavitatea de legături a fragmentului $[(L)M_2]^{2+}$ puțin mai sus de centrul celor două inele fenilice în complexul de zinc (**9**) (80,0°), comparativ cu complexul de cadmiu **71** (94,4°), distanța protonilor metilici față de centrul inelului fenilic este mai mică în cel din urmă și, prin urmare, efectul de apărare este mai pronunțat în acest compus. Constatările spectroscopice confirmă, că coliganzii în **9** și **71** rămân legați de ionul metalului în soluție cu păstrarea structurii lor în stare solidă.

	9 ^[a,b]	70 ^[a]	71 ^[a]	72 ^[a]	73 ^[a]
ArH	7,13s	7,20s	7,12s	7,36d; 7,31d	7,69d
				7,27d; 7,26d	7,45d
NCH ₃	2,92s	2,84s	2,84s	2,80s; 2,57s	3,33s
				2,41s; 2,33s	
N ^{Bz} CH ₃	2,48s	2,33s	2,36s	2,31s, 2,24s	2,40s, 2,27s
tBu	1,28s	1,26s	1,23s	1,23s; 1,19s	1,36s
OAc	0,85s	-	0,98s	-	-
Carom	145,7	147,1	146,4	151,3; 149,9	151,2
	142,5	141,8	141,5	137,5; 137,4	139,9
	136,8	135,8	136,1	136,9; 136,7	139,1
	134,3	131,0	130,5	135,3; 134,1	138,7
				133,9; 133,7	131,4
				133,6; 132,6	130,8
CH ₂	64,2	63,8	63,0	66,8; 64,5; 63,3	64,3; 63,2
	59,2	60,8	60,4	62.9; 62,0; 60.0	60,5; 59,7
	57,9	58,0	57,9	58,6; 57,3; 55,6	57,1; 56,7
				54,9; 52,0; 51,3	
NCH ₃	49,8	50,1	50,3	49,7; 49,3; 46,4	48,1; 43,8. 39,9
	46,7	46,0	46,7	46,3; 46,2; 44,9	
$C(CH_3)_3$	34,4	34,7	34,7	35,2; 35,1	35,1
$C(CH_3)_3$	31,8	31,6	31,6	31,4; 31,3	31,8

Tabelul 5.3. Datele spectroscopice RMN ¹H și ¹³C selectate pentru complecșii 9, 68-71

^[a] Toate spectrele au fost înregistrate în CD₃CN la temperatura camerei. ^[b] Datele spectroscopice ¹³C RMN au fost înregistrate pentru sărurile de BPh₄⁻ în CDCl₃

Datele spectroscopiei ¹H-RMN a complexului de cadmiu (**70**) sunt similare cu cele pentru compusul **71**. Toți protonii ArH, N^{Bz}CH₃, NCH₃ și C(CH₃)₃ apar ca singulete bine definite, iar în spectrul ¹³C apar numai unsprezece semnale. În baza acestor date, se poate conchide asupra existenței simetriei C_{2v} în cationul [(L)Cd₂(μ -Cl)]⁺. Particularitatea deosebită a spectrului ¹H-

RMN a **70**-ClO₄, care este observată rareori, este datorată sateliților protonilor pentru ArCH₂N și $N^{Bz}CH_3$, ceea ce, probabil, apare de la cele trei legături ¹H-^{111,113}Cd de cuplare [³*J* (^{111,113}Cd – ¹H) = 4,6 Hz și 4,0 Hz respectiv]. Aceasta reflectă inerția cinetică a cationului complex în soluție, precum și gradul de covalență a legăturii Cd-ligand. Asemenea constatări au fost observate și la alți complecși ai cadmiului cu liganzi macrociclici [369].

Datele spectroscopice ale ¹³C-RMN pentru complexul de mercur 72 diferă semnificativ de cele ale compuşilor de mai sus, demonstrând simetria C₁ în stare solidă. Simetria este datorată configurației diferite a două amine donore hirale în două blocuri de dietilentriamină contradictorii (R)-N(1), (R)-N(3) vs (S)-N(4), (R)-N(6) (vezi Figura 5.12 în continuare). Aceasta transformă toți atomii de carbon ai complexului în chimic neechivalenți și arată că starea lui structurală solidă se menține și în soluție. Astfel, au fost observate 34 de rezonanțe (12 atomi de C aromatici, 4 atomi de C benzilici, 8 atomi de C ai etilenei, 4 atomi de C tert-butil și 6 atomi de carbon N-metil) (Tabelul 5.3). La 75 MHz diferența valorilor deplasării chimice a ¹³C este suficient de mare pentru toate cele 34 de rezonante. Cei 12 atomi de carbon aromatici se află în regiunea $\delta = 150-120$ și cei 22 atomi de carbon alifatici pot fi observați între 72 și 30 ppm. Complexul 72 atestă simetria C₁, confirmată și prin spectroscopia ¹H-RMN. În cazul protonilor CH₂-benzilici și CH₂-etilenici diferența deplasării chimice este foarte mică pentru o rezoluție deplină a tuturor celor 16 rezonanțe așteptate. Cu toate acestea, cele 14 semnale așteptate pentru patru protoni aromatici, patru grupe CH₃ la atomii de azot benzilic, două grupe CH₃ la atomii de azot centrali aminici ai blocului de dietilentriamină și două grupe *terț*-butil sunt toate observate cu raportul intensităților așteptate. Așadar, se poate conchide că 72 iși menține structura cât în stare solidă atât și în soluție.

Complexul plumbului **73** prezintă doar jumătate din mulțimea de semnale ¹³C-RMN, comparativ cu **72**, însă numărul de rezonanțe este mai mare (17), față de 11 rezonanțe observate pentru **71**, ceea ce indică o simetrie mai înaltă decât C_1 , dar mai joasă decât C_{2v} . Datele spectroscopiei ¹H-RMN sugerează că aceasta este simetria C_2 , care a fost observată și în stare solidă. Simetria înaltă a **73** (comparativ cu **72**) este ușor determinată în configurația identică pentru patru atomi de azot donori amini benzilici în două blocuri de dietilentriamină contradictorii (ex. (S)-N(1), (S)-N(3), (S)-N(4) si S-N(6), Figura 5.13). Astfel, concluzionăm că toți complecșii există ca tipuri discrete și stabile în soluții.

Confirmarea compoziției și structurii complecșilor a fost furnizată de difracția cu raze X. Monocristalele de calitate bună pentru analiza cu raze X au fost obținute în formă de săruri tetrafenilborat pentru **70-72** și perclorat pentru **73**. Structurile moleculare sunt ilustrate în Figurile 5.10 - 5.13.

Complexul [(L)Cd₂(μ -Cl)]BPh₄·1,5MeOH (**70**-BPh₄·1,5MeOH) cristalizează în formă triclinică cu grupa spațială PĪ. Structura relevă prezența cationului dinuclear [(L)Cd₂(μ -Cl)]⁺, anionului tetrafenilborat și moleculelor solvate de metanol (Figura 5.10).



Fig. 5.10. Structura moleculară a cationului 70, atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

Complexul de cadmiu are o simetrie ideală C_{2v} stabilită prin spectroscopia RMN. Ionul de cadmiu(II) este coordinat într-un mod octaedric deformat cu trei atomi de azot orientați facial, doi atomi de sulf tiofenolați și ionul de halogen ca punte. Devierea minimală și maximală de la forma ideală a legăturilor unghiurilor de 90° și 180° a unui octaedru perfect este de –14,8° pentru N(1)-Cd(1)-N(2) și –10,4° pentru Cl-Cd(2)-N(5). Lungimea medie a legăturilor (Cd-N 2,421 Å, Cd-S 2,677 Å , Cd-Cl 2,703 Å) nu demonstrează particularități neobișnuite și se compară bine cu cele din **71** și compușii cu legături mixte N și S [369].



Fig. 5.11. Structura moleculară a cationului 71, atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

De asemenea, trebuie menționat, că ligandul macrociclic în **70** adoptă o conformație "conică" de tipul calixarenelor, care diferă de conformația alternativă "parțial-conică" observată în complecșii $[(L)M_2(\mu-Cl)]^+$ ai elementelor-*d* ușoare Co^{II}, Ni^{II} și Zn^{II}. Preferința celor din urmă pentru adoptarea conformației "parțial-conică" este probabil datorată razei mici a ionilor acestor metale (Co^{II}: 0,885 Å, Ni^{II}: 0,83 Å, Zn^{II} : 0,88 Å vs 1,06 pentru Cd^{II}) [370] și posibil datorată naturii dure a macrociclului din 24 de membri.

Structura cristalină a compusului $[(L)Cd_2(\mu-OAc)]BPh_4 \cdot 2MeCN \cdot MeOH$ (**71**-BPh₄ · 2MeCN·MeOH) denotă că structura cationului binuclear $[(L)Cd_2(\mu-OAc)]^+$ este izostructurală cu cea a omologului de zinc $[(L)Zn_2(\mu-OAc)]^+$ (**9**). Ligandul hexaazaditiofenolat își asumă conformația conică de tipul calixarenelor, tipică pentru complecșii cu punte-carboxilat a acestui ligand. Ionul acetat leagă doi ioni de cadmiu în mod simetric (O(1)-C(39) 1,222(4) Å , O(2)-C(39) 1,232(4) Å) cu distanța Cd–Cd de 3,402(2) Å și este situat în adâncul cavității de legături a fragmentului $[(L)Cd_2]^{2+}$. Drept consecință, protonii metilici sunt poziționați mai sus de centrul celor două inele fenilice în regiunea de protecție. Unghiul dintre planurile a două inele fenilice de 94,4° este mai mare decât în **9** (80,0°). Astfel se explică deplasarea mai mare în câmp înalt a protonilor grupării acetat în **9**, comparativ cu cea din **71**. Media lungimii legăturilor de 2,439 Å este normală pentru complecșii cadmiului hexacoordinat cu liganzii amino donori [354]. Aceeași constatare se menține și pentru distanța medie Cd–O de 2,238 Å [355]. După cum era de așteptat, lungimea legăturii metal-ligand în **71** este mai mare decât în **9**. Diferența medie de 0,13 Å este aproape de diferența dintre raza ionică a celor două elemente.

Descifrarea structurii cristaline a $[(L)Hg_2](BPh_4)_2$ ·MeCN (**72**-(BPh_4)_2·MeCN) confirmă fără echivoc identitatea complexului de mercur **72**. Structura lui moleculară este ilustrată în Figura 5.12. Cationul $[(L)Hg_2]^{2+}$ nu are coliganzi adiționali și are o separare intramoleculă Hg···Hg de 3,725(1) Å. Ionii Hg^{II} sunt înconjurați de trei atomi de azot și doi atomi de sulf de la L²⁻ într-o înconjurare coordinativă N₃S₂ foarte neregulată (numărul de coordinare a Hg^{II}:4+1). Separarea intramoleculară Hg(1)–S(1) constituie 2,897(2) Å și Hg(2)–S(2) - 3,313(2) Å fiind mai lungă decât alte două distanțe Hg–S de 2,383 Å și 2,395 Å, ceea ce indică asupra faptului că cea din urmă exercită un caracter mai covalent, în timp ce prima este mai mult electrostatică după natură. Blocul de dietilentriamină este facial coordinat, cu un unghi de legătură mare și două mici N– Hg–N, aceasta fiind o trăsătură comună observată în complecșii cu acest bloc tridentat. Legătura Hg···N (valoarea medie: 2,413 Å) este puțin mai lungă, în comparație cu legătura covalentă Hg– S, însă este similară cu cea a compușilor mercurului relatați. De exemplu, în [Hg(en)₂](ClO₄)₂ (en = etilendiamina), distanța medie Hg–N este de 2,32 Å [372].



Fig. 5.12. Structura moleculară a cationului 72, atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

De notat, că configurația atomilor de azot benzilici în dietilentriamina contradictorie este diferită. Astfel, configurațiile (R)–N(1) și (R)–N(3) sunt pentru o verigă de dietilentriamină, în timp ce pentru altă verigă ele sunt (S)–N(4) și (R)–N(6). Diferența în interacțiunea secundară Hg^{...}S (Hg(2)^{...}S(2), Hg(2)^{...}S(1)) este, cel putin, în parte o consecință a configurației N diferită. Aceasta fiind, de asemenea, responsabilă pentru simetria C₁ a dicationului [(L)Hg₂]²⁺.

Structura complexului $[(L)Pb_2](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (73-(ClO₄)₂·MeCN) conține cationul discret $[(L)Pb_2]^{2+}$, anionul perclorat și molecule de acetonitril ca solvent. În Figura 5.13 este prezentată structura cationului 73 cu numerotarea schematică a atomilor. Similar compusului 72, dicationul nu este legat cu nici un coligand. Complexul 73 nu manifestă o simetrie cristalografică impusă, dar are o structura ideală C₂. Înconjurarea coordinativă a fiecărui ion de plumb(II) include trei donori ai aminei terțiare și un atom de sulf tiofenolat. Geometria coordinativă este considerată o piramidă pătrată deformată cu ionul de plumb situat cu 1,3Å deasupra planului format din patru atomi donori (devierea medie de la planuri N(1)N(2)N(3)S(2): 0,32 Å, N(4)N(5)N(6)S(1): 0,31 Å). Spațiul liber de asupra ionului de plumb(II) în poziția apicală a piramidei este un indice al activității stereochimice a unei perechi de electroni la fel ca în PbO (modificația galbenă) [261].



Fig. 5.13. Structura moleculară a cationului 73, atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate

În contrast cu complexul de mercur **72**, blocul de dietilentriamină se leagă în mod meridional, care rezultă în lărgirea unghiurilor N(1)-Pb(1)-N(3) (137,0(3)°) și N(4)-Pb(2)-N(6) (139,3 (3)°). Aceasta situație a fost, de asemenea, observată în complexul plumbului cu ligandul macrodinuclear poliazafenolat [373]. Lungimea medie a legăturii Pb–N este de 2,526 Å, normală pentru complecșii plumbului(II) [374]. Acest fapt este valabil și pentru distanțele Pb–S.

5.3. Monoanionii nitrili ca coliganzi în combinațiile complexe macrociclice de nichel(II)

Până la moment doar coliganzii punte bidentați L' (precum Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, N₃⁻, BH₄⁻, ClO₄⁻, diverși carboxilați și alții) descriși în compartimentele anterioare au fost încorporați la entitatea $[(L)M_2]^{2+}$. De aceea, complecșii sunt invariabil bioctaedrici, având o față sau o margine de participare a miezului structural N₃M(μ -SR)₂(μ -L')MN₃. În scopul dezvoltarii chimiei coordinative a liganzulor 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(II) adiacenți pătrat-piramidali și octaedrici, și anume - $[(L)Ni_2(\mu$ -NCMe)]²⁺ (74), $[(L)Ni_2(\mu$ -NCCH=CH₂)]²⁺ (75) și $[(L)Ni_2(\mu$ -NCBH₃)]²⁺ (76). În literatura de specialitate sunt descriși puțini compuși coordinativi de acest tip [127,144, 160,164].

Complexul **74** cu acetonitril de culoare verde-închis poate fi sintetizat cu un randament aproape cantitativ prin abstragerea Cl⁻ din **1**-ClO₄ cu Pb(ClO₄)₂ la temperatura camerei, urmată de filtrare și adiția unui exces de NaBPh₄. Același compus poate fi sintetizat, de asemenea, direct din complexul perclorat **2**-ClO₄ și NaBPh₄ în acetonitril. Ambele reacții decurg în acrilonitril producând cristale de culoare verde-închis ale complexului [(L)Ni₂(μ -NCCH=CH₂)](BPh₄)₂(**75**). Substituirea anionului ClO_4^- prin nitril este o etapă ușoară, dirijată, înainte de toate, de solubilitatea joasă a produselor reacției. De asemenea, a fost izolat complexul cu cianoborhidrura **76**, obținut sub formă de praf microcristalin de culoare verde-pală cu un randament bun la tratarea **2**- ClO_4 cu un exces dublu de [ⁿBu₄N] BH₃CN în acetonitril la 25°C, urmat de adiția LiClO₄. În Figura 5.14 este prezentată sinteza combinațiilor complexe și numerotarea lor.



Fig. 5.14. Schema cu sinteza combinațiilor complexe 74-76

Toți compușii sunt stabili la aer atât în stare solidă, cât și în soluții, cu excepția **76**. Complecșii **74** și **75** sunt solubili doar în solvenți organici polari cu un număr mare de atomi donori (DMSO și DMF), în timp ce **76** manifestă o bună solubilitate în solvenți polari aprotici (CH₃CN, CH₂Cl₂ și DMF). Toți complecșii prezintă analize elementale satisfăcătoare și au fost caracterizați prin metode spectroscopice (IR, UV/Vis) și analiza cu raze X. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 5.

Spectrul în IR a complexului cu acetonitril **74** în KBr manifestă o bandă de absorbție slabă la 2278 cm⁻¹ care este atribuită vibrtațiilor de întindere v(CN) a ligandului acetonitril N-coordinat [185]. Acetonitrilul în stare liberă absoarbe la frecvențe mai joase (v(CN) = 2250 cm⁻¹, Δv (CN) = +30 cm⁻¹), ceea ce indică la coordinarea-N prin singura pereche de electroni. Benzi, atribuite la coordinarea π a legăturii triple C=N nu au fost remarcate [375]. Banda slabă la 2254 cm⁻¹, de asemenea, implică prezența moleculelor solvate de acetonitril. Similar, spectrul în IR a complexului **75** manifestă o dovadă convingătoare pentru legătura σ a ligandului acrilonitril. Frecvența de întindere a grupei nitril crește de la 2239 cm⁻¹ în acrilonitrilul liber la 2256 cm⁻¹ în **75** [376].

Ligandul BH₃CN⁻ este ambidentat, care poate coordina prin funcțiile sale BH₃⁻ sau CN⁻. Figura 5.15 prezintă spectrul FT-IR al complexului **76** cianoborhidridă în regiunea 2400-2000 cm⁻¹. Spectrul [ⁿBu₄]BH₃CN este prezentat în scopuri comparative, $\Delta \sim 30$ cm⁻¹ deplasarea albastră a benzii v de la 2163 în [ⁿBu₄]BH₃CN la 2192 cm⁻¹ în **76** se distinge clar.



Fig. 5.15. Suprapunerea spectrelor în IR a 76 (---) și [ⁿBu₄N]BH₃CN (---) în regiunea 2400-2000 cm⁻¹

Frecvențele de întindere B-H sunt, de asemenea, deplasate relativ cu [ⁿBu₄]BH₃CN, dar la mărimi mult mai mici, indicând că H₃BCN coordinează prin atomul de azot. În Figura 5.16 sunt expuse spectrele electronice de absorbție ale complecșilor **74** și **75** în soluții de DMSO. Spectrul UV/Vis al complexului cu hidrazina [(L)Ni₂(μ -N₂H₄)]ClO₄, descris anterior, este expus în scopuri comparative. Datele spectrale sunt prezentate în Tabelul 5.4.



Fig. 5.16. Spectrele electronice de absorbție a 74 (-----), 75 (----) în DMSO și $[(L)Ni_2(\mu-N_2H_2)](ClO_4)_2$ (-----) în CH₃CN. Concentrația soluțiilor 2·10⁻³ M

Nr.	IR/cm ⁻¹	Atribuire	UV/Vis, atribuire ^[a]	NiN ₃ S ₂
			NiN_4S_2	
74	2278	v(CN)	$667(103) {}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$	514(98) ${}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}E$
	2254	v(CN)	913 (54) ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(P)$	$708 (88) {}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}B_{2}$
			$1151(48)^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(P)$	953(64) ${}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}$
				$1025(74)^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}E$
75	2256	v(CN)	$666(111)^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$	$513(103) {}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}E$
	2221	v(CN)	910(56) ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(P)$	$705(98)$ ${}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}B_{2}$
	1579	v(C=C)	$1156(46)^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(P)$	955(68) ${}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}$
				$1025(77)^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}E$
76	2192	v(CN)	632(111)	n.o. ${}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}E$
	2330	v(BH)	875(55)	$701(108) {}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}B_{2}$
			1042(73)	921(56) ${}^{3}B_1 \rightarrow {}^{3}A_2$
				$1066(74) {}^{3}B_{1} \rightarrow {}^{3}E$

Tabelul 5.4. Datele caracteristice selectate pentru compusii 74-76.

^[a]Spectrele UV/Vis au fost înregistrate în soluțiile de DMSO (74,75) sau CH₃CN (76)

Spectrele combinatiilor 74 și 75 sunt aproape identice, însă diferă semnificativ de [(L)Ni₂(µ-N₂H₄)]ClO₄, un complex care conține doi cromofori octaedrici NiN₄S₂. Spectrul complexului 74 manifestă, cel puțin, șapte benzi de absorbție în regiunea de la 500-1600 nm (514 (sh), 667, 708(sh), 913(sh), 953, 1025 și 1151(sh) excluzând geometria bioctaedrică, ca în [(L)Ni₂(µ-N₂H₄)]ClO₄, care manifestă numai trei benzi de absorbție (622, 925(sh), 1110 nm). Spectrele în stare solidă ale compușilor 74 și 75 nu diferă de cele în soluție de DMSO, dar sunt puțin albastru-deplasate datorită absenței efectului de solvatare, care indică că structurile lor în stare solidă cu adiacenții cromofori pătrat-piramidali NiN₃S₂ și octaedric NiN₄S₂ se mențin în soluție. Compararea spectrelor în UV/Vis a [(L)Ni₂(μ-N₂H₄)]ClO₄ și **74** sugerează că benzile la 667, 913 și 1151 nm sunt datorate tranzițiilor ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$ și ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}(P)$ (scindarea din urmă datorită simetriei joase) a ionului de nichel(II) octaedric. Benzile rămase la 514, 708(sh), 953 și 1025 nm pot fi atribuite celor patru tranziții de spin permise *d-d* a ionului de nichel(II) cu spin înalt (S=1) în câmpul ligandului N₃S₂-pătrat piramidal, după cum este indicat în Tabelul 5.4 [377]. O distribuire similară este posibilă pentru complexul **76** cu cianoborhidrura (Tabelul 5.4). Structurile cristaline ale complecielor 74 MeCN, 75 și 76 2 MeCN au fost determinate în scopul stabilirii geometriei în jurul ionului metalului, precum și modurile de coordinare a coliganzilor.

Cristalele compusului **74**·MeCN sunt ortorombice, grupa spațială *Pnma*. Structura include dicationii $[(L)Ni_2(\mu-NCMe)]^{2+}$ separați, anionii tetrafenilborat și molecule solvate de acetonitril. Dicationul $[(L)Ni_2(\mu-NCMe)]^{2+}$ prezintă o simetrie cristalografică impusă (planul de oglindă prin S1, S2 și doi atomi de carbon aromatici), astfel ligandul acetonitril este dezordonat deasupra având două poziții cu un factor de ocupare a poziției de 0,5. O descifrare în perspectivă a structurii complexului dicationic cu acetonitril este prezentată în Figura 5.17.



Fig. 5.17. Vederea ORTEP a dicationului [Ni₂L(NCMe)]₂[−] în cristalele de 74·MeCN. Atomii de hidrogen, cu excepția coligandului de acetonitril, sunt omiși pentru claritate. Orientarea alternativă a moleculei de MeCN (legată la Ni1') nu este reprezentată

Ligandul N₆S₂ adoptă aceeași conformație "conică" ca și în precursorul lui **2**-ClO₄. Ambii ioni de nichel(II) sunt înconjurați de trei atomi de N și doi de S de la L^{2–} într-un mod pătratpiramidal deformat. Valoarea τ = este 0,03 [378] și ionii de nichel(II) sunt situați deasupra planului de baza cu 0,11 Å. Două poliedre coordinative NiN₃S₂ sunt echivalente cristalografic, dar nu și chimic, deoarece un ion de nichel(II) este hexacoordinat în mod octaedric (un ligand acetonitril terminal, setul de donori N₂S₂). Alt ion de nichel(II) rămâne pentacoordinat (setul donor N₃S₂), având o distanță lungă între Ni(1') și centrul legăturii triple C=N (3,469 Å), excluzând orice interacțiune de legătură semnificativă Ni···π. Legătura Ni-NCMe este cu mult mai lungă (2,208(5) Å) pentru complexul [(L)Ni₂(L')]²⁺ hexacoordinat cu liganzi N-donori neutri. În [(L)Ni₂(L')]²⁺ (L' = pirazina, hidrazina), de exemplu, distanța legăturii Ni–N este semnificativ mai scurtă (2,117(2) Å și 2,128(2) Å respectiv). Acetonitrilul este puțin înclinat (C-C=N unghiul 170,2(6)^o) și are lungimea de legătura C=N de 1,111(6) Å. Această valoare este normală pentru complecșii cu acetonitril [379]. Distanța Ni···Ni în **74** este egală cu 3,587(1) Å.

În literatura de specialitate, nu sunt descrise multe exemple de compuşi coordinativi, care pot fi comparați cu structura lui **74**. Un complex al nichelului(II) cu macrociclul relevant [Ni₂L^{SO} (NCS)₂(DMF)] având particularități pătrat-piramidale (N₃OS setul de donori) și octaedric (N₃OS₂) a ionilor de nichel(II) a fost descris anterior [160]. Structura generală a complexului și marginile a două poliedre coordinative se aseamănă cu situația găsită în **74**. Cu toate acestea, distanța Ni…Ni în acest complex este mult mai scurtă de 3,172(2) Å.

Compusul [(L)Ni₂(μ -NCCH=CH₂)](BPh₄)₂ este izomorf cu **74** cu legătura σ a ligandului acrilonitril în locul grupei MeCN. Mapa finală Fourier detectă o densitate electronică rămasă
neexplicată, un indiciu asupra prezenței moleculei solvate de acrilonitril, însă toate încercările de a modela această densitate electronică drept o moleculă de CH₂=CHCN au fost fără succes. De aceea structura poate servi doar o confirmare a legăturii complexului și a modului de legătură a ligandului acrilonitril (Figura 5.18).



Fig. 5.18. Structura moleculară a dicationului [Ni₂L(NCCH=CH₂)]₂[−] în cristalele 75. Atomii de hidrogen cu excepția coligandului de acrilonitril au fost omiși pentru claritate. Orientarea alternativă a moleculei de CH₂-CHCN (legată la Ni1') nu este reprezentată

Cristalele de 76.2MeCN au fost obținute la evaporarea lentă a soluției în acetonitril a sării perclorat **76**. Structura cristalină este compusă din cationii binucleari [(L)Ni₂(NCBH₃)]⁺, anionii perclorat și moleculele de acetonitril ca solvent de cristalizare. Nu există interacțiuni intermoleculare de legătură între componente. Figura 5.19 prezintă o vedere ORTEP a structurii cationului în 76 2 MeCN. Ligandul macrociclu adoptă structura conică, după cum s-a observat și în complexul de origine $[(L)Ni_2(\mu-ClO_4)]^+$. Unul dintre ionii de nichel(II) este înconjurat de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport într-un mod pătrat-piramidal. Valoarea τ (de 0,05) indică o aproximație apropiată, mai degrabă, o geometrie regulată a acestei piramide tetragonale. Atomul de azot al grupei cianoborhidrură monodentate completează coordinarea Ni(1) spre un octaedru deformat. Alt ion de nichel(II) rămâne pătrat-piramidal (distanța Ni(2)...centrul CN legătura triplă = 3,417 Å). Cianoborhidrura este aproape perfect liniară, unghiul N(7)–C(39) –B(1) este $179(2)^{\circ}$ și are lungimea de legătura N(7)-C(39) de 1,114(1) Å, comparabilă cu cea a legăturii triple C≡N. Distanța Ni(1)-N(7a) de 2,115(8) Å este mult mai scurtă decât în 74 (2,208(5) Å) indicând asupra legăturii puternice Ni^{II}-NCBH₃. De asemenea, acest fapt poate fi un indice al unei interacțiuni Coulomb destul de puternice între moleculele de BH₃CN⁻ și ionii de Ni²⁺.



Fig. 5.19. Reprezentarea ORTEP a structurii complexului [(L)Ni₂(NCBH₃)]⁻ în cristalele76 ·2MeCN. Atomii de hidrogen, cu excepția coligandului de BH₃CN⁻, sunt omiși pentru claritate. Doar o singură orientare a moleculei de BH₃CN⁻ dezordonată este afișată

O diferență similară a lungimii legăturii Ni – N^{coligand} a fost observată pentru o pereche de complecși binucleari $[(L)Ni_2(\mu-L')]^{2+}$ purtători de coliganzi pirazol și piridazină. În acest caz, lungimea medie a legăturii Ni-N se micșorează cu cca 0,08 Å la substituția diazinei neutre cu pirazolul N-heterociclu încărcat. Ca și în 74, nu există diferențe semnificative între lungimea legăturii metal-ligand corespunzătore a piramidei-pătrate și octaedrice a ionilor de nichel(II). Luând în considerare deformarea acestei structuri, inclusiv a coligandului (factorul de ocupare a poziției pentru două orientări ale NCBH₃; 0,375(6) când este legat cu Ni(1) și 0,625(6) când este legat cu Ni(2), aceasta nu este surprinzător. După cum și era de așteptat, distanța Ni–Ni este egală cu 3,518 (1) Å și este foarte apropiată de cea din 74.

Investigațiile dependenței măsurătorilor susceptibilității magnetice de temperatură pentru complexul **74** au fost efectuate în scopul aflării interacțiunii magnetice de schimb prezente în acești complecși. Dependența datelor susceptibilității de temperatură pentru mostra de praf a compusului **74** a fost măsurată între 4,5 și 289 K folosind balanța Faraday cu aplicarea unui câmp magnetic extern de 0,2 T. Figura 5.20 prezintă dependența momentului magnetic efectiv ($\mu_{eff.}$ pentru complexul binuclear) de temperatură pentru complexul **74**. Momentul magnetic efectiv se mărește de la 4,58 μ_B la 288 K până la valoarea maximă de 5,05 μ_B la 30 K, apoi se micșorează la 4,94 μ_B la 4,4 K. Această comportare indică o interacțiune feromagnetică de schimb intramolecular între doi ioni de Ni^{II}, ceea ce duce la starea de bază S = 2 a complexului

74. Micșorarea μ_B mai jos de 22 K este probabil datorită câmpului-zero de despicare a ionului de Ni^{II}.



Fig. 5.20. Dependența μ_{ef} de temperatură pentru 74 (pentru complexul binuclear). Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică

Luând în considerare despicarea în câmp-zero și fracția mică ρ (0,02%) a impurității paramagnetice cu S = 1, o fitare bună a datelor experimentale (Figura 5.15) prezentată ca o linie solidă a fost posibilă pe tot intervalul de temperatură producând J = +39 cm⁻¹, g = 2,06 și D = -4,6 cm⁻¹. Cea din urmă valoare trebuie luată mai degrabă ca un indice, decât definită, deoarece dependența măsurătorilor susceptibilității magnetice de temperatură nu este foarte potrivită pentru determinarea lui D [198]. Cu toate acestea, valoarea *J* nu este influențată considerabil de valoarea lui D și reprezintă o măsurare exactă a cuplării magnetice în acest complex. Valorile lui *J* și *g* determinate pentru **74** sunt similare pentru complecșii bioctaedrici ai nichelului cu L²⁻ (ex. J = +6,7 cm⁻¹ pentru [(L)Ni₂(μ -NO₂)]⁺, J = +7,9 cm⁻¹ pentru [(L)Ni₂(μ -OAc)]⁺ și J = +27,0 cm⁻¹ pentru [(L)Ni₂(μ -BH₄)]⁺. Astfel, înlocuirea coligandului punte nu modifică semnificativ cuplarea magnetică în acești complecși.

Anterior s-a demonstrate, că există o relație între semnul și magnitudinea parametrilor de cuplare și unghiul Ni-S-Ni în complecșii bioactaedrici de nichel suportați de L^{2-} . Cuplarea este antiferomagnetică, dacă unghiul Ni–S–Ni deviază cu mai mult de $\approx \pm 10^{\circ}$ de la 90°. Pentru unghiurile în regiunea 90 $\pm 10^{\circ}$, este observată interacțiunea feromagnetică. Observarea interacțiunii feromagnetice de schimb în 74, pentru care unghiurile Ni–S–Ni sunt în regiunea 90 $\pm 10^{\circ}$ este în bună concordanță cu studiile descrise.

5.4. Compușii coordinativi macrociclici ai Ni(II), având coliganzi alchil- și dialchilcarbamați

Acidul carbamic H₂NCOOH [380] și derivații săi organici R₂NCOOH [381] au fost investigați datorită legăturii lor în sistemele biologice [382] și importanței tehnologice [383, 384]. Carbamații ca liganzi au fost folosiți pe larg la prepararea complecșilor metalelor de tranziție [385], iar unii complecși carbamați și-au găsit aplicare ca intermediari în sintezele organice [386]. În timp ce chimia structurală a complecșilor carbamați mononucleari este bine descrisă în literatura de specialitate, puțin este cunoscută chimia coordinativă a complecșilor carbamați polinucleari. Din acest motiv, am extins studiile noastre asupra acestor sisteme.

Complecșii cu punțile cloro-, hidroxo- și borohidrură sunt unici, în sensul că aceștea fixează dioxidul de carbon din aer în formă de metilcarbonat [183]. Din punctul de vedere al importanței unor astfel de reacții în procesele biologice, tehnologice și ale protecției mediului înconjurător, am studiat posibilitatea fixării CO_2 la formarea combinațiilor complexe cu carbamați. Primele încercări au permis sinteza unor complecși binucleari ai nichelului(II) cu carbamații de tipul [(L)Ni₂(O₂CNRR')]⁺, care sunt fără precedent în literatura de specialitate.

S-a stabilit, că complexul **1**-ClO₄ reacționează fără impedimente cu o serie de acizi carbamici R_2NCOO^- , preparați *in situ* din excesul corespunzător al aminei primare sau secundare (RNH₂, R = Bz, *n*Bu, *n*Oct, R₂NH, R = Et) și CO₂ la presiunea de 1 bar în acetonitril, timpul de reacție constituind câteva ore, producănd complecși carbamați de culoare verde, care pot fi izolați ca săruri perclorat sau tetrafenilborat cu un randament de 70-80% (Fgura 5.21). Aceiași compuși pot fi, de asemenea, obținuți prin expunerea soluțiilor reactante la aer cu un randament similar, însă aceste reacții decurg mult mai lent (tipic 3-4 zile). Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 5.

Complecșii carbamați sunt substanțe solide, stabile la aer și ușor solubile în diverși solvenți organici comuni, precum dimetilformamidă, acetonitril și diclormetan, însă insolubili în apă. În soluțiile alcoolice are loc hidroliza lor (vezi mai jos). În lucrările anterioare s-a demonstrat, că **1**-ClO₄ fixează oxidul de carbon(IV) din aer în formă de complecși cu alchilcarbonatul [183].



Fig. 5.21. Sinteza combinațiilor complexe 75-80 cu carbamații

Acest fapt ne-a condus la examinarea reacțiilor 1-ClO₄ cu aminoalcooli/CO₂ pentru a determina care dintre cele două produse posibile se vor forma: complexul cu alchilcarbonat sau alchilcarbamat (Figura 5.22).



Fig. 5.22. Complecșii alchilcarbonat și alchilcarbamat

Reacțiile **1**-ClO₄ cu etanolamina și dietanolamina, în condiții de laborator cu CO₂(1 bar) sau CO₂(aer) decurg fără impedimente producând soluții verzi, din care cristalele verzi de $[(L)Ni_2(\mu-O_2CNHCH_2CH_2OH)]ClO_4$ (**81**) și $[(L)Ni_2(\mu-O_2CN(CH_2CH_2OH)_2)]ClO_4$ (**82**) au fost obținute într-o formă analitic pură după adiția LiClO₄·3H₂O, ulterior prelucrate și recristalizate. Determinarea structurii complexului **82**-BPh₄ prin difracția cu raze X confirmă fără echivoc formarea complecșilor carbamați conform Figurei 5.22. Astfel, reacția de carbonare a **1**-ClO₄ cu aminalcoolii în acetonitril are loc cu o strictă selectivitate de formare a "carbamaților".

În final, am considerat interesant să încercăm dacă complecșii carbamați **77-82** pot fi supuși reacțiilor de hidroliză cu moleculele solvenților (Figura 5.23). Într-adevar, când complexul carbamat este agitat în metanol la temperatura camerei are loc o convertire lentă spre cunoscutul complex metilcarbonat [(L)Ni₂(μ -O₂COCH₃)]ClO₄ (cca 10% convertire după o săptă-mână, confirmată prin spectroscopia în IR).



Fig. 5.23. Hidroliza complecșilor alchilcarbamați 77-82

Reacția este completă după o perioadă de 3-5 zile, amestecul fiind încălzit prin refluxare. Complecșii alchilcarbamați **77-82** diferă de complecșii alchilcarbonați cu L^{2^-} (complexul [(L)Ni₂(μ -O₂COCH₃)]ClO₄). Aceste procedee sunt mult mai rapide (100% convertire la temperatura camerei mai puțin de 24 ore) – un indice al delocalizării extinse a electronului unicei perechi a azotului în grupa carboxil, carbamații fiind mai puțin susceptibili atacului nucleofilic de către solvenți decât alchilcarbonații. Aceasta concluzie este confirmată și de structura cristalină descrisă mai jos.

Analizele elementale pentru toți compușii sunt satisfăcătoare și ulterior aceștea au fost caracterizați prin spectroscopia în IR și UV/Vis, iar complecșii **77**-BPh₄ și **82**-BPh₄ și prin difracția cu raze X. Datele caracteristice pentru [(L)Ni₂(μ -O₂COCH₃)]ClO₄ au fost prezentate în [183]. Spectrele UV/Vis a **77-82** în acetonitril sunt marcate de două benzi slabe de absorbție mai sus de 500 nm tipice pentru ionii de Ni²⁺ cu geometria octaedrică (d⁸, S=1) (Tabelul 5.5). Valorile sub 500 nm sunt asociate tranzițiilor π - π în interiorul ligandului sau tranzițiilor transferului de sarcina ligand-metal RS⁻ \rightarrow Ni²⁺. Valorile pentru două *d*-*d* tranziții sunt comparabile cu cele ale complexului cu punte acetat [(L)Ni₂(OAc)]⁺ (**4**), după cum era de așteptat pentru o înconjurare coordinativă N₃S₂O similară.

O bandă proeminentă de vibrație se observă în spectrele IR (Tabelul 5.5), ca și în alți complecși cu punte carbamat [387], fiind asociată cu modul de întindere asimetric ($v_{as}(O_2CNR_2)$) al liganzilor carbamați ($v_{as}(O_2C-R)$). Modurile de vibrație simetrice ($v_s(O_2CNR_2)$) nu pot fi localizate, însă este de așteptat ca ele să fie în regiunea 1400-1300 cm⁻¹. Menționăm, că vibrațiile asimetrice pentru complecșii **77-79** și **81** apar la energii mai înalte decât cele pentru complecșii dialchilcarbamați **80** și **82**. Valorile observate sunt semnificativ diferite de modul de vibrație asimetric $v_{as}(O_2COR)$, corespunzător complexului alchilcarbonat [(L)Ni₂(μ -O₂COCH₃)]ClO₄.

Pentru **77-79**, vibrațiile N-H^{amidă} apar ca o bandă slabă ascuțită la 3550-3535 cm⁻¹, indicând că fragmentul carbamat nu este inclus în legături de hidrogen, ceea ce se confirmă și prin difracția cu raze X.

	Complecsii	UV/V	is (λ_{max}/nm)	$v_{as}(R-CO_2^-)$	v(NH)
77	$[(L)Ni_2(O_2CNHBz)]^+$	658	1136	1597	3546
78	$[(L)Ni_2(O_2CNHnBu)]^+$	656	1135	1592	3550
79	$[(L)Ni_2(O_2CNHnOct)]^+$	656	1132	1593	3538
80	$[(L)Ni_2(O_2CNEt_2)]^+$	659	1138	1559	-
81	$[(L)Ni_2(O_2CNHC_2H_4OH)]^+$	657	1136	1593	3530
82	$[(L)Ni_2(O_2CN(C_2H_4OH)_2)]^+$	660	1134	1564	-
4	$[(L)Ni_2(OAc)]^+$	649	1134	1588	-

Tabelul 5.5. Datele spectroscopice selectate pentru complecșii de Ni₂ carbamat, alchil carbonat și carboxilat suportați de (L²⁻).^a

^a Datele se referă la sărurile perclorat

Structura 77-BPh₄ confirmă prezența complexului carbamat 77. Figura 5.24 ilustrează re-prezentarea ORTEP a cationului 77. 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-CO₂ este de lungimea 1,367(3) Å, care are o valoare tipică [381, 386].



Fig. 5.24. Structura cationului 77 în cristalele de 77-BPh₄·0.75MeCN·0.25H₂O. Atomii de hidrogen cu excepția H(7) sunt omiși pentru claritate

De notat, că grupa O_2CNH nu formează legături de hidrogen, fapt deja stabilit prin spectroscopia în IR. Această situație unică poate apărea drept urmare a pro-tecției sterice oferită de ligandul de suport (L^{2–}). Nu există particularități neobișnuite în ceea ce privește lungimea legăturilor și unghiurilor în jurul atomilor de nichel. Distanțele medii Ni–N, Ni–S și Ni–O sunt egale cu 2,233(2), 2,466(6) și 1,997(2) Å respectiv. Valori similare au fost observate în [(L)Ni₂(μ -O₂COCH₃)]⁺ [183] și complecșii Ni₂ cu L^{2–} cu punte carboxilat descriși anterior.

Cristalele verzi **82**-BPh₄·0,5MeCN sunt monoclinice P2_{1/c}. În unitatea asimetrică sunt prezente două molecule cristalografic independente, dar chimic aproape identice (numerotate A și B). Figura 5.25 denotă, că ligandul bis(2-hidroxietil)carbamat este coordinat la unitatea $[(L)Ni_2]^{2+}$ într-o manieră identică cu situația depistată în **77**. Astfel, ambii ioni de Ni^{II} sunt hexa-coordinați cu trei atomi de N și doi de S de la L^{2–} și un atom de O de la grupa carbamat $\mu_{1,3}$ -punte. Grupa carbamată este, de asemenea, planară, dar distanța C-N este cu ca 0,08 Å mai lungă decât în **77**. Distanțele Ni-O, Ni-S și Ni-N sunt foarte apropiate de distanțele corespunzătoare în **77**. Unitatea hidroxietil leagă complexul adiacent prin interacțiunile intermoleculare ale legăturii de hidrogen (d(OH…O) = 2,542 si 2,917 Å).



Fig. 5.25. Structura unuia din cei doi cationi independenți 82 în cristalele de 82-BPh₄· 0,5 MeCN. Atomii de hidrogen, cu excepția H(3b) și H(4a), sunt omiși pentru claritate

În general, ambele structuri demonstrează cu claritate 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.

5.5. Principalele constatări ale investigațiilor efectuate în compartimentul 5 sunt următoarele:

S-au efectuat sintezele de obținere a variantelor N-alchilate ale H_2L conținând grupele etil și propil prin acilarea ligandului hexaamin-ditioeter, care formează complecși binucleari de tipul $[(L^R)M_2(\mu-L')]$, în care cavitatea de legături a complecșilor se extinde de a fi mai mult conică de tipul cavității "calixarenelor" pornind de la sistemul de ligand metilat către propilat. Viteza reacțiilor de substituție și abilitatea de a fixa moleculele mici nu este drastic afectată de lungimea lanțului alchilat și s-a demonstrat, că această funcționalizare înaltă a sistemelor de ligand permite stabilizarea intermediaților reactivi. Aceste rezultate pot fi acum folosite ca ghid pentru modelarea de mai departe a reactivității chimice a acestor compuși.

S-a stabilit, că macrociclul cu 24 de membri hexaazaditiofenolat formează complecși binucleari cu Cd^{II} , Hg^{II} și Pb^{II} , care diferă prin formă și structură, datorită faptului că complecșii de cadmiu leagă adițional coliganzi, iar complecșii de mercur și plumb au structuri cu formă deschisă și nu formează cavități. Acest fapt oferă oportunitatea de recunoaștere selectivă sau de separare a cadmiului din amestecul celor trei elemente. Structurile $[(L)Hg_2]^{2+}$ și $[(L)Pb]^{2+}$ au clarificat preferințele de legătura a acestor doi ioni de metale în raport cu atomii donori ai H_2L . Această particularitate poate fi utilizată drept instrument pentru ajustarea fină a ligandului în scopul atingerii unei selectivități mai înalte în metodele de analiză a ionilor de metale respective.

Prin sinteza complecșilor cationici **65, 66** si **67** s-a demonstrat abilitatea fragmentului $[(L)Ni_2]^{2+}$ de a lega coliganzii nitrili monodentați. Complecșii obținuți au fost caracterizați complet prin analiza elementală, spectroscopia în IR și UV/Vis și prin determinarea structurii cu raze-X. S-a demonstrat, că coliganzii sunt coordinați în mod monodentat și produc complecși binucleari cu doi ioni de Ni(II), cu înconjurare coordinativă pătrat-piramidală și octaedrică. Analiza parametrilor structurali relevă, că ionul BH₃CN⁻ este mai puternic legat la fragmentul binuclear $[(L)Ni_2]^{2+}$ în **67** decât nitrilii neutri în **65** și **66**. Proprietățile magnetice a **65** sunt similare cu cele ale altor complecși binucleari de nichel(II), demonstrând astfel, că înlocuirea coligandului de punte în complecșii $[(L)Ni_2(L')]^+$ nu modifică semnificativ tipul și magnitudinea cuplărilor de schimb în acești compuși.

Prin reacțiile de carbonare a 1-ClO₄ cu aminoalcoolii s-a sintetizat și caracterizat o nouă serie de complecși carbamați ai nichelului(II) în baza ligandului hexaaminoditiofenolat, care prin determinarea structurilor prin difracția cu raze X confirmă prezența punții- $\mu_{1,3}$ a unității carbamate, demonstrând, că unitățile [(L)Ni₂]²⁺ își pot extinde cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea liganzilor carbamați. Toți complecșii carbamați hidrolizează în metanol. Aceste convertiri sunt mult mai lente, decât reacțiile de trans-esterificare a complexului metilcarbonat, datorită delocalizării mult mai extinse a singurei perechi de electroni a azotului din grupa carboxilică. Cercetările de viitor sunt focusate asupra hidrogenării restului carbamat din cavitatea complecșilor.

6. COMPUȘII BINUCLEARI CA BLOCURI DE CONSTRUCȚIE PENTRU COMPLECȘI TETRANUCLEARI

Grupele carboxilate RCO₂ pot lega metalele de tranziție printr-o varietate de moduri de coordinare, producând o mulțime de complecși cu o mare diversitate structurală [328]. Actualmente cercetările savanților sunt focusate pe chimia coordinativă a liganzilor policarboxilați, întrucât aceștia oferă un potențial mare pentru construirea agregatelor polinucleare, extinderea polimerilor coordinativi cu structuri micro- și mezoporoase [388] și proprietăți catalitice [389]. Pe lângă aceasta, liganzii policarboxilat sunt importanți ca liganzi de punte cu cuplare spin [219, 390-392] în câmpul rapid extensibil al magnetismului molecular [393]. În acest context, a fost generată o enormă informație privind dependența distanței de interacțiune magnetică de schimb între atomii de metal legați cu liganzi dicarboxilat extinși. Complecșii binucleari de cupru(II), legați prin punte dianionică oxalat [271,394] și tereftalat [276] formează, fără îndoială, cea mai mare grupă a unui astfel de sistem, și, se pare, că interacțiunea de schimb depinde de distanța M…M [275], orientarea relativă a orbitalelor magnetice [273] și gradul de conjugare a unității organice spațiale [274, 276].

6.1. Compușii macrociclici binucleari ai nichelului(II) în calitate de precursori la formarea speciilor tetranucleare

În vederea creșterii interesului pentru asamblarea materialelor magnetice moleculare prin folosirea moleculelor cu spin înalt și o nuclearitate mare, am considerat important examinarea posibilității coordinării unităților binucleare $[(L)Ni_2^{II}]$ cu dianionii dicarboxilat în scopul obținerii speciilor tetranucleare. Astfel, la interacțiunea **1**-ClO₄ cu acizi 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, tereftalic și izoftalic. Reprezentarea schematică a acestor complecși este prezentată în Figura 6.1. Acești complecși noi diferă prin distanța dintre centrele axei Ni…Ni a subunității izostructurale $[(L)Ni_2^{II}]$, orientarea lor relativă și natura liganzilor de punte. Abilitatea dianionilor dicarboxilat de a media interacțiunea magnetică de schimb între subunitătile binucleare este examinată și discutată în lumina particularităților lor structurale specifice.

Complecșii $[((L)Ni_2)_2(acetilendicarboxilat)]^{2+}$ (83), $[((L)Ni_2)_2(tereftalat)]^{2+}$ (84) și $[((L)Ni_2)_2(izoftalat)]^{2+}$ (85) se prepară ușor prin reacția dintre complexul binuclear 1-ClO₄ și corespunzătorul trietilamoniu dicarboxilat, preparat *in situ* din acid și trietilamină, în metanol în proporția molară 1:2, și izolați cu un randament înalt ca săruri de perclorat și tetrafenilborat.

Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 6.



Fig. 6.1. Reprezentarea schematică a complecșilor sintetizați și numerotarea lor

Transformările nu sunt reacții simple de substituție, deoarece simultan au loc schimbări conformaționale ale ligandului de suport L^{2-} . Cu toate acestea, unirea a două fragmente $[LNi_2]^{2+}$ cu ligandul carboxilat este o etapa simplă și usoară, ce conduce la formarea produselor cu o solubilitate scăzută. Datele analizei elementale ale tuturor compușilor sunt satisfăcătoare și spectrele lor în IR sunt marcate de evidența frecvențelor de întindere a carboxilaților asimetrici și simetrici la 1580 cm⁻¹ și 1420 cm⁻¹, în care carboxilații manifestă funcții de $\mu_{1,3}$ -punte [395]. Spectrele UV/Vis a 83-85 în acetonitril manifestă doua benzi slabe mai sus de 500 nm tipice pentru ionii de Ni²⁺ (d⁸, S = 1) octaedric. Valorile observate sunt comparabile cu ale complexului punte acetat [(L)Ni₂^{II}(OAc)]⁺ indicatori ai înconjurării coordinative N₃S₂O în jurul atomului central de nichel. Aceasta ipoteză este confirmată prin analiza cu raze X a monocristalelor.

Cristalele **83**-(BPh₄)₂·2MeCN·0,5H₂O au fost obținute prin evaporarea lentă a soluției de acetonitril/etanol (1:1) a **83**-(BPh₄)₂. Structura cristalină este compusă din dicationii tetranucleari $[(LNi_2^{II})_2(acetilendicarboxilat)]^{2+}$, anionii de tetrafenilborat și solvații de acetonitril, și apă, și este redată în Figura 6.2.

Dianionul acetilendicarboxilat funcționează ca un ligand tetradentat de punte, unind două fragmente binucleare $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ prin funcțiile sale carboxilat și producând agregatele tetranucleeare Ni₂(O₂CC=CCO₂)Ni₂. Fiecare ion de nichel(II) este înconjurat, într-un mod octaedric, înalt deformat de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport, și un atom de oxigen de la restul acetilendiacarboxilat. Planurile Ni₂-carboxilat sunt răsucite cu 86,3° în jurul legăturii C=C, evidențiind interacțiunile steric nefavorabile între grupele *terț*-butil voluminoase a două subunități $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ opuse. Coligandul este, de asemenea, puțin înclinat (C=C, 1,185(6) Å), astfel că distanțele intramoleculare între doi ioni de nichel(II) ai subunităților binucleare diferite în interiorul complexului tetranuclear este în regiunea 8,623(1) - 9,769(1) Å. În literatură a fost descris doar un sistem de tipul complexului **83**. Acesta este compusul [{Mo₂(DaniF)₃}₂ (O₂CC=CCO₂)], unde DaniF = N,N'-di-*p*-anisilformamidină, pentru care distanța intramoleculară Mo–Mo este de 9,537 Å [396]. Aici nu sunt interacțiuni intermoleculare semnificative între subunitățile complexe de Ni₂ în interiorul rețelei cristaline. Distanța metalică cea mai scurtă Ni…Ni este de 7,470 (1) Å.



Fig. 6.2. Stânga: Diagrama van der Waals a dicationului [(LNi^Π₂)₂(acetilenedicarboxilat)]²⁺
 în cristalele 83-(BPh₄)₂·2MeCN·0.5H₂O. Mijloc: Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 83 cu numerotarea atomilor în schemă. Dreapta: Orientarea reciprocă a planurilor Ni₂carboxilat în 83

În Figura 6.3 este prezentată structura complexului tetranuclear de nichel(II) în cristalele **84**-(BPh₄)₂·2EtOH·0,5MeCN·H₂O. Ligandul tereftalat funcționează ca un bloc bifunctional coordinându-se la două entități bioctaedrice $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ prin unitățile carboxilat generând miezul Ni₂O₂C-C₆H₄-CO₂Ni₂ răsucit. Subunitățile $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ în **83** și **84** sunt structural similare, distanțele Ni-N, Ni-O și Ni-S sunt aranjate înăuntrul unui șir foarte îngust (Tabelul 6.1). Ca și în **83**, grupele *terț*-butil a doi clusteri de Ni₂ opuși sunt forțați de a se cupla pentru acomodarea ligandului tereftalat, cauzând înclinarea planurilor carboxilate. Acestea sunt rotite cu 58,2° unul față de altul, și cu 19,1° și 39,1° în raport cu inelul aromatic al coligandului tereftalat. Nu există interacțiuni intermoleculare între complecșii tetranucleari, cu excepția contactelor van der Waals.

Distanța intramoleculară Ni…Ni între două subunități binucleare este cuprinsă între 10,833(1)-11,155(1) Å (media 10,990(1) Å), valoare tipică pentru complecșii de nichel(II) cu puntea tereftalat [276].



Fig. 6.3. Stânga: Reprezentarea van der Waals a dicationului [(LNi^Π₂)₂(μ-tereftalat)]²⁺ în cristalele 84-(BPh₄)₂·2EtOH·0.5MeCN·H₂O. Mijloc: Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 84 cu numerotarea atomilor în schemă. Dreapta: Orientarea relativă a planurilor Ni₂carboxilat în 84

Cristalele de **85**-(BPh₄)₂·4MeCN·EtOH sunt triclinice, grupa spațială PĪ. O prezentare ORTEP a structurii dicationului **85** și a miezului central este demonstrată în Figura 6.4. Dianionul izoftalat este legat cu două unități $[LNi_2^{II}]^{2+}$ prin puntea- $\mu_{1,3}$ a fragmentului carboxilat. Lungimea legăturii metal-ligand în **85** nu manifestă anomalii și este similară cu cele în **83** și **84**. Curios fapt, că înclinarea planurilor carboxilice este mai puțin pronunțată decât în cazurile anterioare. De fapt, două planuri sunt aproape coplanare cu inelul fenilic al dianionului izoftalat de punte. Cerințele geometrice a restului de izoftalat cu două fragmente carboxilat în orientarea *meta-* duc la o distanță de 9,561 Å între centrele axelor Ni…Ni a unității binucleare. Această valoare trebuie să fie compatibilă cu cea de 10,712 Å în **84**, unde două fragmente carboxilat se află în poziția *para*. Prezentul mod de coordinare a dianionului izoftalat, care formează clustere Ni₄^{II} discrete, este fără precedent în literatura de specialitate [179, 221, 397].



Fig. 6.4. Stânga: Diagrama van der Waals a dicationului [(LNi^Π₂)₂(µ-isoftalat)]²⁺ în cristalele de 85-(BPh₄)₂·4MeCN·EtOH. Mijloc: Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 85 cu numerotarea atomilor în schemă. Dreapta: Înclinarea reciprocă a planurilor Ni₂carboxilat în 85

Astfel, acești trei compuși noi sunt complecși tetranucleari de nichel(II) discreți, alcătuiți din unitățile perechi bioctaedrice $[(L)Ni_2^{II}]^{2+}$ unite prin anionul dicarboxilat tetradentat. Conformația de tip calixaren adoptată de ligandul de suport duce la o încapsulare aproape completă a miezului Ni₂(O₂C-R-CO₂)Ni₂. Drept consecință, clusterii de Ni₄^{II} sunt separați unul de altul în stare solidă, manifestând doar contacte intermoleculare.

Proprietățile magnetice ale acestor trei complecși cu punte carboxilat au fost examinate în vederea comparării cu rapoartele din literatura de specialitate, conform cărora liganzii dicarboxilat conjugați sunt capabili de a media interacțiuni magnetice de schimb pe o scară largă între ionii metalelor paramagnetice. Datele susceptibilității magnetice în dependență de temperatură pentru **83**-(BPh₄)₂, **84**-(BPh₄)₂ și **85**-(BPh₄)₂ au fost măsurate în regiunea 2,0-295 K utilizând magnetometrul SQUID și aplicând un câmp magnetic exterior de 0,2 T. Diagramele dependenței momentului magnetic efectiv μ_{eff} de temperatură a celor trei compuși este prezentată în Figura 6.5. Complecșii au proprietăți magnetice similare. La temperatura camerei valorile μ_{ef} respective sunt 6,91 μ_B , 6,82 μ_B și 7,13 μ_B pentru un complex tetranuclear. Cu micșorarea temperaturii valorile μ_{ef} se măresc până la valoarea maximă de 7,85 μ_B (15 K), 7,71 μ_B (15 K) și 8,03 μ_B (15 K) pentru **83**-(BPh₄)₂, **84**-(BPh₄)₂ și **85**-(BPh₄)₂ respectiv. La micșorarea temperaturii

până la 2,0 K, aceste valori scad la 7,57 μ_B , 7,02 μ_B și 5,78 μ_B la 2 K, probabil datorită efectelor de saturație sau despicare în câmp zero a ionului de nichel(II). În toate cazurile, valoarea maximă a momentului magnetic efectiv este mai joasă decât cea așteptată doar pentru o valoare a spinului de 9,84 pentru S_T = 4 rezultând din cuplarea feromagnetică a patru ioni de Ni^{II} (S_i = 1, g = 2,20).



Fig. 6.5. Dependența μ_{eff} de temperatură (pe complex tetranuclear) pentru 83-(BPh₄)₂ (pătrate), 84-(BPh₄)₂ (triunghiuri) şi 85-(BPh₄)₂ (cercuri). Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare teoretică

Totuși, valorile sunt semnificativ mai mari decât valoarea calculată pentru spinii complet necuplați (6,22 μ_B). Comportarea generală indică asupra unei interacțiuni slabe feromagnetice de schimb între ionii de Ni²⁺ în interiorul subunității binucleare, însă neglijabilă în cuplarea transversală prin punțile dicarboxilate. Cea din urmă comportare poate fi atribuită distanței mari între ionii de Ni²⁺ deschisă de dicarboxilați. Este interesant de notat, că interacțiunea foarte slabă de schimb într-adevar a fost raportată pentru alți tereftalați și izoftalați punte ai complecșilor de nichel(II) [273].

În încercarea de a determina magnitudinea interacțiunii de schimb, datele susceptibilității magnetice au fost simulate utilizând ecuația $\chi = \chi_{tetra} (1 - \rho) + 4\chi_{mono}\rho$, unde χ_{tetra} și χ_{mono} se referă la susceptibilitatea molară a complexului de Ni₄ și fracțiunea ρ la impuritatea nichelului(II) mononuclear cu constanta Curie C = Ng² $\mu_B^{2\,2}/_3$ KT.

Susceptibilitatea molară magnetică χ_{tetra} a fost obținută din spin Hamiltonianul potrivit (vezi ec. 1, Anexa 1). În acest model, J_1 reprezintă interacțiunea de schimb între ionii de nichel (II) în subunitatea binucleară, iar J_2 descrie interacțiunea transversală prin asamblorul dicarboxilat. Pentru a reduce numărul de variabile, valorile D și g au fost considerate a fi identice pentru patru atomi de nichel. Fitarea datelor experimentale pe intervalul deplin de temperatură demonstrează, că interacțiunea magnetică de schimb prin blocul dicarboxilat nu este semnificativă ($J_2 < 0.1 \text{ cm}^{-1}$) și că proprietățile magnetice ale sistemului tetranuclear sunt bazate pe cuplarea de schimb în complecșii binucleari [(L)Ni₂(O₂CR)]²⁺. Toate aceste valori sunt într-o concordanță perfecta cu cele raportate pentru complecșii binucleari ai nichelului(II) [(L)Ni₂(OAc)]BPh₄ și [(L)Ni₂(OBz)]BPh₄, prezentând un suport pentru confirmarea absenței unei cuplări de schimb interdimerice semnificative în **81**-(BPh₄)₂ - **83**-(BPh₄)₂.

Un interes deosebit prezenta studiul dependenței distanței interacțiunii de superschimb între ionii metalelor de tranziție paramagnetici, legați prin punte de liganzii organici extinși spațial, prezintă un interes deosebit [272]. În această privință, au fost sintetizați mai mulți dimeri ai cuprului(II) legați prin puntea-dicarboxilat cu separarea Cu···Cu de la 5 Å până la 15 Å și studiate proprietățile lor magnetice [272]. În general, interacțiunea magnetică de schimb se micșorează rapid cu mărirea distanței M...M și valoarea lui *J* determinată experimental atinge valori prezise de relația Coffman-Buettner ($|J| \le 1$ cm⁻¹ pentru d(M···M) \ge 9 Å). Cano și alții au demonstrat, că această constatare se aplică și pentru alți ioni ai metalelor paramagnetice [276], iar observațiile făcute pentru complecșii de nichel(II) prezentați sunt în bună concordanță cu rezultatele raportate. Trebuie de notat, totuși, că cuplarea de schimb în complexul **83**-(BPh₄)₂ cu puntea acetilendicarboxilată este aproape cu un ordin mai mică decât magnitudinea, care a fost prezisă de relația Coffman-Buettner. Aceasta poate fi asociată cu neoplaniritatea a două planuri Ni₂-carboxilat, care exclud interacțiuni magnetice de schimb din cauza alinierii nefavorabile a orbitalelor magnetice.

6.2. Combinații complexe macrociclice de nichel(II) și cobalt(II) cu fragmente organometalice

Actualmente, o importanță considerabilă o au combinațiile polinucleare complexe ce conțin fragmente de complecși clasici și organometalici [398], cu activitate redox înaltă [399], precum și noi căutări de materiale magnetice și electronice [400], cu o potențială aplicare a lor în cataliză [401]. Pe lânga aceasta, prezența grupelor redox active și a fragmentelor coordinative deschise, permite utilizarea acestor compuși drept molecule sensor selective pentru sarcina speciilor oaspeți [402, 403]. Până în prezent, cercetările în această direcție au fost focusate asupra combinării complecșilor mononucleari LM (L – ligand chelat) și derivații adecvați ai ferocenelor funcționalizate [404, 405]. Mai puțină atenție s-a acordat utilizării blocurilor de compuși binucleari LM_2 discreți. Drept exemple rare ale acestei clase de compuși pot servi complecșii tetranucleari ai Mo₄ conținând două unități de Mo₂-formamidină legate de dianionul 1,1'-ferocendicarboxilat [406].

Proprietățile redox manifestate de complecșii binucleari aminotiolați și posibilitatea de a cupla diverse unități într-un șir polinuclear ne-au dirijat spre sinteza derivaților, care conțin ferocenmono- (CpFeC₅H₄COO⁻) și ferocendicarboxilat (Fe(C₅H₄COO⁻)₂, Cp – ciclopentadienă) ca coliganzi. Primele încercări au permis sinteza unei serii de complecși trinucleari $[(L)Me_2(\mu-OOCC_5H_4FeCp)]^+$ și pentanucleari $[(L)Me_2]_2(\mu-OOCC_5H_4)_2Fe$]²⁺. Acești complecși reprezintă prima clasă de compuși conținând complecși aminotiolați binucleari și ferocencarboxilați redox activi în aceeași moleculă [407].

Scopul urmărit a constat în sinteza complecșilor polinucleari, care să conțină fragmente de complecși clasici și organometalici. Au fost luate în considerație două tipuri de complecși: complecșii trinucleari $[(L)Me_2(\mu-OOCC_5H_4FeCp)]^+$ și pentanucleari $[(L)Me_2]_2(\mu-OOCC_5H_4)_2$ Fe)]²⁺ (aici au fost abreviați ca $M_2^{II}Fe$ și $M_4^{II}Fe$ respectiv). Figura 6.6 demonstrează prepararea compușilor și denumirile lor. Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 6.

Complecşii trinucleari Co₂Fe (**86**) și Ni₂Fe (**87**) au fost obținuți cu un randament aproape cantitativ prin reacția corespunzătorului complex M-ClO₄ și (M = Ni (**1**), Co (**3**)), cu trietilamoniul de ferocenmonocarboxilat (pregătit *in situ* din CpFeC₅H₄COOH și trietilamină) în raport de 1:3 în metanol la temperatura camerei și izolat ca sare de perclorat prin adiția LiClO₄. Menționez, 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".



Fig. 6.6. Combinațiile complecse metaloorganice sintetizate și numerotarea lor

Întrucât complexul de zinc cu punte μ -clor [(L)Zn₂(μ -Cl)]ClO₄ nu este cunoscut, sinteza complexului Zn₂Fe **88**-ClO₄ necesită o altă materie primă. A fost selectat complexul [(L)Zn₂(μ -

OAc)]ClO₄ (9-ClO₄), grație abilității sale ușoare de a schimba grupa acetat printr-un anion carboxilat mai hidrofob. Într-adevar, când 9-ClO₄ a fost tratat cu un exces (10 ori) de trietilamoniu ferocencarboxilat în metanol la temperatura camerei, a avut loc reacția de schimb și 88-ClO₄ a putut fi izolat, în formă de praf de culoare galbenă. Cele trei săruri perclorat solide 86-ClO₄ - 88-ClO₄ sunt stabile la aer și ușor solubile în solvenți organici polar aprotici, precum (dimetilformamida, diclormetan, acetona și acetonitril), însă puțin solubile în metanol sau etanol. Sărurile tetrafenilborat corespunzătoare 86-BPh₄ - 88-BPh₄ se formează în câteva minute prin adiția soluției alcoolice de NaBPh₄ la soluția de acetonitril a sării corespunzătoare ClO₄⁻.

Complecșii pentanucleari Ni₄^{II}Fe și Co₄^{II}Fe $[((L)Me_2)_2 (\mu -OOCC_5H_4)_2Fe)]^{2+}$ (Me = Co (89), Ni (90)) au fost preparați pe aceeași cale ca 86 și 87: clorurile complecșilor 3 și 1 reacționează fără impedimente cu jumătate de echivalent de trietilamoniu de ferocendicarboxilat (pregătit in *situ* din acidul liber și trietilamină) în metanol producând **89**-(ClO_4)₂ de culoare rosie-brună și **90**-(ClO_4)₂ de culoare verde respectiv, cu un randament aproape cantitativ. Cuplarea dianionului dicarboxilat cu fragmentul $[(L)M_2]^{2+}$ este o etapă simplă și usoară, datorită solubilității joase a produsilor reacției. Complecșii sunt puțin solubili în solvenți organici polari aprotici (DMF, diclormetan și acetonitril), și practic insolubili în metanol sau etanol. Adiția NaBPh₄ la suspensiile sărurilor perclorat în acetonitril/etanol, urmată de concentrarea în vacuum furnizează sarea corespunzătoare cu tetrafenilborat ca un produs analitic pur. De asemenea, s-a izolat forma oxidată Co^{II}Co^{III} 91-(ClO₄)₄ a compusului 89-(ClO₄)₂. Acest complex cu valență mixtă a fost obținut sub formă de praf negru cu un randament bun prin oxidarea 89-(ClO₄)₂ cu un echivalent de brom în acetonitril la 0°C, urmată de adiția unei soluții de etanol saturată cu LiClO₄ și concentrarea în vacuum la temperaturi joase. În contrast cu 89- $(ClO_4)_2$, complexul 91- $(ClO_4)_4$ manifestă o excelentă solubilitate în acetonitril. Astfel de soluții pot fi păstrate câteva zile la temperatura camerei fără a se descompune vizibil. Încercările de a prepara complexul analog $[(L)Ni^{II}Ni^{III}(u-OOCC_5H_4)_2Fe)]^{2+}$ nu s-au soldat cu succes.

Toți compușii demonstrează analize elementale satisfăcătoare și au fost caracterizați prin metodele spectroscopice (IR-, RMN-, UV/Vis-spectroscopia). Spectrele în IR a noilor complecși manifestă absorbții datorită fragmentului $[(L)M_2]^{2+}$, anionilor exteriori (ClO₄⁻ sau BPh₄⁻) și derivații ferocenului. Ferocencarboxilații în combinațiile complexe **86-90** dau două benzi caracteristice, ca și la alți complecși cu carboxilat [185], în regiunea 1575-1565 cm⁻¹ și 1435-1425 cm⁻¹; acestea fiind atribuite la modurile de alungire asimetric și simetric respectiv. Aceste valori sunt similare cu cele din combinațiile complexe **4, 5, 9** indicând asupra funcțiilor de $\mu_{1,3}$ -punte a carboxilaților. Oxidarea lui **89** în **91** este însoțită de deplasarea modului de vibrație asimetric cu ≈ 18 cm⁻¹ spre numărul de unde mai mici. O comportare asemănătoare a fost observată la complecșii Co_2^{II} cu punte acetat **5**. Datele sunt în bună concordanță cu formarea complexului **91**, ca o specie $Co^{II}Co^{III}$ cu valență mixtă.

Complexul Zn₂Fe (**88**) este diamagnetic și a fost caracterizat prin spectroscopia RMN pentru a determina structura lui în soluție. Spectrul ¹H-RMN prezintă semnale caracteristice pentru unitățile $[(L)Zn_2]^{2+}$ și $[CpFeC_5H_4COO]^+$ [408], indicând la simetria locala C_{2v} pentru **88**. Indicatori particulari ai complexului stabil 1:1 este deplasarea în câmp înalt a rezonanței grupei *terț*-butil a unității $[(L)Zn_2]$ (0,25 ppm relativ cu **9**). Rezonanțele ferocencarboxilatului au fost observate la δ 3,40 pentru inelul Cp nesubstituit, δ 3,90 pentru doi H *meta* și δ 4,04 pentru doi H *orto* a inelului Cp substituit. Aceste valori sunt, de asemenea, semnificativ deplasate în câmp înalt, valori comparabile cu rezonanțele corespunzătoare ale ferocenmonocarboxilatului necomplexat [409]. Spectrul ¹³C-RMN este în acord cu formularea propusă demonstrând cinci semnale pentru unitatea [CpFeC₅H₄COO]⁺ și doar 13 semnale pentru restul [(L)Zn₂]²⁺. Simetria locala C_{2v} semnifică procesul dinamic în soluție. Rotația rapidă a grupei ferocen în jurul legăturii CpFeCp-COOZnL este cel mai mult probabilă. Această mișcare rezidă în interpătrunderea semnalelor respective și timpul mediu al simetriei C_{2v} a complexului. Structura cristalină determinată pentru **86** și **87** confirmă această constatare.

Spectrele UV/Vis ale combinațiilor complexe **86, 87, 89** și **90** prezintă mai multe benzi slabe mai sus de 500 nm, tipice pentru ionii de Co^{II} în înconjurarea octaedrică (d⁷, S = ½) și Ni^{II} (d⁸, S = 1). Valorile observate sunt comparabile cu cele din **4** și **5**, compatibile cu coordinarea pseudo-octaedrică N₃S₂O în jurul atomilor de metal. Pentru tipurile Zn₂Fe 88-(ClO₄) au fost detectate două benzi de absorbție la 342 și 440 nm, care pot fi atribuite tranziției *d-d* a unității coordinate [CpFeC₅H₄COO]⁻. Banda la 440 nm este evidentă în spectrul electronic de absorbție a complexu-lui **87**-Ni₂Fe. În spectrul UV al complexului **88**, această bandă este obscurată de intensitatea tranziției transfer de sarcină ligand-metal (RS→Co^{II}). Tranziția *d-d* a unității [Fe(η⁵-C₅H₄COO)₂]²⁻ în combinațiile complexe **89, 90** și **91** nu poate fi localizată.

Spectrul UV/Vis al complexului **91** cu valență mixtă $Co^{II}Co^{III}$ este dominat de două absorbții foarte intense la \approx 449 și 681 nm, acestea fiind atribuite tranziției transferului de sarcină RS \rightarrow Co^{III}. O astfel de tranziție intensă TSLM este caracteristică pentru complecșii de Co^{II}Co^{III} cu punte tiolat. O absorbție corespunzătoare în [(L)Co^{II}Co^{III}(μ -OAc)]²⁺, de exemplu, a fost observată la 460 și 710 nm. Trebuie de notat, că spectrul UV/Vis al **91** nu prezintă benzi atribuite transferului intervalență (IT).

Cristalele de **86**-BPh₄·3MeCN bune pentru analiza cu raze X au fost crescute prin evaporarea lentă a amestecului de soluții diluate acetonitril/etanol a **86**-BPh₄. Structura dezvăluie prezența cationului $[(L)Co_2^{II}(\mu-O_2CC_5H_4FeCp)]^+$, a anionuli tetrafenilborat și a moleculelor de acetonitril ca solvent de cristalizare. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a **86** este prezentată în Figura 6.7.



Fig. 6.7. Structura cationului 86 în cristalele 86-BPh₄·3MeCN. Elipsoidele termale sunt prezentate la nivelul probabilității de 30%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rațională. Este arătată doar o singură orientare a grupei *t*-Bu circular dezordonate

Ferocencarboxilatul leagă doi atomi de cobalt(II) prin puntea- $\mu_{1,3}$ rezultând în nonlegătura Co…Fe, separarea fiind de 5,844(1) și 5,753(1) Å. Distanța Co…Co de 3,448(1) Å este aceeași ca și în 5. Inelele de ciclopentadienă sunt aproape paralele (unghiul dintre planurile normale a Cp = 1,8(1)°) și adoptă o conformație ecliptică, cu unghiul torsional τ (definit ca "CO₂-centroid centroid C(45)") fiind de 6,4(1)°. Planul carboxilat este rotit cu 9,7° în raport cu inelul Cp la care este atașat. Distanțele de la centroidul de Fe sunt 1,656(6) și 1,646(6) Å pentru carboxilat și inelele Cp nesubstituite, respectiv, distanța medie Fe-inel (centroid) este 1,651(6) Å, în domeniul erorii experimentale, aceeași ca și pentru feroceni 1,645(2) Å [410].

Lungimea legăturilor și unghiurilor în jurul atomilor de cobalt(II), în interiorul unității [(L)Co₂]²⁺, nu manifestă particularități neobișnuite. Lungimea medie a legăturilor Co-S, Co-N și Co-O este la 2,018(3), 2,291(3) și 2,517(1) Å respectiv. Aceleași distanțe s-au observat și în complexul 5 cu punte acetat. Un număr mare de complecși ai metalelor conținând liganzi ferocencarboxilați au fost caracterizați structural [411, 412], combinația **86** fiind primul complex de așa tip suportat de ligandul metalo-binuclear aminotiolat atestat în literatura de specialitate.

În contrast cu compusul de mai sus **86**-BPh₄, recristalizat din amestecul 1:1 acetonitril/ etanol, compusul **87**-BPh₄ conține doar o moleculă solvată de acetonitril. Figura 6.8 demonstrează, că ferocencarboxilatul este coordinat la unitatea $[(L)Ni_2]$ identic cu combinația **86** (Figura 6.7). Astfel, ambii ioni de Ni^{II} sunt hexacoordinați cu trei atomi de N și doi de S de la L^{2–}, și un atom de oxigen de la puntea- $\mu_{1,3}$ a grupei ferocencarboxilat. Față de **86**, două inele Cp sunt perfect eclipsate (unghiul de inclinare = 0,6 (1)°), iar planul carboxilat este coplanar cu inelul Cp ($\tau = 2,8^{\circ}$). Valorile diferite ale τ pot fi luate drept dovadă pentru rotația liberă a restului de ferocen coordinat în jurul legăturii O₂C-Cp în soluție. Trebuie de menționat, că între grupele ferocen și substituenții *t*-Bu nu sunt interacțiuni intramoleculare sterice. Distanța mică între C(45) și π -electronii inelului fenil adiacent (d C(45)···centroid = 3,518 Å în **85** și 3,991 Å în **86**) poate fi considerată o legătură slabă de hidrogen CH··· π . Distanțele Ni-O, Ni-N și Ni-S ale subunității [LNi₂carboxilat] în **87** sunt foarte aproape de distanțele corespunzătoare în **4**. În general, ambele structuri arată cu claritate, că unitatea [LM₂]²⁺ poate extinde cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea ionului de ferocencarboxilat în punte- $\mu_{1,3}$.



Fig. 6.8. Structura cationului 87 în cristalele de 87-BPh₄·MeCN. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru o claritate rațională. Este arătată doar o singură orientare a grupei *t*-Bu circular dezordonată

Cristalele unice de **89**-(BPh₄)₂·2 ²/₃MeCN·¹/₃H₂O şi **90**-(BPh₄)₂·1,75MeCN·EtOH·0,25 H₂O, potrivite pentru difracția cu raze X, au fost obținute prin evaporarea lentă din amestecul de solvenți acetonitril/etanol/CH₂Cl₂. Structurile cristaline constau din dicationul izolat $[(LMe_2)_2(O_2CC_5H_4)_2Fe]^{2+}$ (Figura 6.9a), anionul tetrafenilborat și diverse molecule solvate (MeCN, EtOH şi H₂O), dintre care unele sunt doar dezordonate sau complet ocupate. S-a stabilit, că ambii compuși sunt izomorfi, cu toate că există diferențe în numărul și tipul moleculelor solvate. După cum se poate observa (Figura 6.9b), dianionul ferocencarboxilat leagă două unități $[(L)Co_2]^{2+}$ prin două punți- $\mu_{1,3}$ ale funcțiilor carboxilat. Subunitățile $[(L)Co_2]^{2+}$ în **89** și **5** sunt structural similare și distanțele Co-N, Co-O și Co-S se află în interiorul unui interval foarte

îngust (datele metrice pentru complexul **90**-Ni₄^{II}Fe vor fi indicate în paranteze pătrate). Grupele carboxilat ale inelelor Cp își asumă conformația antieclipsă manifestată de unghiul torsional τ (CO₂-centroid-centroid-CO₂) 148,4°[148,3°]. Distanța dintre centrele axei Co···Co a subunităților binucleare se ridică la 10,751 Å [10,749 Å] și este puțin mai mică decât distanța corespunzătoa-re în [Mo₂-(DaniF)₂]₂[ferocendicarboxilat] [406].



Fig. 6.9. a) O vedere ORTEP a dicationului 89 [(LCo₂^{II})₂(μ-O₂CC₅H₄)₂Fe]²⁺ în cristalele de 89-(BPh₄)₂·2²/₃MeCN·¹/₃H₂O. Atomii de hidrogen sunt omişi pentru claritate. b) Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 89 cu atomii marcați în schemă

Menționăm, că planurile Co-carboxilat sunt înclinate considerabil unul față de altul ($32,3^{\circ}$ [$33,1^{\circ}$]), precum și în raport cu inelele Cp corespunzătoare lor ($22,4^{\circ}$, $10,1^{\circ}$ [$22,4^{\circ}$, $10,0^{\circ}$]). Deformarea de la coplanaritate este asociată cu interacțiunea sterică între grupele *terț*-Bu a două subunități [(L)Co₂^{II}]²⁺ contradictorii. Grupele *terț*-butil trebuie să se intercaleze pentru acomodarea ionului dicarboxilat. În complecșii ferocendicarboxilați ai ligandului de suport steric mai puțin voluminos, planurile carboxilate sunt ambele coplanare cu inelele lor Cp de origine [413].

Structura cristalină a **91**-(ClO₄)₄·4H₂O constă din cationii $[((L)Co^{II}Co^{III})_2(\mu-O_2CC_5H_4)_2$ Fe]⁴⁺ (Figura 6.10), anionii ClO₄⁻⁻ și moleculele solvate de apă. Există două molecule cristalografic independente, însă chimic aproape identice (numite A și B) în unitatea asimetrică, ambele având simetria C₂ cristalografică impusă, cu atomii de fier amplasați pe axele duble cristalografic. Structura generală a complexului **91** este similară cu cea a originalului ei **89**, caracterizânduse prin două subunități binucleare[(L)Co₂] legate de tetradentatul ion ferocen-dicarboxilat. Grupele carboxilate sunt antieclipsă (τ = 148,6° [136,9° molecula B]) și cu 24,1° [12,6°], în raport cu inelul Cp corespunzător. Distanța dintre centrele axelor Co…Co este de 10,770 Å în molecula A și 10,322 Å în molecula B.

Oxidarea lui **89** care conduce la obținerea complexului **91** este însoțită de o scurtare semnificativă a lungimii legăturii metal-ligand în jurul atomului de cobalt în fiecare subunitate binucleară. Aceasta este în concordanță cu natura valenței mixte a cobaltului în **91** și natura metalului central al oxidării **89**. Distribuirea ionilor de cobalt(II) și (III) este bazată pe lungimea legăturilor în jurul atomilor de cobalt Co_{1a} (Co_{1b} în molecula B), care sunt alocați la starea de oxidare +2 (d⁷, spin înalt), deoarece lungimea legăturii este similară cu cea din **89**. Lungimea medie a legăturilor Co–O, Co–N și Co–S în jurul Co_{2a} [Co_{2c}] este semnificativ mai scurtă: 1,884(4), 2,122(6) și 2,311(2) Å respectiv. Aceste distanțe sunt destul de scurte pentru complexul Co^{II} hexacoordinat, însă sunt într-un excelent acord cu cele descrise în complecșii cu spin-jos Co^{III}N_{6-x}S_x [414] și Co^{III}N₃S₂O. Este interesant, că oxidarea lui **89** este însoțită de deschiderea unghiului Co-S-Co până la 93,56(7)°, cauzând o creștere mică a distanței intramoleculare Co…Co la 3,523(1) Å. Distanțele Fe-Cp-(centroid) (1,653(6) Å și 1,651(6) Å) nu sunt afectate de oxidare.

Evident, structurile cristaline a **89-91** demonstrează, că unitățile binucleare LM_2 pot fi cuplate împreună de dianionul 1,1'-ferocendicarboxilat. Mai mult decât atât, complexul pentanuclear Co₄Fe-**89** este chiar accesibil în altă stare de oxidare. Oxidarea este metal centrală și are loc fără o schimbare structurală a complexului original **89**. Această constatare pregătește terenul pentru noi sisteme multiredox compuse din unități complexe binucleare și legături metaloorganice multifuncționale, care pot găsi aplicare datorită noilor proprietăți chimice și fizico-chimice, nesemnalate la componentele individuale.

O caracteristică specifică a acestor complecși este prezența unității ferocen redox-activă la una sau două grupe $[LM_2]^{2+}$ redox-active. Această particularitate sugerează, că transferul de electroni poate influența unul asupra altuia datorită distanței scurte (5,6±0,2 Å) dintre centrele redox. De aceea, s-au efectuat studiile ciclovoltametrice ale complecșilor Me₂Fe **86**-ClO₄ – **88**-ClO₄ și compusului Co₄Fe – **91**-(ClO₄)₄. Ciclovoltamogramele (CV-ma) au fost înregistrate în soluții de acetonitril cu [ⁿBu₄N][PF₆] ca electrolit de suport. Rezultatele electrochimice sunt prezentate în Figura 6.11, iar datele colectate privind potențialul redox vs ESC sunt prezentate în Tabelul 6.2. Datele electrochimice ale combinațiilor complexe **4**, **5**, **9** precum și ale acidului ferocencarboxilic și 1,1'-ferocendicarboxilic au fost incluse în scopul comparării cu alte date [415]. CV-ma complexului Zn₂Fe **88**-ClO₄ prezintă o curbă redox reversibilă la +0,54 V, care poate fi ușor atribuită oxidării restului de ferocen, întrucât acesta este absent în CV a [(L)Zn₂(μ -Ac)] ClO₄ (**9**-ClO₄).



Fig. 6.10. a) Vederea ORTEP a tetracationului [(LCo^{III}Co^{II})₂(μ-O₂CC₅H₄)₂ Fe]⁴⁺ în cristalele de 91-(ClO₄)₂·4H₂O. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate. b) Reprezentarea ORTEP a miezului structurii 91 cu atomii marcați în schemă



Fig. 6.11. Ciclovoltamogramele sărurilor de perclorat ale complecşilor 4, 5, 9, 86-88 şi 91 în soluții de acetonitril la 295 K. Viteza de scanare =100 mVs⁻¹. [Co(Cp)₂][PF₆] standard intern (E[CoCp₂⁺/CoCp₂] = - 0,94 V vs ESC)

De remarcat, complexarea lui $[CpFeC_5H_4COO]$ cauzează o deplasare a potențialului anodic cu 90 mV în curba reversibilă redox a restului de ferocen. Am considerat, că această

deplasare de potențial este rezultatul efectului respingerii electrostatice Coulomb dintre doi ioni de Zn²⁺; legați de macrociclu și de centrul de ferocen încărcat pozitiv.

Compusul	Solventul	Fe ^{III} /Fe ^{II}	$\frac{\mathbf{E}_{1/2} \left[\mathbf{V}\right] \left(\Delta \mathbf{E}_{p} \left[\mathbf{m} \mathbf{V}\right]\right)^{b}}{\mathbf{M}^{111} \mathbf{M}^{11} \mathbf{M}^{11} \mathbf{M}^{11} \mathbf{M}^{11} \mathbf{M}^{11}}$		RS ⁻ /RS
4·Ni ₂ (OAc)	CH ₃ CN		0,56(140)	1,36(140)	
$5 \cdot Co_2(OAc)$	CH ₃ CN		0,22(118)	0,60(147)	
$9 \cdot Zn_2(OAc)$	CH ₃ CN				0,92(irr.) ^[d]
86 ·Co ₂ Fe	CH ₃ CN	0,81(120)	0,20(150)	0,59(170)	
$87 \cdot Ni_2Fe$	CH ₃ CN	0,55(120)	0,74(120)	1,54(irr.) ^[d]	
88 ·Zn ₂ Fe	CH ₃ CN	0,54(100)			1,06(irr.) ^[d]
$91 \cdot \text{Co}^{\text{II}}_{2} \text{Co}^{\text{III}}_{2} \text{Fe}$	CH ₃ CN	obsc.	0,23(140)	0,61 (120)	
	DMF	obsc.	0,17(120)	0,52(120)	
[FeCp ₂]	CH ₃ CN	0,40			
$[CpFe(C_5H_4CO_2H)]$	CH ₃ CN	0,53			
	CH ₃ CN	0,63(50)			
$[CpFe(C_5H_4CO_2)]^{-[c]}$	CH ₃ CN	0,34			
	CH ₃ CN	0,44			
$[Fe(C_5H_4CO_2H)_2]$	DMF	0,80(0,10)			

Tabelul 6.2. Datele electrochimice, E[V] vs ECS, pentru compușii 4, 5, 9, 86-88 și 91^[a]

^[a] Ciclovoltamogramele au fost identificate la temperatura camerei folosind ca electrolit soluția de 0,10 M [ⁿBu₄N][PF₆] la viteza de scanare de 100 mVs⁻¹. Concentrația mostrelor este de cca. 1,0x10⁻³ M. ^[b] Separarea între picurile anodic (E_{pa}) și catodic (E_{pc}) a curbelor redox ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$). ^[c] Sarea de sodiu. ^[d] Valorile picurilor potențialelor pentru procesele irreversibile.

Astfel, complexarea [CpFeC₅H₄COO]⁻ cu unitatea [(L)Zn₂]²⁺ încărcată dublu pozitiv face grupa ferocenil mai dificilă pentru oxidare. Curios este faptul, că o deplasare anodică \approx 1,40 mV pentru potențialul picului al doilea este oxidarea ireversibilă bazată pe ligand (formal este tranziția RS→RS[•]), după care urmează oxidarea centrului ferocenic, de asemenea evidentă. În acest caz, este adițională încărcătura pozitivă pe ferocen, care provoacă oxidarea atomilor de sulf tiolați la un potențial mai înalt. Procesul redox pentru **86**-ClO₄ este sumarizat în Figura 6.12.

$$LCo^{III}_{2}Fe^{III} \xrightarrow{+e^{-}}_{-e^{-}} LCo^{III}_{2}Fe^{II} \xrightarrow{+e^{-}}_{-e^{-}} LCo^{III}_{2}Fe^{II} \xrightarrow{+e^{-}}_{-e^{-}} LCo^{II}_{2}Fe^{II} \xrightarrow{+e^{-}}_{-e^{-}} LCo^{II}_{2}Fe^{II} \xrightarrow{+e^{-}}_{-e^{-}} Rco^{II}_{2}Fe^{II} \xrightarrow{+e^{-}}_{2}Fe^{II} \xrightarrow{+e^{-}}_{2}Fe^$$

Fig. 6.12. Atribuirea proceselor redox în 86-88 și 91

CV-ma complexului **86**-Co₂Fe manifestă trei curbe redox reversibile cu un electron, care pot fi atribuite: 1) oxidării centrelor metalice Co^{II}Co^{II}→Co^{II}Co^{III} producând dicationul cu valența mixtă [(L)Co^{II}Co^{III}(O₂CC₅H₄FeCp)]²⁺ (**86**²⁺) la 0,20 V; 2) oxidării centrului metalic Co^{III}Co^{II} → Co^{III}Co^{III} la 0,59 V formând tricationul [(L)Co₂^{III}(O₂CC₅H₄FeCp)]³⁺ (**86**³⁺) și 3) oxidării unității organometalice generând tetracationul [(L)Co₂^{III}(O₂CC₅H₄Fe^{III}Cp)]⁴⁺ (**86**⁴⁺) la 0,81 V. Această distribuire se confirmă prin spectrele electronice de absorbție a corespunzătorilor di-, tri- și tetracationi generați *in situ* la oxidarea chimică succesivă în **86**⁺ cu 0,5; 1,0 și 1,5 echivalenți de brom în soluție de acetonitril (Figura 6.13). Maximele de absorbție la 388 și 467 nm sunt caracteristice ionului de ferocen, care nu au fost observate înaintea etapei a treia de oxidare.



Fig. 6.13. Spectrele UV/Vis a 86(-·-·), 86²⁺(·····), 86³⁺ (---) si 86⁴⁺ (--) în acetonitril, generate de oxidarea chimică a 86-ClO₄ cu 0,5; 1,0 și 1,5 echivalenți de Br₂ respectiv

Deplasarea potențialului pentru oxidarea unității de ferocenil în **86**³⁺ ($\Delta E = +0,37$ V) este semnificativ mai mare decât în **88**⁺, fiind probabil rezultatul încărcării pozitive înalte a fragmentului [(L)Co₂^{III}]⁵⁺ la care unitatea Fe(CpC₅H₄COO⁻) este legată în **86**³⁺.

CV-ma complexului **87**-(Ni₂Fe) manifestă două curbe redox electrochimic reversibile și una ireversibilă, care, în comparație cu CV-ma a **4**, este atribuită la: 1) oxidarea metalcentrelor Ni^{II}Ni^{II} \rightarrow Ni^{II}Ni^{III}, producând dicationul cu valență mixtă [(L)Ni^{II}Ni^{III}(O₂CC₅H₄Fe^{II}Cp)]²⁺ (**87**²⁺) la + 0,53 V; 2) oxidarea unității organometalice cu formarea [(L)Ni^{II}Ni^{III}(O₂CC₅H₄Fe^{III}Cp)]³⁺ (**87**³⁺) la 0,71 V și 3) oxidarea atomilor de sulf ai tiofenolatului care duce la formarea legăturii nichel radical tiil la 1,59 V. Deplasarea anodică în curbele redox doi și trei sunt clar distinse, confirmând constatările de mai sus, precum că transferul de electron al restului de ferocen și a subuintății binucleare se influențează reciproc. Deplasarea potențialului nu este atât de pronunțată ca în **86** și este în bună concordanță cu încărcăturile pozitive mici ale tipurilor de participanți. Toate produsele oxidării combinațiilor complexe **86** și **87** sunt stabile doar în limitele timpului de detectare a ciclovoltamogramelor. Încercările de a prepara acești compuși electrochimic sau prin oxidare chimică conduce la descompunerea produselor neidentificate. Astfel, în timp ce unele dintre aceste oxidări apar electrochimic reversibile, chimic sunt toate ireversibile.

Dintre complecșii tetranucleari, numai complexul **91**-(ClO₄)₄ are o solubilitate suficientă (datorita încărcăturii lui înalte) necesară pentru examinarea proprietăților electrochimice prin ciclovoltametrie. CV-ma reprezintă două curbe redox cvasireversibile. În baza structurii cristaline a **91**-(ClO₄)₄, prima curbă redox la 0,22 V poate fi atribuită reducerii cu doi electroni în **91**⁴⁺ producând forma **91**²⁺ complet redusă Co₄Fe (considerată identică cu **89**). Altă curbă la 0,53 V poate fi atribuită procesului de oxidare cu doi electroni a metalcentrelor, producând oxidarea completă a formei Co₄^{III}Fe – [((L)Co₂^{III})₂(Fe(Cp)₂)]⁶⁺ [**91**⁶⁺]. Valorile potențialelor observate sunt aproape identice cu cele în **5**, indicând, că procesul de oxidare/reducere la o unitate de [(L)Co₂] nu-l influențează pe cel ce are loc la alta. Cu alte cuvinte, două subunități dinucleare de cobalt(II) se comportă ca două grupe redox independente, ceea ce este în deplin acord cu distanța mare dintre două subunități și condiția micșorării rapide a interacțiunii electrostatice (Coulomb) cu mărirea distanței între *site-urile* redox. Curbele redox pentru oxidarea unității [Fe(C₅H₄COO)₂]²⁻ în **91** n-au putut fi detectate. Se presupune, că ele sunt obscurate de curbele redox la 0,53 V.

În literatură sunt multe rapoarte privind influența subunităților asupra proprietăților redox ale grupelor ferocene adiacente [416], însă complecșii **86-88** reprezintă primele exemple pentru un sistem în care proprietățile redox ale ligandului bazat pe ferocencarboxilați sunt modificate de complecșii binucleari aminotiofenolați.

Considerând că, liganzi dicarboxilici conjugați pot media o serie mare de interacțiuni magnetice de schimb au fost examinate proprietățile magnetice ale complexului pentanuclear Ni₄Fe-**90**-(BPh₄)₂. Figura 6.14 reprezintă dependența momentului magnetic efectiv de temperatură pentru **90**-(BPh₄)₂. Momentul magnetic efectiv se mărește de la 6,88 μ_B la 295 K până la o valoare maximă de 7,70 μ_B la 25 K. La scăderea temperaturii în continuare momentul magnetic se micșorează până la 7,08 μ_B la 2 K. Cu toate că, momentul magnetic efectiv la 25 K este mai mic decât cel așteptat pentru valoarea numai unui spin la 9,84 μ_B pentru S = 4, rezultând din cuplarea feromagnetică a patru ioni de Ni^{II} (S_i = 1, g = 2,20), totuși, este mai mare decât valoarea de 6,22 μ_B calculată pentru patru ioni de Ni^{II} separați. Această comportare indică asupra unei interacțiuni slabe feromagnetice de schimb între ionii de Ni^{II} în subunitatea

binucleară, însă neglijabilă în cuplări transversale prin puntea metalocen-dicarboxilat. Având în vedere distanța lungă dintre ionii de nichel(II), acest fapt nu este surprinzător.



 Fig. 6.14. Dependenţa μ_{ef} (pentru complexul tetranuclear) de temperatură pentru 90-(BPh₄)₂. Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare teoretică

Pentru a determina magnitudinea interacțiunii de schimb, datele susceptibilității magnetice au fost simulate utilizând ecuația $\chi = \chi_{tetra}$ (1- ρ) + 4 $\chi_{mono}\rho$, unde χ_{tetra} și χ_{mono} se referă la susceptibiltatea molară a complexului de Ni₄ și fracția ρ la impuritatea nichelului(II) mononuclear cu constanta Curie C = N·g² · $\mu_B^{2/2}/_3$ KT. În acest model J_1 reprezintă interacțiunea de schimb între ionii de nichel(II) în subunitatea binucleară, în timp ce J_2 descrie interacțiunea transversală prin legătura metalocen-carboxilat. Pentru a reduce numărul de variabile, valorile D și g au fost con-siderate identice pentru patru atomi de nichel. În aceste condiții, parametrii de fitare au fost: $J_1 = +22,01 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 0,027 \text{ cm}^{-1}$, g = 2,22, D = -7,62 cm⁻¹ și $\rho = 0,02\%$. Includerea parametrului D ameliorează semnificativ fitarea la temperaturi joase, însă nu este o valoare exactă (măsurătorile susceptibilității magnetice, în dependență de temperatură, nu sunt potrivite pentru determinarea semnului și magnitudinii D) [179, 221]. Cu toate acestea, este clar că interacțiunea magnetică de schimb prin legătura metalocen-dicarboxilat nu este semnificativă $(J_2 \approx 0 \text{ cm}^{-1})$. Proprietățile magnetice ale sistemului tetranuclear sunt bazate pe cuplarea de schimb în unitățile binucleare $[(L)Ni_2(O_2CR)]^{2+}$. Din aceste considerente, s-a încercat simularea dependenței datelor magnetice de temperatură folosind un model dimeric izotopic din ecuația $\chi =$ $2[\chi_{dim} (1 - \rho) + 2\chi_{mono}\rho]$ pentru doi ioni de Ni^{II} (S = 1) bazat pe Hamiltonianul din ecuația H = - $2JS_1S_2 + \sum [D_i(\hat{S}_{iz}^2 - \frac{1}{3}S_i(S_i + 1) + g_i\mu_BS_{i\tau}B_{\tau} (\tau = x, y, z)]$. Datele magnetice pot fi reproduse bine în egală masură cu aceasta (linia punctată în Figura 6.14) producând $J = +22,74 \text{ cm}^{-1}$; g = 2,21; D = - 4,29 cm⁻¹ și ρ = 0,03%. Această analiză stabilește o slabă cuplare feromagnetică între doi ioni de Ni^{II}. Valorile sunt tipice pentru complecșii nichelului (II) cu punte carboxilat suportați de $L^{2^{-}}$.

În consecință, s-a realizat sinteza și caracterizarea primilor membri ai unei clase noi de complecși polinucleari ai metalelor de tranziție, care constau din subunitățile clasice $[LM_2]$ ($M = Co, Ni, Zn. L^2$ - ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat) și grupele ferocencarboxilate. Complecșii se obțin ușor și sunt stabili și discreți atât în soluții, cât și în stare solidă, după cum a fost stabilit prin diverse metode spectroscopice și difracția cu raze X. Complexarea ferocencarboxilatului cu fragmentul LM_2 rezultă într-o deplasare mare a potențialului în procesul redox al centrului ferocenil. Proprietățile redox ale unității LM_2 sunt afectate în procesul de formare a complecșilor, demonstrând că în cazul transferului de electroni a restului ferocenil și subunitățile binucleare influențează una asupra alteia. Cu toate acestea, în **89**, două subunități binucleare de cobalt(II) se comportă ca două grupe redox independente grație distanței mari dintre ele. În plus, s-a stabilit, că proprietățile magnetice în complexul **90** pentanuclear Ni₄Fe sunt bazate pe interacțiunea feromagnetică de schimb dintre ionii de Ni^{II} în subunitatea binucleară. Cuplarea transversală a punții metalocen-dicarboxilat este neglijabilă. Aceste rezultate pot fi utilizate drept ghid pentru studiile viitoare în scopul sintezei complecșilor polinucleari cu noi proprietăți electronice și magnetice.

6.3. Naftalindiimidele funcționalizate in calitate de ansamblatori supramoleculari cu compușii macrociclici ai nichelului(II)

Chimia moleculelor container s-a dezvoltat pe larg în ultimele două decenii. Multe molecule container, cum ar fi calixarenele, rezorcarenele, ciclodextrinele, carcerandele și glicourilele au fost inestimabile în studierea principiilor fundamentale ale fenomenelor de incluziune și, prin urmare, utilizarea lor în domeniile de separare sau de livrare a medicamentelor sunt două exemple de aplicare. Foarte importantă este aria chimiei supramoleculare, așa – numiții compuși "gazdă-oaspete" ale căror proprietăți diferă de cele ale componentelor constitutive și care au atras o atenție deosebită. Prin ajustarea mărimii și formei cavității de legături este posibilă complexarea coliganzilor în moduri neobișnuite de coordinare, activarea și transformarea moleculelor mici sau stabilizarea reactivilor intermediari. O subclasă a moleculelor container o constitui moleculele container cu metale, în care ionii de metal și clusterii sunt utilizați atât din considerente de recunoaștere, cât și pentru a produce un container cu o structură bine definită. Astfel de compuși, de asemenea, admit o interacțiune de recunoaștere moleculară și cataliza metalelor de tranziție, precum și construcția imitatoare mai eficientă a enzimelor. Interesul nostru pentru acest studiu îl constituie capacitatea metalocavitătilor de recunoaștere și încapsulare a moleculelor bifuncționalizate în scopul de a stabiliza sau intensifica proprietățile optice și electronice ale compușilor redox și fotoactivi în interiorul unei înconjurări limitate instituită de două entități.

Astfel, s-au efectuat investigații cu naftalindiimidele, o clasă adecvată de compuși cu proprietăți chimice redox puternice și unități fotoactive cu care să exploreze aplicatiile molecular-electronice [417, 418]. Naftalindiimidele sunt compuși compacți, aromatici cu deficit de electroni care permit în continuare de a regla fin proprietățile lor optice (absorbanța și emisiile) prin intermediul funcționalizării adecvate a miezului compușilor [418]. Considerând faptul, că naftalindiimidele pot acționa în calitate de componente ideale pentru crearea de materiale funcționale supramoleculare, drept urmare a mai multor proprietăți electronice și spectroscopice ale lor relativ cu diimidele piromelitice si producerea unor proprietăți mai bune decât coloranții în baza diimid perilenelor, acestea din urmă fiind un rezultat al proprietăților lor sporite de solubilitate. Naftalindiimidele suferă un singur proces de reducere reversibil cu un electron (chimic și electrochimic) la un potențial modest (NDI: $E_{rosu}^1 = -1,1V$ vs Fc/Fc⁺) pentru a forma anioni radicali stabili cu un randament sporit [419]. Ele sunt privite ca unități redoxactive atractive, pentru complementaritatea lor electronică cu *p*-quinonele [420], care le fac componente excelente pentru studierea transferului fotoinductiv de electroni [421]. Astfel, la interacțiunea unei cavități binucleare de nichel 1-ClO₄ cu o jumătate de echivalent de NDI care are două grupe β -alanil, NEt₃ în MeOH la temperatura camerei duce la formarea imediată a unei soluții de culoare verde (Figura 6.15). Sinteza și datele spectrale ale compușilor macrociclici sintetizați în acest compartiment sunt prezentate în Anexa 6.

După adăugarea unui exces de zece ori mai mare de LiClO₄, se precipită o substanță solidă microcristalină de culoare verde, care a fost caracterizată ca fiind complexul **92**-(ClO₄)₂ cu un randament de 72%. Sarea perclorat **92**²⁺ este o substanță solidă stabilă la aer, ușor solubilă în solvenți aprotici polari, precum N, N-dimetilformamida, diclormetanul și acetonitrilul, însă, practic, insolubilă în metanol și apă. Spectrul de masă obținut prin metoda electrospray de ionizare (ESI-MS, mod pozitiv) a unei soluții diluate a **92**-(ClO₄)₂ în CH₂Cl₂, reprezintă un pic al ionului molecular cu distribuirea corectă izotopică pentru dicationul 92²⁺ (m/z = 989,36).



Fig. 6.15. Reprezentarea schematică a naftalindiimidei difuncționalizate (NDI) încapsulată de metalocavitatea binucleară 1-ClO₄ producând complexul 92-[ClO₄]₂

Două benzi proeminente de vibrații sunt identificate în spectrele IR, ca și în alți complecși de Ni₂ cu carboxilați-punte a L^{2–}, la 1583 și 1423 cm⁻¹ [183] Acestea sunt atribuite modurilor de vibrație asimetric și simetric ale carboxilatului respectiv, prin funcția $\mu_{1,3}$ -punte carboxilat. Frecvențele v(CO) de întindere a funcțiilor carboxamidă de [NDI-2H]^{2–} sunt, de asemenea, în mod evident vizibile la 1706 și 1669 cm⁻¹.

Modul dublu de coordinare a unității de naftalindiimidă a fost demonstrat ulterior prin spectroscopia în UV/Vis. Spectrul UV/Vis al soluției de **92**-(ClO₄)₂ în CH₂Cl₂ este prezentat în Figura 6.16, iar al soluției de **4**-ClO₄ este prezentat pentru comparație. Complexul **92**²⁺ prezintă cinci benzi UV bine evidențiate la 272; 306; 336; 360 și 380 nm, primele trei au fost atribuite tranziției π - π * în cadrul unităților de tiofenolat ale fragmentului [(L)Ni₂]²⁺.



Fig. 6.16. Spectrele electronice de absorbție a 92-(ClO₄)₂ (negru) și modelul 4-[ClO₄] (gri) în soluție CH₂Cl₂ (concentrația probei = 10⁻⁴ M)

Intensitatea lor este aproximativ de două ori mai mare decât benzile corespunzătoare ale compusului model 4^+ , ceea ce este în deplină concordanță cu formarea compusului 92^{2+} ca un complex cu raportul de 2:1.

Benzile cu energie mai joasă la 360 și 380 nm, tipice pentru naftalindiimide [419], confirmă în continuare identitatea complexului 90^{2+} . Spectrul în UV/Vis relevă două benzi slabe *d-d* de absorbție la 644 și 1122 nm, tipice pentru Ni^{II} octaedric într-o înconjurare N₃S₂O^{carboxilat}. Valorile observate se compară cu cele din 4^+ (Figura 6.16) și sunt în concordanță bună cu înconjurarea pseudo-octaedrică de coordinare N₃S₂O în jurul atomilor de metal. Toate aceste constatări denotă, că complexul tetranuclear 92^{2+} își păstrează integritatea sa în soluție.

Spectrele de fluorescență a N, N'- dipentilnaftalindiimidelor (PNDI) [419] și **92**-(ClO₄)₂ în soluție de diclormetan sunt ilustrate în Figura 6.17. Compusul PNDI a fost utilizat ca referință în vederea neutralizării efectelor de solvent care ar trebui să fie depășite pentru a solubiliza NDI în diclormetan. Spectrele de fluorescență a NDI și PNDI în DMF la concentrația de 10^{-4} M sunt identice, indicând că acidul carboxilic are un efect redus asupra proprietăților fluorescente din nucleul naftalindiimidei. Ca atare, PNDI este un model potrivit pentru NDI în soluția de CH₂Cl₂. Destul de evident este efectul de stingere a capacității de fluorescență atribuită naftalindiimidei în procesul de complexare, reducând-o cu ~ 95%.



Fig. 6.17. Spectrele de emisie a PNDI (negru) și 92-(ClO₄)₂ (gri), în solutie de CH₂Cl₂ (probă cu concentrația = 10⁻⁵ M)

Pentru a determina dacă 92^{2+} manifestă proprietăți de transfer de electroni, datorate unității de NDI și grupelor [(L)Ni₂]²⁺, au fost efectuate studiile ciclovoltammetrice ale 92-(ClO₄)₂ în soluție de DMF utilizând 0,10 M [ⁿBu₄N][PF₆] ca electrolit de suport (Figura 6.18).



Fig. 6.18. Ciclovoltamograma 92-(ClO₄)₂ în DMF la 295 K. Rata de scanare = 200 mV s⁻¹

CV-ma complexului **92**-(ClO₄)₂ prezintă trei valori redox la -1,62; -1,04 și 0,15 V, respectiv, vs ferocenium/ferocen (Fc⁺/Fc). Procesele de la -1,04 si -1,62 V corespund reducerii dicationului **92**²⁺ la **92**⁺ (care poartă anioni radicali NDI⁻), precum și de reducere a **92**⁺ la **92** neutru (care poartă reducerea dublă a ligandului NDI), respectiv. La reducerea **92**²⁺ prin una din metodele electrochimice sau chimice (Na₂S₂O₄/H₂O), culoarea complexului se schimbă în mov, care (în absența aerului) persistă în soluție peste 3 ore, indice al formării compusului radical. Curba redox situată la 0,15 V, privită din altă parte, este atribuită unei oxidări cu doi electroni a metal centrelor Ni^{II}Ni^{III} \rightarrow Ni^{II}Ni^{III} producând un tetracation tetrametalic [(Ni^{III}Ni^{II}L)₂]⁴⁺ (92⁴⁺) cu valență mixtă. Curba redox pentru oxidarea tetracationului **92**⁴⁺ la hexacationul **92**⁶⁺ (în mod formal procesul Ni^{II}Ni^{III} \rightarrow Ni^{III}Ni^{III} după cum se observă pentru complexul **4-**ClO₄) nu a putut fi detectată. Presupunem, că aceasta este obscurată de curbele redox asociate cu oxidarea solventu-lui. Procesele redox sunt prezentate în Figura 6.19.

$$[(Ni^{II}{}_{2}L)_{2}(NDI^{-})]^{+} + e^{-} [(Ni^{II}{}_{2}L)_{2}(NDI^{-})]^{+}$$
92
$$(-1.62 V) + e^{-} \left| \begin{array}{c} 92^{+} \\ - e^{-} (-1.04 V) \\ + 2e^{-} \end{array} \right|$$

$$[(Ni^{III}Ni^{II}L)_{2}(NDI)]^{4+} - 2e^{-} [(Ni^{II}{}_{2}L)_{2}(NDI)]^{2+}$$
92⁴⁺

$$- 2e^{-} 92^{2+} (0.15 V)$$



Potențialele de reducere observate ale ligandului naftalindiimid sunt cu 100 mV mai negative decât cele raportate pentru alte N-naftalindiimide alchilate [418]. Deși există mai mulți factori care ar putea contribui semnificativ la apariția acestui efect, o vedere simplificată termodinamică argumentează, că influența aromatică în cadrul structurii cu cavitate asupra NDI la încapsulare are o contribuție semnificativă. Valoarea unică de vârf de 0,15 V măsurată pentru etapa de oxidare $Ni^{II} \rightarrow Ni^{III}$ este aproape identică cu cea observată pentru modelul **4**-ClO₄ (E = 0,11 V vs Fc⁺/Fc), care indică că procesul de oxidare si reducere al unei unităti de [(L)Ni₂] nu influentează asupra proceselor care au loc în alte entități. 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 6.20), precum și cu faptul că interacțiunile electrostatice (Coulomb) scad rapid cu creșterea distanței dintre două site*uri* redox. Anionul radical de NDI din interiorul 92^+ este caracterizat printr-un set de benzi de absorbție intense în spectrele vizibile și infraroșu apropiat (NIR). Astfel, spectrul electronic al soluției de 92^+ în DMF (generat de reducerea 92^{2+} cu o soluție apoasă de Na₂S₂O₄) conține benzile la 270 (50236), 283 (26840), 329 (28917), 373sh (1072), 400sh (8360), 474 (31586), 607(9019), 682 (4738) și 756 nm (6618 M⁻¹ cm⁻¹). Valori similare au fost raportate pentru alți radicali ai NDI [419].



Fig. 6.20. Reprezentarea structurii moleculare van der Waals a dicationului 92²⁺ în cristalele de 92-(BPh₄)₂

Componența în ansamblu a 92^{2+} a fost confirmată prin determinarea structurii cu raze X a unui monocristal, cum ar fi sarea de tetrafenilborat $92-(BPh_4)_2$ (preparată prin metateza sărurilor din $92-(ClO_4)_2$ cu NaBPh₄). Cristalele de $92-(BPh_4)_2 \cdot xCH_3CN$ bune pentru analiza cristalografică cu raze X au fost crescute prin recristalizare din MeCN. Figura 6.21 afișează o reprezentare van der Waals a dicationului centrosimetric 92. Dicarboxilatul NDI acționează ca un ligand tetradentat de legătură, care unește două fragmente binucleare [(L)Ni^{II}₂]²⁺ prin funcțiile sale de

carboxilat. Fiecare ion de nichel(II) este înconjurat într-un mod octaedric foarte distorsionat de doi atomi de sulf și trei atomi de azot de la ligandul de suport L^{2-} , precum și un atom de oxigen de la grupele carboxilice ale [NDI-2H]²⁻.



Fig. 6.21. Unitatea asimetrică a 92²⁺, atomii de hidrogen și moleculele de solvent MeCN sunt omise pentru claritate. (c) Împachetarea moleculelor individuale în rețeaua cristalină a 92-(BPh₄)₂ (anionii BPh₄⁻ și moleculele de acetonitril sunt omise din motive de claritate)

Macrociclul își asumă o conformație de con, rigidă, foarte asemănătoare cu cea găsită pentru **4**-ClO₄. Drept consecință, subunitatea $[Ni_2L]^{2+}$ în **92** și **4** este structural asemănătoare, iar distanțele Ni–N și Ni–S se află în intervale de mărimi foarte înguste. Ligandul NDI își asumă o conformație planară și planul Ni₂O₂ este doar ușor îndoit cu privire la planul NDI (unghiul pliant = 15,1°). Unitatea de NDI nu este coplanară cu inelele aromatice ale cavității, unghiurile pliante între planurile a două inele aromatice ale cavității și planul prin unitatea de NDI fiind de 31,8 și 53,9°, respectiv. Distanta Ni…Ni fiind de 3,481(1) Å este, practic, aceeași ca și în **4**-ClO₄ . Distanța dintre centrul axei Ni…Ni a subunităților binucleare se ridică la 19,010(1) Å.

Complexul **92** este unic, în sensul că coligandul său naftalindiimida este inclus în interiorul a două metalocavități și acesta reprezintă prima descifrare structurală a unui astfel de complex de incluziune. În contrast cu compușii NDI "liberi", nu se atestă o interactiune π - π de stivuire în **92** care implică NDI, un fapt care poate fi atribuit unității sterice de protecție $[Ni_2L]^{2+}$. Această caracteristică, fără îndoială, nu este responsabilă pentru solubilitatea sporită a complexului **92** prin NDI. De altfel, limitarea capacității NDI de a stiva, are o importanță în utilizarea lor în electronica moleculară prin limita de agregare și, prin urmare, a emisiilor de excimeri găsite în multe sisteme [422].

Structura este stabilizată prin interacțiuni intermoleculare CH $\cdots\pi$, dovadă fiind distanțele relativ scurte între grupele metil ale *terț*-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"...X1b). Aceste interacțiuni duc la o împachetare bidimensională interdigitală a moleculelor după cum este prezentat în Figura 6.21c. Cea mai scurtă distanță intermoleculară Ni...Ni se află la 7,470 (1) Å. Structura este lipsită de orice interacțiune intermoleculară sau intramoleculară π - π de stivuire. Cea mai mică distanță între centrul de unitate de NDI și centrele inelelor aromatice sunt de 7,633 și 10,018 Å, respectiv. Anionul exterior BPh₄ este bine separat de dicationul **92**²⁺.

În consecință, constatăm că a fost obținut și caracterizat primul reprezentant al unei noi clase de complecși de incluziune, compus din metalocavități de încapsulare și unități de naftalindiimidă funcționalizată. Complecșii sunt stabili în soluție și în stare solidă, ceea ce a fost demonstrat prin diverse metode spectroscopice și prin difracția cu raze X. S-a stabilit, că complexul manifestă proprietăți redox. Complexarea naftalindiimidei dicarboxilate de către fragmentul Ni₂L rezultă într-o deplasare catodică a potențialului procesului redox al centrului diimidei. Două subunități binucleare de nichel(II) se comportă ca două grupuri redox independente datorită distanței mari dintre ele - cca 19 Å. Aceste rezultate pot fi folosite drept ghid pentru studiile ulterioare, care vizează încapsularea mai completă a subunităților de naftalindiimide, proprietățile lor fotochimice și evoluțiile viitoare în optoelectronică.

Din câte cunoaștem, complexul **92** reprezintă primul exemplu al unui ansamblu supramolecular, care conține complecși amino dinuclear thiolați și componente organice redox-active în cadrul aceleiași molecule.

6.5. Principalele constatări ale investigațiilor efectuate în compartimentul 6 sunt următoarele:

A fost efectuată sinteza și caracterizarea primilor membri ai unei noi clase de complecși tetranucleari ai nichelului(II), în care complecșii $[(L)Ni_2]$ sunt legați prin intermediul grupelor acetilendicarboxilat, tereftalat, isoftalat, precum și complecșii polinucleari ai metalelor de tranziție, care constau din subunitățile $[(L)M_2]$ (M = Co, Ni, Zn) și grupele ferocen-carboxilate. Complecșii macrociclici sintetizați sunt stabili și discreți în stare solidă cât și în soluții, după cum a fost demonstrat prin diverse metode spectroscopice și prin difracția cu raze X.

Complexarea ferocen-carboxilatului cu fragmentul $[(L)M_2]$ rezultă într-o deplasare mare a potențialului în procesul redox a centrului ferocenil. Proprietățile redox ale unității $[(L)M_2]$ sunt afectate în procesul formării complecșilor, demonstrând, că în cazurile transferului de electroni a restului ferocenil și subunitățile binucleare influențează una asupra alteia. Cu toate acestea, în **89**, două subunități binucleare de cobalt(II) se comportă ca două grupe redox independente datorită distanței mari dintre ele.
Proprietățile magnetice ale compușilor sintetizați prezintă interacțiuni feromagnetice de schimb între ionii de Ni²⁺ a subunității binucleare și cuplarea transversală neglijabilă prin punțile-dicarboxilat. Cuplarea joasă, neașteptată, în complexul **81**-[BPh₄]₂ cu puntea acetilendicarboxilică este probabil o consecință a necoplanirității a două planuri Ni₂-carboxilat, cauzată de interacțiunea sterică între grupele *terț*-Bu a două subunități [(L)Ni₂^{II}] opuse.

S-a obținut și caracterizat primul membru al unei noi clase de complecși de incluziune, format din metalocavități de încapsulare și unități de naftalindiimidă funcționalizată, care în procesul de complexare generează într-o deplasare catodică a potențialului procesului redox al centrului diimidei. Două subunități binucleare de nichel(II) se comportă ca două grupări redox independente datorită distanței mari de cca 19 Å între ele. Aceste rezultate pot fi folosite drept ghid pentru studiile ulterioare, care vizează încapsularea mai completă a subunităților de naftalin diimide, proprietățile lor fotochimice și evoluțiile viitoare în optoelectronică.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

- Rezultatele noi obținute constituie repere de bază în identificarea şi dezvoltarea unei noi direcții ştiințifice de cercetare – chimia compuşilor coordinativi macrociclici în baza hexaazaditiofenolaților, prin elaborarea noilor metode de sinteză a liganzilor macrociclici şi a combinațiilor complexe ale metalelor de tranziție-3d şi nontranziționale, precum şi studiul acestor compuşi prin intermediulu diferitor metode fizico-chimice moderne, prin cercetarea transformărilor combinațiilor complexe din această clasă.
- 2. În baza ligandului macrociclic hexaaminoditiofenolat cu ionii metalelor de tranziție (Mn^{II}, Fe^{II} Co^{II}, Ni^{II} şi Zn^{II}) s-a sintetizat o serie de combinații complexe izostructurale bioctaedrice [(L)M₂^{II}(OAc)]⁺, iar pentru ionul Cr^{III} s-a preparat primul complex mononuclear, astfel oferind oportunitatea de a pregăti specii heterodinucleare. Reeşind din capacitatea fragmentului [(L)Ni₂^{II}] de a lega oxoanioni tetraedrici ai metalelor diferitor grupe principale şi de tranziție s-a reuşit sinteza unei serii de complecşi cationici (n = 1) şi neutri (n=0) de tipul [(L)Ni₂(EO₄)]ⁿ⁺ şi s-a demonstrat, că oxoanionii sunt coordinați în modul μ_{1,3}-punte. La sinteza combinațiilor complexe cu anionul ortovanadat în alcooli are loc uşor procesul de esterificare generând complecşi purtători de diesteri aciclici sau ciclici. S-a demonstrat, că stabilizarea ligandului de hipofosfit în cavitatea complexului [(L)Ni₂]²⁺ este o consecință a protecției oferite de ligandul macrociclic, care coordinează la doi ioni de Ni^{II} în modul μ_{1,3}-punte şi nu poate fi oxidat cu H₂O₂ sau MCPBA. Interacțiunele magnetice de schimb în toți complecşii sintetizați sunt relativ slabe, indice al caracterului ionic al legăturilor metal-ligand.
- 3. Pin studiile întreprinse a fost demonstrată capacitatea fragmentului [(L)Ni₂]²⁺ de a coordina o serie de coliganzi ce conțin în calitate de atom donor azotul, precum anionii NO₃⁻, NO₂⁻, N₃⁻, pirazolat, tetrazolat, 4,4-bipirazol, coliganzi neutri (hidrazina, piridazina, ftalazina, 4,4-bipiridazina), precum şi coliganzi ce conțin grupe nitril. S-a stabilit, că la formarea complecşilor, doar una din diversele posibilități a modului de coordinare a coliganzilor se realizează, precum un mod neobișnuit de coordinare (μ_{1,3}-N₃) sau conformații deosebite (ecliptic N₂H₄). Sinteza primilor membri ai noii clase de complecşi tetranucleari ai nichelului(II), în care perechile fragmentelor [(L)Ni₂] binucleare sunt unite prin grupele (bpz)²⁻ şi (bpzb)²⁻ demonstrează clar, că formarea clusterelor tetranucleari depinde de doi factori: (i) de lungimea coligandului de punte şi (ii) de cerințele sterice a ligandului de suport. S-a demonstrat, că coliganzii ce conțin grupe nitril coordinează în mod monodentat, producând complecşi binucleari cu doi ioni de nichel(II) cu înconjurarea coordinativă pătrat-piramidală şi octaedrică, iar analiza parametrilor structurali indică asupra faptului, că anionul BH₃CN⁻ este

mai puternic legat la fragmentul binuclear $[(L)Ni_2]^{2+}$ decât nitrilii neutri, care nu modifică semnificativ tipul și magnitudinea cuplărilor de schimb în acești complecși.

- 4. Pentru prima dată s-a realizat sinteza unui complex binuclear al nichelului(II) stabil, cu punte borohidrură [(L)Ni₂(μ-BH₄)]⁺ luând în considerație avantajul steric oferit de ligandul macrociclic şi s-a demonstrat, că interacțiunea feromagnetică de schimb este efectuată nu numai prin funcționarea punții de tiolat, dar şi prin puntea µ_{1,3} a ionului de borohidrură, proprietate ce nu a fost descrisă în literatura de specialitate. Prin reacția rapidă a complexul macrociclic [(L)Ni₂(μ-BH₄)]⁺ cu sulful elementar a fost posibilă sinteza şi izolarea complecşilor stabili [(L)Ni₂(μ-BH₄)]⁺ şi [{(L)Ni₂}₂(μ-S₆)]²⁺ cu conformația de tipul "calixarenelor". Interacțiunele magnetice de schimb în complexul [{(L)Ni₂}₂(μ-S₆)]²⁺ se datorează exclusiv cuplajului de schimb în subunitățile binucleare, pe când prin intermediul fracțiunii hexasulfuroase sunt nesemnificative. Prezentul mod de coordinare a dianionului S₆²⁻ este fără precedent în literatura de specialitate. Prin protecția oferită de ligandul macrociclic hexaazaditiofenolat în cavitatea complexului binuclear de cobalt [(L)Co₂^{II}]²⁻s-a stabilizat eterul monometilic al ortomolibdatuliu µ_{1,3}- MoO₃(OMe)⁻.
- 5. Pentru prima dată s-a demonstrat că, prin reacții de bromurare a carboxilaților α,β-nesaturați în cavitatea complexului macrociclic de cobalt are loc procesul stereochimic de adiție stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de Br₂ la legătura dublă carbon-carbon. Reacția este dictată de mărimea şi forma cavității de legături a complecşilor sintetizați. Noua metodă este în prezent aplicabilă doar la olefinele care conțin grupele (RCOO⁻), dar extinderea cavităților se apropie de conceptul general pentru bromurarea-*cis* a olefinelor. Prin reacțíile de halogenare (Br₂, I₂) a compuşilor macrociclici de nichel(II) s-a demonstrat formarea primilor exemple de complecşi nichel-tiolat-Br₂, -I₂, transfer de sarcină şi derivații lui corespunzători sulfenilbromid, iar aductul stabil bis(I₂) prin legăturile RS→ I₂ este angajat în interacțiuni secundare de legătură I····I, ceea ce duce la adsorbția iodului molecular până la 17 echivalenți molari (> 270% în greutate) de iod. Caracteristicele eficiente de sorbție şi desorbție fac aceşti compuşi potriviți pentru stocarea, detectarea, precum şi pentru elimnarea lentă a I₂. Aceste studii constituie o bază reală pentru activarea şi transformarea moleculelor mici de complecşii tiolați binucleari ai metalelor de tranziție şi un important supliment la chimia sulfenilhalogenurilor.
- 6. Prin reacțiile de fixare a bioxidului de carbon de către complexul 1-ClO₄ cu amine sau aminoalcooli în premieră s-a sintetizat o nouă serie de complecşi carbamați ai nichelului(II) în baza ligandului hexaaminoditiofenolat, iar determinarea structurilor a confirmat prezența punții-μ_{1,3} a unității carbamate, demonstrând, că unitățile [(L)Ni₂]²⁺ își pot extinde cavitatea sa de legături suficient pentru acomodarea liganzilor carbamați. Procesul de convertire a complec-

șilor carbamați sintetizați prin hidroliză în metanol în alchilcarbonați este mult mai lent, decât reacțiile de trans-esterificare în alchilcarbonat, datorită delocalizării mult mai extinse a unicei perechi de electroni ai azotului în grupa carboxilică.

- 7. În premieră a fost realizată sinteza combinațiilor complexe binucleare ale elementelor Cd^{II}, Hg^{II} şi Pb^{II} cu macrociclul hexaazaditiofenolat, care a demonstrat că complexul de cadmiu diferă prin structură şi formă de complecşii de mercur şi plumb datorită faptului, că cadmiul coordinează adițional coliganzi, astfel oferind oportunitatea de a recunoaşte selectiv sau a separa Cd(II) din amestecul acestor trei elemente. Complecşii de miercur(II) şi plumb(II) au structuri deschise după formă, nu formează cavități şi nu demonstrează tendințe de a coordina coliganzi, dar au o înconjurare coordinativă N₃S foarte neregulată, datorită constrîngerii sterice impuse de natura rigidă a ligandului macrociclic.
- 8. S-a stabilit, că extinderea variantelor N-alchilate a H₂L de la sistemul de ligand metilat către propilat cavitatea de legături a complecșilor tinde spre a fi mai mult conică de tipul cavității "calixarenelor", demonstrând că funcționalizarea înaltă a sistemelor de ligand macrociclic permite stabilizarea intermediaților reactivi, care arată un nou mod de coordinare a ligandului macrociclic cu doi ioni de nichel(II) adiacenți tetra- și pentacoordinați, iar stabilitatea înaltă a acestora este o consecință a cerințelor sterice mai exigente a funcțiilor etilice. Noii liganzi formează compuşi binucleari cu metalele de tranziție care au structurile în formă de cavități, iar viteza reacțiilor de substituție și abilitatea de a fixa molecule mici nu este esențial afectată de lungimea lanțului alchil.
- 9. Au fost elaborate în premieră metode de sinteză a primilor membri a unei noii clase de combinații complexe tetranucleare ale nichelului(II), legate prin intermediul anionilor dicarboxilat (acetilendicarboxilat, tereftalat, isoftalat și naftalindiimiddicarboxilat). Fiecare anion dicarboxilat se comportă ca un ligand tetradentat de punte coordinând două unități bioctaedrice [LNi₂] prin puntea-µ_{1,3} carboxilică, generând complecși tetranucleari cu miezul central LNi₂(O₂C-R-CO₂)Ni₂L. Proprietățile magnetice ale acestor compuşi manifestă prezența unei interacțiuni slabe feromagnetice de schimb între ionii de Ni²⁺ a subunității binucleare și cuplarea transversală neglijabilă prin punțile-dicarboxilat. Cuplarea joasă în complexul cu puntea-acetilendicarboxilică este probabil o consecință a necoplanirității a două planuri Ni₂carboxilat, care este cauzată de interacțiunea sterică între grupele *terț*-butil a două subunități [LNi₂^{II}] opuse.
- În premieră a fost elaborată sinteza primilor membri ai unei clase noi de complecşi polinucleari ai metalelor de tranziție, care constau din subunitățile clasice [LM₂] (M = Co, Ni, Zn) şi grupele ferocencarboxilat, obținându-se compuşi macrociclici tri- şi pentanucleari. Com-

plexarea ferocencarboxilatului cu fragmentul [LM₂] rezultă într-o deplasare sporită a potențialului în procesul redox al centrului ferocenil. Proprietățile redox ale unității [LM₂] sunt afecctate în procesul de formare a complecșilor, demonstrând că în cazurile transferului de elecctroni a restului ferocenil și subunitățile binucleare influențează una asupra alteia. Cu toate acestea, în complecșii pentanucleari, două subunități binucleare de complex se comportă ca două grupe redox independente și că proprietățile magnetice sunt bazate pe interacțiunea feromagnetică de schimb dintre ionii din subunitatea binucleară, grație distanței mari dintre ele.

În baza concluziilor prezentate putem recomanda:

- Metode eficiente de sinteză a liganzilor macrociclici în baza ditiofenolaților şi a complecşilor macrociclici ai metalelor în baza lor, precum şi posibilitatea fixării dioxidului de carbon de către unii complecşi care sunt de o importanță vitală în procesele biologice, tehnologice şi protecției mediului înconjurător.
- 2. Metoda de bromurare a carboxilaților α,β-nesaturați în cavitățile combinațiilor complexe macrociclice cu adiția stereoselectivă în poziția *cis* a moleculei de brom, care poate fi utilizată în chimia organică pentru sinteza compuşilor *cis*-bromurați. Metoda nouă este în prezent aplicabilă numai la olefinele care conțin grupele (RCOO⁻), dar extinderea cavităților se apropie de conceptul general pentru bromurarea-*cis* a olefinelor.
- 3. Compuşi noi cu transfer de sarcină în calitate de adsorbanți ai iodului molecular, demonstrând că complexul de nichel(II) absoarbe până la 17 echivalenți molari (> 270% în greutate) de iod. Caracteristicele eficiente de sorbție şi desorbție fac aceşti compuşi potriviți pentru stocarea, detectarea, precum şi pentru eliminarea lentă a I₂, ce prezintă interes sporit pentru aplicații în medicină, industria farmacologică ş.a.

BIBLIOGRAFIE

- 1. CRAM, D.J. Container Molecules and their Guests; RSC: Cambridge, 1999.
- 2. LEHN, J.M. Supramolecular Chemistry; Wiley: Chichester, 1995.
- 3. STEED, J.W., ATWOOD, J.L. Supramolecular Chemistry; Wiley: Chichester, 2000.
- 4. STEED, J.W., TURNER, D.R., WALLACE, K.J. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- ANDREETI, G.D., UNGARO, R., POCHINI, A. Crystal and molecular structure of cyclo-{quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]} toluene (1 : 1) clathrate. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 1005–1007.
- HECHT, S., FRECHET, J.M.J. Dendritic Encapsulation of Function: Applying Nature's Site Isolation Principle from Biomimetics to Materials Science. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 74–91.
- VRIEZEMA, D.M. et al. Self-Assembled Nanoreactors. In: Chem. Rev. 2005, 105, 1445– 1489.
- 8. RIVERA, J.M., MARTIN, T., REBEK, J.Jr. Chiral Spaces: Dissymmetric Capsules Through Self-Assembly. In: *Science*. 1998, 279, 1021–1023.
- RIYYER, H.; SADOWSKI, O., TEPPER, E. Influence of Cyclodextrin Molecules on the Synthesis and the Thermoresponsive Solution Behavior of *N*-Isopropylacrylamide Copolymers with Adamantyl Groups in the Side-Chains. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3171– 3173.
- 10. ROACH, P.; WARMUTH, R. The Room-Temperature Stabilization of Bicyclo[2.2.2]oct-1ene and Bicyclo[3.2.1]oct-1-ene. In: *Angew. Chem.Int. Ed.* 2003, 42, 3039–3042.
- NAKABAYASHI, K. et al. A Self-Assembled Spin Cage. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2046–2048.
- 12. HOF, F. et al. Molecular Encapsulation. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1488–1508.
- REBEK, J., Jr. Simultaneous Encapsulation: Molecules Held at Close Range. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2068–2078.
- YAMAGUCHI, T., FUJITA, M. Highly Selective Photomediated 1,4-Radical Addition to *o*-Quinoones Controlled by a Self-Assembled Cage. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2067–2069.
- RISSANEN, K. Very Large Container Molecules. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 3652– 3654.
- 16. OSHOVSKY, G.V., REINHOUDT, D.N.; VERBOOM, W. Supramolecular Chemistry in

Water. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2366–2393.

- SCHMUCK, C. Guest Encapsulation within Self-Assembled Molecular Containers. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5830–5833.
- CRAM, D.J., TANNER, M.E., THOMAS, R. The Taming of Cyclobutadiene. In: Angew. Chem. Int. Ed. 1991, 30, 1024–1027.
- GUTSCHE, C.D. Calixarenes, revisited. In: *Monographs in Supramolecular Chemistry*;
 Ed. Stoddart, J. F.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998.
- McKINLAY, R.M., ATWOOS, J.L. A Hydrogen-Bonded Hexameric Nanotoroidal Assembly. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2394–2397.
- LUTZEN, A. Self-Assembled Molecular Capsules-Even More Than Nano-Sized Reaction Vessels. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 1000–1002.
- 22. WARMUTH, R., YOON, J. Recent Highlights in Hemicarcerand Chemistry. In: *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 95–105.
- 23. CUSTELCEAN, R. et al. Sulfate Recognition by Persistent Crystalline Capsules with Rigidified Hydrogen-Bonding Cavities. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 1866–1870.
- 24. GIBB, C.L.D., GIBB, B.C. Well-Defined, Organic Nanoenvironments in Water: The Hydrophobic Effect Drives a Capsular Assembly. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11408–11409.
- SEIDEL, S.R., STANG, P.J. High-Symmetry Coordination Cages via Self-Assembly. In: Acc. Chem. Res. 2002, 35, 972–983.
- CRONIN, L. Inorganic Molecular Capsules: From Structure to Function. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3576–3578.
- 27. HIRAOKA, S. et al. Isostructural Coordination Capsules for a Series of 10 Different d⁵-d¹⁰
 Transition-Metal Ions. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6488–6491.
- CANARY, J.W, GIBB, B.C. Selective recognition of organic molecules by metallohosts. In: *Progr. Inorg. Chem.* 1997, 45, 1–81
- CAMERON, B.R., LOEB, S.J., YAP, G.P.A. Calixarene Metalloreceptors. Synthesis and Molecular Recognition Properties of Upper-Rim Functionalized Calix[4]arenes Containing an Organopalladium Binding Site. In: *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5498–5504.
- 30. REETZ, M.T., WALDVOGEL, S.R. β-Cyclodextrin-Modified Diphosphanes as Ligands for Supramolecular Rhodium Catalysts. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 865–867.
- MOLENVELD, P., ENGBERSEN, J.F.J., REINHOUDT, D.N. Dinuclear metallophosphodiesterase models: application of calix[4]arenes as molecular scaffolds. In: *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29, 75–86
- 32. SENEQUE, O. et al. Complexes with CoII and NiII: New Probes into the Biomimetic Co-

ordinanation Ability of the Calix[6]arene-Based Tris(imidazole) System. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 1817–1826.

- 33. ENGELDINGER, E. et al. Cyclodextrin Diphosphane as a First and Second Coordination Sphere Cavitand: Evidence for Weak CH···ClM Hydrogen Bonds within Metal-Capped Cavities. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2593–2596.
- KITAJIMA, N., TOLMAN, W. B. Coordination Chemistry with Sterically Hindered Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligands: Organometallic and Bioinorganic Perspectives. In: *Prog. Inorg. Chem.* 1995, 43, 419–531.
- 35. TROFIMENKO, S. Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands; Imperial College Press: London, U.K., 1999.
- COLLMAN, J.P. et al. Functional Analogues of Cytochrome-c Oxidase, Myoglobin, and Hemoglobin. In: *Chem. Rev.* 2004, 104, 561–588.
- BRADY, P.A., SANDERS, J.K.M. Selection approaches to catalytic systems. In: *Chem. Soc. Rev.* 1997, 26, 327–336.
- SANDERS, J.K.M. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry; vol. 9. Eds. Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D., Vogtle, F., Elsevier, 1996.
- BOHMER, V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities. In: Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 713-745.
- 40. RONDELEZ, Y., BERTHO, G., REINAUD, O. The First Water-Soluble Copper(I) Calix [6]arene Complex Presenting a Hydrophobic Ligand Binding Pocket: A Remarkable Model for Active Sites in Metalloenzymes. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1044–1046.
- 41. SENEQUE, O. et al. Calix[6]arenes and Zinc: Biomimetic Receptors for Neutral Molecules. In: J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6183–6189.
- 42. COQUIERE, D., MARROT, J., REINAUD, O. Encapsulation of a (H₃O₂)- unit in the aromatic core of a calix[6]arene closed by two Zn(II) ions at the small and large rims. In: *Chem. Commun.* 2006, 3924–3926.
- LeGAC, S. et al. Allosterically Coupled Double Induced Fit for 1+1+1+1 Self-Assembly of a Calix[6]trisamine, a Calix[6]trisacid, and Their Guests. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3123–3126.
- 44. REINAUD, O., Le MEST, Y.; JABIN, I. In: *Calixarenes Enter The Nanoworld*; Eds. Harrowfield, J.; Vicens, J.; Springer: Dordrecht, 2007.
- 45. ZENG, X. et al. Efficient Synthesis of Calix[6]tmpa: A New Calix[6]azacryptand with Unique Conformational and Host–Guest Properties. In: *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 6393–6402.

- 46. IZZET, G. et al. Drastic effects of the second coordination sphere on neutral vs. anionic guest binding to a biomimetic Cu(II) center embedded in a calix[6]aza-cryptand. In: *Chem. Commun.* 2007, 810–812.
- 47. WIESER, C., DIELEMAN, C.B., MATT, D. Calixarene and resorcinarene ligands in transition metal chemistry. In: *Coord. Chem. Rev.* 1997, 165, 93–161.
- 48. WIESER-JEUNESSE, C., MATT, D., De CIAN, A. Directed Positioning of Organometallic Fragments Inside a Calix[4]arene Cavity. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2861–2864.
- SEMERIL, D. et al. Regioselectivity with Hemispherical Chelators: Increasing the Catalytic Efficiency of Complexes of Diphosphanes with Large Bite Angles. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5810–5814.
- FIEDLER, D. et al. Selective Molecular Recognition, C–H Bond Activation, and Catalysis in Nanoscale Reaction Vessels. In: Acc. Chem. Res. 2005, 38, 349–358.
- SLAGT, V.F. et al. Assembly of Encapsulated Transition Metal Catalysts. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4271–4274.
- SLAGT, V.F. et al. Encapsulation of Transition Metal Catalysts by Ligand-Template Directed Assembly. In: J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1526–1536.
- KLEIJ, A.W., REEK, J.N.H. Ligand-Template Directed Assembly: An Efficient Approach for the Supramolecular Encapsulation of Transition-Metal Catalysts. In: *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4218–4227.
- KOBLENZ, T.S. et al. Bisphosphine based hetero-capsules for the encapsulation of transition metals. In: *Chem. Commun.* 2006, 1700–1702.
- 55. CAVE, G.W.V. et al. Inner Core Structure Responds to Communication between Nanocapsule Walls. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5263–5266.
- POWER, N.P., DALGARNO, S.J., ATWOOD, J.L. Guest and Ligand Behavior in Zinc-Seamed Pyrogallol[4]arene Molecular Capsules. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 8601– 8604.
- 57. DELVALLE, E.M.M. Cyclodextrins and their uses. In: Proc. Biochem. 2004, 39, 1033–1046.
- YUAN, D.-Q. et al. Imidazolyl Cyclodextrins: Artificial Serine Proteases Enabling Regiospecific Reactions. In: *Angew.Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5024–5027.
- 59. BRESLOW, R. In: Artificial Enzymes; Ed. Breslow, R.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, p. 1–35.
- 60. ENGELDINGER, E., ARMSPACH, D., MATT, D. Cyclodextrin Cavities as Probes for Ligand-Exchange Processes. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2526–2529.
- 61. POORTERS, L. et al. Synthesis and Properties of TRANSDIP, a Rigid Chelator Built upon a

Cyclodextrin Cavity: Is TRANSDIP an Authentic trans-Spanning Ligand?. In: *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 9448–9461.

- POORTERS, L. et al. A Metallocavitand Functioning as a Container for Anions: Formation of Noncovalent Linear Assemblies Mediated by a Cyclodextrin-Entrapped NO₃⁻ Ion. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2663–2665.
- KANO, K., ISHIDA, Y. Supramolecular Complex of Cytochrome c with a Polyanionic β-Cyclodextrin. In: *Angew.Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 727–730.
- 64. MACHUT, C. et al. Self-Assembled Supramolecular Bidentate Ligands for Aqueous Organometallic Catalysis. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 3040–3042.
- 65. CHAUDHURI, P., WIEGHARDT, K. The chemistry of 1,4,7-triazacyclononane and related tridentate macrocyclic compounds. In: *Prog. Inorg. Chem.* 35 (1987), 329-436.
- TROFIMENKO, S. Recent advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate) chemistry. In: *Chem. Rev.* 1993, 93, 943–980.
- MACBETH, C.E. et al. O₂ Activation by Nonheme Iron Complexes: A Monomeric Fe(III)-Oxo Complex Derived From O₂. In: *Science*. 2000, 289, 938–941.
- YANDULOV, D.V., SCHROCK, R.R. Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia at a Single Molybdenum Center. In: *Science*. 2003, 301, 76–78.
- 69. SEEFELDT, L.C., DANCE, I.G., DEAN, D.R. Substrate Interactions with Nitrogenase: Fe versus Mo. In: *Biochemistry*. 2004, 43, 1401–1409.
- EINSLE, O. et al. Nitrogenase MoFe-Protein at 1.16 Å Resolution: A Central Ligand in the FeMo-Co-factor. In: *Science*. 2002, 297, 1696–1700.
- 71. VOGEL, C. et al. An Iron Nitride Complex. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2681–2684.
- BERRY, J.F. et al. An Octahedral Coordination Complex of Iron (VI). In: Science. 2006, 312, 1937–1941.
- 73. SMITH, J. M. et al. Studies of Low-Coordinate Iron Dinitrogen Complexes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 756–769.
- BETLEY, T.A., PETERS, J.C. Dinitrogen Chemistry from Trigonally Coordinated Iron and Cobalt Platforms. In: J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10782–10783.
- 75. MANKAD, N.P., WHITED, M.T., PETERS, J.C. Terminal FeI···N2 and FeII···HC Interactions Supported by Tris(phosphino)silyl Ligands. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5768–5771.
- 76. DIAS, H.V.R., FIANCHINI, M.A. Classical Silver Carbonyl Complex [{MeB[3-(Mes)pz]₃} Ag(CO)] and the Related Silver Ethylene Adduct [{MeB[3(Mes)pz]₃} Ag(C₂H₄)]. In:

Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2188–2191.

- 77. HATCHER, L.Q., KARLIN, K.D. Oxidant types in copper–dioxygen chemistry: the ligand coordination defines the Cu n-O₂ structure and subsequent reactivity. In: *J. Biol. Inorg. Chem.* 2004, 9, 669–683.
- LEWIS, E.A., TOLMAN, W.B. Reactivity of Dioxygen-Copper Systems. In: *Chem. Rev.* 2004, 104, 1047–1076.
- MIRICA, L.M., OTTENWAELDER, X.; STACK, T.D.P. Structure and Spectroscopy of Copper-Dioxygen Complexes. In: *Chem. Rev.* 2004, 104,1013–1046.
- 80. WURTELE, C. et al. Crystallographic Characterization of a Synthetic 1:1 End-On Copper Dioxygen Adduct Complex. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3867–3869.
- MAITI, D. et al. Reactions of a Copper(II) Superoxo Complex Lead to CH and OH Substrate Oxygenation: Modeling Copper-Monooxygenase CH Hydroxylation. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 82–85.
- 82. STANG, P. J.; OLENYUK, B. Self-Assembly, Symmetry, and Molecular Architecture: Coordination as the Motif in the Rational Design of Supramolecular Metallacyclic Polygons and Polyhedra. In: Acc. Chem. Res. 1997, 30, 502–518.
- 83. HOLLIDAY, B.J., MIRKIN, C.A. Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2022–2043.
- 84. FORNIES, J. et al. Discrete Triangle, Square and Hexametallic Alkynyl Cyano-Bridged Compounds Based on [cis-Pt(CCR)₂(CN)₂]²⁻ Building Bloks.In: *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 888–898.
- 85. MERLAU, M.L. et al. Artificial Enzymes Formed through Directed Assembly of Molecular Square Encapsulated Epoxidation Catalysts. In:*Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 4239–4242.
- ROITZSCH, M., LIPPERT, B. Inverting the Charges of Natural Nucleobase Quartets: A Planar Platinum–Purine Quartet with Pronounced Sulfate Affinity. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 147–150.
- 87. PARIYA, C. et al. Copper β-Diketonate Molecular Squares and Their Host–Guest Reactions. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 6305–6308.
- SUN, S.S. et al. Directed Assembly of Transition-Metal-Coordinated Molecular Loops and Squares from Salen-Type Components. Examples of Metalation-Controlled Structural Conversion. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6314–6326.
- SESSLER, J.L. et al. Synthesis and study of a new diamidodipyrromethane macrocycle. An anion receptor with a high sulfate-to-nitrate binding selectivity. In: *Chem. Commun.* 2004, 1276–1277.

- GRELL, D. et al. Molecular Ionics of Anion Receptor Molecules: A Microcalorimetric Study. In: J. Therm. Anal. Calorim. 2004, 77, 483–495.
- FIEDLER, D., BERGMAN, R.G., RAYMOND, K.N. Stabilization of Reactive Organometallic Intermediates Inside a Self-Assembled Nanoscale Host. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 745–748.
- HAPIOT, F., TILLOY, S., MONFLIER, E. Cyclodextrins as Supramolecular Hosts for Organometallic Comple. In: *Chem. Rev.* 2006, 106, 767–781.
- 93. LAGONA, J. et al. The Cucurbit[n]uril Family. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4844–4870.
- KIM, K. et al. Functionalized cucurbiturils and their applications. In: *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 267–279.
- 95. LIU, S. et al. Ternary Complexes Comprising Cucurbit[10]uril, Porphyrins, and Guests. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2657–2660.
- 96. BAMPOS, N., MARVAUD, V., SANDERS, J.K.M. Metalloporphyrin Oligomers with Collapsible Cavities: Characterisation and Recognition Properties of Individual Atropisomers. In: *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 335–343.
- 97. BALLESTER, P. et al. DABCO-Induced Self-Assembly of a Trisporphyrin Double-Decker Cage: Thermodynamic Characterization and Guest Recognition. In: J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 5560–5569.
- 98. KATAGIRI, H. et al. Multicomponent Cylindrical Assemblies Driven by Amidinium–Carboxylate Salt-Bridge Formation. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2435–2439.
- 99. KAWANO, M. et al. Direct Crystallographic Observation of a Coordinatively Unsaturated Transition-Metal Complex in situ Generated within a Self-Assembled Cage. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6558–6559.
- 100. ONO, K. et al. Porphine Dimeric Assemblies in Organic-Pillared Coordination Cages. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1803–1806.
- KUEHL, C.J. et al. Self-assembly of nanoscopic coordination cages of D_{3h} symmetry. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2002, 99, 4932–4936.
- 102. FUJITA, M. et al. Molecular paneling via coordination. In: *Chem. Commun.* 2001, 509–518.
- 103. GOVINDASWAMY, P., SUSS-FINK, G., THERRIEN, B. Self-Assembled Chloro-Bridged (Arene) ruthenium Metallo-Prisms: Synthesis and Molecular Structure of Cationic Complexes of the Type [Ru₆(η⁶-arene)₆(μ₃-tpt-κN)₂(μ-Cl)₆]⁶⁺ (tpt = 2,4,6-tris(pyridinyl)-1,3,5-triazine). In: Organometallics. 2007, 26, 915–924.

- 104. GOVINDASWAMY, P.et al. Self-assembled hexanuclear arene ruthenium metallo-prisms with unexpected double helical chirality. In: *Chem. Commun.* 2006, 4691–4693.
- 105. THERRIEN, B. et al. The "Complex-in-a-Complex" Cations [(acac)₂MRu₆(p-iPrC₆H₄Me)₆ (tpt)₂(dhbq)₃]⁶⁺: A Trojan Horse for Cancer Cells. In: *Angew.Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3773–3776.
- 106. KOSHEVOY, I. O. et al. Self-Assembly of Supramolecular Luminescent AuI–CuI Complexes: "Wrapping" an Au₆Cu₆ Cluster in a [Au₃(diphosphine)₃]³⁺ "Belt". In: *Angew.Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3942–3945.
- 107. BOTANA, E. et al. Inclusion of Cavitands and Calix[4]arenes into a Metallobridged para-(1H-Imidazo[4,5-f][3,8] phenanthrolin-2-yl)-Expanded Calix[4]arene. In: *Angew. Chem.Int. Ed.* 2007, 46, 198–201.
- 108. FONTECHA, J.B., GOETZ, S., McKEE, V. Di-, Tri-, and Tetracopper(II) Complexes of a Pseudocalixarene Macrocycle. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 4553–4556.
- 109. Du BOIS, J., MIZOGUCHI, T.J., LIPPARD, S.J. Understanding the dioxygen reaction chemistry of diiron proteins through synthetic modeling studies. In: *Coord. Chem. Rev.* 2000, 200–202, 443–485.
- 110. CHRISTINAT, N., SCOPELLITI, R., SEVERIN, K. Multicomponent Assembly of Boronic Acid Based Macrocycles and Cages. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 1848–1852.
- 111. ABRAHAMS, B.F., PRICE, D.J., ROBSON, R. Tetraanionic Organoborate Squares Glued Together by Cations To Generate Nanotubular Stacks. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 806–810.
- 112. El-KADERI, H. M. et al. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. In: *Science*. 2007, 316, 268–272.
- 113. GIVAJA, G. et al. Dioxygen Reduction at Dicobalt Complexes of a Schiff Base Calixpyrrole Ligand. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 584–586.
- 114. DENG, Y., CHANG, C.J., NOCERA, D.G. Direct Observation of the "Pac-Man" Effect from Dibenzofuran-Bridged Cofacial Bisporphyrins. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 410– 411.
- 115. GUILARD, R. et al. Alkyl and Aryl Substituted Corroles. 2. Synthesis and Characterization of Linked "Face-to-Face" Biscorroles. X-ray Structure of (BCA)Co₂(py)₃, Where BCA Represents a Biscorrole with an Anthracenyl Bridge. In: *Inorg. Chem.* 2001, 40, 4856–4865.
- 116. DANCE, I.G. The structural chemistry of metal thiolate complexes. In: *Polyhedron*. 1986, 5, 1037-1104.
- 117. BLOWER, P.J., DILWORTH, J.R. Thiolato-complexes of the transition metals. In: Coord.

Chem. Rev. 1987, 76, 121-185.

- 118. HALCROW, M.A., CHRISTOU, G. Biomimetic Chemistry of Nickel. In: *Chem. Rev.* 1994, 94, 2421-2481.
- 119. HENKEL, G.; KREBS, B. Metallothioneins: Zinc, Cadmium, Mercury, and Copper Thiolates and Selenolates Mimicking Protein Active Site Features – Structural Aspects and Biological Implications. In: *Chem. Rev.* 2004, 104, 801-824.
- 120. MARR, A.C., SPENCER, D.J.E., SCHRODER, M. Structural mimics for the active site of [NiFe] hydrogenase. In: *Coord.Chem.Rev.* 2001, 219–221, 1055-1074.
- 121. GRAPPERHAUS, C.A., DARENSBOURG, M.J. Oxygen Capture by Sulfur in Nickel Thiolates. In: *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 451-459.
- 122. BEISSEL, T. et al. (1,4,7-Tris(4-*t*-Bu-2-mercaptobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane)iron(III): a model for the iron-sulfur center in nitrile hydratase from Brevibacterium, sp. In: *Inorg. Chem.* 1993, 32, 124-126.
- 123. GLASER, T. et al. Electronic Structure of Linear Thiophenolate-Bridged Heterotrinuclear Complexes [LFeMFeL]ⁿ⁺ (M = Cr, Co, Fe; n = 1–3): Localized vs Delocalized Models. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 2193-2208.
- 124. ZANELLO, P. et al. Syntheses, structure and electrochemical characterization of homo- and heterodinuclear copper complexes with compartmental ligands. In: *Coord. Chem. Rev.* 1987, 77, 165-273.
- 125. STRATER, N. et al. Two-Metal Ion Catalysis in Enzymatic Acyl- and Phosphoryl-Transfer Reactions. In: *Angew.Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 2024-2055.
- 126. GAVRILOVA, A.L. et al. Bimetallic Reactivity. One-Site Addition Two-Metal Oxidation Reaction of Dioxygen with a Bimetallic Dicobalt (II) Complex Bearing Five- and Six-Coordinate Sites. In: J. Am. Chem. Soc. 2002,124, 1714-1722.
- 127. BROOKER, S. Complexes of thiophenolate-containing Schiff-base macrocycles and their amine analogues. In: *Coord. Chem. Rev.* 2001, 222, 33–56.
- 128. PILKINGTON, N.H., ROBSON, R. Complexes of binucleating ligands. III. Novel complexes of a macrocyclic binucleating ligand. In: *Aust. J. Chem.* 1970, 23, 2225–2236.
- 129. HOSKINS, B.F. et al. Dinuclear palladium complexes incorporating amidato, carbamato and urea bridging groups. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 2227-2232
- 130. HOSKINS, B.F., McKENZIE, C.J., ROBSON, R. Complexes of ligands derived from 1,8dihydroxynaphthalene. Synthesis and crystal structures of a palladium and a copper complex. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 3083-3086.
- 131. IWATA, S. et al. Structure at 2.8 Å resolution of cytochroome c oxidase from Paracoccus

denitrificans. In: Nature. 1995, 376, 660-669.

- 132. TSUKIHARA, T. et al. Structures of metal sites of oxidized bovine heart cytochrome c oxidase at 2.8 A. In: *Science*. 1995, 269, 1069-1074.
- 133. VOLBEDA, A. et al. Crystal structure of the nickel–iron hydrogenase from Desulfovibrio gigas. In: *Nature*. 1995, 373, 580-587.
- 134. FREY, M. Nickel-iron hydrogenases: Structural and functional properties. In: *Struct. Bond.* 1998, 90, 97-126.
- 135. HIGUCHI, Y. et al. Removal of the bridging ligand atom at the Ni-Fe active site of [NiFe] hydrogenase upon reduction with H₂, as revealed by X-ray structure analysis at 1.4 A resolution. In: *Structure*. 1999, 7, 549-556.
- 136. PETERS, J.W. et al. X-ray Crystal Structure of the Fe-Only Hydrogenase (CpI) from Clostridium pasteurianum to 1.8 Angstrom Resolution. In: *Science*. 1998, 282, 1853-1858.
- 137. NICOLET, Y. et al. Desulfovibrio desulfuricans iron hydrogenase: the structure shows unusual coordination to an active site Fe binuclear center. In: *Structure*. 1999, 7, 13-23.
- McKEE, V. Macrocyclic Complexes as Models for Nonporphine Metalloproteins. In: *Adv. Inorg. Chem.* 1993, 40, 323-410.
- 139. BLOWER, P.J., DILWORTH, J.R. Thiolato-complexes of the transition metals. In: *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121-185.
- 140. DILWORTH, J.R., HU, J. Complexes of Sterically Hindered Thiolate Ligands. In: Adv. Inorg.Chem. 1993, 40, 411-459.
- 141. LAWRANCE, G.A. et al. Synthesis and characterization of dinickel(II) and dipalladium(II) complexes of the macrocyclic binucleating ligand 3,13-dimethyl-3,13-dinitro-1,5,11,15-tetraazacycloeicosane-8,18-dithiol (L⁵). Crystal structure of the complex [Ni₂(L⁵-2H)] [NO₂]₂·3.5H₂O. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 2491-2495.
- 142. GRAPPERHAUS, C.A., DARENSBOURG M.Y. Oxygen Capture by Sulfur in Nickel Thiolates. In: Acc. Chem. Res. 1998, 31, 451-459.
- 143. BEISSEL, T. et al. Exchange and Double-Exchange Phenomena in Linear Homo- and Heterotrinuclear Nickel(II,III,IV) Complexes Containing Six μ₂-Phenolato or μ₂-Thiophenolato Bridging Ligands. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 12376-12390.
- 144. BROOKER, S. et al. Controlled Thiolate Coordination and Redox Chemistry: Synthesis, Structure, Axial- Binding, and Electrochemistry of Dinickel(II) Dithiolate Macrocyclic Complexes. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 169-179.
- 145. NEWMAN, M.S., KARNES, H.A. The Conversion of Phenols to Thiophenols via Dialkylthiocarbamates. In: *J. Org. Chem.* 1966, 31, 3980-3984.

- 146. BROOKER, S., CROUCHER, P.D., ROXBURGH, F.M. Controlled synthesis and reverseble oxidation of a thiolate-bridged macrocyclic dinickel(II) complex. In: *J.C.S. Dalton Trans*. 1996. 3031-3037.
- 147. BROOKER, S. et al. Conversion of some substituted phenols to the corresponding masked thiophenols, synthesis of a dinickel(II) dithiolate macrocyclic complex and isolation of some metal- and ligand-based oxidation products. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 3113–3121.
- 148. KERSTING, B. Preparation, structures and properties of dinuclear Ni and Pd complexes of tridentate amine-chalcogenolate ligands. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1071-1077.
- 149. KERSTING, B., SIEBERT, D. First Examples of Dinickel Complexes Containing the N₃Ni (μ₂-SR)₃NiN₃Core. Synthesis and Crystal Structures of [L₂Ni₂][BPh₄]₂ and [L₃Ni₂][BPh₄]₂ (L=2,6-Di(aminomethyl)-4-tert-butyl-thiophenolate). In: *Inorg.Chem*, 1998, 37, 3820-3828.
- 150. KERSTING, B. et al. Synthesis and Characterization of Homo- and Heterodinuclear Complexes Containing the $N_3M(\mu_2-SR)_3MN_3$ Core (M = Fe, Co, Ni). In: *Inorg. Chem.* 1999, 38, 3871-3882.
- 151. STEINFELD, G., KERSTING, B. Characterisation of a triply thiolate-bridged Ni–Fe amine–thiolate complex: insights into the electronic structure of the active site of [NiFe] hydrogenase. In: *Chem. Commun.* 2000, 205-206.
- 152. KERSTING, B. et al. Novel synthesis of macrocyclic aminethiophenolate ligands: X-ray crystal structure of a Ni4 xomplex of an N8S4 ligand. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 2167-2171.
- 153. VIGATO, P.A., TAMBURINI, S., FENTON, D.E. The activation of small molecules by dinuclear complexes of copper and other metals. In: *Coord.Chem. Rev.* 1990, 106, 25–170.
- 154. FENTON, D.E. Metallobiosites and their synthetic analogues—a belief in synergism 1997– 1998. Tilden Lecture. In: *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, 159–168.
- 155. BORISOVA, N.E., RESHETOVA, M.D., USTYNYUK, M.D. Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases. In: *Chem. Rev.* 2007, 107, 46–79.
- 156. BROOKER, S., CROUCHER, P.D. First macrocycle to incorporate phenol and thiophenol head units: the X-ray crystal structure of [Ni₂L(MeCN)₂](ClO₄)₂ reveals bridged squareplanar and octahedral nickel(II) ions. In: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2075–2076.
- 157. VOLBEDA, A. et al. Structure of the [NiFe] Hydrogenase Active Site: Evidence for Biologically Uncommon Fe Ligands. In: J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 12989-12996.
- 158. PETERS, J.W. et al. X-ray Crystal Structure of the Fe-Only Hydrogenase (CpI) from Clostridium pasteurianum to 1.8 Angstrom Resolution. In: *Science*.1998, 282, 1853-1858.

- 159. ATKINS, A.J., BLAKE, A.J., SCHRODER, M. Polynuclear nickel(II) complexes of N4O2and N4S2-compartmental macrocycles: the structures of a Ni4O4 cubane cluster and the binuclear nickel(II) complex of a benzenethiolate macrocycle. In: *Chem. Comm.* 1993, 1662-1665.
- 160. BROOKER, S., CROUCHER, P.D. First example of thiolate-bridged square-pyramidal and octahedral nickel(II) ions: [Ni₂(LSO)(NCS)₂(dmf)]. In: *Chem. Comm.* 1997, 459–460.
- 161. BROOKER, S. et al. Controlled Thiolate Coordination and Redox Chemistry: Synthesis, Structure, Axial-Binding, and Electrochemistry of Dinickel(II) Dithiolate Macrocyclic. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 169-179.
- 162. CHRISTENSEN, A. et al. Tsalen- and Tsalpn-Based Nickel Complexes with Two Aldehyde Functionalities as Potential Synthons for Thiophenolate-Containing Di- and Polynucleating Acyclic and Macrocyclic Ligands. In: *Inorg. Chem.* 1997, 36, 6080–6085.
- 163. BRANSCOMBE, N.D.J. et al. Ni(III)vs. Ni(II)-thiyl radical: charge-delocalisation in a Binuclear Ni(III)Ni(II)-dithiolate complex. In: *Chem. Commun.* 2003, 1098–1099.
- 164. MARR, A.C., SPENCER, D.J.E., SCHRODER, M. Structural mimics for the active site of [NiFe]hydrogenase. In: Coord. Chem. Rev. 2001, 219–221, 1055–1074.
- 165. VIGATO, P.A., TAMBURINI, S., BERTOLO, L. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. In: *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1311–1492.
- 166. SUH, M.P. In: A.G. SYKESED (Ed.), Advanced Inorg. Chem., Vol. 44, Academic Press, New York, 1997, p. 93.
- 167. HARDING, C.J. et al. Hydrolytically-sensitive hexaimino and hydrolytically-inert octaamino-cryptand hosts for dicopper. In: *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 1739-1747.
- 168. BROOKER, S., McKEE, V. Complexes of ligands derived from the condensation of 2formyl-or 2-acetylpyridine with ethanolamine and the formation of two rearrangement products; X-ray crystal structures of Mn(L¹)₂(NCS)₂, [Mn(L¹)(NCS)₂]x, [Cu(L¹)(H₂O)₂ (ClO₄)]₂ (ClO₄)₂, [Zn(L¹)(H₂O)₂(ClO₄)]₂(ClO₄)₂ and [Mn(L³)(L⁴)]₂(ClO₄)₄•2EtOH (L¹ = N-(2-hydroxy-ethyl)-2-pyridinecarboxaldimine, L³ = N- (2-hydroxyethyl)-methyl-2-pyridylketimine, L⁴ = (Z)-1,3-di(2-pyridyl)but-2-enone). In: *Inorg. Chim. Acta.* 1990, 173, 69-83.
- 169. KERSTING, B. Synthesis and Structure of a Tetranuclear Ni Complex of a 40-membered Macrocyclic Octaamine-Tetrathiophenolate Ligand. In: Z. Naturforsch. B. 2000, 55, 961-965.
- 170. KERSTING, B., STEINFELD, G., SIEBERT, D. Binuclear complexes as building blocks for polynuclear complexes with high-spin ground states: synthesis and structure of a tetra-

nuclear Nickel complex with an S=4 ground state. In: Chem. Eur. J. 2001, 7, 4253-4258.

- 171. KERSTING, B. Nickel Complexes of N-Alkylated Derivatives of 2,6-Bis(aminomethyl)-4tert-butyl-thiophenol. In: Z. Naturforsch. 1998, 53B, 1379-1385.
- 172. KERSTING, B., KOLM, M.J., Janiak, C. Thiolate-Bridged Diiron(III) Complex with Spin-Crossover Behaviour. In: Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 775-780.
- 173. KRUGER, P.E., LAUNAY, F., McKEE, V. Controlled synthesis of heterotetranuclear complexes. In: *Chem. Commun.* 1999, 639-640.
- 174. PINE, S.H., SANCHEZ, B.L. Formic acid-formaldehyde methylation of amines. In: *J. Org. Chem.* 1971, 36, 829-832.
- 175. SIEDLE, G., KERSTING, B. Synthesis and crystal structure of Palladium(II) complexes of macrocyclic azathioether ligands. In: *Z.Anorg.Allg.Chem.* 2003, 619, 2083-2090
- 176. BLAKE, A.J., et al. Synthesis of platinum metal macrocyclic complexes incorporating a pyridine-2,6-diyl moiety. The single crystal X-ray structure of cis-[Ru^{II}Cl(CO)(L)](BPh₄){L = 2,7,12-trimethyl-3,7,11,17-tetra-azabicyclo[11.3.1] heptadeca-1,(17),13,15-triene}. In: *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* 1986, 334-336.
- 177. WIEGHARDT, K. et al. New triply hydroxo-bridged complexes of chromium(III), cobalt (III), and rhodium(III): crystal structure of tris(μ-hydroxo)bis [(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane) chromium(III)] triiodide trihydrate. In: *Inorg. Chem.* 1982, 21, 3086–3090.
- 178. ALCOCK, N.W. et al. A general synthetic route to fully N-alkylated azamacrocycles, and an uncommon geometry for a six-coordinate nickel(II) complex of 1,4,8,11-tetrapropyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L¹). Crystal structure of trans-(R,S,R,S)-[Ni(L¹)(NCS)₂]. In: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1573–1575.
- 179. BEISSEL, T. et al. Mono- and Dinuclear Transition Metal Complexes of the Hexadentate Ligand Tris(4-tert-butyl-2-mercaptobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane (L). In: *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3936-3947.
- 180. CAMMACK, R. Splitting molecular hydrogen. In: Nature. 1995, 373, 556-557.
- 181. HAPPE, R.P. et al. Biological activetion of hydrogen. In: Nature. 1997. 385,126.
- 182. SHINOURA, M. et al. Heterodinuclear Co^{II}Cu^I Complex with Co(salen) in a Macrocyclic Framework. Oxygenation Studies in Comparison with Analogous Cu^{II}Cu^I and Co^{II}Pb^{II} Complexes. In: *Inorg. Chem.* 2000, 39, 4520-4526.
- 183. KERSTING, B. Carbon Dioxide Fixation by Binuclear Complexes with Hydrophobic Binding Pockets. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3987-3990.
- 184. HAUSMANN, J. et al. Binucleating Aza-Sulfonate and Aza-Sulfinate Macrocycles Synthesis and Coordination Chemistry. In: *Eur.J.Inorg. Chem.* 2004, 4402-4411.

- 185. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed.: VCH-Wiley, New York, 1997.
- 186. ELDER, R.C. et al. Crystal structure studies of sulfur trans effects. In: *Inorg.Chem.* 1973, *12*, 2690-2699.
- 187. BRUCE, J.I. et al. Enforced coordination of chromium(III) to a thioether donor in an encapsulated complex. In: *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1993, 702-704.
- SHIREN, K., TANAKA, K. Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxo–Chromium Complexes. In: *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 5912-5919.
- 189. NAGATA, T., MIZUKAMI, J. Synthesis, structure and oxygen-evolving activity of dinuclear manganese complexes with a Schiff-base macrocyclic ligand and bridging benzoate. In: *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1995, 2825-2830.
- 190. ROMERO, I. et al. A Dinuclear Manganese(II) Complex with the {Mn₂(μ-O₂CCH₃)₃}⁺ Core: Synthesis, Structure, Characterization, Electroinduced Transformation, and Catalaselike Activity. In: *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1795-1806.
- 191. WIEGHARDT, K. et al. Synthesis, crystal structures, reactivity, and magnetochemistry of a series of binuclear complexes of manganese(II), -(III), and -(IV) of biological relevance. The crystal structure of [L'MnIV(μ-O)₃Mn^{IV}L'](PF₆)₂·H₂O containing an unprecedented short Mn^{···}Mn distance of 2.296 A. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7398-7411.
- 192. WIEGHARDT, K. et al. The reactivity of the $\{Mn_2(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2\}^{2+}$ core. The crystal structures of $[LMn(N_3)_3]$ and $[L'Mn(S_4)(H_2O)]$ (L = 1,4,7-triazacy-lononane, L'= *N*,*N'*,*N''*-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane). In: *Inorg. Chim. Acta.* 1987, 126, 39-43.
- 193. LI, M. et al. Tuning the Electronic Structure of Octahedral Iron Complexes [FeL(X)] (L=1-Alkyl-4,7-bis(4-tert-butyl-2-mercaptobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane, X = Cl, CH₃O, CN, NO). The S = 1/2 ≓S = 3/2 Spin Equilibrium of [FeLPr(NO)]. In: *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3444-3456.
- 194. SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Cryst. Sect.A*, 1976, 32, 751-767.
- 195. O'CONNOR, C.J. Magnetochemistry—Advances in Theory and Experimentation. In: Prog. Inorg. Chem. 1982, 29, 203–283.
- 196. SOLOMON, E.I. et al. Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes. In: *Chem. Rev.* 2000, 100, 235–349.
- 197. CASEY, A.T., MITRA, S. In: *Theory and Application of Molecular Paramagnetism*, ed. E. A. BOUDREAUX and L.N. MULAY, Wiley-Interscience, New York, 1976, pp. 135–255.

- 198. DUGGAN, D.M., BAREFIELD, E.K., HENDRICKSON, D.N. Magnetic exchange in oxalate- and squarate-bridged nickel(II) dimer complexes. In: *Inorg. Chem.* 1973, 12, 985–991.
- 199. NANDA, K.K. et al. Magneto-Structural Correlations in Macrocyclic Dinickel(II) Complexes: Tuning of Spin Exchange by Varying Stereochemistry and Auxiliary Ligands. In: *Inorg.Chem.* 1994, **33**, 1188–1193.
- 200. ELERMAN, Y. et al. Structure and Magnetic Properties of a Triply Oxygen. Bridged Dinuclear Ni(II) Complex. In: *Z. Naturforsch.,B*, 1996, 51, 1132–1136.
- 201. NELSON, J., McKEE, V., TOWN, R.M. In: *Macrocyclic Chemistry, Current Trends and Future Perspectives,* K.Gloe (Eds.), Springer, Berlin, 2005.
- 202. COOMBER, R., GRIFFITH, W.P. Tetrahedral oxyanions as ligands. In: *J.Chem.Soc. A* 1968, 1128-1131.
- 203. THIELE, A., FUCHS, J. Struktur und Schwingungsspektren von Monomolybdaten und Monowolframaten organischer Kationen. In: *Z.Naturforsch., Teil B*, 1979, 34, 145-154.
- 204. SANTANA, M.D. et al. Five-coordinate β-ketoiminate derivatives of the (N3-macrocycle) nickel(II) fragment (N3- macrocycle = 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene and its 9-methyl derivative). In: *Polyhedron*. 1997, 16, 3713-3721.
- 205. WEINSTOCK, N., SCHULZE, H., MULLER, A. Assignment of v₂ (E) and v₄ (F₂) of tetrahedral species by the calculation of the relative Raman intensities: The vibrational spectra of VO₄³⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, MnO₄⁻, TcO₄⁻, ReO₄⁻, RuO₄, and OsO₄. In: *J.Chem. Phys.* 1973, 59, 5063-5067.
- 206. ADAM, K.R. et al. Ligand design and metal-ion recognition. Comparison of the interaction of cobalt(II) and nickel(II) with 16- to 19-membered mixed-donor macrocycles. In: *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 1869-1876.
- 207. MARCOS, M.D. et al. Layer structure of [CoCl(H₂PO₂)]·H₂O. In: *Acta Cryst*. 1991, 47C, 1152–1155.
- 208. WEAKSEY, T.J.R.The crystal structures of manganese(II) phosphinate monohydrate, zinc phosphinate monohydrate, and anhydrous zinc phosphinate. In: *Acta Cryst.* 1979, *35B*, 42–45.
- 209. MARCOS, M.D. et al. New lamellar oxophosphorus derivatives of nickel(II): x-ray powder diffraction structure determinations and magnetic studies of Ni(HPO₃)·H₂O, NiCl(H₂PO₂)
 ·H₂O, and Ni_xCo_{1-x}(HPO₃)·H₂O solid solutions. In: *Inorg.Chem.*, 1993, *32*, 5044–5052.
- MATSUZAKI, T., ITAKA, Y. The crystal structure of calcium sodium hypophosphite, CaNa(H₂PO₂)₃. In: *Acta Cryst*. 1969, *25B*, 1932–1938.
- 211. SEDDON, J.A. et al. Complexes of the lanthanide metals (La-Nd, Sm-Lu) with hypopho-

sphite and phosphite ligands: crystal structures of $[Ce(H_2PO_2)_3(H_2O)]$, $[Dy(H_2PO_2)_3]$ and $[Pr(H_2PO_2)(HPO_3)(H_2O)] \cdot H_2O$. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 2189–2196.

- 212. TANNER, P.A. et al. Synthesis, structure and vibrational spectra of a new uranium(IV) complex: UCl(H₂PO₂)₃·2H₂O. In: *Polyhedron*, 1992, 11,817–822.
- 213. LINN, D.E., GOULD, E.S. Electron transfer. 88. Cobalt(III)-bound phosphite and hypophosphite. In: *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3442–3446.
- 214. RIEDEL, W. In: *Electroless Nickel Plating*, ASM, Metals Park, OH, 1991, 11-32.
- 215. YOSHIZAWA, M. et al. Ship-in-a-Bottle Synthesis of Otherwise Labile Cyclic Trimers of Siloxanes in a Self-Assembled Coordination Cage.In: J. Am. Chem. Soc. 2000,122, 6311– 6312.
- 216. BICKLEY, R. I. et al. Vibrational spectroscopic study of nickel(II) hypophosphite, Ni(H₂PO₂)₂. In: *J. Mol. Struct.* 1992, 273, 61–72.
- 217. LEVER, A.B.P. *Inorganic Electron Spectroscopy*, 2nd, ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 1984.
- 218. KASS, S., KERSTING, B. Macrocyclic [M₂L(μ-L')]⁺ Complexes (M = Ni^{II}, Zn^{II}; L' = Cl⁻ or RCO₂⁻) Incorporating Thiophenolate and Phenylsulfonate Donor Units: Preparation, Reactivity, Structure, and Stability. In: *Eur. J.Inorg.Chem.* 2012, p.2389-2401.
- 219. KAHN, O. Molecular Magnetism, VCH-Wiley, New York, 1993.
- 220. CARLIN, R.L. Magnetochemistry, Springer, Berlin 1986, pp. 12-13.
- 221. NANDA, K.K. et al. Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Dianionic and Tetraanionic Dinucleating Macrocycles. In: *Inorg.Chem.* 1998, 37, 1028–1036.
- 222. KRUPSKAYA, Y. et al. Interplay of Magnetic Exchange Interactions and NiSNi Bond Angles in Polynuclear Nickel(II) Complexes. In: *Chem. Phys. Chem*, 2010, 11, 1961–1970.
- 223. CRANS, D.C. Fifteen years of dancing with vanadium. In: *Pure Appl. Chem.* 2005, 77, 1497–1527.
- 224. GIBSON, V.C., REDSHAW, C., ELSEGOOD, M.R.J. Calix[6] and [8]arene complexes of vanadium. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 767–769.
- 225. REHDER, D. The Bioinorganic Chemistry of Vanadium. In: Angew. Chem. 1991, 103, 152–172; Angew. Chem.Int. Ed. 1991, 30, 148–167.
- 226. SPANDL, J., BRUDGAM, I., HARTL, H. Synthese, Struktur und Reaktionen von Vanadiumsäureestern VO(OR)₃: Umesterung und Reaktion mit Oxalsäure. In: *Z. Anorg.Allg. Chem.* 2000, 626, 2125–2132.
- 227. KUMAGAI, H. et al. A Mixed-Valence Tetranuclear Vanadium (IV, V) Complex, [V₄O₄(μ-OEt)₂(μ-O)₂(OEt)₄(phen)₂]. In: *Acta Crystallogr.* 1996, C52, 1943–1945.

- 228. REHDER, D. Bioinorganic Vanadium Chemistry; John Wiley & Sons: New-York, 2008.
- 229. WATERS, T. et al. Mononuclear metavanadate catalyses gas phase oxidation of methanol to formaldehyde employing dioxygen as the terminal oxidant. In: *Chem. Commun.* 2006, 4503–4505.
- 230. BORAH, B. et al. Nuclear magnetic resonance and neutron diffraction studies of the complex of ribonuclease A with uridine vanadate, a transition-state analog. In: *Biochemistry*. 1985, 24, 2058–2067.
- 231. REHDER, D. et al. Binding of vanadate(V) to ribonuclease-T1 and inosine, investigated by ¹⁵V NMR spectroscopy. In: J. Inorg. Biochem. 1989, 37, 141–150.
- 232. KOZLOV, Y. N. et al. Oxidation of 2-Propanol and Cyclohexane by the Reagent "Hydrogen Peroxide–Vanadate Anion –Pyrazine-2-carboxylic Acid": Kinetics and Mechanism. In: *J. Phys. Chem.* A 2007, 111, 7736–7752.
- 233. CRANS, D. C.; Schelble, S. M.; Theisen, L. A. Substituent effects in organic vanadate esters in imidazole-buffered aqueous solutions. In: *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1266–1274.
- 234. TRACEY, A.S., GRESSER, M.J. The characterization of primary, secondary, and tertiary vanadate alkyl esters by ⁵¹V nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *Can. J. Chem.* 1988, 66, 2570 – 2574.
- 235. GRESSER, M.J., TRACEY, A.S. Vanadium(V) oxyanions: the esterification of ethanol with vanadate. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4215–4220.
- 236. JIANG, F. et al. Stepwise Cluster Assembly Using VO₂(acac) as a Precursor: cis-[VO(OC HCH₃)₂)(acac)₂], [V₂O₂(μ-OCH₃)₂(acac)₂(OCH₃)₂], [V₃O₃{μ,μ-(OCH₂)₃CCH₃}₂ (acac)₂ (OC₂H₅)], and [V₄O₄(μ-O)₂(μ-OCH₃)₂(μ₃-OCH₃)₂(acac)₂(OCH₃)₂]·2CH₃CN¹. In: *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5439–5451.
- 237. YOSHIZAWA, M. et al. Ship-in-a-Bottle Synthesis of Otherwise Labile Cyclic Trimers of Siloxanes in a Self-Assembled Coordination Cage. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6311 6312.
- 238. CRANS, D.C., CHEN, H.J., FELTY, R.A. Synthesis and reactivity of oxovanadium(V) trialkoxides of bulky and chiral alcohols. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4543–4550.
- 239. CRANS, D.C. et al. Oxovanadium(V) Alkoxide Derivatives of 1,2-Diols: Synthesis and Solid-State ⁵¹V NMR Characterization. In: *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2427–2438.
- 240. GRESSER, M.J., TRACEY, A.S. Vanadium(V) oxyanions: formation of cyclic esters with ethylene glycol. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 1935–1939.
- 241. HAMBLEY, T.W., JUDD, R.J., LAY, P.A. Synthesis and crystal structure of a vanadium (V) complex with a 2-hydroxy acid ligand, (NH₄)₂[V(OC(CH₂CH₃)₂COO)(O)₂]₂: a structu-

ral model of both vanadium(V) transferrin and ribonuclease complexes with inhibitors. In: *Inorg. Chem.* 1992, 31, 343–345.

- 242. COTTON, F.A. et al. Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., Wiley, New York, 1999.
- 243. WIEGHARDT, K., SIEBERT, H. μ-Nitro-di-μ-hydroxo-bis[trinitro-kobaltat(III)]-Komplexe. In: Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 374, 186-190.
- 244. LINKE, K.-H., DURHOLZ, F., HADICKE, P. Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. VIII. Zur Struktur einiger Metall(II)-hydrazinkomplexe. In: Z. Anorg. Allg. Chem. 1968, 356, 113-117.
- 245. SELLMANN, D. et al. "N₂H₄-Koordination an Eisen-Schwefel-Zentren: Synthese und Struktur von [N(C₄H₉)₄]₂[μ-N₂H₄{Fe(S₂C₆H₄)₂}₂]". In: *Z. Naturforsch. B.* 1978, 33, 1341-1346.
- 246. KONG, D., MARTELL, E.A.; REIBENSPIES, J. Macrocyclic dinuclear Zn(II) complexes: synthesis, structure and hydrolysis of tris(p-nitrophenyl) phosphate. In: *Inorg. Chim. Acta.* 2002, 333, 7-14.
- 247. LUO, H. et al. Monoprotic Tetradentate N₃O-Donor Ligands and Their Cu(II) and Ni(II) Complexes. In: *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2071-2078.
- 248. HUNTER. C.A. Meldola Lecture. The role of aromatic interactions in molecular recognition. In: *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 101-109.
- 249. HITCHMAN, M.A., ROWBOTTOM, G.L. Transition metal nitrite complexes. In: *Coord. Chem. Rev.* 1982, 42, 55-132.
- 250. RIBAS, J. et al. Polynuclear Ni^{II} and Mn^{II} azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior. In: *Coord. Chem. Rev.* 1999, 193-195, 1027-1068.
- 251. ESCUER, A. et al. Constrained ferromagnetic coupling in dinuclear μ_{1,3}-azido nickel(II) cryptate compounds. Crystal structure and magnetic behaviour of [Ni₂(L¹)(N₃)(H₂O)] [CF₃SO₃]₃·2H₂O·EtOH {L¹ = N[(CH₂)₂ NHCH₂(C₆H₄-m)CH₂NH(CH₂)₂]₃N}. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 223-227.
- 252. ESCUER, A. et al. Trans-[Ni(333-tet)(μ -N₃)]n(ClO₄)n and cis-[Ni(333-tet)(μ -(N₃)]n(PF₆)n: Two Novel Kinds of Structural Nickel(II) Chains with a Single Azido Bridge. Magnetic Behavior of an Alternating S = 1 chain with α = 0.46. In: *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1842-1847.
- 253. HOLLEMANN, A.F., WIBERG, E. In: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. ed., Walter de Gruyter, Berlin 1985, p. 557-559.
- 254. SELLMANN, D. et al. Nitrogenase Model Compounds: [μ-N₂H₂{Fe("NHS₄")}₂], the Prototype for the Coordination of Diazene to Iron Sulfur Centers and Its Stabilization through Strong H^{...}S Hydrogen Bonds. In: *Angew.Chem.* 1989, 101, 1244-1245; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1989, 28, 1271-1272.

- 255. SUTTON, D. Organometallic diazo compounds. In: Chem. Rev. 1993, 93, 995-1022.
- 256. MATSUKAWA, S. et al. M. Coordination behaviour of (diaryl disulfide) bridged dinuclear thiairidaindan cores: ligand substitution by isocyanides, CO, hydrazines and hydroxylamine, and related reactions. In: J. Chem.Soc. Dalton Trans. 2002, 2737-2746.
- 257. BLUM, L., WILLIAMS, I.D., SCHROCK, R.R. Preparation and some chemistry of a molecule containing a μ-η₂,η₂-NHNH₂⁻ and a μ-η₁,η₁-NH₂NH₂ ligand bound between two tungsten(VI) centers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8316-8317.
- 258. STEED, J.W., ATWOOD, J.L. In: *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 2000, p. 175.
- 259. GILCHRIST, T.L. Heterocyclic Chemistry, Longman Scientific & Technical, Essex, 1987.
- 260. BARRIOS, A.M., LIPPARD, S.J. Decomposition of Alkyl-Substituted Urea Molecules at a Hydroxide-Bridged Dinickel Center. In: *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1250-1255.
- 261. GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988, p.1210.
- 262. GINSBERG, A.P. Magnetic exchange in transition metal complexes vi: Aspects of exchange coupling in magnetic cluster complexes. In: *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1971, 5, 45-68.
- 263. BOSSEK, U. et al. Exchange Coupling in an Isostructural Series of Face-Sharing Bioctahedral Complexes [LM^{II}(μ-X)₃M^{II}L]BPh₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn; X = Cl, Br; L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane). In: *Inorg. Chem.* 1997, 36, 2834-2843.
- 264. RIBAS, J. et al. Unique Ni^{II} Complex with Three Different Azido Bridges: Magnetostructural Correlations in the First Triply Alternating S = 1 Chain. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 2520-2522.
- 265. RIBAS, J. et al. Two New Antiferromagnetic Nickel(II) Complexes Bridged by Azido Ligands in the Cis Position. Effect of the Counteranion on the Crystal Structure and Magnetic Properties. In: *Inorg. Chem.* 1996, 35, 864-868.
- 266. BOLDOG, I. et al. 4,4'-Bipyrazolyl: new bitopic connector for construction of coordination networks. In: *Inorg.Chim. Acta.* 2002, 338, 69-77.
- 267. ZANG, J.-P., HORIKE, S., KITAGAWA, S. A Flexible Porous Coordination Polymer Functionalized by Unsaturated Metal Clusters. In: *Angew.Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 889-892.
- 268. HE, J. et al. Design and solvothermal synthesis of luminescent copper(I)-pyrazolate coordination oligomer and polymer frameworks. In: *Chem. Commun.* 2006, 2845-2847.
- 269. BOLDOG, I. et al. Acentric Extended Solids by Self Assembly of 4,4'-Bipyrazolyls. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 3435-3438
- 270. DOMASEVITCH, K.V., BOLDOG, I. Polar hydrogen-bonded organic chains in 4,4'-bipy-

razolium bromide and perchlorate monohydrates. In: *Acta Crystallogr., Sect. C* 2005, 61, 373-376.

- 271. ALVAREZ, S., JULVE, M., VERDAGUER, M. Oxalato-bridged and related dinuclear copper(II) complexes: theoretical analysis of their structures and magnetic coupling. In: *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4500-4507.
- 272. XANTHOPOULOS, C.E. et al. Crystal and molecular structure and magnetism of (μ-te-rephthalato)bis[(N-(2-diethylamino)ethyl) salicylidenaminato) copper(II)]-water-methanol. In: *Inorg. Chem.* 1993, 32, 5433-5436.
- 273. BURGER, K.S. et al. Intramolecular Long-Range Exchange Coupling in Dinuclear Copper(II) Complexes with Cu...Cu Separations Greater than 10 Å. In: *Chem. Eur. J.* 1995, 1, 583-589.
- 274. ERASMUS, C., HAASE, W. Long-range superexchange interaction in copper(II)-dimers: A quantum mechanical calculation. In: *Spectrochim. Acta, Ser. A* 1994, 50, 2189-2195.
- 275. COFFMAN, R.E., BUETTNER, G.R. A limit function for long-range ferromagnetic and antiferromagnetic superexchange. In: *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 2387-2392.
- 276. CANO, J. et al. Ability of terephthalate (ta) to mediate exchange coupling in ta-bridged copper(II), nickel(II), cobalt(II) and manganese(II) dinuclear complexes. In: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, 1915-1923.
- 277. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 3, 4, (Eds.A.R.KATRITZKY, C.W.REES, E.F.V.SCRIVEN), Pergamon Press, Oxford, New York 1996.
- 278. SADIMENKO, A.P. Organometallic complexes of polyheteroatom azoles other than pyrazole.In: *Adv. Heterocycl. Chem.* 2002, 83, 117 187.
- 279. KOREN, A.O., GAPONIK, P.N. Selective N₍₂₎ alkylation of tetrazole and 5-substituted tetrazoles by alcohols. In: *Chem. Heterocycl. Comp.* 1990, 26, 1366-1370
- 280. FINNEGAN, W.G., HENRY, R.A., LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. In: J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3908 – 3911.
- 281. DINCA, M. et al. Observation of Cu²⁺–H₂ Interactions in a Fully Desolvated Sodalite-Type Metal–Organic Framework. In: *Angew. Chem.Int. Ed.* 2007, 46, 1419–1422.
- 281. DINCA, M., YU, A.F., LONG, J.R. Microporous Metal–Organic Frameworks Incorporating 1,4-Benzeneditetrazolate: Syntheses, Structures, and Hydrogen Storage Properties. In: *J.Am.Chem. Soc* .2006, 128, 8904 – 8913.
- 283. GODDARD, R.; HEINEMANN, O., KRUGER, C. α-1*H*-1,2,3,4-Tetrazole. In: *Acta Crystallogr.* 1997, C53, 590–592.

- 284. OHNO, Y. et al. 5-Methyl-1*H*-tetrazole. In: Acta Crystallogr.1999, C55, 1014 1016.
- 285. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. In: *J. Appl. Crystallogr*. 2003, 36, 7–13.
- 286. MEYER, E.A., CASTELLANO, R.K., DIEDERICH, F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. In: *Angew. Chem. Int. Ed*.2003, 42, 1210–1250.
- 287. HE, X., AN, B.L., LI, M.X. 5,5'-(*p*-Phenylene)di-1*H*-tetrazole. In: *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2008, 64, o40.
- 288. MA, Z.J. et al. Hexaaquamanganese(II) 5,5'-(1,4-phenylene)ditetrazolate. In: *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2005, 61, m361–m363.
- EVANS, D.J., PICKETT, C.J. Chemistry and the hydrogenases. In: *Chem.Soc.Rev.*, 2003, 32, 268-275.
- 290. SELLMANN, D. et al. [(C₆H₄S₂)Ni(μ-'S₃')Fe(CO)(PMe₃)₂]: A Dinuclear [NiFe] Complex Modeling the [(RS)₂Ni(μ-SR)₂Fe(CO)(L)₂] Core of [NiFe] Hydrogenase Centers. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41,632-634.
- 291. LI, H.; RAUCHFUSS, T.B.. Iron Carbonyl Sulfides, Formaldehyde, and Amines Condense To Give the Proposed Azadithiolate Cofactor of the Fe-Only Hydrogenases. In: J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 726-727.
- 292. AMOROSO, A.J. et al. Pinwheel motifs: formation of unusual homo- and heteronuclear aggregates via bridging thiolates. In: *Chem. Commun.* 2003, 2020-2021.
- 293. DESROCHERS, P.J. et al. A Stable Monomeric Nickel Borohydride. In: *Inorg. Chem.* 2003, 42, 7945-7950.
- 294. CURTIS, N.F. Borohydride derivatives of some complex nickel(II) amine cations. In: J. Chem. Soc. 1965, 924-931.
- 295. MARKS, T.J., KOLB, J.R. Covalent transition metal, lanthanide, and actinide tetrahydroborate complexes. In: *Chem. Rev.* 1977, 77, 263-293.
- 296. ALVAREZ, H.M. et al. Modeling Nickel Hydrogenases: Synthesis and Structure of a Distorted Octahedral Complex with an Unprecedented [NiS4H2] Core. In: *Inorg.Chem.* 2001, 40, 5736-5737.
- 297. McCARRON, E.M., STALEY, R.H., SLEIGHT, A.W. Oxy-methoxy compounds of hexavalent Molybdenum. In: *Inorg. Chem.* 1984, 23, 1043-1045.
- 298. McCARRON, E.M., HARLOW, R.L. The synthesis and structure of tetrasodium tetramethoxyoctamolybdate-methanol complex (Na₄[Mo₈O₂₄(OCH₃)₄]·8MeOH): a novel isopolymolybdate that decomposes with the loss of formaldehyde. In: *J.Am.Chem.Soc.* 1983, 105, 6179-6181.

- 299. KANG, H. et al. Synthesis and structural investigation of polyoxomolybdate coordination compounds displaying a tetranuclear core. Crystal and molecular structures of [Bu₄N]₂ [Mo₄O₁₀ (OMe)₂(OC₆H₄O)₂] and to the diazenido complexes [Bu₄N]₂[Mo₄O₆(OMe)₂ (HNC₆H₄O)₂(NNC₆H₅)₄] and [Bu₄N]₂[Mo₄O₆(OMe)₂(C₁₀H₆O₂)₂(NNC₆H₅)₄]. Comparison to a binuclear complex with the [Mo₂(OMe)₂ (NNC₆H₅)₄]²⁺ core, [Mo₂(OMe)₂ (H₂NC₆ H₄O)]. In: *Inorg.Chem.*1989,28,920-933.
- 300. KIM, G.S., HUFFMAN, D., DeKOCK, C.W. Preparation and properties of dioxomolybdenum alkoxides, phenoxide, and siloxides prepared by the cocondensation reaction of molybdenum trioxide with alkoxy- or (aryloxy)silanes. In: *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1279-1283.
- 301. HUANG, M., DeKOCK, C.W. Triphenylsiloxy complexes. A novel compound containing a molybdenum(VI)-phosphorus bond: dioxo(triphenylphosphine) bis(triphenylsiloxo)molybdenum. In: *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2287-2291.
- 302. HANNA, T.A., INCARVITO, C.D., RHEINGOLD, A.L. Synthesis and Structural Characterization of a 4-Coordinate Molybdenum(VI) Dioxo Diaryloxide, MoO₂(O-2,6-t-Bu₂C₆H₃)₂
 •HO-2,6-t-Bu₂C₆H₃. In: *Inorg. Chem.* 2000, 39, 630-631.
- 303. HVOSLEF, J. et al. Syntheses and X-ray crystal structures of lithium and chromium(II) complexes of the tri-t-butylmethoxide ligand. In: *Chem. Comun.* 1983, 1438-1439.
- 304. McKEE, V., NELSON, J., TOWN, R.M. Caged oxoanions. In: Chem. Soc. Rev. 2003, 32, 309-325.
- 305. KLEMPERER, W.G. et al. Organosilicates as silica surface models: the molybdenum trioxide complexes R₃SiOMoO³⁻, R = phenyl and tert-butyl. In: *Inorg. Chem.* 1985, 24, 1968-1970.
- 306. KUWATA, S., HIDAI, M. Hydrosulfido complexes of transition metals. In: *Coord. Chem. Rev.* 2001, 213, 211–305.
- 307. ZHANG, Y. et al. Rearrangement of Symmetrical Dicubane Clusters into Topological Analogues of the P Cluster of Nitrogenase: Nature's Choice? In: *J.Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 14292–14293.
- 308. HOWARD, J.B., REES, D.C. Structural Basis of Biological Nitrogen Fixation. In: *Chem. Rev.* 1996, 96, 2965–2982.
- 309. FONTECILLA-CAMPS, J.C. et al. Structure/Function Relationships of [NiFe]- and [FeFe]-Hydrogenases. In: *Chem. Rev.* 2007, 107, 4273–4303.
- 310. BOUWMAN, E., REEDIJK, J. Structural and functional models related to the nickel hydrogenases. In: *Coord. Chem. Rev.* 2005, *249*, 1555–1581.
- 311. MEALLI, C., RAUCHFUSS, T. B. Models for the Hydrogenases Put the Focus Where It

Should Be-Hydrogen. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8942-8944.

- 312. MUETING, A.M., BOYLE, P., PIGNOLET, L.H. Reaction of hydrogen sulfide with phosphine complexes of rhodium(I) and iridium(I). Crystal and molecular structures of [RhCl(H)(μ-SH) (PPh₃)₂]₂·2CH₂Cl₂ and IrCl(H)(SH)CO(PPh₃)₂. In: *Inorg. Chem.* 1984, 23, 44–48.
- 313. LALANCETTE, J. M. et al. Reductions of Functional Groups with Sulfurated Borohydrides. Application to Steroidal Ketones. In: *Synthesis*, 1972, 526–532.
- 314. BANISTER, A.J. et al. Unusual routes to complexes of binary alkali metal–non-metal compounds: preparations and crystal and solution structures of Li2S6•(tmeda)₂(tmeda = tetramethylethylenediamine), and synthetic extensions of the routes. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 105–106.
- 315. JANZ, G. J. et al. Raman studies of sulfur-containing anions in inorganic polysulfides. Potassium polysulfides. In: *Inorg. Chem.* 1976, *15*, 1755–1759.
- 316. LEVER, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edition, Elsevier Science, Amsterdam, 1984.
- 317. STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, *41*, 48–76.
- 318. FRANOLIC, J.D., WANG, W.Y., MILLAR, M. Synthesis, structure, and characterization of a mixed-valence [nickel(II)nickel(III)] thiolate dimer. In: J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6587–6588.
- 319. SILVER, A., MILLAR, M. Synthesis and structure of a unique nickel-thiolate dimer, [(RS)Ni(µ₂-SR)₃Ni(SR)]¹⁻. An example of face-sharing bitetrahedra. In: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 948–949.
- 320. PLEUS, R.J. et al. Preparation of the first sulfur containing cobalt and nickel complexes stabilised by the macrocyclic cyclam ligand; observation of S–H bond activation. In: *Dalton Trans.* 1999, 2601–2610.
- 321. BAIDYA, N., OLMSTEAD, M., MASCHARAK, P.K. Pentacoordinated nickel(II) complexes with thiolato ligation: synthetic strategy, structures, and properties. In: *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 929–937.
- 322. SCHNOCK, M., BOTTCHER, P. Darstellung und Kristallstruktur von [Cs₄(Dibenzo-18-Krone-6)₃](S₆)₂·2CH₃CN. In: Z. Naturforsch. 1995, 50b, 721–724.
- 323. FURUHASHI, T. et al. Structural Studies of the Hydrazine and Ammine Complexes of the Dinuclear Ruthenium Polysulfide Complexes. In: *Inorg. Chem.* 1999, *38*, 109–114.
- 324. YOSHIZAWA, M. et al. Cavity-Directed, Highly Stereoselective [2+2] Photodimerization of Olefins within Self-Assembled Coordination Cages. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41,

1403 - 1405.

- 325. STREITWIESER, A., HEATHCOCK, C.H. *Organische Chemie*, VCH, Weinheim. 2 Auflage, 1994
- 326. BIANCHINI, R. et al. Spectroscopic Detection and Theoretical Studies of a 2:1 Bromine– Olefin π Complex. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 1284 – 1287.
- 327. CARMAN, R.M. et al. Towards the *cis*-Bromination of Double Bonds. In: *Aust. J. Chem.*2001, 54, 117 126.
- 328. COTTON, F.A. et al. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, 1999, p.552.
- 329. BLAKE, A.J. et al. Thioether–iodine charge-transfer complexes. Synthesis and low-temperature single-crystal structures of complexes of penta-, hexa- and octadentate homoleptic thioether macrocycles. In: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998, 2037 – 2046.
- 330. ARAGONI, M.C. et al. Mechanistic Aspects of the Reaction between Br₂ and Chalcogenone Donors (LE; E=S, Se): Competitive Formation of 10-E⁻³, T-Shaped 1:1 Molecular Adducts, Charge-Transfer Adducts, and [(LE)₂]²⁺ Dications. In: *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 3122 – 3133.
- 331. KUHLE, E. One Hundred Years of Sulfenic Acid Chemistry II b. Substitution and Cyclization Reactions of Sulfenyl Halides. In: Synthesis, 1971, 617 – 638.
- 332. LYON, E.J. et al. Sulfur Site Iodine Adduct of a Nickel Thiolate Complex. In: *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6942 – 6949.
- 333. MINKWITZ, R., NASS, U., PREUT, H. Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide. 12. Triphenylmethyl-chlorsulfan, -bromsulfan und –iodsulfan. In: Z. Anorg. Allg. Chem. 1986, 538, 143 – 150.
- 334. REGELMANN, B., KLINKHAMMER, K.W., SCHMIDT, A. (CH₃)₂SBr₂ einige Reaktionen und Strukturen. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 1633 – 1638
- 335. GONSIOR, M., KROSSING, I. Oxidation of CS₂ by AsBr⁴⁺: The Unexpected Formation of the Simple CS₂Br³⁺ Carbenium Ion. In: *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 5730 5736.
- 336. ALLSHOUSE, J. et al. Molecular and Polymeric Compounds Resulting from Lewis Acid Interactions with [CpMo(μ-S)N-t-Bu]₂. In: *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2505 – 2506.
- 337. LEE, J.Q. et al. Halogenation at a Dimolybdenum(V) and Ditungsten(V) Sulfur Bridge: Metallosulfenyl Halides M₂(μ-SX) and [M₂(μ-SX₃)]n. Charge-Transfer Interactions. In: *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5055 – 5064.
- 338. WEIDLEIN, J., MULLER, U., DEHNICKE, K. Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente, Thieme, Stuttgart, 1991.

- 339. BURNS, G.R., RENNER, R.M. A Raman and resonance Raman study of polybromide anions and a study of the temperature dependence of the Raman-active phonons of tetrabutylaminonium tribromide. In: *Spectrochim. Acta Part A*, 1991, 47, 991 – 999.
- 340. FRENZEL, C.A., BLICK, K.E. On a Vibrational Analysis of S₂Br₂ and S₂Cl₂. In: *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 2715 2719.
- 341. SCHMIDT, C.L., SKARSTAD, P.M. Development of an equivalent-circuit model for the lithium /iodine battery. In: J. Power Sources, 1997, 65, 121–128.
- 342. REIMER, K. et al. An Innovative Topical Drug Formulation for Wound Healing and Infection Treatment: In vitro and in vivo Investigations of a Povidone-Iodine Liposome Hydrogel. In: *Dermatology*, 2000, 201, 235 – 241.
- 343. BOSCHLOO, G., HAGFELDT, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. In: Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1819 – 1826.
- 344. PANTENBURG, I., MUELLER, I., TEBBE, K.F. Pentaiodide komplexer Alkalimetall-Kro -nenether-Kationen: Darstellung und strukturelle Charakterisierung der Verbindungen [M(Benzo-15-Krone-5)₂]I₅ mit M = Na, K, Rb, Cs. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005,631, 654 – 658.
- 345. SVENSSON, P.H., KLOO, L. Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide-Iodine Systems. In: *Chem. Rev.* 2003, 103, 1649 – 1684.
- 346. WOLFF, M., MEYER, J., FELDMANN, C. [C₄MPyr]₂[Br₂₀]: Ionic-Liquid-Based Synthesis of a Three-Dimensional Polybromide Network. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 4970 – 4973.
- 347. HALLER, H. et al. Structural Proof for a Higher Polybromide Monoanion: Investigation of [N(C₃H₇)₄][Br₉]. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11528 –11532.
- 348. ARAGONI, M.C. et al. Mechanistic Aspects of the Reaction between Br₂ and Chalcogenone Donors (LE; E=S, Se): Competitive Formation of 10-E-3, T-Shaped 1:1 Molecular Adducts Charge-Transfer Adducts, and [(LE)₂]²⁺ Dications. In: *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 3122 – 3133
- 349. LYON, E.J. et al. Sulfur Site Iodine Adduct of a Nickel Thiolate Complex. In: *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6942 – 6949.
- 350. AL-HASHIMI, N.A., HASSAN, K.A., NOUR, E.-M. Electronic, infrared, and Raman spectral studies of the reaction of iodine with 4-aminopyridine. In: *Spectrochim. Acta A*, 2005, 62, 317–321.
- 351. ILIOPOULOS, P., FALLON, G.D., MURRAY, K.S. Binuclear nickel(II) and copper(II) complexes containing an endoge-nous alkanethiolato-bridging sulphur atom and exogenous

μ-pyrazolate (pz) group. Crystal structure of [Ni₂L(pz)][L =NN'-3-mercaptopentane-1,5-diylbis(salicylideneiminate)(3–)]. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 1823-1826

- 352. HORN, C., SCUDDER, M., DANCE, I. Contrasting crystal supramolecularity for [Fe(phen)₃]I₈ and [Mn(phen)₃]I₈: complementary orthogonality and complementary helicity. In: *Cryst.EngComm*, 2001, 3, 1–6.
- 353. ALLSHOUSE, J. et al. Molecular and Polymeric Compounds Resulting from Lewis Acid Interactions with [CpMo(μ-S)N-t-Bu]₂. In: *Inorg. Chem.*1994, 33, 2505 –2506.
- 354. BLAKE, A.J. et al. Thioether–iodine charge-transfer complexes. Synthesis and low-temperature single-crystal structures of complexes of penta-, hexa- and octa-dentate homoleptic thioether macrocycles. In: *J. Chem. Soc. Dalton.Trans.* 1998, 2037–2046.
- 355. HERZMANN, N. et al. Neue Polyiodide des Caesiums mit Doppel- und Tripeldecker-Kationen, [Cs(Benzo-18-Krone-6)₂]Ix und [Cs₂(Benzo-18-Krone-6)₃](Ix)₂ (x = 3, 5). In: Z.Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 2209 – 2216.
- 356. KLAPCTKE, T., PASSMORE, J. Sulfur and selenium iodine compounds: from nonexistence to significance. In: *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 234 – 240.
- 357. WIRNSBERGER, G. et al. Designed Restructuring of Iodine with Microporous SiO₂. In: *Angew. Chem.* 1996, 108, 2951 2953; *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2777 2779.
- 358. HERTZSCH, T. et al. Supramolecular-Wire Confinement of I₂ Molecules in Channels of the Organic Zeolite Tris(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2281 – 2284.
- 359. ZENG, M.-H. et al. Rigid Pillars and Double Walls in a Porous Metal-Organic Framework: Single-Crystal to Single-Crystal, Controlled Uptake and Release of Iodine and Electrical Conductivity. In: J. Am. Chem. Soc. 2010, 132,2561 – 2563.
- 360. WANG, Y., SOTZING, G.A., WEISS, R.A. Sorption of iodine by polyurethane and melamine-formaldehyde foams using iodine sublimation and iodine solutions. In: *Polymer*, 2006, 47, 2728 – 2740.
- 361. CANARY, J.W., GIBB, B.C. Selective Recognition of Organic Molecules by Metallohosts. In: *Prog. Inorg. Chem.* 1997, 45, 1–83.
- 362. Pentru reviurile cu ciclodextrinele a se vedea: In: *Chem. Rev.* 1998, 98, 1741–2076 (un număr special dedicat ciclodextrinelor).
- 363. CHAUDHURI, P., WIEGHARDT, K. The Chemistry of 1, 4, 7-Triazacyclononane and Related Tridentate Macrocyclic Compounds. In: *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 329–436.
- 364. MURASE, I., UENO, S., KIDA, S. Thiolate-bridged Metal Complexes. Nickel(II), Palladi-

um(II), and Cobalt(III) Binuclear Complexes of 1,5-Diamino-3-pentanethiol. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56,2748–2751.

- 365. SANTANA, M.D. et al. Mononuclear Hydroxamate Five-Coordinate Nickel(II) Complexes: Structural and Spectroscopic Characterization. In: *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 5701–5703.
- 366. GRAPPERHAUS, C.A. et al. Singlet Oxygen and the Production of Sulfur Oxygenates of Nickel(II) and Palladium(II) Thiolates. In: *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1860–1866.
- 367. ZENG, Q. et al. Macrocyclic complexes derived from the cyclocondensation of sodium 2,6diformyl-4-substituted phenolates with N,N-bis(2-aminoethyl)-2-hydroxybenzylamine and in situ transmetallation. An anticipated dinuclear Cd(II) pendant-arm macrocyclic complex and an unexpected mononuclear Fe(III) macrocyclic complex. In: *Inorg. Chim.Acta*, 1999, 294, 1-7.
- 368. DiVAIRA, M., MANI, F., STOPPIONI, P. Lead(II) and Bismuth(III) Complexes with Macrocyclic Ligands. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 833-837.
- 369. DREW, M.G.B. et al. Proton transfer in a phenol-based compartmental cryptate; solution and solid-state structural studies. In: *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1994, 3149-3158.
- 370. HUHEEY, J.E., KEITER, E.A., KEITER, R.L. *Anorganische Chemie*, 2.Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995, p.134.
- 371. SCHLAGER, O. et al. The Hexadentate Ligand 1,4,7-Tris(o-aminobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane and Its Complexes with Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II) in Solution and in the Solid State. In: *Inorg. Chem.* 1995, 34, 6440-6448.
- 372. DUPLANICIC, T.J. et al. Mercury(II)-ethylenediamine complexes. Crystal and molecular structure of bis(ethylenediamine)mercury(II) diperchlorate and dithiocyanato(ethylenediamine)mercury(II). In: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 887-890.
- 373. NISHIO, J. et al. Heterodinuclear Ni(II)M(II) (M=Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) complexes of a phenol-based dinucleating macrocycle with dissimilar 4- and 5-coordination sites. In: *Inorg. Chim.Acta*, 1994, 218, 27-32.
- 374. DiVAIRA, M., MANI, F., STOPPIONI, P. Tetraphenylborate adducts of lead(II) coordinated by imidazole-functionalized 1,4,7-triazacyclononanes: crystal and molecular structures. In: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 3209-3213.
- 375. PAYNE, D.H. et al. π-Coordinated nitrile derivatives of halopentacarbonylmanganese(I) and rhenium(I). In: *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2540-2543.
- 376. HALVERSON, F., STAMM, R.F., WHALEN, J.J. The Vibrational Spectrum and Thermodynamic Functions of Acrylonitrile. In: *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 808-816.
- 377. MAZUREK, W. et al. A novel square pyramidal high-spin nickel(II) complex involving the

quinquedentate NNN'-tris[2-(2' pyridyl)ethyl]ethylenediamine. In: J. Chem. Soc. D, 1970, 184-185

- 378. ADDISON, A.W. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 1349 -1356. τ este definit ca (α-β)/60°, unde α= cel mai mare unghi, β= al 2-ea cel mai mare unghi (τ= 1.0 pentru o bipiramidă trigonală ideală; τ= 0.0 pentru o piramidă pătrată ideală).
- 379. SIEDLE, G., KERSTING, B. Preparation and characterization of dinuclear Pd(II) complexes of binucleating tetraaza-thiophenolate ligands. In: *Dalton Trans.* 2006, 2114-2126.
- 380. KHANNA, R.K., MOORE, M.H. Carbamic acid: molecular structure and IR spectra. In: Spectrochim. Acta. 1999, Part A 55, 961-967.
- 381. ARESTA, M. et al. Isolation and structural determination of two derivatives of the elusive carbamic acid. In: *Chem. Commun.* 2000, 1099-1100.
- 382. JABRI, E. et al. The crystal structure of urease from Klebsiella aerogenes. In: *Science*, 1995, 268, 998-1004.
- 383. MANI, F., PERUZZINI, M., STOPPIONI, P. CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study. In: *Green Chem.* 8. 2006, 995-1000.
- 384. BATES, E.D. et al. CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. In: J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 926-927.
- 385. DELL'AMINCO, D.B. et al. Converting Carbon Dioxide into Carbamato Derivatives. In: *Chem. Rev.* 2003, 103, 3857-3898.
- 386. MEYER, F., PRIITZKOW, H. A bridging coordination mode of urea and carbamate at a dinuclear nickel(II) centre. In: *Chem. Commun.* 1998, 1555-1556.
- 387. CAUDLE, M.T., KAMPF, J.W. Carboxylate-Shift-like Dynamic Equilibrium in Bromomagnesium Diethylcarbamate. In: *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5474-5475.
- 388. KITAGAWA, S., KITAURA, R., NORO, S. Functional Porous Coordination Polymers. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2334–2375.
- 389. KITAGAWA, S., NORO, S., NAKAMURA, T. Pore surface engineering of microporous coordination polymers. In: *Chem. Commun.* 2006, 701–707.
- 390. MILLER, J.S., EPSTEIN, A.J. Organic and Organometallic Molecular Magnetic Materials-Designer Magnets. In: Angew. Chem. Int. Ed. 1994, 33, 385–418.
- 391. KAHN, O., MARTINEZ, C.J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials

Toward Memory Devices. In: Science, 1998, 279, 44-48.

- 392. DEAKIN, L., ARIF, A.M., MILLER, J.S. Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling in 1-D and 2-D Extended Structures of Copper(II) Terephthalates. In: *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5072–5077.
- 393. SATO, O., TAO, J., ZHANG, Y.-Z. Control of Magnetic Properties through External Stimuli. In: Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2152–2187.
- 394. FELTHOUSE, T.R., LASKOWSKI, E.J., HENDRICKSON, D.N. Magnetic exchange interactions in transition metal dimers. 10. Structural and magnetic characterization of oxalate-bridged, bis(1,1,4,7,7-pentaethyldiethylene triamine)oxalatodicopper tetraphenylborate and related dimers. Effects of nonbridging ligands and counterions on exchange interactions. In: *Inorg. Chem.* 1977, 16, 1077–1089.
- 395. MA, C. et al. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Series of Novel Isophthalate-Bridged Manganese(II) Polymers with Double-Layer or Double-Chain Structures. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 3316–3325.
- 396. BOURNE, S.A. et al. Self-Assembly of Nanometer-Scale Secondary Building Units into an Undulating Two-Dimensional Network with Two Types of Hydrophobic Cavity. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2111–2114.
- 397. DENG, Z.L. et al. Synthesis and X-ray crystal structure of μ-terephthalato nickel(II) binuclear complex [Ni₂(TPHA)(bpy)₄](ClO₄)₂. In: *Polyhedron*. 1992, 11, 885–887.
- 398. Ferrocenes (Eds.: A. TOGNI, T. HAYASHI), VCH, Weinheim, 1995.
- 399. ASTRUC, D. Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- 400. DeBLASS, A.M. et al. In: *Supramolecular Chemistry* (Eds.: V. BALZANI, L.DeCOLA), Kluwer Academic Publishers, London, 1995, 87–93.
- 401. METZLER-NOLTE, N., SEVERIN, K. In: *Conceptsand Models in Bioinorganic Chemistry* (Eds.:H.- B. KRAATZ, N. METZLER-NOLTE), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 113–133.
- 402. BEER, P.D. Transition-Metal Receptor Systems for the Selective Recognition and Sensing of Anionic Guest Species. In: Acc. Chem. Res. 1998, 31, 71– 80.
- 403. CHAHMA, M., LEE, J.S., KRAATZ, H.-B. Synthesis and electrochemistry of 5-ferroceneglucosamide, 5-ferrocene-glucosamide phosphate and 5-ferrocene-amido-5-adenosine in aqueous solution. In: *J. Organomet. Chem.* 2002, 648, 81–86.
- 404. MOUTET, J.-C. et al. Electrochemical and Complexation Studies of Ferrocenyl Complexes Bearing Terpyridine or Phenanthroline Ligands. In: *Eur. J. Inorg.Chem.* 2002, 692–698.
- 405. HOULTON, A. et al. Molecular materials containig donor and acceptor groups. Synthesis,

structure and spectroscopic properties of ferrocenyl Schiff bases. In: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992, 2235-2241.

- 406. COTTON, F.A. et al. The Simplest Supramolecular Complexes Containing Pairs of Mo₂ (formamidinate)₃ Units Linked with Various Dicarboxylates: Preparative Methods, Structures, and Electrochemistry. In: *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1234–1244.
- 407. KLINGERT, B., RIHS, G. Molecular encapsulation of transition-metal complexes in cyclodextrins. 1. Synthesis and x-ray crystal structure of [(η⁵-C₅H₅)Fe(η⁶-C₆H₆)]PF₆ 2α-CD. 8H₂O. In: *Organometallics*, 1990, 9, 1135–1141.
- 408. TAO, J., XIAO, W. Structural chemistry of organotin ferrocenecarboxylic esters I. Synthesis and spectroscopic studies on dialkyltin esters of ferrocenecarboxylic acid FcCOOH and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid Fc(COOH)₂. In: *J. Organomet. Chem.* 1996, 526, 21–24.
- 409. WANG, X.-B. et al. Intramolecular Rotation through Proton Transfer: $[Fe(\eta^5-C_5H_4CO^{2-})_2]$ versus $[(\eta^5-C_5H_4CO^{2-})Fe(\eta^5-C_5H_4CO_2H)]$. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6022 – 6024.
- 410. TAKUSAGAWA, F., KOETZLE, T.F. A neutron diffraction study of the crystal structure of ferrocene. In: *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1979, 35,1074 1081.
- 411. COOKE, M.W. et al. Structure and Electrochemistry of Various Diruthenium(II,III) Tetrametallocenecarboxylates. In: *Organometallics*, 2002, 21, 5962–5971.
- 412. LOPEZ, C. et al. Ferromagnetic Copper(II) Complex Containing Ferrocenecarboxylato Bridging Ligands. In: *Inorg. Chem.* 2000, 39, 4560–4565.
- 413. TAKUSAGAWA, F:, KOETZLE, T.F. The crystal and molecular structure of 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (triclinic modification): neutron and X-ray diffraction studies at 78 K and 298 K. In: *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1979, 35,2888 – 2896.
- 414. TYLER, L.A. et al. Co(III) Complexes with Coordinated Carboxamido Nitrogens and Thiolato Sulfurs as Models for Co-Containing Nitrile Hydratase and Their Conversion to the Corresponding Sulfinato Species. In: *Inorg. Chem.* 2000, 39, 357 – 362.
- 415. De SANTIS, G. et al. Controlling the acidity of the carboxylic group by a ferrocene based redox switch. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1994, 225, 239 244.
- 416. BEER, P.D. Meldola Medal Lecture. Redox responsive macrocyclic receptor molecules containing transition metal redox centres. In: *Chem. Soc. Rev.* 1989, 18, 409–450.
- 417. KATZ, H.E. et al. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. In: *Nature*, 2000, 404, 478–481.
- 418. BHOSALE, S.V., JANI, C.H., LANGFORD, S.J. Chemistry of naphthalene diimides. In: *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 331–342.

- 419. ANDRIC, G. et al. Spectroscopy of Naphthalene Diimides and Their Anion Radicals. In: *Aust. J. Chem.* 2004, 57, 1011–1019.
- 420. BAUSCHER, M., MANTELE, W. Electrochemical and infrared-spectroscopic characterization of redox reactions of p-quinones. In: *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 11101–11108.
- 421. LANGFORD, S.J., LATTER, M.J., WOODWARD, C.P. Progress in Charge Transfer Systems Utilizing Porphyrin Donors and Simple Aromatic Diimide Acceptor Units. In: *Photochem.Photobiol.*, 2006, 82, 1530–1540.
- 422. LEE, H.N. et al. Pyrophosphate-Selective Fluorescent Chemosensor at Physiological pH: Formation of a Unique Excimer upon Addition of Pyrophosphate. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3828–3829.
ANEXE

Anexa 1. Metodele generale de sinteză și studiu ale compușilor coordinativi macrociclici Comentarii generale: Toți solvenții au fost uscați, folosind agenți de uscare corespunzători, distilați înainte de folosire și păstrați în atmosferă de argon. Reacțiile de sinteză a combinațiilor complexe ale metalelor au fost efectuate în atmosferă de argon folosind tehnica Schlenk standard. Acizii ferocencarboxilic si 1,1'-ferocen-dicarboxilic au fost procurați de la firma Aldrich. Toți ceilalți compuși și reactivi au fost achiziționați de la firma Merck și Sigma-Aldrich. **Punctul de topire** a fost determinat în capilare. **Spectrele în IR** au fost înregistrate la spectro-metrul Bruker VECTOR 22 FT-IR în formă de pastile cu KBr. **Spectrele electronice de absor-bție** au fost înregistrate la spectrofotometrul Jasco V-570 UV/Vis/near IR. **Măsurătorile ciclovoltametrice** au fost efectuate la 25°C cu ajutorul potentiostatului/galvanostat EG&G Princeton Applied Research modelul 263 A. Celula conține electrodul lucrător de Pt , un electrod auxiliar cu fir de Pt, și un electrod cu fir de Ag ca electrod de referință. Concentrația soluțiilor de lucru a fost de 0,10 M în electrolitul de suport [ⁿBu₄N][PF₆] și concentrația mostrei fiind cca. 1,0x10⁻³ M. In calitate de standard intern s-a folosit hexafluorofosfatul de cobaltocen [Cp₂Co][PF₆] $E(Cp_2Co⁺/Cp_2Co) = -1,345V$ vs Cp₂Fe⁺/Cp₂Fe (i.e., - 0,945V versus ESC). Toate valorile

Măsurătorile dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice au fost efectuate la magnetometrul SQUID (MPMS Quantum Design) în intervalul de temperatură 2–300 K cu un câmp magnetic extern de 0,2 T. Datele susceptibilității detectate s-au corectat în baza diamagnetizmului prin utilizarea constantelor tabulate Pascal Os. Pentru determinarea magnitudinii interacțiunii de schimb a χM versus T, datele experimentale au fost analizate folosind spin Hamiltonia-nul de schimb isotopic Heisenberg-Dirac-van-Vleck (HDvV) pentru complecșii binucleari [2]:

potențialului sau transformat în comparație cu ESC de referință folosind valorile tabulare [1].

$$H = -2JS_1S_2 + \sum_{i=1}^{2} \left[D_i \left(\hat{S}_{iz}^2 - \frac{1}{3} S_i(S_i + 1) \right) + g_i \mu_B B_\tau \hat{S}_{i\tau} \right]$$
(ec. 1)
$$\tau = x, y, z$$

Spectrele RMN ¹H și ¹³C au fost înregistrate la spectrometrul Bruker Avance DPX-200 sau Varian 300. Analiza elementală s-a efectuat la analizatorul Vario EL (Elementar Analysen Systeme GmbH). Studiul cu raze-X. Monocristale adecvate ale compușilor selectați au fost montate pe vârful unei fibre de sticlă folosind ulei perfluorpolieteric. Seturile de date au fost colectate la 210 (2) K folosind difractometrul Bruker SMART CCD sau STOE IPDS-2T. În timpul experimentului a fost folosită radiația grafit-monocromatica Mo-K α ($\lambda = 0,71073$). Datele au fost prelucrate cu ajutorul programelor SAINT [3] sau STOE X-AREA [4], iar corecția de absorbție folosind SADABS [5]. Structurile au fost soluționate prin metoda directă folosind SHELXS-86 [6] și rafinarea prin tehnica matricei depline a pătratelor mici în baza tuturor datelor împotriva F2 folosind SHELXL-97 [7] Programul PLATON a fost utilizat pentru căutarea unei simetrii mai înalte [8]. Atomii de hidrogen au fost plasați în pozițiile calculate și rafinați ca atomi echitabili cu parametrii de deplasare izotropă. Toți atomi non-hidrogen au fost rafinați anizotropic, cu excepția celor ai unor molecule de solvent dezordonate.

Sărurile de perclorat ale complecșilor metalelor de tranziție sunt periculoase și pot exploada. S-au preparat numai cantități mici și cu o atenție sporită.

Anexa 2

2.1. METODELE DE SINTEZĂ ȘI CERCETARE ALE LIGANZILOR MACROCICLICI Sinteza ligandului $H_2L.6HCl$ (Figura 2.1 din compartimentul 2.1)

1) 4-terț-Butil-2,6-dimetilbrom benzen (II)

La soluția de 5-*terț*-Butil-1,3-dimetilbenzen (I) (89,3 g, 0,55 mol) în tetraclormetan (60 ml) s-a adăugat fier metalic (praf) (3,1 g, 10 mol-%). Apoi la acest amestec la temperatura de 0°C și protejat de lumină s-a adăugat cu picătura timp de 2 ore soluția de brom (Br₂) (87,9 g, 0,55 mol) în tetraclormetan (30 ml). După adăugarea completă a bromului, amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore la temperatura camerei. La sfârșitul reacției, amestecul reactant a fost spălat cu o soluție apoasă saturată de tiosulfat de sodiu (100 ml), apoi cu o soluție de hidroxid de sodiu de 2 M (3x50 ml) și apă (3x50 ml), uscat cu sulfat de magneziu anhidru. Solventul a fost evaporat la o presiune redusă. Randamentul 126,5 g (95%). Recristalizarea din etanol produce **2** în formă de ace incolore. T.top 47-49°C. Analiza elementală (%) pentru C₁₂H₁₇Br (241,7 g mol⁻¹) calculat; C 59,76, H 7,10; determinat; C 59,35, H 7,31. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,26 (9 H, s, ArC(CH₃)₃), 2,40 (6 H, s, ArCH₃), 7,02 (2 H, s, ArH), ¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24,0, 31,3, 34,3, 124,4, 125,4, 137,6, 149,6.

2) 1,3-Bis(diacetoximetil)-2-brom-5-terţ-butilbenzen (III)

La soluția de **II** (96,5 g, 0,40 mol) în anhidridă acetică (800 ml) a fost adăugat cu picătura acid sulfuric concentrat (120 ml), în așa mod, ca temperatura să fie menținută mai jos de 10°C. Apoi la această soluție a fost adăugat cu picătura soluția de oxid de crom(VI) (140,0 g, 1,40 mol) în anhidridă acetică (700 ml) la temperatura de -10°C. La sfârșitul reacției, amestecul reactant a fost adăugat la amestecul de apă cu gheată (8000 ml) cu o agitare foarte intensă și apoi lăsat pentru 12 ore la temperatura camerei. Precipitatul gălbui obținut s-a filtrat și spălat cu apă, apoi uscat în vacuum. Randamentul 138,4 g (73%). Recristalizarea din etanol produce **III** sub formă de praf incolor. T.top.151-153°C. Analiza elementală (%) calculat pentru C₂₀H₂₅BrO₈ (473,32 g mol⁻¹) C 50,75, H 5,32; determinat; C 50,68, H 5,15. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,35 (9 H, s, ArC(CH₃)₃), 2,16 (12 H, s, ArCH(OCOCH₃)₂), 7,61 (2 H, s, ArH), 7,97 (2 H, s, ArCH(OC OCH₃)₂). ¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 20,5, 30,9, 34,9, 88,9, 119,5, 126,1, 135,2, 151,1, 168,1.

3) 2-Brom-5-tert-butilbenzol-1,3-dicarboxialdehidă(IV)

La suspensia de **III** (104,1 g, 0,22 mol) în metanol (500 ml) la temperatura de 0°C a fost adăugat cu picătura acid sulfuric concentrat (1100 ml). Soluția de culoare oranj obținută a fost agitată timp de o oră la temperatura camerei. Apoi, la temperatura de 0°C, la această soluție a fost adăugat cu picătura apă (2000 ml). Precipitatul gălbui rezultat a fost filtrat, spălat cu apă și uscat în vacuum. Randamentul 57,5 g (97%). Recristalizarea din diclormetan/ciclohexan produce **IV** sub formă de un produs solid cristalin incolor. T.top. 85-87°C. Analiza elementală (%) pentru $C_{12}H_{13}BrO_2$ (269,14 g mol⁻¹) calculat; C 53,55, H 4,87; determinat; C 53,24, H 5,01. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,36 (9 H, s, ArC(CH₃)₃), 8,16 (2 H, s, ArH, 10,54 (2 H, s, ArCHO). - ¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 30,7, 34,8, 127,9, 132,3, 133,9, 151,8, 190,7. **4) 1,2-Bis(4-tert-butil-2,6-diformilfeniltio)etan (V)**

Suspensia de carbonat de potasiu (20,73 g, 150,0 mmol) în N,N-dimetilformamidă (150 ml) a fost amestecată cu 1,2-etanditiol (4,71 g, 50,0 mmol) și **IV** (26,91 g, 100 mmmol). Amestecul reactant a fost agitat 24 ore la temperatura de 50°C. După aceasta, la acest amestec a fost adăugat cu picătura apă (500 ml) producând un precipitat, care a fost filtrat, spălat cu apă și uscat în vacuum. Produsul obținut este solid și de culoare galbenă deschisă. Randamentul 22,44 g (95%). Recristalizarea din diclormetan/ciclohexan produce **V** sub forma unui produs solid incolor. T.top. 176-178°C. Analiza elementală (%) pentru $C_{26}H_{30}O_4S_2$ (470,65 g mol⁻¹) calculat; C 66,37, H 6,72, S 13,53; determinat; C 66,58, H 6,60, S 13,33. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,31 (18 H, s, ArC(CH₃)₃), 2,96 (4 H, s, (ArSCH₂)₂), 8,11 (4 H, s, ArH), 10,67 (4 H, s, ArCHO). ¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 30,9, 35,2, 38,5, 131,3, 136,9, 138,3, 153,9, 191,0.

5) Tioeterul biciclic (VI)

La amestecul de diclormetan (450 ml) și etanol (150 ml) timp de 6 ore a fost adăugat cu picătura simultan soluțiile de V (7,06 g, 15,0 mmol) în diclormetan (150 ml) și soluția de bis-(2aminoetil)amin (dietilentriamnă) (3,10 g, 30,0 mmol) în etanol (150 ml). Amestecul reactant rezultat a fost agitat la temperatura camerei timp de 18 ore. Apoi diclormetanul a fost distilat la presiune redusă. La soluția etanolică rămasă a fost adăugată soluția de borhidrură de sodiu (4,54 g, 120,0 mmol) în etanol (150 ml) și amestecul a fost agitat la temperatura camerei timp de 2 ore. După o acidulare cu acid clorhidric concentrat până la pH = 1, suspensia incoloră obținută a fost distilată la presiune redusă până la sec. Rezidiul obținut a fost dizolvat în apă (150 ml) și diclormetan (300 ml). Faza apoasă a fost ajustată până la pH = 13 cu soluție de hidroxid de potasiu de 3 M și amestecul eterogen a fost agitat intens timp de 30 min la temperatura camerei. Fazele au fost separate și din faza apoasă a fost extras restul compusului cu diclormetan (5x50 ml). Fazele organice combinate au fost deshidratate cu sulfat de sodiu anhidru și apoi solventul a fost distilat la o presiune scăzută. Produsul obținut este un solid de culoare galbenă deschisă în formă de spumă. Randamentul 8,80 g (96%). Recristalizarea din diclormetan/metanol produce **VI** sub formă de praf incolor. T.top. 223-225° C. Analiza elementală (%) pentru C₃₄H₅₆N₆S₂ (612,99 g mol⁻¹) calculat; C 66,62, H 9,21, N 13,71, S 10,09; determinat; C 66,28, H 8,97, N 14,01, S 10,30. – ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,24 (18 H, s, ArC(CH₃)₃), 2,34 (6 H, s, NH), 2,81-2,91 (16 H, m, HN(CH₂CH₂)₂), 3,15 (4 H, s, (ArSCH₂)₂), 3,87 (8 H, s, ArCH₂NH), 7,21 (4 H, s, ArH). - ¹³C{¹H} RMN (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 32,2, 35,5, 38,1, 49,9, 50,4, 55,0, 128,4, 131,0, 145,1, 153,1.

6) Tioeterul biciclic metilat (VII)

Amestecul din **VI** (6,13 g, 10,0 mmol), soluția apoasă de aldehidă formică (37%, 15 ml) și acid formic (20 ml) a fost refluxat timp de 12 ore. Apoi acest amestec a fost distilat la presiune joasă până la sec. La rezidiul obținut a fost adăugată apă (50 ml) și diclormetan (100 ml). Faza apoasă a fost ajustată până la pH = 13 cu soluția 3M de hidroxid de potasiu. Fazele au fost separate și faza apoasă a fost extrasă cu diclormetan (3x100 ml). Fazele organice combinate au fost deshidratate cu sulfat de sodiu anhidru. Solventul a fost distilat la presiune redusă. În final a fost obținut un solid incolor în formă de spumă. Randamentul 6,02 g (86%). Recristalizarea din diclormetan/etanol produce **VII** sub forma unui solid cristalin incolor. T.top. 157-159°C. Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₈N₆S₂ (697,15 g mol⁻¹) calculat; C 68,91, H 9,83, N 12,06, S 8,82; determinat; C 68,95, H 10,11, N 11,73, S 9,17. – ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,21 (18 H, s, ArC(CH₃)₃), 1,95 (12 H, s, ArCH₂NCH₃), 2,19 (6 H, s, CH₃N(CH₂CH₂)₂), 2,48 - 2,54 (16 H, m, CH₃N(CH₂ CH₂)₂), 3,02 (4 H, s, (ArSCH₂)₂), 3,70 (8 H, s, ArCH₂NH), 7,22 (4 H, s, ArH). - ¹³C{¹H} RMN (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31,7, 34,8, 37,8, 42,7, 43,2, 56,2, 56,6, 62,4, 126,7, 131,4, 144,5, 150,8.

7) Ligandul macrociclic metilat H₂L·6HCl (VIII)

La soluția de sodiu (3,45 g, 0,15 mol) în amoniac lichid (150 ml) la temperatura de -78°C a fost adăugată cu picătura soluția de 7 (3,49 g, 5,00 mmol) în tetrahidrofuran absolut (50 ml). Amestecul reactant s-a agitat timp de 3 ore la -78°C. Apoi la acest amestec a fost adăugată clorură de amoniu solidă (8,02 g, 0,15 mol). Suspensia incolora obținută a fost lăsată peste

noapte la temperatura camerei. Solventul rămas a fost distilat la presiune scăzută. Rezidiul obținut a fost dizolvat în apă și acidulat cu acid clorhidric concentrat (5 ml). După distilarea solventului la presiune scăzută rezidiul incolor a fost dizolvat în metanol (3x50 ml), apoi în etanol/metanol 3:1 (2x50 ml) și în final a fost filtrat. Filtratele obținute au fost combinate și solventul a fost distilat la presiune scăzută. Produsul **VIII** a fost obținut ca un solid incolor. Randamentul 3,44 g (77%). Recristalizarea din diclormetan/ metanol produce **VIII** în formă de praf incolor. T.top. 224-226°C. Analiza elementală (%)pentru C₃₈H₇₂Cl₆N₆S₂ (889,88 g mol⁻¹) calculat; C 51,29, H 8,16, N 9,44, S 7,21; determinat; C 50,97, H 7,85, N 9,26, S 6,83. – ¹H RMN (200 MHz, D₂O): δ (ppm) = 1,29 (18 H, s, ArC(CH₃)₃), 2,82 (6 H, s, CH₃N(CH₂CH₂)₂), 2,86 (12 H, s, ArCH₂NCH₃), 3,68-3,80 (16 H, m, CH₃N(CH₂CH₂)₂, 4,53 (8 H, s, ArCH₂NCH₃), 7,48 (4 H, s, ArH). - ¹³C{¹H} RMN (50 MHz, D₂O): δ (ppm) = 30,7, 34,1, 40,6, 40,8, 50,3, 51,86, 62,2, 131,2, 143,7, 147,7.

Ligandul macrociclic H_2L^1 a fost sintetizat prin aceeași metodă cum este descris pentru H_2L ·6HCl, doar că în calitate de reagent inițial a fost luat 1,3-dimetilbenzen, reacțiile producându-se într-un volum mai mare de solvenți organici din cauza solubilității reduse a reagenților inițiali, precum și a produselor intermediare obținute.

Sinteza ligandului H₂L^{Et}· 6HCl

Compusul IXa: Soluția de **VI** (9,44 g, 15,4 mmol) în anhidridă acetică (90 ml) a fost agitată la 50° C timp de 6 ore. După distilarea solventului la presiune redusă, restul solid a fost dizolvat în soluția apoasă de hidroxid de potasiu (3 M, 100 ml) și diclormetan (100 ml). Straturile au fost separate și faza apoasă a fost extrasă cu diclormetan (3×50 mL). Fazele organice au fost combinate, spălate cu apă (50 ml) și deshidratate cu sulfat de sodiu anhidru. Evaporarea solventului produce **IXa** ca o substanță solidă (13,1 g, 98%). T.top. 236 °C. Acest material a fost folosit pentru etapa următoare fără o purificare mai avansată. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1,06–1,26 (m, 18 H, ArC(CH3) 3), 1,94–2,23 (m, 18 H, NCOCH3), 2,82–3,35 (m, 20 H, NCH2CH2 şi SCH2), 4,47–4,74 (m, 8 H, ArCH2), 6,91–7,10 (m, 4 H, ArH) ppm. IR (KBr): v = 3456 m, 2963 s, 2871 w, 1652 vs, v (CO), 1559 vw, 1474 m, 1418 s, 1363 m, 1313 vw, 1238 w, 1195 w, 1131 vw, 1094 vw, 1062 vw, 1035 vw, 988 vw, 950 vw, 878 vw, 603 w cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru C₄₆H₆₈N₆O₆S₂·CH₃COOH (865.19 + 60.05) s-a calculat; C 62,31, H 7,99, N 9,52, S 7,26; determinat; C 62,33, H 8,79, N 9,23, S 6,66.

Compusul Xa: Soluția de **IXa** (8,65 g, 10,0 mmol) în tetrahidrofuran (50 ml) a fost adăugată cu picătura la suspensia tetrahidroaluminat de litiu (4,55 g, 120 mmol) în tetrahidrofuran (200 ml). Amestecul reactant a fost refluxat timp de 12 ore. La amestecul reactant fierbinte a fost adăugată apă (10 mL) cu picătura în cantități mici, urmată de soluția apoasă de 3M de hidroxid de potasiu

(30 ml), din cauza reacției violente la această etapă. Amestecul reactant a fost refluxat suplimentar o oră pentru a fi siguri de hidroliza completă a sărurilor de aluminiu. După răcire pană la temperatura camerei, fazele organice au fost separate de rezidiul alb. Acest rezidiu a fost extras cu tetrahidrofuran fierbinte (3×100 ml). Fazele organice au fost combinate și deshidratate cu sulfat de sodiu anhidru. Evaporarea solventului duce la formarea compusului **Xa** în formă de ulei gălbui, care a fost folosit în etapa următoare fără o purificare mai avansată. Randamentul 6,80 g, (87 %). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 0,85-1,00$ (m, 18 H, NCH2CH3), 1,23 [s, 18 H, ArC(CH3)3], 2,29– 2,55 (m, 28 H, NCH2CH3 si NCH2CH2N), 2,70 (s, 4 H, SCH2), 3,62 (s, 8 H, ArCH2N), 7,41 (s, 4 H, ArH) ppm. 13C NMR (50 MHz, CDCl3): $\delta = 13,6, 13,8$ (CH3), 32,5 [ArC(CH3)3], 35,8 [ArC(CH3)3], 37,0 (ArSCH2), 49,0 (CH2), 51,0 (CH2), 52,3 (CH2), 53,0 (CH2), 58,7 (CH2), 125,8 (CH), 129,1 (CAr), 145,0 (CAr), 152,1 (CAr) ppm. IR (Nujol): v = 3417 m, 2964 vs, 2869 s, 2809 s, 2354 vw, 2327 vw, 1730vw, 1713 vw, 1691 vw, 1659 vw, 1642 vw, 1631 vw, 1600 w, 1555 vw, 1513 vw, 1463 m, 1383 m, 1363 m, 1292 w, 1262 s, 1223 w, 1173 w, 1096 s, 1073 s, 865 vw, 802 s, 710 vw, 663 vw cm⁻¹.

H₂L^{Et}·6HCl: La solutia de sodiu (3,45 g, 150,0 mmol) în amoniac lichid (150 ml) a fost adăugată cu picătura soluția compusului Xa (3,91 g, 5,00 mmol) în tetrahidrofuran (50 ml) la -78°C. Amestecul reactant de culoare albastră a fost agitat la -78 °C adițional încă o oră pentru a fi siguri de deprotectarea completă a macrociclului. Clorura de amoniu solidă a fost adăugată în porții mici la -78°C pentru a distruge agentul reducător. Suspensia incoloră rezultată a fost lăsată să atingă temperatura camerei. După 12 ore, solventul rămas a fost distilat la presiune redusă. Rezidiul rămas a fost dizolvat în apă (50 ml) și pH-ul suspensiei a fost ajustat cu HCl (conc) pană la ~ 1 producând o soluție pal-gălbuie de H₂L^{Et} ca o sare hexaclorhidrată. Pentru eliminarea sării anorganice, soluția a fost concentrată în vacuum până la un volum de circa 20 ml. După aceea a fost adăugat metanol (ca. 60 ml) și soluția rezultantă a fost filtrată pentru separarea NaCl si NH₄Cl. Ultimele două stadii au fost repetate de câteva ori în această ordine până când nu se mai precipită săruri la adăugarea de MeOH. După aceea a fost adăugată cantitate de 100 ml de etanol și după 1–2 ore, produsul se precipită ca o substanță solidă de culoare pală-gălbuie. Randamentul: 2,82 g, (58%). ¹H NMR (200 MHz, D₂O): $\delta = 1,29$ (s, 18 H, ArC(CH3)3), 1,39 (m, 18 H, CH2CH3), 3,33 (m, 12 H, CH2CH3), 3,75–3,90 (m, 16 H, N(CH2CH2)2), 4,59 (s br, 8 H, ArCH2N), 7,56 (s, 4 H, ArH) ppm. ¹³C NMR (50 MHz, D₂O): δ = 9,09 (CH3), 9,21 (CH3), 31,49 (ArC(C H3)3), 34,90 (ArC(CH3)3), 47,41 (CH2), 48,73 (CH2), 50,19 (CH2), 50,39 (CH2), 59,44 (CH2), 131,74 (CH), 132,00 (CAr), 147,00 (CAr), 149,00 (CAr) ppm. Acest compus a fost destul de pur pentru prepararea combinațiilor complexe ale metalelor. IR (KBr:) v = 3407 vs, 2962 vs, 2624 vs, 1690 s, 1630 m, 1451 vs, 1400 vs, 1231 m, 1161 s, 1031 s, 898 vs, 801 vs,565 vs cm⁻¹.

Sinteza ligandului H₂L^{Pr}· 6HCl

Compusul IXb: Prepararea acestui ligand a fost analoagă cu cea a **IXa**, cu excepția că a fost folosită anhidrida propionică în loc de anhidrida acetică. **IXb** a fost obținut ca o substanță solidă incoloră (8,92 g, 94%). T.top. 170–176 °C. Acest compus a fost folosit în etapa următoare fără o puruficare mai avansată. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,17$ (m, 18 H, NCOCH2CH3), 1,25–1,36 (m, 18 H, ArC(CH3)3), 2,70 (m, 12 H, NCOCH2CH3), 3,06–3,68 (m, 20 H, N(CH2 CH2N)2 + ArSCH2), 4,90 (s, 8 H, ArCH2N), 7,00–7,06 (m, 4 H, ArH) ppm. IR (KBr): v = 3441 w, 2967 m, 2939 m, 2876 w, 1724 vw, 1648 vs, 1563 vw, 1468 s, 1421 s, 1378 w, 1364 w, 1198 m, 1184 m, 1120 vw, 1079 w, 1052 w, 970 vw, 879 vw, 815 vw, 726 vw, 683 vw, 573 vw, 535 vw cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru C₅₂H₈₀N₆O₆S₂ (949,36): calculat; C 65,79, H 8,49, N 8,85, S 6,76; determinat; C 65,02, H 8,52, N 8,28, S 6,16.

Compusul Xb: Prepararea acestui compus a fost analoagă cu **IXb.** Compusul **Xb** a fost obținut în formă de ulei de culoare galbenă care se cristalizează la păstrare. Recristalizarea din etanol produce 5,02 g (58%) de compus analitic pur. T.top. 128°C. ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta =$ 0,77 (t, ³*J* = 7,2Hz, 18 H, NCH2CH2CH3), 1,23 (s, 18 H, ArC(CH3)3), 1,14–1,40 (m, 12 H, NCH2CH2CH3), 2,26 (t, ³*J* = 7.2Hz, 12 H, NCH2CH2CH3), 2,48 (s, 16 H, NCH2CH2CH2N), 2,63 (s, 4 H, ArSCH2), 3,60 (s, 8 H, ArCH2N), 7,45 (s, 4 H, ArH) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta =$ 12,3 (NCH2CH2CH3), 21,2(NCH2CH2CH3), 21,6 (NCH2CH2CH3), 31,8 (ArC(CH3)3), 35,2 (ArC(CH3)3), 35,7 (ArSCH2), 51,5 (CH2), 52,4 (CH2), 56,1 (CH2), 58,2 (CH2), 59,2 (CH2), 124,7 (CH), 127,7 (CAr), 144,2 (CAr), 151,4 (CAr) ppm. IR (KBr): v = 2958 s, 2933 s, 2870 m, 2817 m, 1460 m, 1404 w, 1380 w, 1361 w, 1079 m, 893 w, 647 w cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru C₅₂H₉₂N₆S₂ (865,46): calculat; C 72,16, H 10,71, N 9,71, S 7,41; determinat; C 71,92, H 10,86, N 9,60, S 7,30.

Compusul H₂**L**^{Pr}·**6HCl**: Prepararea acestui compus a fost analoagă cu a compusului H₂**L**^{Et} ·6HCl, cu exceptia că în calitate de material inițial a fost folosit **Xb** (4,32 g, 5,00 mmol). Sarea hidroclorică a fost obținută ca un solid de culoare galbenă-pală (3,33 g, 63%). ¹H NMR (200 MHz, D₂O): $\delta = 0,71$ (t, ³*J* = 7.2 Hz, 18 H, NCH2CH2CH3), 1,04 (s, 18 H, C(CH3)3), 1,60–1,35 (m, 12 H, NCH2CH2CH3), 2,87 (m, 12 H, NCH2CH2CH3), 3,44 (m, 16 H, NCH2CH2N), 4,30 (s, 8 H, ArCH2N), 7,25 (s, 4 H, ArH) ppm. ¹³C{1H} NMR (50 MHz, D₂O): $\delta = 10,4$ (CH3), 17,2 (CH2), 17,4 (CH2), 30,7 (ArC(CH3)3), 34,8 (ArC(CH3)3), 35,5 (CH2), 47,3 (CH2), 48,7 (CH2), 56,0 (CH2), 59,6 (CH2), 61,9 (CH2), 131,1 (CH), 134,3 (CAr), 147,9 (CAr), 158,4 (CAr) ppm.

IR (KBr): v = 3427 w, 2967 vw, 2878 w v(CH), 2465 w, 1629 s v(CO), 1471 w, 1384 m, 1364 m, 1300 s, 1200 m, 1150 m, 1051 s, 996 s, 967 s, 806 vs, 755 vs, 601 vs cm⁻¹. Acest compus a fost destul de pur pentru prepararea combinațiilor complexe ale metalelor.

Anexa 2.1

2.1. Metodele de sinteză și datele spectrale ale coLmbinațiilor complexe macrociclice din compartimentul 2

1. $[(L)Ni_2(\mu-Cl)]ClO_4$ (1-ClO₄)

La suspensia de H₂L·6HCl (890 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția de NiCl₂ 6H₂O (476 mg, 2,00 mmol) în metanol (2 ml). După aceea la amestecul reactant a fost adăugată soluția de Et₃N (810 mg, 8,00 mmol) în metanol (2 ml) producând o soluție roșieînchisă. După o agitare de 3 zile la temperatura camerei, produsul reacției a fost precipitat prin adăugarea LiClO₄·3H₂O (800 mg, 5,00 mmol) solid. Precipitatul microcristalin de culoare galbenă a fost izolat prin filtrare, spălat cu 5 ml de etanol rece și 5 ml de eter, și uscat în vacuum. Acest produs a fost recristalizat din câtiva mililitri de acetonitril. Randamentul 782 mg (85 %). T.top. 291°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 2965, 2900, 2866 (C-H), 1096 (ClO₄⁻), 625 (ClO₄⁻). UV/vis (CH₃CN): $\lambda_{max} = 658$ (27), 807 (32) 920 (59), 1002 nm (80 M⁻¹ cm⁻¹). CV (CH₃CN, E (V) vs SCE) $E_{1/2}^{1} = +0.38$ ($\Delta Ep 85 \text{ mV}$); $E_{1/2}^{2} = +1.37$ (irev.) Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄Cl₂N₆Ni₂O₄S₂ (921.38): calculat; C, 49,54; H, 7,00; N, 9,12; S, 6,96, determinat; C, 48,20; H, 6,73; N, 8,80; S, 6,64. Sarea de tetrafenilborat [(L)Ni₂(μ-Cl)]BPh₄ (1-BPh₄) a fost preparată adăugând excesul de NaBPh₄ (342 mg, 1,0 mmol) la soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). Compusul de culoare galbenă, microcristalin a fost izolat prin filtrare, recristalizat încă odată din amestecul de soluții MeCN/EtOH (1:1) și uscat în vacuum. Randamentul 99,3 mg (87%). T.top. 297°C (se descompune fără topire). IR (KBr, cm⁻¹): v =2965, 2900, 2866 (C-H), 732, 704 (BPh₄⁻). Analiza elementală (%) pentru C₆₂H₈₄BClN₆Ni₂S₂. calculat; C, 65,26; H, 7,42; N, 7,36; S, 5,62. (1141,15) determinat; C, 65,01; H, 7,54; N, 7,52; S, 5,43.

2. [(L)Ni₂(µ-ClO₄)]ClO₄ (2-ClO₄)

La soluția de 1-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) în MeCN (30 ml) a fost adăugat Pb(ClO₄)₂ (44,7 mg, 0,100 mmol) solid. Amestecul reactant a fost agitat timp de 2 ore, apoi sedimentul de PbCl₂ a fost înlăturat prin filtrare. La soluția galben-închisă de filtrat a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (321 mg, 2,00 mmol) în EtOH (100 ml). Soluția a fost concentrată în vacuum, care duce la formarea unui precipitat de culoare verde închisă, care a fost izolat prin filtrare și uscat la aer. Randamentul: 148 mg (75%). T.top. 308-309°C (se descompune). IR (KBr, cm⁻¹) v = 1113

(vs, $v_3(ClO_4^-)$), 1097 (vs, $v_3(ClO_4^-)$), 624 (s, $v_4(ClO_4^-)$). UV/Vis (MeCN): λ (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 578 (129), 1066 (86) nm. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄Cl₂N₆Ni₂O₈S₂·EtOH·H₂O (985,37 + 64,08): calculat; C 45,78, H 6,92, N 8,01, S 6,11; determinat; C 46,06, H 6,82, N 8,06, S 6,00.

3. [(L)Co₂(μ -Cl)]ClO₄ (**3-ClO₄**) Acest compus a fost sintetizat exact prin aceeaşi metodă ca şi compusul **1-**ClO₄. Compusul microcristalin de culoare cafenie a fost filtrat, spălat cu 5 ml de etanol rece şi 5 ml de eter şi uscat în vacuum. Randamentul: 800 mg (87 %). T.top. 280°C (descomp.); IR (KBr, cm⁻¹): 1091 (v₃ (ClO₄⁻)), 623(s, v₄(ClO₄⁻)). Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄Cl₂Co₂N₆O4S₂ (921.86): calculat; C 49,51, H 7,00, N 9,12, S 6,96; determinat; C 49,28, H 7,02, N 8,99, S 6,98; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ɛ) 357 (1533), 468 (590), 545 (162), 571 (137), 1237 nm (23 M⁻¹ cm⁻¹); CV (CH₃CN, 295 K, 0,1 M ⁿBu₄NPF₆, *E* (V) vs SCE): E¹_{1/2} = +0,47 (ΔE_p 136 mV), E²_{1/2} = +0,97 (irr.). Sarea tetrafenilborat [(L)Co₂^{II}(μ -Cl)]BPh₄ (3-BPh₄) a fost preparată adăugând excesul de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de **3**-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). Precipitatul de culoare cafenie, microcristalin a fost izolat prin filtrare, recristalizat încă odată din amestecul de soluții MeCN/EtOH (1:1) şi uscat în vacuum. Randamentul 103 mg (90 %). T.top. 290 °C (descomp.); Analiza elementală (%) pentru C₆₂H₈₄BClCo₂N₆S₂ (1141,63): calculat; C 65,23, H 7,42, N 7,36, S 5,62; determinat; C 64,85, H 7,98, N 8,06, S 5,21; IR (KBr, cm⁻¹): 732 (BPh₄⁻) 704 (BPh₄⁻); UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ɛ) 469 (590), 545 (163), 569 (142), 1237 nm (25 M⁻¹ cm⁻¹).

4. [(L)Ni₂(µ-OAc)]ClO₄ (4-ClO₄)

La soluția de **1-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugat NaOOCCH₃ (80 mg, 0,12 mmol) solid. Culoarea amestecului reactant imediat sa schimbat de la galben la verdeînchis. Amestecul reactant a fost agitat timp de 2 ore. Apoi la acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (800 mg, 5,00 mmol) în metanol (2 ml). Sedimentul microcristalin de culoare verde-închisă obținut a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul: 76 mg (80%). T.top. 327°C (descomp). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 440(467), 523 (170), 542 (sh, 121), 565 (sh, 64), 608 (sh, 21), 1262 (33). IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1587 (ν_{as} (C-O)), 1434 (ν_{s} (C-O)). Sarea tetrafenilborat [(L)Ni^H₂(µ-Ac)]BPh₄ (4-BPh₄), a fost preparată adăugând un exces de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 4-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1585 (ν_{as} (C-O)), 1431 (ν_{s} (C-O)), 732, 703 (BPh₄). Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₇ClNi₂N₆O₆S₂: calculat; C 50.81; H 7,14; N 8,89; S 6,78; determinat; C 49,72; H 7,36; N 8,62; S 6,20.

5. [(L)Co₂(µ-OAc)]ClO₄ (5-ClO₄)

Soluția de acetat de sodiu (12,3 mg, 0,150 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la soluția de **3**-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (50 ml). Amestecul a fost agitat timp de 2 ore, timp în care culoarea soluției s-a schimbat de la maro la roșu pal. La acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (800 mg, 5,00 mmol) în metanol (2 ml). Sedimentul microcristalin de culoare roșu-pal obținut a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul: 76 mg (80%). T.top. 327°C (descomp).¹H NMR (CD₃CN): δ = 200,5 (s br, 4H, CH2), 178,5 (s br, 3H, OOCCH3), 147,4 (s br, 4H, CH2), 132,5 (s, 6H, NCH3), 77,8 (s br, 4H, CH2), 76,9 (s, 4H,CH2), 36,1 (s, 12H, NCH3), 22,3 (s, 4H, ArH), 8,4 (s, 18H, CH3), -53,0 (s br, 4H, CH2), -66,0 (s br, 4H, CH2). UV/vis (CH₃CN): λ_{max}/nm (ϵ/M^{-1} cm⁻¹) = 440(467), 523 (170), 542 (sh, 121), 565 (sh, 64), 608 (sh, 21), 1262 (33). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1587 (v_{as}(C-O)), 1434 (v_s(C-O)). Sarea tetrafenilborat [(L)Co^H₂(µ-Ac)]BPh₄ (5-BPh₄), a fost preparată adăugând excesul de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 5-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1585 (v_{as}(C-O)), 1431 (v_s(C-O)), 732, 703 (BPh₄). Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₇ClCo₂N₆O₆S₂: calculat; C 50,81; H 7,14; N 8,89; S 6,78; determinat; C 49,72; H 7,36; N 8,62; S 6,20.

6. [(L)Cr^{III}H₂ (µ-OAc)](ClO₄)₂ (6-ClO₄)

La soluția curățată cu argon de H₂L·6HCl (890 mg, 1 mmol) în MeOH (50 ml) s-a adăugat CrCl₂ (245 mg, 2,0 mmol) solid. După aceea a fost adăugată soluția de NEt₃ (808 mg, 8,0 mmol) în MeOH (1ml), urmată de acetatul de sodiu (164 mg, 2,0 mmol). După o agitare timp de 12 ore, balonul a fost expus la aer, care în timp a devenit de culoare verde închis, la care a fost adăugat LiClO₄·3H₂O solid (802 mg, 5,00 mmol). După o păstrare de câteva săptămâni s-au format cristalele de culoare verde a complexului dat. Randamentul: 340 mg (35%). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1629 (s, v_{as}(OAc)), 1412 (sh, v_s(OAc)), 1094 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 625 (s, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN, 2.0.10⁻³ M): λ_{max} /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 586 (222). Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₉Cl₂CrN₆O₁₀S₂·4H₂O (*M* = 981.04 + 72.06): calculat; C 45,62, H 7,37, N 7,98; determinat; C 45,70, H 7,12, N 8,38.

7. [(L)Mn₂(µ-OAc)]ClO₄ (7-ClO₄)

La suspensia de H₂L·6HCl (890 mg, 1,0 mmol) în MeOH (50 ml) a fost adăugată soluția de $Mn(OAc)_2·4H_2O$ (490 mg, 2,0 mmol) în MeOH (30 ml). După aceea a fost adăugată soluția de NEt₃ (808 mg, 8,0 mmol) în MeOH (2 ml), care a provocat formarea unei soluții de culoare galbenă-pală. După o agitare timp de două zile la temperatura camerei a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (802 mg, 5,00 mmol) în MeOH (2 ml). Complexul incolor [(L)Mn₂^{II}(μ -OAc)]ClO₄ a fost izolat prin filtrare, spălat cu EtOH rece (10 ml) și Et₂O (5 ml) și uscat în vacuum. Produsul a fost purificat prin recristalizare din amestecul de solvenți MeCN/EtOH. Randamentul: 840 mg

(90%). T.top. 360°C (se descompune). IR(KBr): v/cm⁻¹ = 1583(s, v_{as}(OAc⁻)), 1422(sh, v_s(OAc⁻)), 1097(vs, v(ClO₄⁻)), 625(s, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN, 2.0 ·10⁻³ M): λ_{max}/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹) = 435 (3,8), 482 (1,8), 615 (1,2). CV (CH₃CN, 295 K, 0,1 M ^{*n*}Bu₄NPF₆, *m* = 100 mV s⁻¹): *E/V vs.* SCE ($\Delta Ep/V$) = + 0,60 (0,18) (Mn^{III}Mn^{II}/Mn^{II}Mn^{II}), +1,19 (0,126) (Mn^{III}Mn^{III}/Mn^{III}/Mn^{III}Mn^{III}). Sarea tetrafenilborat [(L)Mn₂(µ-OAc)]BPh₄ (7-BPh₄) a fost preparată adăugând excesul de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 7-ClO₄ (94 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). Compusul incolor a fost izolat prin filtrare, recristalizat din amestecul de solvenți MeCN/EtOH (1:1) și uscat în vacuum. Randamentul 107 mg (92%). T.top. 326-327°C (se descompune fără topire). Analiza elementală (%) pentru C₆₄H₈₇BMn₂N₆O₂S₂ (1157.23): calculat; C 66,42, H 7,58, N 7,26, S 5,54; determinat; C 66,09, H 7,22, N 7,79, S 4,48. IR (KBr): v/cm⁻¹ = 1579(s, v_{as}(OAc⁻)), 1424(sh, v_s(OAc⁻)), 733(s, \delta(BPh₄⁻)), 704(vs, \delta(BPh₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN, 2.0.10⁻³ M): λ_{max}/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹) = 433 (4,2), 481 (2,0), 616 (1,1).

8. [(L)Fe₂(µ-OAc)]ClO₄ (8-ClO₄)

La suspensia de H₂L·6HCl (890 mg, 1,0 mmol) în MeOH (50 ml) a fost adăugată soluția de FeCl₂ (254 mg, 2,0 mmol) în MeOH (30 ml). Apoi tot acolo a fost adăugată soluția de NEt₃ (808 mg, 8,0 mmol) în MeOH (2 ml), care a provocat formarea unei soluții galbenă-pală. După o agitare timp 24 de ore la temperatura camerei la amestecul reactant afost adăugată soluția de acetat de sodiu (98 mg, 1,2 mmol) în MeOH (40 ml). Amestecul reactant a fost agitat suplimentar 2 ore la temperatura camerei și apoi a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (802 mg, 5,00 mmol) solid cauzând formarea unei substanțe în formă de ace fine de culoare galben-pal. Randamentul: 800 mg (85%). T.top. 260-261°C (se descompune fără a se topi). IR (KBr): v = $1579(s, v_{as}(OAc^{-})), 1422(sh, v_{s}(OAc^{-})), 1100(vs, v(ClO_{4}^{-})), 625(s, v_{4}(ClO_{4}^{-})) cm^{-1}$. UV/Vis $(CH_3CN, 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}): \lambda_{max}/nm (\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 440 (39), 481 \text{ sh} (21), 491 (22), 520 \text{ sh} (10), 529$ sh (10), 937 (14), 1239 (36). CV (CH₃CN, 295 K, 0,1 M $^{n}Bu_{4}NPF_{6}$, $m = 100 \text{ mV s}^{-1}$): E/V vs. SCE ($\Delta Ep/V$) = +0,32 (0,086) (Fe^{III}Fe^{II}/Fe^{II}Fe^{II}), +1,00 (0,126) (Fe^{III}Fe^{III} /Fe^{III}Fe^{II}). Sarea tetrafenilborat [(L)Fe₂(µ-OAc)]BPh₄ (8-BPh₄) a fost preparată adăugând un exces de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 8-ClO₄ (94 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). Compusul de culoare galben-pal a fost izolat prin filtrare, recristalizat încă odată din amestecul de soluții MeCN/EtOH (1:1) și uscat în vacuum. Randamentul: 92 mg (82%). T.top. 317-318°C (se descompune fără topire). Analiza elementală (%) pentru C₆₄H₈₇BFe₂N₆O₂S₂ (*M*=1159,05): calculat; C 66,32, H 7,57, N 7,25, S 5,53; determinat; C 66,08, H 7,70, N 7,41, S 4,83. IR (KBr): $v/cm^{-1} = 1577(s, v_{as}(OAc^{-})), 1423(w, v_{s}(OAc^{-})), 733(s, \delta(BPh_{4}^{-})), 705(vs, \delta(BPh_{4}^{-})) cm^{-1}.$ UV/Vis (CH₃CN, 2.0·10⁻³ M): λ_{max}/nm (ϵ/M^{-1} cm⁻¹) = 441 (39), 481 sh (21), 490 (22), 518 sh (10), 530 sh (10), 935 (14), 1236 (36).

9. [(L)Zn₂(µ-OAc)]ClO₄ (9-ClO₄)

La suspensia de H₂L·6HCl (890 mg, 1,0 mmol) în MeOH (50ml) a fost adăugată soluția de Zn(OAc)₂·2H₂O (440 mg, 2,0 mmol) în MeOH (30 ml). Apoi, tot acolo a fost adăugată soluția de NEt₃ (808 mg, 8,0 mmol) în MeOH (2 ml), care a provocat formarea unei soluții incolore. După o agitare timp 24 de ore la temperatura camerei a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (802 mg, 5,00 mmol) solid producând formarea unei substante microcristaline incolore. Complexul incolor $[(L)Zn_2^{II}(\mu-OAc)]ClO_4$ a fost izolat prin filtrare, spălat cu EtOH rece (10 ml) și Et₂O (5 ml) și uscat în vacuum. Randamentul: 766 mg (80%). T.top. 308-310°C (se descompune fără a se topi). Analiza elementală (%) pentru $C_{40}H_{67}ClZn_2N_6O_6S_2$ (*M*=958,37): calculat; C 50,13, H 7,05, N 8,77, S 6,69; determinat; C 51,01, H 7,71, N 8,07, S 6,00. IR (KBr): $v = 1584(s, v_{as}(OAc^{-}))$, 1459(sh, $v_s(OAc^{-})$), 1091(vs, $v(ClO_4^{-})$), 625(s, $v_4(ClO_4^{-})$) cm⁻¹.). UV/Vis (CH₃CN, 2,0·10⁻³ M): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ/M^{-1} cm⁻¹) = 342sh (223), 440 (170). ¹H NMR (200 MHz, [D3]CH₃CN, 25 °C, TMS): d 7,06 (s, 4 H, ArH), 4,40 (d, 2J = 11,6 Hz, 4 H, ArCH₂), 3,50 (dt, J = 13,9 si 3,4 Hz, 4 H,NCHHCH₂N), 3,22 (dt, J =13,7 si 3,5Hz, 4H, NCHHCH₂N), 2,86 (s, 6H, NCH₃), 2,77 (dd, J =13,8 si 3,2Hz, 4 H, NCH₂CHHN), 2,63 (d, 2J = 11.6 Hz, 4 H, ArCH₂), 2,42 (s, 12H, NCH₃), 2,38 (dd, numai un singur dublet sa observat, altele sunt obscurate de semnalul anterior NCH₃, J = 14,0 (estimată) și 3,4 Hz, 4 H, NCH₂CH*H*N), 1,22 (s, 18 H, tBu), 0,79 (s, 3 H, CH₃). ¹³C NMR (50MHz, [D]CHCl₃, 25 °C, TMS): d 174,5, 164,5 (BPh₄), 145,7 (C), 142,5 (C), 136,8 (CH), 134,3 (C), 128,3 (BPh₄), 126,1 (m, BPh₄), 122,3 (m, BPh₄), 64,2 (CH₂), 59,2 (CH₂), 57,9 (CH₂), 49,8 (NCH₃), 46,7 (NCH₃), 34,4 (C), 31,8 (CH₃), 22,8 (CH₃).

10. $[(L)Ni_2(\mu$ -ReO₄)][ReO₄] (10-ReO₄)

La soluția de 2-ClO₄ (98 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (30 ml) a fost adăugată soluția de [^{*n*}Bu₄N][ReO₄] (493 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (20 ml). Amestecul a fost agitat timp de 12 ore și apoi concentrat în vacuum producând un sediment de culoare galbenă, care a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer. Pentru a elimina urmele impurităților de perclorat acest sediment a fost tratat din nou cu un exces molar de zece ori de [^{*n*}Bu₄N][ReO₄] și procedura descrisă mai sus a fost repetată. Recristalizarea din amestecul de solvenți etanol/acetonitril a produs compusul **10** intr-o formă analitic pură. Randamentul 107 mg (81%). T.top. > 365°C (descomp). IR (KBr): v = 2248 (w, v(CH)), 931 (s, v₃(ReO₄⁻)), 909 (s, v₃(ReO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm (ε , M⁻¹cm⁻¹) = 670 (79), 1058 (127) nm. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄N₆Ni₂O₈Re₂S₂ ·CH₃CN (1286.88 + 41.05): calculat; C 36,18, H 5,09, N 7,38, S 4,83; determinat; C 36,81, H 5,22, N 7,44, S 5,00.

11. $[(L)Ni_2(\mu - SO_4)]$ (11-SO₄)

La soluția de [ⁿBu₄N][HSO₄] (84 mg, 0,50 mmol) în acetonitril (50 ml) a fost adăugat NEt₃ (50 mg, 0,50 mmol), urmat de **1**-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) solid. Amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore producând un precipitat de culoare verde-pală, care a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul 129 mg (69%). T.top. 340-341°C (descomp). IR (KBr): v = 1120 (s br, $v_3(SO_4^{2-})$), 620 (m, $v_4(SO_4^{2-})$) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (ε , M⁻¹cm⁻¹) = 674 (16), 1122 (34) nm. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄N₆Ni₂O₄S₃·3H₂O (882,53 + 54,05): calculat; C 48,73, H 7,53, N 8,97, S 10,27; determinat; C 48,66, H 7,59, N 8,90, S 10,08.

12. $[(L)Ni_2(\mu$ -CrO₄)] (12-CrO₄)

La soluția de [ⁿBu₄N][CrO₄] (120 mg, 0,200 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost adăugat **1**-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol). Amestecul reactant a fost agitat timp de 4 ore producând un precipitat de culoare galbenă, care a fost izolat prin filtrare, spălat cu acetonitril și uscat la aer. Randamentul 134 mg (73%). T.top. 300-301°C (descomp). IR (KBr): v = 895 (s, v_3 (CrO₄²⁻))cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (ε , M⁻¹cm⁻¹) = 391(1891), 686 (79), 1126 (88) nm. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄CrN₆Ni₂O₄S₂·H₂O (902.47+18.02): calculat; C 49,58, H 7,23, N 9,13, S 6,97; determinat; C 49,31, H 6,89, N 9,54, S 6,52.

13. [(L)Ni₂(µ-MoO₄)] (13-MoO₄)

La soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost adăugat [ⁿBu₄N]₂[MoO₄] (129 mg, 0,200 mmol) solid. Amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore producând sedimentul de culoare verde, care a fost filtrat și spălat cu puțin acetonitril și uscat la aer. Randamentul 86 mg (88%). T.top. 316-318°C (descomp). IR (KBr): v = 854 (s, $v_3(MoO_4^{2^-})$), 817 (s, $v_3(MoO_4^{2^-})$) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (ε , M⁻¹cm⁻¹) = 358 (2256), 690 (104), 1136 (142) nm. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄MoN₆Ni₂O₄S₂·2H₂O (946,41 +36,03): calculat; C 46,46, H 6,98, N 8,55, S 6,53; determinat; C 46,63, H 6,66, N 9,15, S 6,22.

14. $[(L)Ni_2(\mu-WO_4)]$ (14-WO₄)

La soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost adăugat [^{*n*}Bu₄N]₂[WO₄] (146 mg, 0,200 mmol) solid. Amestecul reactant a fost agitat timp de 4 ore producând un sediment de culoare verde, care a fost filtrat și spălat cu puțin acetonitril, apoi uscat la aer. Randamentul 92 mg (86%). T.top. 318-320°C (descomp). IR (KBr): v = 857 (s, $v_3(WO_4^{2-})$), 818 (s, $v_3(WO_4^{2-})$) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε , M⁻¹cm⁻¹) = 689 (90), 1132 (130) nm. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄N₆Ni₂O₄S₂W 2H₂O (946,41+36,03); calculat; C 42,64, H 6,40, N 7,85, S 5,99; determinat; C 42,82, H 6,27, N 8,71, S 5,50.

15. $[(L)Ni_2(\mu-O_2PH_2)]ClO_4$ (**15-ClO_4**). La soluția de **1-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugată la agitare soluția de (ⁿBu₄N)H₂PO₂ (82.5 mg, 0,268 mmol) în metanol (5 ml) la temperatura camerei. Amestecul reactant a fost agitat timp de 4 ore, dupa care a fost adăugat

LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) solid. Soluția a fost concentrată, la presiune redusa, până la formarea unor cristale verzi lucioase, care au fost filtrate, spălate cu metanol rece și uscate la aer. Compusul obținut a fost purificat prin recristalizare din amestecul de soluții acetonitril/etanol. Randamentul: 73 mg (77%). UV/vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) = 671 (24), 1134 (73). T.top. 312–314°C (decomp). IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2332$ (m, (v_s(PH₂)), 2298 (m, v_{as}(PH₂)), 1195 $(s, v_{as}(PO_2)), 1076 (vs, v_3(ClO_4^{-})), 1041 (m, v_s(PO_2)), 625 (s, v_4(ClO_4^{-})))$. Spectrul de masă, metoda de ionizare electrosprei (ESI(+)-MS): m/z (CH₃CN) = 849,3 [M]⁺. Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₆ClN₆Ni₂O₆PS₂ (950,91): calculat; C 48,00, H 7,00, N 8,84, S 6,74. determinat; C 47,88, H 7,14, N 8,74, S 6,63. CV (CH₃CN): E/V (ΔEp/ V) vs SCE: 0,50 V (0,09 V), 1,24 V (0,12 V). [(L)Ni₂(µ-O₂PH₂)]BPh₄ (15-BPh₄). Solutia de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (2 ml) a fost adăugată la soluția de 15-ClO₄ (95 mg, 0,10 mmol) în metanol (40 ml) și apoi a fost agitată timp de o oră. Precipitatul verde strălucitor a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat la aer producând 107 mg (91%) de produs 15-BPh₄ microcristalin de culoare verde, stabil la aer. T.top. 319–320 °C (descomp.). UV/vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) = 304 (9679), 666 (20), 1133 (53) nm. IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2334$ (s, (v_s(PH₂)), 2300 (m, v_{as}(PH₂)), 1191 (s, $v_{as}(PO_2)$), 1039 (s, $v_s(PO_2)$), 733(s, $\delta(BPh_4^{-})$), 706(vs, $\delta(BPh_4^{-})$). Spectrul de masă, metoda de ionizare electrosprei (ESI(+)-MS): m/z (CH₃CN) = 849,3 [M]⁺. Monocristalele de 15-BPh₄·MeCN potrivite pentru difracția cu raze X au fost obținute la evaporarea lentă a amestecului de soluții etanol/acetonitril. Aceste cristale pierd lent moleculele solventului de cristalizare la temperaturi ambiente și devin mate. Analiza elementală (%) pentru $C_{62}H_{86}BN_6Ni_2O_2PS_2 \cdot 3H_2O$ (1170,69 + 54,05): calculat; C 60,80, H 7,57, N 6,86, S 5,24, determinat; C 60,70, H 7,28, N 6,81, S 5,37.

16. [(L)Ni₂(μ -O₂V(OH)₂)]ClO₄·(16-ClO₄) La soluția barbotată cu argon de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (30 ml) a fost adăugat Na₃VO₄ (22 mg, 1,20 mmol) solid, urmat de [ⁿBu₄N] Br (38 mg, 1,20 mmol). După o agitare de 2 zile la temperatura camerei, amestecul a fost filtrat la care apoi a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (32 mg, 0,20 mmol) în acetonitril (5 ml) a fost adăugată. Soluția a fost concentrată la presiune redusă până la aproximativ 2 ml producând un sediment de culoare verde gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin etanol rece și uscat în vid. Randamentul: 44 mg (43%). T.top. 338-340°C (se descompune fără a se topi). IR (KBr): v/cm⁻¹ = 930 m, 925 (m v₃(O₂V (OH)₂⁻), 639 (m, v₄(O₂V(OH)₂⁻); UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,8×10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 1092 (94), 920 (sh, 34), 666 nm (54 M⁻¹cm⁻¹). Analiza elementală (%), pentru C₃₈H₆₆ClN₆Ni₂O₈S₂V (1002,88) calculat; C 45,51, H 6,63, N 8,38, S 6,39, determinat; C 45,54, H 6,83, N 8,06, S 6,00. Sarea tetrafenilborat **16**-BPh₄ a fost obținută prin adăugarea unei soluții de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (5 ml) la soluția de **16**-ClO₄ (100 mg, 0,100

mmol) în acetonitril (40 ml). Amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la aproximativ 5 ml. La o păstrare de mai multe zile s-a format un produs microcristalin de culoare verde. Acest produs a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat în vid. Randamentul 85 mg (70%). T.top. 228-230 °C (se descompune fără a se topi). IR (KBr pastile): 932m, 927m v₃(O₂V(OH)₂⁻), 734s, 705s (BPh₄⁻), 627m, 612m v₄(O₂V(OH)₂⁻); UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,4×10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 1092 (98), 923 (sh, 41), 668 nm (54 M⁻¹cm⁻¹). Analiza elementală (%), pentru C₆₂H₈₆BN₆Ni₂O₄S₂V (1222,65), calculat; C, 60,91; H, 7,09; N, 6,87, S, 5,25, determinat; C 60,76; H 7,29, N 6,70, S 5,50.

17. $[(L)Ni_2(\mu - O_2V(OCH_3)_2)]ClO_4$ (17-ClO_4) sau $[(L)Ni_2(\mu - O_2V(OCH_3)_2)]BPh_4$ (17-BPh_4). Metoda A. (Metanolizarea lui $[(L)Ni_2(\mu - O_2V(OH)_2)]ClO_4 \cdot (16-ClO_4)$). Soluția de 16-BPh₄ (122 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) a fost agitată timp de 24 de ore la temperatura camerei. Amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la aproximativ 5 ml producând un sediment de culoare verde gălbuie, care a fost filtrat, spălat cu puțin metanol rece și uscat în vid. Produsul brut a fost purificat prin recristalizare dintr-un amestec de solvenți acetonitril/metanol (1:1). Randamentul: 103 mg (82%). Prezența 17-BPh_4 a fost confirmată de către banda în IR la 1306 cm⁻¹ pentru vibrațiile CO ale ligandului metoxid.

Metoda B. (Substituirea Cl⁻ prin VO₂(OMe)₂⁻ în 1-ClO₄). La soluția de VO(OCH₃)₃ (80 mg, 0,50 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugat NaOH solid (20 mg, 0,50 mmol). Apoi tot acolo a fost adăugat 1-ClO₄ (92 mg, 0,1 mmol) solid. După o agitare timp de 12 ore la temperatura camerei, a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) în metanol (5 ml). Sedimentul de culoare verde-pal a 17-ClO₄ a fost filtrat, spălat cu metanol rece și uscat în vid. Produsul brut a fost purificat prin recristalizare din amestecul de solvenți acetonitril/metanol (1:1). Randamentul: 82 mg (80%). T.top. 325-326 °C (se descompune fără a se topi). IR (KBr): v/cm^{-1} : 1306 (O-CH₃), 1095 (vs) (ClO₄⁻), 940br, (s, $v_3(VO_2(OMe)^{2^-})$, 624 (m, $v_4(ClO_4^-)$). UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,6× 10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 1092 (105), 930 (sh, 25), 665 nm (47 M⁻¹cm⁻¹). Analiza elementala (%), pentru C₄₀H₇₀ClN₆Ni₂O₈S₂V (1030,93), calculat; C, 46,60; H, 6,84; N, 8,15, S, 6,22; determinat; C 46,67; H 6,92, N 7,34, S 6,30. CV (CH₃CN, 295 K, 0,1 M ⁿBu₄PF₆, $v = 100 \text{ mV/s}; \text{ E (V) vs SCE}: \text{ E (Ni^{III}Ni^{III}/Ni^{III}Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{III}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}) = 0,03 (\Delta \text{ Ep} = 0,11 \text{ V}), \text{ E (Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/Ni^{II}/N$ = 1,54 (Δ Ep = 0,117 V). Sarea tetrafenilborat a fost obținută prin adăugarea unei soluții de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (10 ml) la soluția de **17**-ClO₄ (103 mg, 0,100 mmol) în metanol (40 ml). Produsul verde, microcristalin a fost filtrat, spălat cu metanol rece și uscat în vid. Randamentul 115 mg (92%). T.top. 228-230 ° C (se descompune fără a se topi). IR (KBr, pastile), v/cm⁻¹: 1306 (O–CH₃), 938m, 928m v₃(VO₂ (OMe)₂), 734s, 705s (BPh₄); UV/Vis $(CH_2Cl_2, 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}): \lambda_{max} (\epsilon) = 1099 (109), 925(sh, 29), 673 (43), 311 \text{ nm} (16200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1});$ Analiza elementală pentru $C_{64}H_{90}BN_6Ni_2O_4S_2V$ (1250,71) (%) calculat; C, 61,46; H, 7,25; N, 6,72; S, 5,13; determinat; C 60,96; H 7,59; N 6,63; S 4,85.

Metoda C. (Substituirea Cl⁻ prin $H_2VO_4^-$ în 1-ClO₄ de Na₃VO₄/ⁿBu₄NBr urmată de metanolizare compusului 16-ClO₄)): La soluția barbotată cu argon de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugat Na₃VO₄ (22 mg, 1,20 mmol) solid urmat de ⁿBu₄NBr (38 mg, 1,20 mmol). După o agitare timp de 2 zile la temperatura camerei, amestecul a fost filtrat la care a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (5 ml). Precipitatul microcristalin de culoare verde a fost filtrat și uscat în vid. Randamentul 85 mg (68%). Prezența 17-BPh₄ a fost confirmată prin prezența benzei în IR la 1306 cm⁻¹ pentru vibrațiile C-O ale ligandului methoxid, și în plus, prin difracția cu raze X a fost determinată structura cristalină.

Metoda D. (*Metanolizarea* [$Ni_2L(O_2V(OEt)_2)$]BPh₄ (**18**-BPh₄)). Soluția de **18**-BPh₄ (125 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) a fost agitată timp de 24 de ore la temperatura camerei. Amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la aproximativ 5 ml pentru a produce un sediment de culoare verde-gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin metanol rece, și uscat în vid. Produsul brut a fost purificat prin recristalizare din amestecul de solvenți acetonitril/metanol (1:1). Randamentul: 103 mg (82%). Formarea **17**-BPh₄ a fost confirmată prin prezența benzii în IR la 1306 cm⁻¹ pentru vibrațiile CO ale ligandului metoxid .

18. [(L)Ni₂(μ -O₂V(OC₂H₅)₂)]BPh₄ (18·BPh₄) metoda A. (Etanolizarea [Ni₂L(O₂V(OH)₂)]BPh₄ (16-BPh₄)). Compusul **16**-BPh₄ (125 mg, 0,100 mmol) a fost dizolvat în CH₃CN (30 ml), apoi tot acolo fost adăugat etanol (20 ml). După o agitare timp de 12 ore, amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la aproximativ 5 ml producând un precipitat de culoare verde-gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin etanol rece și uscat în vid. Randamentul: 104 mg (81%). T.top. 240-242 °C (se descompune fără a se topi). IR (KBr), v/cm⁻¹: 1314 (O-CH₂CH₃), 936m, 927m (v₃ (VO₂(OEt)₂⁻), 734s, 705s (BPh₄⁻); UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,5×10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 1086 (101), 926sh (31), 668 (44), 310 nm (16,400 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%), pentru C₆₆H₉₄BN₆Ni₂O₄S₂V (1278,76); calculat; C 61,99, H 7,41, N 6,57, S 5,02; determinat; C 61,46, H 7,31, N 6,49, S 4,83. Cristalele de **18**-BPh₄ xMeCN potrivite pentru difracția cu raze-X au fost obținute din soluția-mamă.

Metoda B. (Etanolizarea $[Ni_2L(O_2V(OMe)_2)]BPh_4$ (17-BPh_4)). Soluția de 17-BPh_4 (125 mg, 0,100 mmol) în etanol (50 ml) a fost agitată timp de 24 ore la temperatura camerei. Amestecul a fost apoi concentrat la presiune redusă, până la aproximativ 10 ml producând un sediment de culoare verde-gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin etanol rece și uscat în vid. Produsul brut a

fost purificat prin recristalizare din amestecul de solvenți acetonitril/etanol (1:1). Randamentul: 103 mg (82%). Formarea **18-**BPh₄ poate fi ușor constatată prin prezența benzii în IR la 1314 cm⁻¹ pentru vibrațiile CO ale ligandului etoxid.

Metoda C. (*Substituirea Cl⁻ prin H₂VO₄⁻ în [Ni₂L(\mu-Cl)]ClO₄ (1-ClO₄) urmată de etanolizarea produsului resultant [Ni₂L(\mu-O₂V(OH)₂)]ClO₄ (16-ClO₄)): La soluția barbotată cu argon de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în etanol (30 ml) a fost adăugat Na₃VO₄ (22 mg, 1,20 mmol) solid, urmat de Bu₄NBr (38 mg, 1,20 mmol). După o agitare timp de 2 zile la temperatura camerei, amestecul a fost filtrat, la care a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în etanol. Precipitatul microcristalin de culoare verde rezultat a fost filtrat și uscat în vid. Randamentul 92 mg (72%). Identitatea complexului 18-BPh₄ preparat prin metoda C, a fost confirmată prin prezența benzii C-O în spectrele IR la 1314 cm⁻¹ pentru ligandul etoxid și lipsa benzii la 1306 cm⁻¹ pentru ligandul metoxid. Identitatea acestui complex a fost, de asemenea, constatată și prin determinarea structurii cristaline prin difracția cu raze X.*

19. [(L)Ni₂(μ -O₂V(OH)(OCH₂CH₂OH)]BPh₄ (19-BPh₄): Acest compus a fost sintetizat prin metoda B după cum este descris pentru 17-BPh₄. Compusul 16-BPh₄ (125 mg, 0,100 mmol) a fost dizolvat în CH₃CN (30 ml), apoi tot acolo a fost adăugat etilenglicol (20 ml). După o agitare timp de 12 ore, amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la aproximativ 5 ml producând un sediment de culoare verde-gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin etanol rece și uscat în vid. Randamentul: 78 mg (62%) T.top. 236-238°C (se descompune fără a se topi). IR (KBr): 936m, 913m v₃(O₂V(OH)(OCH₂CH₂OH)), 735s, 704s (BPh₄⁻); UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,5×10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 1088 (111), 918sh (28), 667 (57), 315 nm (15,870 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru C₆₄H₉₀BN₆Ni₂O₅S₂V (1266,71) calculat; C 60,68, H 7,16, N 6,63, S 5,06; determinat; C 60,79, H 7,44, N 6,81, S 4,78.

20. [(L)Ni₂(μ -O₂V(OCH₂)₂CH₂)]BPh₄ (**20-BPh₄**). Acest compus a fost sintetizat prin metoda B aşa cum este descrisă detaliat mai sus pentru **17**-BPh₄. Compusul **16**-BPh₄ (125 mg, 0,100 mmol) a fost dizolvat în CH₃CN (30 ml), apoi tot acolo a fost adăugat 1,3-propandiol (20 ml). După o agitare timp de 12 ore, amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la ~ 5 ml producând astfel un precipitat de culoare verde-gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin etanol rece și uscat în vid. Randamentul: 86 mg (68%). T.top. 235-237°C (se descompune fără a se topi). IR (KBr): 945m, 927m v₃(O₂V((OCH₂)₂CH₂)[¬]), 734s, 705s (BPh₄[¬]); UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,5×10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 1084 (96), 932 (sh, 25), 667 (48), 312 nm (15,900 M⁻¹cm⁻¹); Analiză elementală (%) pentru C₆₅H₉₀BN₆Ni₂O₄S₂V (1262,72) calculat; C 61,83, H 7,18, N 6,66, S 5,08; determinat; C 62,02, H 7,23, N 6,78, S 5,08.

21. [(L)Ni₂(μ -O₂V(OCH₂CH₂)₂O)]BPh₄ (**21-BPh₄**). Acest compus a fost sintetizat prin metoda B descrisă detaliat mai sus pentru **17-**BPh₄. Compusul **16-**BPh₄ (125 mg, 0,100 mmol) a fost dizolvat în CH₃CN (30 ml), apoi tot acolo a fost adăugat dietilenglicol (20 ml). După o agitare timp de 12 ore, amestecul a fost concentrat la presiune redusă până la aproximativ 5 ml producând astfel un precipitat de culoare verde-gălbui, care a fost filtrat, spălat cu puțin etanol rece și uscat în vid. Randamentul: 95 mg (73%). T.top. 241-243°C (se descompune fără a se topi). IR (KBr): 933m, 910m (v₃(O₂V((OCH₂CH₂)₂O)⁻), 732s, 705s (BPh₄⁻); UV/Vis (CH₂Cl₂, 1,5×10⁻³ M): λ_{max} (ε) = 1089 (113), 925 (sh, 22), 669 (53), 312 nm (15,900 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru C₆₆H₉₂BN₆Ni₂O₅S₂V (1292.74), calculat; C 61,32, H 7,17, N 6,50, S 4,96; determinat; C 61,22, H 7,11, N 6,86, S 5,18.

Anexa 3. Metodele de sinteză și datele spectrale ale combinațiilor complexe macrociclice din compartimentul 3

22. [(L)Ni₂(µ-NO₃)]ClO₄ (22-ClO₄)

Soluția de NaNO₃ (85 mg, 1,0 mmol) în H₂O (1,5 ml) a fost adăugată la soluția de 1-ClO₄ (184 mg, 0,20 mmol) în metanol (40 ml). Amestecul a fost agitat 4 ore, timp în care culoarea amestecului reactant se schimbă de la galben la verde. După aceasta la acest amestec a fost adăugată sarea solidă de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol). Soluția a fost suplimentar agitată încă 2 ore, timp în care s-a format un precipitat solid de culoare verde-pal. Acest precipitat a fost filtrat, spălat cu puțin metanol rece și recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol (1:1) producând cristale de culoare verde-pal a compusului respectiv. Randamentul: 152 mg (83%), T.top. 324-325°C (descomp). IR (KBr): v = 1384 (m, v_{as}(NO₃⁻)), 1277 (v_s(NO₃⁻)), 1095 (vs, v(ClO₄⁻)), 623 (s v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹; UV/Vis (CH₃OH): λ_{max} (ε)=659(46), 1049 (77) nm (M⁻¹cm⁻¹); CV (CH₃CN, 295 K, 0,1M ⁿBu₄NPF₆, n=100 mVs⁻¹; E(V) vs SCE): E¹_{1/2} = + 0,71, E²_{1/2} = + 1,51 (irr.); Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄ClN₇Ni₂O₇S₂ H₂O (965,94): calculat C 47,25, H 6,89, N 10,15, S 6,64; determinat: C 47,27, H 6,96, N 10,07, S 6,74.

23. [(L)Ni₂(µ-NO₃)]NO₃ (23-NO₃):

Soluția de NaNO₃ (85 mg, 1,0 mmol) în H₂O (1,5 ml) a fost adăugat la soluția de 1-ClO₄ (184 mg, 0,20 mmol) în metanol (40 ml). Amestecul de soluții a fost agitat 4 ore, timp în care culoarea amestecului reactant se schimbă de la galben la verde. Acesta ulterior a fost filtrat și lăsat să stea două zile la temperatura camerei, timp în care s-au format blocuri verzi de compusul respectiv. Acest compus a fost filtrat, spălat cu metanol (5 ml) și uscat la aer. Randamentul: 145 mg (80%). T.top. >300°C (descomp). IR (KBr): v = 1384 ($v_{as}(NO_3^-)$), 1277 ($v_s(NO_3^-)$) cm⁻¹.

Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄N₈Ni₂O₆S₂ (910,48): calculat; C 50,13, H 7,09, N 12,31, S 7,04; determinat; C 49,87, H 7,04, N 12,17, S 6,85.

24. [(L)Ni₂(μ -NO₂)]ClO₄ (**24-ClO₄**): Soluția de NaNO₂ (30 mg, 0,43 mmol) în apă (1 ml) a fost adăugată la soluția complexului 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Culoarea soluție is-a schimbat de la galben la verde. După aceasta amestecul a fost agitat timp de o oră și apoi tot acolo a fost adăugată sarea solidă de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,0 mmol). Amestecul a fost agitat suplimentar înca 2 ore, timp în care se formează un precipitat de culoare verde-măsliniu. Precipitatul a fost filtrat, spălat cu puțin metanol și uscat la aer. Randamentul: 83 mg (89%). T. top. 315-316°C. IR (KBr): v =1183 (v(NO₂⁻)), 1094 (vs, v(ClO₄⁻)), 624 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN); λ_{max} (ε)=623 (39), 1104 nm (59 m⁻¹ cm⁻¹); CV (CH₃CN, 295 K, 0,1M ⁿBu₄NPF₆, v=100 mVs⁻¹; E (V) vs SCE): E¹_{1/2}= +0,74 (Δ Ep 108 mV), E²_{1/2} = +1,44 (irr.). Sarea tetrafenilborat [(L)Ni₂(μ -NO₂)] BPh₄ (24-BPh₄) a fost preparată prin adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 24-ClO₄ (93 mg, 0,10 mmol) în metanol (40 ml). Randamentul: 110 mg (96%). T.top.306-308°C; Analiza elementală (%) pentru C₆₂H₈₄BN₇Ni₂O₂S₂ (1151,71): calculat; C 64,66, H 7,35, N 8,51, S 5,57; determinat; C 64,33, H 7,45, N 8,53, S 4,42; IR (KBr): v = 1182 (v(NO₂⁻)), 733, 704 (δ (BPh₄⁻)) cm⁻¹; UV/Vis (CH₃CN); λ_{max} (ε)=621 (40), 1111 nm (57 m⁻¹cm⁻¹).

25. [(L)Ni₂(μ -N₃)]ClO₄ (25-ClO₄): Soluția de NaN₃ (13 mg, 0,20 mmol) în H₂O (1 ml) a fost adăugată la soluția de complex 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Culoarea soluției s-a schimbat de la galben spre galben întunecat. După aceasta amestecul a fost agitat timp de 2 ore, apoi tot acolo a fost adăugată sarea solidă de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol). Suspensia galbenă formată a fost agitată adăugător o oră. Sedimentul obținut a fost filtrat, spălat cu metanol rece și uscat la aer. Compusul a fost recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol. Randamentul: 74 mg (80%). T.top. 307-308°C. IR (KBr, cm⁻¹): v = 2059 (vs, v(N₃⁻)), 1094 (vs, v(ClO₄⁻)), 625 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (e)=672 (37), 1092 nm (84 m⁻¹cm⁻¹); CV (CH₃CN, 295 K, 0,1 M ⁿBu₄NPF₆, v=100 mVs⁻¹; E(V) vs SCE): E¹_{1/2} = +0,58 , E²_{1/2} = +1,53 (irr.). Sarea tetrafenilborat [(L)Ni₂($\mu_{1,3}$ -N₃)] BPh₄ (25-BPh₄), a fost preparată prin adăugarea NaBPh₄ (0,10 g, 0,30 mmol) la soluția de 25-ClO₄ (50 mg, 0,054 mmol) în metanol (50 ml). Randamentul: 61 mg (98%); T.top. 304-306°C (descomp); IR (KBr, cm⁻¹): v = 2058 (vs, v(N₃⁻)), 732, 704 (m, δ (BPh₄⁻); Analiza elementală (%) pentru C₆₂H₈₄BN₉Ni₂S₂ (1147,72): calculat; C 64,88, H 7,38, N 10,98; determinat; C 64,72, H 7,61, N 11,07; UV/Vis (CH₃CN); λ_{max} (ε)=673 (45), 1094 nm (102 m⁻¹ cm⁻¹).

26. $[(L)Ni_2(\mu-N_3)]N_3$ (**26-N**₃): Soluția de NaN₃ (39 mg, 0,60 mmol) în H₂O (1 ml) a fost adăugată la soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Culoarea amestecului

reactant s-a schimbat de la galben la galben întunecat. După aceasta amestecul a fost agitat timp de o oră, filtrat și lăsat pentru două zile la temperatura camerei, timp în care s-au format ace de culoare galbenă a compusului menționat. Compusul a fost filtrat, spălat cu metanol (1 mL) și uscat la aer. Randamentul: 44 mg (50%); T.top. 268°C (descomp); IR (KBr): v =2059, 2036 cm⁻¹ (v(N₃⁻)).

27. [(L)Ni₂(μ -N₂H₄)](ClO₄)₂ (27-(ClO₄)₂): Soluția de N₂H₄·H₂O (25 mg, 0,50 mmol) în H₂O (1,0 ml) a fost adăugată la soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Amestecul reactant a fost agitat 2 ore, timp în care culoarea amestecului s-a schimbat de la galben la verde. Ulterior a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) solid. Suspensia a fost agitată adăugător o oră pentru a fi siguri de precipitarea completă a compusului dat. Produsul solid a fost izolat prin filtrare, spălat cu puțin metanol rece și uscat la aer. Randamentul 74 mg (73%), T.top. 310-311°C (descompune); IR (KBr): $\nu = 3300$ s, 3290 sh, 3248 cm⁻¹ (ν (NH)), 1093 (vs, ν (ClO₄⁻)), 623 (s, ν ₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN); λ_{max} (ϵ)=624 (33), 1114 nm (67m⁻¹ cm⁻¹); CV (CH₃CN, 295 K, 0.1M ⁿBu₄NPF₆, ν =100 mVs⁻¹: E(V) vs SCE): E¹_{1/2} = +0,90 (Δ Ep= 106 mV), E²_{1/2} = +1,56 (irr.); Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₈Cl₂N₈Ni₂O₈S₂ (1017,42): calculat; C 44,86, H 6,74, N 11,01, S 6,30; determinat; C 45,02, H 6,72, N 11,03, S 6,03.

28. [(L)Ni₂(μ-pz)]ClO₄ (28-ClO₄): Soluția de pirazol (13,6 mg, 0,200 mmol), trietilamină (20 mg, 0,20 mmol) și 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml) a fost agitată timp de 4 ore. Apoi la acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) în metanol (1 ml). Precipitatul verde format a fost filtrat, spălat cu metanol și recristalizat din amestecul de solvenți CH₃CN/C₂H₅OH (1:1) producând cristale de culoare verde-pal a compusului menționat. Randamentul: 77 mg (81%); T.top. 332-333°C (descomp); IR (KBr, cm⁻¹): v = 1092 (vs, v(ClO₄⁻)), 623 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε)=382 (1880), 634 (24), 1178 (52) nm (m⁻¹ cm⁻¹); CV (CH₃CN, 295 K, 0,1M ^{*n*}Bu₄NPF₆, n=100 mVs⁻¹; E(V) vs SCE): E¹_{1/2} = + 0,58 (Δ Ep 94 mV), E²_{1/2} = + 1,24 (Δ Ep 127 mV). Sarea tetrafenilborat, [(L)Ni₂(μ-pz)] BPh₄ (28-BPh₄), a fost obținută la adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 28-ClO₄ (95 mg, 0,10 mmol) în metanol (50 ml). Randamentul: 61 mg (98%). Produsul analitic pur a fost obținut prin recristalizare din amestecul de solvenți acetonitril/etanol (1:1). T.top.308-309°C (descomp.); IR (KBr, cm⁻¹): v = 732, 704 (δ(BPh₄⁻)); UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε)=380 (2146), 634 (23), 1180 nm (52 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru C₆₅H₈₇BN₈Ni₂S₂ (1172,77): calculat; C 66,57, H 7,48, N 9,55, S 5,47; determinat; C 66,23, H 7,58, N 9,45, S 5,44.

29. $[(L)Ni_2(\mu-pydz)](ClO_4)_2$ (**29-**(ClO_4)_2): Pb(ClO_4)_2 solid (80 mg, 0,20 mmol) a fost adăugat la soluția de **1**-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Culoarea amestecului reactant s-a schimbat de la galben la verde-întunecat. După aceasta amestecul reactant a fost agitat timp de 5

minute. Substanța solidă incoloră (PbCl₂) a fost separată prin filtrare. La filtrat a fost adăugată soluția de piridazină (9,6 mg, 0,12 mmol) în acetonitril (1 ml), producând o soluție de culoare brună-galbenă. Soluția a fost păstrată la temperatura camerei două zile, timp în care s-au format cristale cafenii de **29-**(ClO₄)₂·(CH₃CN)₂.Cristalele au fost izolate prin filtrare, spălate cu puțin metanol și uscate la aer. Randammentul - 46 mg (42%); T.top. 290-292°C (descomp); Analiza elementală (%) pentru C₄₂H₆₈Cl₂N₈ Ni₂O₈S₂·H₂O (1083,48): calculat; C 46,56, H 6,51, N 10,34; determinat; C 45,92, H 6,73, N 9,83; IR (KBr, cm⁻¹): v = 1100 (vs, v(ClO₄⁻)); 626 (s, v₄(ClO₄⁻)) UV/Vis (CH₃CN); λ_{max} (ε)=615 (66), 1095 nm (62m⁻¹ cm⁻¹). CV(CH₃CN, 295 K, 0,1 M ⁿBu₄NPF₆, n=100 mV s⁻¹; E(V) vs SCE): E¹_{1/2} = + 0,97 (irr.). Compusul cristalizează cu două molecule de acetonitril ca solvent de cristalizare. Cristalele pierd rapid acest solvent când sunt păstrate la aer.

30. [(L)Ni₂(µ-phtz)](ClO₄)₂ (**30**-(ClO₄)₂): Acest compus a fost preparat ca și anteriorul din 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol), Pb(ClO₄)₂ (80 mg, 0,20 mmol) și ftalazină (16 mg, 0,12 mmol). Soluția a fost păstrată la temperatura camerei timp de două zile, timp în care s-au format cristale cafenii de **30**-(ClO₄)₂·CH₃CN. Substanța solidă a fost izolată prin filtrare, spălată cu puțin metanol și uscată la aer. Acest compus a fost recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol. Randamentul 69 mg (62%); T.top. 316-318°C (descomp); Analiza elementală (%) pentru C₄₆H₇₀Cl₂N₈Ni₂O₈S₂·H₂O (1115,52): calculat C 48,74, H 6,40, N 9,89, S 5,66; determinat: C 48,66, H 6,51, N 9,81, S 5,41; IR (KBr, cm⁻¹): v = 1100 (vs, v(ClO₄⁻)), 626 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹; UV/Vis (CH₃CN); λ_{max} (ε)=629 (43), 1111 nm (57m⁻¹ cm⁻¹). Compusul cristalizează cu o moleculă de solvent ca solvent de cristalizare. Cristalele pierd rapid moleculele de solvent când sunt păstrate la aer.

31. [(L)Ni₂(μ -OBz)]ClO₄ (**31-ClO₄**): Soluția de benzoat de sodiu (29 mg, 0,20 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la soluția galbenă de **1-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (15 ml) și soluția verde produsă a fost agitată la temperatura camerei timp de 30 min. LiClO₄·3H₂O solid (160 mg, 1,00 mmol) a fost după aceea adăugat și amestecul reactant a fost agitat suplimentar 30 min. Precipitatul verde format a fost filtrat și spălat cu puțin metanol. Randamentul: 77 mg (76 %). T.top. >320°C. IR (KBr, cm⁻¹): v = 1568 [v_{as}(CO₂)], 1427 [v_s(CO₂)]; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ)=650 (30), 1118 nm (66 m⁻¹cm⁻¹). Sarea tetrafenilborat, [(L)Ni₂ (μ -OBz)] BPh₄ (**31-BPh**₄), a fost preparată la adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de **31**-ClO₄ (100 mg, 0,10 mmol) în metanol (50 ml). Randamentul 98 mg (80%); T.top.168-170°C (descomp). Analiza elementală (%) pentru C₆₉H₈₉BN₆Ni₂O₂S₂ (1226,81): calculat; C 67,55, H 7,31, N 6,85, S 5,23; determinat; C 66,38, H 7,46, N 6,15, S 4,73; IR (KBr): v = 1567 [v_{as}(OBz⁻)], 1427 cm⁻¹ $[v_s(OBz^-)]; UV/Vis (CH_3CN): \lambda_{max} (\epsilon)=650 (32), 1121 (67 M^{-1} cm^{-1}); UV/Vis (CH_2Cl_2): \lambda_{max} (\epsilon)=652 (38), 1118 (71 M^{-1} cm^{-1}).$

32. $[(L)^{1}Ni_{2}(Hbpz)]ClO_{4}$ (**32-ClO_{4</sub>):** La soluția de H₂*bpz* (13.8 mg, 0,103 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugată trietilamină (20 mg, 0,20 mmol). La această soluție a fost adăugat complexul $[(L^1)Ni_2(\mu-Cl)]ClO_4$ (194 mg, 0,210 mmol) și amestecul de culoare galbenă a fost agitat timp de 12 ore. Soluția de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) în metanol (2 ml) a fost ulterior adăugată la acest amestec. După o agitare suplimentară de 12 ore, precipitatul de culoare verde obținut a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul: 80 mg (76 %). T.top.363–365°C (descomp.). IR (KBr): v = 1078 (vs, $v_3(ClO_4^{-})$), 626 (m, $v_4(ClO_4^{-})$). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm $(\varepsilon/M^{-1}cm^{-1}) = 385 (1064), 634 (13), 1187(24).$ Compusul [(L)Ni₂(Hbpz)]BPh₄ (32-BPh₄) a fost obținut prin adăugarea soluției de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (50 ml) la soluția de **32**-ClO₄ (102 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de 3 ore. Produsul verde a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer producând 113 mg (91%) de 32-BPh₄ sub formă de praf microcristalin de culoare verde stabil la aer. T.top. 295-297°C (descomp.). IR (KBr): v = 733 [s, $v(BPh_4^{-})$], 704 [s, $v(BPh_4^{-})$]. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm $(\varepsilon/M^{-1}cm^{-1}) = 382 (1037), 634 (14), 1182 (24).$ Analiza elementală (%) pentru C₆₈H₈₉BN₁₀Ni₂S₂ (1238,83): calculat; C 65,93, H 7,24, N 11,31, S 5,18; determinat; C 65,50, H 7,53, N 11,00, S 4,96. Monocristalele de **32**-BPh₄ ·1.5MeCN bune pentru difracția cu raze X au fost obținute la evaporarea lentă a soluției de 32-BPh4 din amestecul de solvenți etanol/acetonitril. Aceste cristale pierd încet moleculele de solvent de cristalizare la temperatura camerei și devin mate.

33. [(L)Ni₂(bpdz)](ClO₄)₂ (**33-**(ClO₄)₂): La soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugat Pb(ClO₄)₂ (80 mg, 0,20 mmol) solid. Culoarea amestecului reactant imediat s-a schimbat de la galben la verde-închis. Amestecul reactant a fost agitat timp de 5 min, apoi sedimentul PbCl₂ a fost înlăturat prin filtrare și la filtratul verde-îchis a fost adăugată soluția de *bpdz* (7,9 mg, 0,050 mmol) în acetonitril (5 ml), producând o soluție de culoare galben-cafeniu. Amestecul reactant a fost păstrat la temperatura camerei trei zile, după care s-au separat cristale de culoare brună. Acestea au fost izolate prin filtrare, spălate cu o cantitate minimă de metanol rece și uscate la aer. Randamentul - 91 mg (80 %). T.top. 297–298°C (descomp.). IR (KBr): v = 1094 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 624 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) = 608 (47), 1094(51). Analiza elementală (%) pentru C₄₆H₇₀Cl₂N₁₀Ni₂O₈S₂ (1143,53): calculat; C 48,31, H 6,17, N 12,25, S 5,61; determinat; C 48,25, H 5,98, N 11,95, S 5,32. Cristalele de **33**-(ClO₄)₂·3MeCN folosite pentru determinarea structurii cu ajutorul difracției cu raze X au fost selectate din soluția mamă.

34. $[((L)Ni_2)_2(bpzb)](ClO_4)_2$ (**34-**(ClO_4)_2): La soluția de H₂*bpzb* (21 mg, 0,10 mmol) în metanol (50 ml) și trietilamină (20 mg, 0,20 mmol) a fost adăugat 1-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) solid. Amestecul a fost agitat 3 zile, timp în care culoarea suspensiei s-a schimbat de la galben la verde. La acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în metanol (10 ml). După o oră de agitare, precipitatul de culoare verde a fost filtrat, spălat de câteva ori cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul: 150 mg (76 %). T.top. 342–343°C (descomp.). IR (KBr): v = 1077 (vs, v (ClO₄⁻)), 625 (m, v_4 (ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) = 380 (4989), 627 (57), 1195 (132). [(L)Ni₂)₂(bpzb)](BPh₄)₂ (34-(BPh₄)₂): La soluția de 34-(ClO₄)₂ (198 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (684 mg, 2,00 mmol) în metanol (10 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de o oră, apoi volumul soluției a fost micșorat la presiune redusă până la ~ 30 ml. Produsul verde a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer producând 189 mg (78%) de **34**-(BPh₄)₂ în formă de praf microcristalin de culoare verde, stabil la aer. T.top. $350-351^{\circ}$ C (descomp.). IR (KBr): v = 733 (s, v(BPh_4^{-})), 704 $(s,v(BPh_4^{-}))$ cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\varepsilon/M^{-1}cm^{-1}$) = 381 (4626), 631(53), 1190 (112). Analiza elementală (%) pentru C₁₃₆H₁₇₆B₂N₁₆Ni₄S₄ (2419,62): calculat; C 67,51, H 7,33, N 9,26, S 5,30; determinat; C 66,92, H 7,39, N 9,15, S 4,82. Monocristalele de 34-(BPh₄)₂ ·6MeCN·2H₂O bune pentru difracția cu raze X au fost obținute la evaporarea lentă a **34**-(BPh₄)₂ din amestecul de solvenți etanol/ acetonitril.

35. $[(L^1) Ni_2)_2(bpz)](ClO_4)_2$ (**35-(ClO_4)**_2): La soluția de H₂*bpz* (13.4 mg, 0,100 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugată trietilamină (20 mg, 0,20 mmol). Complexul [(L¹)Ni₂(μ-Cl)]ClO₄ (162 mg, 0,200 mmol) a fost adăugat treptat rezultând în formarea imediata a unui precipitat de culoare verde. După decurgerea completă a reacției la amestecul reactant a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în metanol (2 ml) și agitarea a continuat adăugator 12 ore. Produsul de culoare verde a fost colectat prin filtrare, spălat de câteva ori cu metanol rece și uscat la aer. Randamentul: 123 mg (73 %). T. top. $340-341^{\circ}$ C (descomp.). IR (KBr): v = 1095 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 623 (s, v₄(ClO₄⁻)), cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$) = 294 (23213), 380 (3785), 635 (66), 1178 (91). [(L¹) Ni₂)₂(bpz)](BPh₄)₂ (35-(BPh₄)₂): La soluția caldă de 35-(ClO₄)₂ (168 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (100 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de 3 ore. Precipitatul microcristalin de culoare verde format a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer, producând 186 mg (88%) de **35**-(BPh₄)₂. T. top. 335–336°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 732 (s, $v(BPh_4^{-}))$, 704 (s, $v(BPh_4^{-}))$. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max}/nm ($\varepsilon/M^{-1}cm^{-1}) = 294$ (27244), 376 (4504), 637 (63), 1183 (111). Analiza elementală (%) pentru $C_{114}H_{140}B_2N_{16}Ni_4S_4$ (2119,09): calculat; C 64,61, H 6,66, N 10,58, S 6,05; determinat; C 62,79, H 6,81, N 11,43, S 5,92. Monocristalele de

35- $(BPh_4)_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ bune pentru difracția cu raze X au fost obținute prin recristalizare din diclormetan.

36. [(L)Ni₂(HCN₄)]ClO₄ (**36-ClO**₄) La soluția de tetrazol (15,4 mg, 0,220 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugată trietilamină (22 mg, 0,22 mmol). Apoi complexul 1-ClO₄ (184 mg, 0,20 mmol) a fost adăugat la această soluție și amestecul de culoare verde a fost agitat timp de 12 ore. Apoi o soluție de LiClO₄·3H₂O (321 mg, 2,00 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la amestecul reactant de culoare verde. După o agitare adăugătoare de 2 ore, precipitatul de culoare verde format a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer. Randamentul: 156 mg (82%). T. top. $352-353^{\circ}$ C (descompune). IR (KBr): v = 1098 (vs, v₃ (ClO₄⁻)), 624 (m, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ , mol⁻¹ cm⁻¹) = 265 (sh, 17150), 302 (sh, 13305), 334 (11220), 380 (2364), 620 (31), 1135(64) nm. Compusul [(L)Ni₂(HCN₄)]BPh₄ (36-BPh₄) a fost obtinut la adăugarea solutiei de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (5 ml) la solutia de **36-**ClO₄ (96 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) și agitare timp de 3 ore la temperatura camerei. Precipitatul de culoare verde a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer producând 107 mg (91%) de 36-BPh₄ în formă de praf microcristalin de culoare verde stabil la aer. T. top. 305-306°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 733 (s, v (BPh₄⁻)), 704 (s, v(BPh₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ , mol⁻¹ cm⁻¹) =266 (20520), 275 (18490), 302 (sh, 13557), 334 (11384), 380(2418), 623 (30), 1132 (63) nm. Analiza elementală (%) pentru C₆₃H₈₅BN₁₀Ni₂S₂ (1174,74): calculat; C 64,41, H 7,29, N 11,92, S 5,46; determinat; C 63,85, H 7,78, N 12,06, S 5,57.

37. [(L)Ni₂(MeCN₄)]ClO₄ (**37-ClO**₄) Acest compus a fost preparat analogic cu anteriorul **36**-ClO₄ folosind 5-metiltetrazol în loc de tetrazol. Randamentul 155 mg (80%). T. top.362-363°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1099 (vs, v₃ (ClO₄⁻)), 625 (m, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε , mol⁻¹ cm⁻¹) = 275 (sh, 13743), 300 (sh, 8958), 334 (7300), .386 (1544), 616 (23), 1132 (45) nm. [(L)Ni₂(MeCN₄)]BPh₄ (**37-BPh₄**) Preparate acestui compus a fost similară cu cea a **36**-BPh₄. Randamentul: 106 mg (89%). T.top.333-334°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 733 (s, v(BPh₄⁻)), 704 (s, v(BPh₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε , mol⁻¹ cm⁻¹) =267 (19980), 275 (18131), 294 (sh, 13715), 334 (11203), 382(2349), 620 (25), 1128(57) nm. Analiza elementală (%) pentru C₆₄H₈₇BN₁₀Ni₂S₂ (1188,77): calculat; C 64,66, H 7,38, N 11,78, S 5,39; determinat; C 63,47, H 7,30, N 12,05, S 4,62.

38. [(L)Ni₂(PhCN₄)]ClO₄ (**38-ClO**₄) Acest compus a fost preparat analogic ca anteriorul **36**-ClO₄ folosind 5-feniltetrazol în loc de tetrazol. Randamentul: 161 mg (78%). T. top. 356–357°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1099 (vs, v_3 (ClO₄⁻)), 624 (m, v_4 (ClO₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε , mol⁻¹ cm⁻¹) = 268(18400), 300 (sh, 13775), 334 (11172), 384 (2334), 620 (28), 1128 (61) nm. [Ni₂L(PhCN₄)]BPh₄ (**38-BPh₄**) Prepararea acestui compus a fost similară cu cea a **36**-BPh₄. Randamentul: 112 mg (90%). T. top. 298 - 299°C. (descomp.). IR(KBr): v = 732 (s, $v(BPh_4^{-})$), 704 (s, $v(BPh_4^{-})$) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ , mol⁻¹ cm⁻¹) = 263 (sh, 23040), 274 (16320), 298 (sh, 11953), 334 (9607), 384 (2032), 616 (30), 1132 (59) nm. Analiza elementală (%) pentru C₆₉H₈₉BN₁₀Ni₂S₂ (1250,84): calculat; C 66,25, H 7,17, N 11,20, S 5,13; determinat; C 66,15, H 7,25, N 11,37, S 4,91.

39. [((L)Ni₂)₂(1,4 (CN₄)₂C₆H₄)](BPh₄)₂ (**39-**(BPh₄)₂). Trietilamina (20 mg, 0,20 mmol) a fost adăugată la soluția de 5,5'-(1,4-fenil)bis(1H-tetrazol) (21 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Compusul 1-ClO₄ (184 mg, 0,20 mmol) a fost adăugat la această soluție la o agitare constantă. După ce amestecul reactant a fost agitat peste noapte, LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) solid a fost adăugat. Precipitatul verde a fost colectat prin filtrare și spălat de mai multe ori cu metanol rece, și apoi redisolvat în metanol (70 ml). La amestecul rezultat a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (50 ml). Amestecul obtinut a fost agitat timp de o oră, înainte ca volumul sa fie redus în vacuum până aproximativ la 50 ml, iar precipitatul verde obținut a fost filtrat. Compusul verde a fost dizolvat în CH₂Cl₂ (100 ml), la care apoi a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,0 mmol) în metanol (20 ml). După îndepărtarea CH₂Cl₂ în vacuum, compusul a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat în vacuum, pentru a obtine 155 mg (64%) de **39**-(BPh₄)₂ în formă de praf verde microcristalin, stabil la aer. T.top. 358°C (decomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 733 (vs, v(BPh₄⁻), 704 (vs, v(BPh₄⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\varepsilon) = 231$ (93852), 270(63211), 336(20681), 391(4889), 447sh(482), 615(100), 950sh(70), 1133 nm (131 $M^{-1}cm^{-1}$). Analiza elementala (%) pentru $C_{133}H_{174}B_2Cl_2N_{20}Ni_4S_4$ (2508,50): calculat; C 63,68, H 6,99, N 11,17, S 5,11; determinat; C 63,76, H 7,07, N 10,90, S 5,07. MS (ESI⁺, CH₂Cl₂): *m/z* $(30^{2+}) = 891,36$. Monocristalele de **39**-(BPh₄)₂ bune pentru difracția cu raze X au fost obținute prin dufuzia lentă a metanolului în soluția de 39-(BPh₄)₂ in CH₂Cl₂ sau la evaporarea lentă a solutiei de etanol/acetonitril a **39**-(BPh₄)₂.

Studiul reacțiilor de schimb din compartimentul 3.1: În vederea evaluării afinității față de legătura relativă a coliganzilor a fost efectuată o serie de experimente de schimb a coliganzilor. Fiecare reacție a fost efectuată la temperatura camerei în amestecul de solvenți acetonitril/etanol (1:1) în prezența excesului (10 ori) de coligand L" conform ecuației:

$$[(L)Ni_2(\mu-L')]^{n+} + L'' \leftrightarrow [(L)Ni_2(\mu-L'')]^{n+} + L'$$

Reacțiile de schimb au decurs timp de cinci ore, timp în care nu s-au observat schimbări și produsul solid s-a investigat prin spectroscopia în IR. Dacă spectrul în IR a produsului izolat era apropiat de cel al materialului inițial $[(L)Ni_2(\mu-L')]^{n+}$, afinitatea legăturii coligandului L'' era mai inferioară decât a L'. Aceasta s-a stabilit prin controlul succesiv al experimentului, în care aceeași reacție a fost efectuată în direcția inversă, cu un exces de L' (de zece ori) asupra $[(L)Ni_2(\mu - L'')]^{n+}$. Astfel a fost determinată afinitatea relativă a legăturii după cum urmează: piridazină (29) ~ ftalazină (30) < nitrat (22) < hidrazină (27) < nitrit (24) < pirazolat (28) < azidă (25) < acetat (4) < benzoat (31).

Anexa 4. Metodele de sinteză a acizilor bromurați din compartimentul 4.4.

Acidul 2,3-Dibromo-propionic. La soluția de acid acrilic (3,00 g, 41,6 mmol) rece în sulfură de carbon (5 ml) a fost adăugat brom (6,65 g, 41,6 mmol). Amestecul reactant a fost agitat 3 ore, timp în care s-au precipitat cristale incolore de compusul numit. Randamentul: 4.30 g (45 %). T.top. 63-64°C. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 9.23 (s *br*, 1H, OH), 4.49 (m, 1H, C*H*), 3.91 (m, 1H, C*H*), 3.69 (m, 1H, C*H*).

Acidul *cis*-2,3-dibromo-3-fenilpropionic. Acest acid a fost preparat prin hidroliza complexului de cobalt(II) [(L)Co₂(μ -*cis*-O₂CCHBrCHBrPh)]ClO₄ (**49**-ClO₄). La soluția de **49**-ClO₄ (1,19 g, 1,00 mmol) în metanol 100 ml a fost adăugat 6 M HCl (10 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore pentru a fi siguri de hidroliza completă a materialului inițial. După evaporarea până la sec, la rezidiul format a fost adăugată apă (60 ml) și eter (20 ml) și suspensia obținută a fost acidulată cu 6M HCl (5 ml). Amestecul a fost agitat intens timp de 30 min. Straturile au fost separate și faza apoasă a fost extrasă cu eter (2x20 ml). Extractele organice sau combinat și au fost dehidratate cu sulfat de magneziu. Evaporarea solventului produce **acidul** *cis***-2,3-dibromo-3-fenilpropionic** în formă de spumă solidă incolora. Randamentul: 250 mg (81 %). ¹H NMR (200 MHz, CD₃OD): δ 7.54-7.49 (m, 2H, Ar*H*), 7.40-7.32 (m, 3H, ArH), 5.39 (d, 1H, ³*J* = 10.2 Hz, PhC*H*Br), 4.96 (d, 1H, ³*J* = 10.2 Hz, C*H*BrCO2H).

Acidul *trans*-2,3-dibromo-3-phenylpropionic acid. Acidul *trans*-2,3-dibromo-3-fenil-propionic a fost preparat în acord cu procedura descrisă în literatură [9]. Randamentul 80 %. T. top. 205-206° C (lit. 200-205°). ¹H NMR (200 MHz, CD₃OD): δ 7.54-7.46 (m, 2H, Ar*H*), 7.45-7.37 (m, 3H, ArH), 5.42 (d, 1H, ³*J* = 11.7 Hz, PhC*H*Br), 5.04 (d, 1H, ³*J* = 11.7 Hz, C*H*BrCO₂H).

Anexa 4.1. Metodele de sinteză și datele spectrale ale combinațiilor complexe macrociclice din compartimentul 4

40. $[(L)Ni_2^{II}(\mu-BH_4)]BPh_4$ (**40-BPh**_4) La soluția de **2**-ClO₄ (220 mg, 0,223 mmol) în MeCN (25 ml) a fost adăugată soluția de ^{*n*}Bu₄NBH₄ (100 mg, 0,387 mmol) în MeCN (2 ml). Amestecul reactant a fost agitat 30 min, timp în care culoarea soluției s-a schimbat de la galben în verde-pal. Apoi la acest amestec a fost adăugat LiClO₄·3H₂O solid (20 mg). Soluția a fost concentrată la

presiune redusă până la volumul de 5-7 ml. Precipitatul verde obținut **40-**ClO₄ a fost filtrat repede și redizolvat în MeCN (30 ml). La aceasta soluție a fost adăugat NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) solid. Soluția a fost filtrată și concentrată până la aproximativ 15 ml, și păstrată la temperatura camerei timp de 24 ore. Cristalele verzi obținute au fost filtrate și uscate la aer. Compusul poate fi manipulat la aer timp de 1-2 ore fără a se descompune semnificativ, dar pentru un termen mai lung se păstrează în atmosferă de argon. Randamentul: 136 mg (54%). T.top. 208-210°C (se descompune). IR (KBr, cm⁻¹): v = 2390(m) (vBH₄⁻), 2360(s) (vBH₄⁻), 2153(s) (vBH₄⁻), 2071(s) (vBH₄⁻), 733(vs) (vBPh₄⁻), 704(vs) (vBPh₄⁻) cm⁻¹. UV/Vis (MeCN): $\lambda_{max /nm}$ (ϵ / M^{-1} cm⁻¹) = 650 (43), 1074 (77). Analiza elementală (%) pentru C₆₂H₈₈B₂N₆Ni₂S₂ MeCN (1120,54 + 41,05):calculat; C 66,18, H 7,90, N 8,44, S 5,52; determinat; C 65,73, H 7,73, N 8,13, S 5,72.

41. [(L)Ni₂(µ-O₂CH)]BPh₄ (**41-BPh₄**): La soluția de **1**-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugat NaOOCH (10,2 mg, 0,15 mmol) solid. Culoarea amestecului reactant imediat s-a schimbat de la galben la verde. Amestecul reactant a fost agitat timp de 2 ore. Apoi la acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (800 mg, 5,00 mmol) în metanol (2 ml). Sedimentul microcristalin de culoare verde-deschis obținut a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul: 73 mg (85%). T.top. 249-251°C (se descomp.). UV/Vis (CH₃CN), λ_{max}/nm (ϵ/M^{-1} cm⁻¹) = 326(5206), 648 (22), 1110 (40). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1604 $(v_{as}(C-O))$, 1462 $(v_{s}(C-O))$. Sarea tetrafenilborat $[(L)Ni_{2}(\mu-O_{2}CH)]BPh_{4}$ (41-BPh₄), a fost preparată adăugând un exces de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 41-ClO₄ (86 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml). Randamentul: 106 mg (92 %). IR (KBr) $v/cm^{-1} = 1602 (v_{as}(C-O))$, 1424 (v_s(C-O)) cm⁻¹. UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ / M^{-1} cm⁻¹) = 653 (35), 1112 (73) nm. Analiza elementală (%) pentru $C_{63}H_{85}BN_6Ni_2O_2S_2$ (M = 1150,72): calculat; C 65,76, H 7,45, N 7,30, S 5,57; determinat; C 65,23, H 7,41, N 7,02, S 5,34. Acest compus a fost adițional investigat prin difractia cu raze X. Complexul **41-BPh₄** poate fi de asemenea preparat prin reactia **40-BPh₄** cu CO₂: Soluția complexului cu punte borohidridă 40-BPh₄ (112 mg, 0,100 mmol) în MeCN (30 mL) s-a agitat pentru 12 ore sub atmosferă de CO₂ (1 bar). Soluția a fost apoi evaporată până la sec și produsul solid obținut a fost dizolvat în MeCN (10 ml). La o evaporare lentă complexul **41**-BPh₄ s-a precipitat ca o substanță microcristalina de culoare verde. Randamentul: 110 mg (95 %). Datele analitice sunt identice cu acele ale **41**-BPh₄ preparat conform reacției descrise mai sus.

42. $[(L)Co_2(\mu-MoO_4)](42-MoO_4)$ La soluția de 3-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost adăugat (ⁿBu₄N)₂MoO₄ (258 mg, 0,400 mmol) în acetonitril (5 ml). Amestecul reactant de culoare verde-albastru a fost agitat timp de 12 ore. Precipitatul obținut de culoare cafeniu-

roșietic a fost filtrat, spălat cu metanol rece și uscat la aer. Produsul crud a fost purificat prin recristalizare din diclormetan/etanol. Randamentul: 165 mg (84%). T.top. 338-339°C (se descompune). IR (KBr): v = 855 (s, $v_3(MoO_4^{2^-})$), 818 (s, $v_3(MoO_4^{2^-})$) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): 434 (370), 508 (114), 550 (144), 571 (136), 624 (51), 703 (28), 1307 nm (54 M⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₃₈H₆₄Co₂MoN₆O₄S₂·2H₂O (946,89 + 36,03):calculat; C 46,43; H 6,97; N 8,55; S 6,52. determinat; C 46,12; H 7,27; N 8,23; S 6,20.

43. [(L)Co₂(μ -MoO₃(OMe)]₂[Mo₄O₁₀(OMe)₆] (**43**) La suspensia de MoO₃(H₂O)₂ (90 mg, 0,50 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția de NEt₃(101 mg, 1,0 mmol) în metanol (1 ml). La soluția transparentă obținută a fost adăugat **3**-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) solid și amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore la temperatura camerei. Produsul microcristalin solid de culoare cafeniu-roșietic a fost izolat prin filtrare, spălat cu câțiva mililitri de metanol și uscat la aer. Randamentul 126 mg (0,047 mmol, 47% bazat pe **3**). T_{top} > 365°C (descomp). IR(KBr): v = 941, 913, 880, 751, 678 (v (Mo-O) vibrațiile anionului [Mo₄O₁₀(OMe)₆]^{2–}, 818, 803 (v(Mo-O)) vibrațiile anionului [MoO₃(OCH₃)]⁻ cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru C₈₄H₁₅₂Co₄Mo₆N₁₂O₂₄S₄ 6H₂O (2653,8 + 108,09): calculat; C 36,53; H 5,99; N 6,09; S 4,64. determinat; C 35,95; H 5,62; N 6,37; S 4,61.

44. [(L)Ni₂(μ -SH)]BPh₄ (44-BPh₄) *Metoda* A. La soluția de 40-ClO₄ (90 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (30 ml) a fost adăugată soluția de sulf elementar (3,2 mg, 0,1 mmol) în acetonitril (10 ml), care produce schimbarea rapidă a culorii verzi în galben-brună. După aceasta amestecul reactant a fost agitat adăugător timp de o oră. Soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în MeOH (10 ml) a fost adăugată la acest amestec si apoi a fost concentrat până la o jumătate de volum. După o păstrare de două zile la aer, cristalele brune-gălbui de 44-BPh₄ au fost colectate prin filtrare. Randamentul: 80 mg (70%). T.top. 244-245°C. IR (KBr): $\nu = 2552(\nu(SH))$, 734 (ν (BPh₄⁻), 705 (ν (BPh₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis(CH₃CN): λ_{max} /nm (ϵ/M^{-1} cm⁻¹): 274(16921), 304 (sh, 13080) 330 (10158) , 662 (34), 1178 (53). Analiza elementală (%) pentru C₆₂H₈₅BN₆Ni₂S₃ (1138,77): calculat; C 65,39, H 7,52, N 7,38, S 8,45; determinat; C 65,20, H 7,28, N 7,62, S 8,22.

Metoda B. Soluția de Na₂S 9H₂O (48 mg, 0.,2 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la soluția verde de **1-ClO₄** (99 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (40 ml). Amestecul a fost agitat trei ore, timp în care soluția devine de culoare galben-brun. Soluția de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) a fost adăugată la acest amestec și agitarea a mai continuat adăugător două ore. Precipitatul galben obținut a fost filtrat, spălat cu 2 ml de metanol rece și uscat în vacuum. Randamentul: 71 mg (77%). T.top. 303-304 °C (descomp). IR (KBr): v = 2552 (v(SH)), 1094 (v_3 (ClO₄⁻)), 627 (v_4 (ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/vis(CH₃CN): λ_{max} /nm (ε /M⁻¹cm⁻¹): 274 (16010), 301 (sh, 14138), 331 (10080), 663 (32), 1175 (49). La adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția

de **44-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în MeOH (50 ml) asigură după filtrare, recristalizare și uscare în vacuum 96 mg (84 %) de **44-**BPh₄. Datele analitice ale acestui compus sunt identice cu acele ale compusului preparat prin metoda A.

45. $[{(L)Ni_2}_2 (\mu - S_6)](BPh_4)_2 (45 - (BPh_4)_2)$ La soluția de 40 - ClO₄ (90 mg, 0,1 mmol) în acetonitril (30 ml) a fost adăugată soluția de sulf elementar (9,6 mg, 0,30 mmol) în acetonitril (10 ml). Amestecul reactant a fost agitat 30 min, timp în care culoarea soluției s-a schimbat din verde în galben-brun. În continuare a fost adăugat LiClO₄·3H₂O solid (160 mg, 1,00 mmol). Amestecul reactant a fost concentrat până la volumul de 7-10 ml. Precipitatul de culoare galben-oranj obținut, a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul 62 mg (63% bazat pe 40-ClO₄). T.top. 336-337°C (descomp.). IR (KBr): $v = 1091 (v_3(ClO_4)), 625 (v_4(ClO_4)), 468$ $(\nu(SS)), 440 \ (\nu(SS)) \ cm^{-1}. \ UV/vis(CH_3CN): \lambda_{max}/nm \ (\varepsilon/M^{-1}cm^{-1}) = 265 \ (18038), 304 \ (13710),$ 337 (8184), 647 (56), 1102 (72). Compusul cu anionul tetrafenilborat a fost obținut prin metateza sarurilor. La soluția 45-ClO₄ (196 mg, 0,100 mmol) în MeOH a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (10 ml) și suspensia obținută a fost agitată timp de 2 ore. Precipitatul obținut a fost filtrat, spălat cu etanol și recristalizat din amestecul etanol/ acetonitril, care conduce la formarea cristalelor de culoare oranj. Randamentul: 180 mg (75%). T.top. 231- 232° C (se descompune). IR(KBr): v = 733 (v(BPh_4^-)), 704 (v(BPh_4^-)), 468 (v(SS)), 445 (v(SS))) cm⁻¹. UV/Vis(CH₃CN): λ_{max}/nm ($\varepsilon/M^{-1}cm^{-1}$): 265 (24962), 273 (22884), 298 (17973), 335 (sh, 10742), 649 (58), 1105 (60). Analiza elementală (%) pentru $C_{124}H_{168}B_2N_{12}Ni_4S_{10}$ (2403,8): calculat; C 61,96, H 7,04, N 6,99, S 13,34; determinat; C 61,71, H 7,23, N 6,69, S 13,09.

46. [(L)Co^{II}₂(μ -O₂CCH=CH₂)](ClO₄) (**46-ClO₄**). Soluția de acrilat de sodiu (19 mg, 0,20 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la soluția sării percloart **4-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Amestecul a fost agitat 2 ore, timp în care culoarea soluției s-a transformat din brun în roșu-pal. Soluția de LiClO₄·3H₂O (400 mg, 2,50 mmol) în metanol (2 ml) a fost adăugată la acest amestec. Precipitatul microcristalin de culoare roșu-pal a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Acest compus a fost recristalizat încă odată din amestecul de solvenți etanol/acetonitril (1:1). Randamentul: 84 mg (88 %). T. top. 358-360°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 444 (450), 463 (sh, 340), 523 (189), 544 (sh, 142), 1250 nm (34 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1639 (v(C=C)), 1578 (vas(RCO₂⁻)), 1430(vs(RCO₂⁻)), 1090 (v(ClO₄⁻)). $E^{1}_{1/2}$ = +0,22 (ΔE_p 0,14 V), $E^{2}_{1/2}$ = +0,59 (ΔE_p 0,14 V). Sarea tetrafenilborat, [(L)Co^{II}₂(μ O₂CCH=CH₂)](BPh₄) (46-BPh₄), a fost obținută prin adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 46-ClO₄ (96 mg, 0,10 mmol) în metanol (40 ml). Sedimentul e culoare roșie a fost recristalizat din amestecul de solvenți etanol/acetonitril. Randamentul: 101 mg (86

%). T. top. 298°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 443 (645), 462 (sh, 512), 523 (271), 543 (sh 204), 1247 nm (51 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1638 (v(C=C)), 1577 (v_{as}(RCO₂⁻)), 1430 (v_s(RCO₂⁻)), 732, 703 (BPh₄⁻). Analiza elementală (%) pentru C₆₅H₈₇BCo₂N₆O₂S₂: calculat; C 66,32, H 7,45, N 7,14, S 5,45; determinat; C 65,58, H 6,67, N 6,78, S 5,17.

47. $[(L)Co^{III}_{2}(\mu-O_{2}CCH=CH_{2})](ClO_{4})_{3}$ (47-(ClO_{4})_{3}). Soluția de brom (80 mg, 0,50 mmol) în acetonitril (5 ml) a fost adăugată cu picătura la soluția de 46-ClO₄ (191 mg, 0,20 mmol) în acetonitril (25 ml). În timpul adiției, temperatura a fost menținută la 0°C prin răcire la o baie cu gheată. Soluția brună închisă obținută a fost agitată adăugător 2 min pentru completarea oxidării eductului. Amestecul reactant a fost în continuare evaporat până la sec și sedimentul de culoare brună-neagră a fost redizolvat din nou în acetonitril (10 ml). Ultima procedură a fost repetată de două ori pentru a elimina excesul de oxidant. După aceea, rezidiul a fost dizolvat în 20 ml de acetonitril și la amestecul rezultat a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (400 mg, 2,50 mmol) în etanol (20 ml), provocând precipitarea compusului microcristalin numit de culoare neagră. Cristalele au fost repede filtrate, spălate cu etanol și uscate la aer. Randamentul: 157 mg (68 %). T.top. 218-220°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 468 (10584), 641 nm (2339 $M^{-1}cm^{-1}$). IR (KBr, cm^{-1}): v = 1635 (v(C=C)), 1519 (v_{as} (C-O)), 1428 (v_s(C-O)), 1090 (vs, $v(ClO_4^{-})$). ¹H NMR (200 MHz, CD₃CN, semnalul în regiunea de la 2,0 până la 4,5 ppm este lat si nu a fost identificat): $\delta = 7.31$ (s, 4 H, ArH), 5,3-5,2 (m, 3H, CH=CH₂), 1,23 (s, 18H, C(CH₃)₃). $E_{12}^{1} = +0,22$ (0,11 V), $E_{12}^{2} = +0,60$ (0,12 V). Analiza elementală (%) pentru C₄₁H₆₇Cl₃Co₂N₆O₁₄S₂·2H₂O (1192.39):calculat C 41,30, H 6,00, N 7,05, S 5,38; determinat: C 40,96, H 6,00, N 6,89, S 4,98.

48. [(L)Co^{III}₂(μ -O₂CCHBrCH₂Br)](ClO₄)₃ (**48**-(ClO₄)₃). La soluția de **47**-(ClO₄)₃ (116 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (20 ml) a fost adăugată soluția de brom (160 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (2 ml). Amestecul reactant a fost agitat 4 zile la temperatura camerei. Pentru a elimina excesul de oxidant, amestecul reactant a fost evaporat până la sec și rezidiul de culoare brunîntunecat a fost redizolvat în acetonitril (10 ml). Această procedură a fost repetată de două ori. În continuare, rezidiul a fost dizolvat în acetonitril (20 ml) și soluția de LiClO₄·3H₂O (400 mg, 2,50 mmol) în etanol (20 ml) a fost adăugată, provocând precipitarea compusului **48**-(ClO₄)₃ microcristalin de culoare neagră. Cristalele au fost filtrate, spălate cu putin etanol și uscate la aer. Randamentul: 103 mg (78 %). T.top. 204-205°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1559 (v_{as}(RCO₂⁻)), 1386 (v_s(RCO₂⁻)), 1090 (vs, v(ClO₄⁻)). ¹H NMR (200 MHz, CD₃CN), (semnalele în regiunea de la 4,3 până la 2,5 ppm sunt late și nu pot fi identificate): δ = 7,39 (s, 4 H, ArH), 1,27 (s, 18H, C(CH₃)3. E¹_{1/2} = +0,31 (0,14 V), E²_{1/2} = +0,70 (0,12 V). Analiza elementală (%) pentru $C_{41}H_{67}Br_2Cl_3Co_2N_6O_{14}S_2 \cdot 2H_2O$ (1352.20): calculat; C 36,42, H 5,29, N 6,22, S 4,74; determinat; C 36,77, H 4,89, N 5,95, S 4,23

49. [(L)Co^{II}₂(µ-O₂CCHBrCH₂Br)](ClO₄) (**49-ClO₄**). La soluția de **48**-(ClO₄)₃ (132 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost adăugată soluția de NaBH₄ (5 mg) în metanol (2 ml). Amestecul reactant obținut, de culoare roșu-pal a fost diluat cu etanol (40 ml) și apoi concentrat la presiune redusă aproximativ până la o cincime din volumul inițial, dupa care produsul a fost precipitat în formă de microcristale de culoare roșu-pal. Cristalele au fost filtrate, spălate cu puțin etanol și uscate la aer. Randamentul: 48 mg (43 %). T.top. 328° C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 448 (551), 468 (sh, 443), 525 (194), 544 (sh, 149), 1246 nm (38 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): $v = 1627 (v_{as}(C-O)), 1394 (v_s(C-O)). E_{1/2}^1 = +0,30 (0,11 V), E_{1/2}^2 = +0,69 (0,12 V)$ V). Analiza elementală (%) pentru C₄₁H₆₇Br₂ClCo₂N₆O₆S₂ (1117,27): calculat; C 44,08, H 6,04, N 7,52, S 5,74; determinat; C 44,15, H 6,07, N 7,44, S 5,34. Sarea tetrafenilborat, [(L)Co^{II}₂(µ-O₂CCHBr-CH₂Br)](BPh₄) (49-BPh₄), a fost preparată prin adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 49-ClO₄ (112 mg, 0,10 mmol) în metanol (40 ml). Sedimentul de culoare roșu-pal obținut a fost recristalizat din amestecul de solvenți etanol/acetonitril. Randamentul: 123 mg (92 %). IR (KBr, cm⁻¹): $v = 1627 (v_{as}(RCO_2^{-})), 1394 (v_s(RCO_2^{-})), 732, 704 (v(BPh_4^{-})).$ Analiza elementală (%) pentru C₆₅H₈₇BBr₂Co₂N₆O₂S₂ (1337.04): calculat; C 58,39, H 6,56, N 6,29, S 4,80; determinat; C 60,14, H 6,86, N 6,35, S 4,80. Reactia complexului **3-**ClO₄ cu sarea de sodiu a acidului 2,3-dibromo-propionic deasemenea generează complexul **49**-ClO₄ (73 %).

50. [(L)Co^{II}₂(μ-O₂CCH=CHPh)]ClO₄ (**50-ClO**₄). Soluția de hidroxid de sodiu (12 mg, 0,30 mmol) în metanol (1 ml) a fost adăugată la soluția de acid cinamic (44 mg, 0,30 mmol) în metanol (10 ml). Apoi, această soluție a fost adăugată la soluția de **3-**ClO₄ (160 mg, 0,174 mmol) în metanol (30 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de 2 ore. Precipitatul rezultat de culoare roșu-pal a fost filtrat, spălat cu 1 ml de metanol rece și uscat la aer. Randamentul 168 mg (81%). T.top. 334 °C (descomp). Analiza elementală (%) pentru C₄₇H₇₁ClCo₂N₆O₆S₂: C 54,62; H 6,92; N 8,13; S 6,20. determinat: C 53,55; H 7,07; N 7,89; S 5,76. ¹H NMR (CD₃CN): δ = 199,0(s br, 4H, CH2), 185,7 (s br, 1H, CH=CHPh), 145,2 (s br, 4H, CH2), 134,4 (s, 6H, NCH3), 106,9 (s, 1H, CH=CHPh), 77,8 (s, 4H, CH2), 76,8 (s br, 4H, CH2), 39,81 (s, 2H, CH=CHArH), 37,3(s, 12H, NCH3), 23,4 (s, 4H, ArH), 18,76 (s, 2H, CH=CHArH), 18,72 (s, 1H, CH=CHArH), 8,5 (s, 18H, CH3), -51,0 (s br, 4H, CH2), -69,0 (s br, 4H, CH2). UV/vis (CH₃CN): λ_{max} (M⁻¹cm⁻¹) 445 (487), 524 (193), 544 (sh, 138), 567 (sh, 80), 606 (sh, 36), 1259 (43) nm. IR (KBr, cm⁻¹):v = 1642 (v(C=C)), 1576 (v_{as}(C-O)), 1407 (v_s(C-O)). Sarea terafenilborat, [(L)Co^{II}₂(μ-O₂CCH=CHPh)]BPh₄ (**50-**BPh₄), a fost preparată prin adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în loc de

LiClO₄ la amestecul reactant de mai sus. IR (KBr, cm⁻¹): v = 1642 (v(C=C)), 1576 (v_{as}(C-O)), 1406 (v_s(C-O)), 732, 703 v(BPh₄).

51. $[(L)Co^{III}_{2}(\mu-O_{2}CCH=CHPh)](ClO_{4})_{3}$ (51-(ClO_{4})_{3}). Soluția de brom (80 mg, 0,50 mmol) în acetonitril (5 ml) a fost lent adăugată la soluția de **50**-ClO₄ (190 mg, 0,20 mmol) în acetonitril (25 ml). În timpul adăugării, temperatura a fost mentinută la 0° C. Soluția rezultată de culoare maro-închis a fost agitată pentru încă 2 minute pentru a asigura oxidarea completă a 50-ClO₄. După aceasta amestecul reactant a fost evaporat până la sec și rezidiul de culoare maro-negru a fost redizolvat în acetonitril (10 ml). Această procedură a fost repetată de două ori pentru a elimina excesul de brom. Soluția de LiClO₄·3H₂O (800 mg, 5,00 mmol) în etanol (20 ml) a fost apoi adăugată, rezultând în formarea uni precipitat microcristalin de culoare neagră. Cristalele au fost filtrate, spălate cu porțiuni mici de etanol și uscate la aer. Randamentul: 205 mg (83%). T.top. >300 °C (descomp). Analiza elementală (%) pentru $C_{47}H_{71}Cl_3Co_2N_6O_{14}S_2$: calculat; C 45,80; H 5,81; N 6,82; S 5,20. determinat; C 44,31; H 5,12; N 7,32; S 5,11. UV/vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ)) 467 nm (11 598), 637 (2593). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1631 (v(C=C)), 1508 (v_{as} (C-O)), 1388 (v_s(C-O)). ¹H NMR (DMSO-d⁶, semnalele în regiunea 2,0 - 4,5 sunt foarte late și nu pot fi atribuite): $\delta = 7,38-7,30$ (m, 9H), 6,63 (d, J = 16 Hz, 1H), 5,84 (d, J = 16 Hz, 1H), 4,11 (m), 3,88 (m), 3,52 (m), 3,47 (s br), 3,09 (s br), 3,03 (s br), 2,95 (s br), 2,88 (s br), 2,78 (s br), 2,65 (s br), 1,10 (s, 18H). 13C NMR (DMSO-d6): $\delta = 181,6$ (RCO2), 158,0, 153,5, 149,7, 142,9 (CH), 135,5 (CH), 133,2 (CH), 131,9 (CH), 128,9 (CH), 118,9 (CH), 66,2 (CH2), 64,9 (CH2), 62,2 (CH), 55,0, 48,5, 34,6, 30,0.

52. [(L)Co^{III}₂(μ-*cis*-O₂CCHBrCHBrPh)](ClO₄)₃ (**52**-(ClO₄)₃). La soluția de **51**-(ClO₄)₃ (123 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (20 ml) la agitare a fost adăugată soluția de brom (160 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (2 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de 6 ore la temperatură ambiantă. După aceea amestecul reactant a fost evaporat până la sec la presiune redusă și rezidiul de culoare brun-închis obținut a fost redizolvat în acetonitril (10 ml). Această procedură a fost repetată de două ori în scopul eliminării complete a excesului de oxidant. Soluția de LiClO₄·3H₂O (400 mg, 2,50 mmol) în etanol (20 ml) a fost în final adăugată producând compusul menționat sub formă de precipitat microcristalin de culoare neagră. Cristalele au fost filtrate, spălate cu puțin etanol și uscate în aer. Randamentul: 97 mg (70 %). T. top. 197°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 467 (7697), 653 nm (1640 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1560 (v_{as}(RCO₂⁻⁷)), 1384 (v_s(RCO₂⁻⁷)), 1097 (vs, v(ClO₄⁻⁷)). ¹H NMR (200 MHz, CD₃CN, semnalele în regiunea de la 2,0 până la 4,5 ppm sunt late și nu pot fi identificate): δ = 7,42 (s, 4 H, ArH), 7,17 (d, 1H, *J* = 2 Hz, PhCHBr), 7,13 (m, 2H, ArH), 7,11-7,04 (m, 3H, ArH), 5,00

(d,1H, J = 2 Hz, CHBrCO₂), 1,18 (s, 18H, C(CH₃)₃). $E_{1 1/2} = +0,32$ (0,13 V), $E_{2 1/2} = +0,69$ (ΔE_p 0,18 V). Analiza elementală (%) pentru C₄₇H₇₁Br₂Cl₃Co₂N₆O₁₄S₂·2H₂O (1428,29): calculat; C 39,52, H 5,29, N 5,88, S 4,49; determinat; C 39,06, H 5,38, N 5,82, S 4,04.

53. $[(L)Co^{II}_{2}(\mu-cis-O_{2}CCHBrCHBrPh)](ClO_{4})$ (53-ClO₄). La solutia de 52-(ClO₄)₃ (139 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost adăugată soluția de NaBH₄ (5 mg, 0,132 mol) în metanol (2 ml). Amestecul reactant obținut de culoare roșu-pal a fost diluat cu etanol (40 ml) și după aceea concentrat la presiune redusă până la aproximativ o cincime din volumul inițial, dupa care produsul s-a precipitat în formă de microcristale de culoare roșu-pal. Cristalele au fost filtrate, spălate cu puțin etanol și uscate la aer. Randamentul: 90 mg (75 %). T.top. 276–278° C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 445 (467), 467 (sh, 400), 523 (170), 542 (sh, 121), 565 (sh, 64), 1262 nm (33 $M^{-1}cm^{-1}$). IR (KBr, cm^{-1}): $v = 1627 (v_{as}(C-O))$, 1394 ($v_{s}(C-O)$), 1097 $(v(ClO_4^{-}))$ 626 (s, $v_4(ClO_4^{-}))$. CV (E (V) vs SCE): E1 1/2 = +0,32 (0,08 V), E2 1/2 = +0,70 (ΔE_p 0,12 V). Sarea tetrafenilborat, [(L)Co^{II} ₂(µ-cis-O₂CCHBrCH₂BrPh)](BPh₄) (53-BPh₄), a fost preparată prin adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 53-ClO₄ (119 mg, 0,100 mmol) în metanol (40 ml). Sedimentul de culoare roșu-pal obținut a fost recristalizat din amestecul de solventi etanol/acetonitril. Randamentul: 123 mg (87 %). T. top. 276-278° C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 449 (530), 470 (sh, 480), 524 (210), 544 (sh, 160), 1246 nm (40 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1627 ($v_{as}(RCO_2^{-1})$), 1394 ($v_s(RCO_2^{-1})$), 732, 704 $(v(BPh_4^{-}))$. Analiza elementală (%) pentru $C_{71}H_{91}BBr_2Co_2N_6O_2S_2$ (1413.14): calculat; C 60,35, H 6,49, N 5,95, S 4,54; determinat; C 60,70, H 7,00, N 5,95, S 4,04. Acest compus a fost adițional caracterizat prin metoda difracției cu raze-X. Hidroliza 53-ClO₄ produce acidul cis-2,3dibromo 3-phenyl-propionic.

54. [(L)Co^{II}₂(µ-*trans*-O₂CCHBrCHBrPh)](ClO₄) (**54-IO**₄). Soluția sării de sodiu a acidului *trans*-2,3-dibromo-3-fenil-propionat (66 mg, 0,20 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la soluția sării perclorat a **3-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în metanol (30 ml). Amestecul a fost agitat 2 ore, timp în care culoarea soluției se schimbă de la brună la roșu-pal. Tot acolo a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (800 mg, 5,00 mmol) în metanol (2 ml). Precipitatul microcristalin de culoare roșu-pal format a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul 95 mg (80 %). T.top. 272-274°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 449 (634), 466 (sh, 482), 527 (205), 546 (176), 1246 nm (36 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1623 (v_{as}(RCO₂⁻)), 1393 (v_s(RCO₂⁻)), 1097 (v(ClO₄⁻)). CV (E (V) vs SCE): E¹_{1/2} = +0,30 (0,08 V), E²_{1/2} = +0,68 (Δ Ep 0,12 V). Acest compus a fost adițional caracterizat prin difracția cu raze X. Sarea tetrafenilborat, [(L)Co^{II} ₂(µ-*trans*-O₂CCHBrCHBrPh)] (BPh₄) (54-BPh₄), a fost preparată prin adiția NaBPh₄

(342 mg, 1,00 mmol) la soluția de **54-**ClO₄ (119 mg, 0,100 mmol) în metanol (40 ml). Precipitatul rezultant, de culoare roșu-pal a fost recristalizat din amestecul de solvenți etanol/acetonitril. Randamentul: 120 mg (85 %). T.top. 243°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 450 (703), 468 (sh, 524), 527 (230), 546 (198), 1250 nm (39 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 1622$ (ν_{as} (RCO₂⁻⁷)), 1393 (ν_{s} (RCO₂⁻⁷)), 732, 703 (ν (BPh₄⁻⁷)). Analiza elementală (%) pentru C₇₁H₉₁BBr₂Co₂N₆O₂S₂ (1413,14): calculat; C 60,35, H 6,49, N 5,95, S 4,54; determinat; C 60,46, H 6,39, N 6,00, S 4,45.

55. [(**L**)**Co^{III}₂(μ-***trans***-O**₂**CCHBrCHBrPh**)](**CIO**₄)₃ (**55**-(**CIO**₄)₃). Soluția de brom (80 mg, 0,50 mmol) în acetonitril (5 ml) a fost adăugată cu picătura la soluția de **54**-CIO₄ (239 mg, 0,20 mmol) în acetonitril (25 ml). În timpul adiției bromului, temperatura a fost menținută la 0° C. Soluția de culoare brun-întunecat obținută a fost agitată adăugător 2 min pentru oxidarea completă a **54**-CIO₄. Amestecul reactant a fost apoi evaporat până la sec și rezidiul de culoare brun-negru a fost redizolvat în acetonitril (10 ml). Această procedură a fost repetată de două ori pentru extragerea completă a excesului de oxidant. În final soluția de LiCIO₄·3H₂O (400 mg, 2,50 mmol) în etanol (20 mL) a fost adăugată, precipitând compusul numit. Cristalele negre au fost filtrate, spălate cu etanol și uscate la aer. Randamentul - 203 mg (73 %). T.top.196–198°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 471 (11819), 652 (2655 M⁻¹cm⁻¹). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1550 (v_{as}(COO)), 1390 (v_s(COO)), 1090 (vs, v(CIO₄⁻)). ¹H NMR (CD₃CN): δ = 7,43-7,15 (m, 4+5H, ArH), 4,77 (d, ³*J* = 11.9 Hz, 1H, PhCHBr), 4,52 (d, ³*J* = 11.9 Hz, 1H, CHBrCO₂⁻), 1,19 (s br, 18H, C(CH₃)₃). CV (*E* (V) vs SCE): *E*¹_{1/2} = +0,30 (0,12 V), *E*²_{1/2} = +0,68 (Δ *E*p 0,12 V). Analiza elementală (%) pentru C₄₇H₇₁Br₂Cl₃Co₂N₆O₁₄S₂·2H₂O: calculat; C 39,52, H 5,9, N 5,88, S 4,49; determinat; C 39,79, H 5,78, N 5,57, S 4,07.

56. [(L)Ni₂(μ -OAc)Br₂]ClO₄ (56-ClO₄): La soluția de 4-ClO₄ (93 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (5 ml) la agitare a fost adăugată soluția de Br₂ (16 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (2 ml) la 0°C, urmată ulterior de o cantitate de LiClO₄·3H₂O (32 mg, 0,20 mmol) solid. După o păstrare de 12 ore la 0°C, s-au format cristale de culoare neagră, care au fost filtrate și uscate la aer. Randamentul - 81 mg (72 %). T.top. 356-357°C (descomp.); IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 1582$ (s, ν_{as} (OAc)), 1430 (s, ν_{s} (OAc)), 1098 (vs, ν_{3} (ClO₄⁻)), 624 (s, ν_{4} (ClO₄⁻)). ESI MS (CH₃CN): *m/z* (Intensitate relativă, atribuită): 421,67 (53, [Ni₂L(OAc)]₂⁺), 843,34 (100, [Ni₂L(OAc)]⁺). Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₇Br₂ClN₆Ni₂O₆S₂·H₂O (1104,77+18,02) calculat; C 42,79, H 6,19, N 7,48; determinat; C 42,52, H 6,01, N 7,41. Monocristalele de **56**-ClO₄·CH₃CH₂CN bune pentru difracția cu raze X au fost selectate din reacția care a avut loc în propionitril.

57. [(L)Ni₂(μ -OAc)Br](Br₃)₂ (**57-Br**₃): La soluția de 4-ClO₄ (93 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (5 ml) la agitare a fost adăugată soluția de Br₂ (48 mg, 0,30 mmol) în acetonitril (2 ml) la 0°C. După o păstrare de 12 ore la 0°C, s-au format cristale de culoare neagră, care au fost filtrate și uscate la aer. Randamentul - 65 mg (45 %). T.top. 197-199°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 1578$ (s, ν_{as} (OAc)), 1430 (s, ν_{s} (OAc)). ESI MS (CH₃CN): *m/z* (Intensitate relativă, atribuită): 421,67 (51, [LNi₂(OAc)]₂⁺), 462,13 (20, [Ni₂L_{Br}(OAc)]₂⁺), 843,34 (100, [LNi₂(OAc)]⁺). Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₇Br₇N₆Ni₂O₂S₂·2H₂O (1404,84+36,04): calculat; C 33,34, H 4,97, N 5,83; determinat; C 32,94, H 4,95, N 5,69.

58. [Ni₂(L)(O₂CCH₃)₂(I₂)]·I₅ (**58-I**₅) : La soluția de 4-ClO₄ (93 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (10 ml) la agitare a fost adăugată soluția de I₂ (127 mg, 0,50 mmol) în acetonitril (5 ml) care rezultă imediat în schimbarea culorii soluții de la verde-pal la cafeniu. După o păstrare de 12 ore la 0°C, s-au format cristale de culoare neagră, care au fost filtrate și uscate la aer. Randamentul: 125,8 mg (73%). T.top. 295°C (descomp.); IR (KBr, cm⁻¹): v = 2957 s, 2858 s (C-H),1579 (s, v_{as}(OAc)), 1432 (s, v_s(OAc)). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) =1197 (125), 782 sh (311), 362(60 230), 292 (107 514), 204 nm (137 569 M⁻¹cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₇I₇N₆Ni₂O₂S₂ (1733,85): calculat; C 27,71, H 3,89, N 4,85; determinat; C 27,10, H 3,72, N 4,59. Acest compus a fost adițional caracterizat prin difracția cu raze-X.

59. $[Ni_2L(OAc)(I_2)_2]I_7$ (**59-I**₇). La soluția de **4-**ClO₄ (93 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (10 ml) la agitare a fost adăugată soluția de I₂ (254 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (5 ml) care rezultă imediat în schimbarea culorii soluții de la verde-pal la cafeniu. După o păstrare de 12 ore la 4°C într-un vas închis, s-au format cristale lucioase de culoare neagră, care au fost filtrate și uscate la aer. Randamentul - 181 mg (81%). T.top. 190°C (descomp.); IR (KBr, cm⁻¹): v = 1575 (s, v_{as}(OAc)), 1432 (s, v_s(OAc)). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) =282 (711900), 362 (130700), 775sh (883), 1189 nm (244 M⁻¹cm⁻¹). O mostră analitic pură a fost obținuta prin recristalizare din acetonitril. Analiza elementală (%) pentru C₄₀H₆₇I₁₁N₆Ni₂O₂S₂ (2241,47+41,05): calculat; C 22,10; H 3,09; N 4,30; determinat; C 21,73; H 3,02; N 4,25. Acest compus a fost adițional caracterizat prin difracția cu raze-X.

Anexa 5. Metodele de sinteză și datele spectrale ale combinațiilor complexe macrociclice din compartimentul 5

60. $[(L^{Et})Ni_2(\mu-Cl)]ClO_4$ (**60-ClO**₄). La suspensia de H_2L^{Et} ·6HCl (974 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția de NiCl₂·6H₂O (475 mg, 2,00 mmol) în metanol (2 m<u>l</u>). După aceea, a fost adăugată soluția de Et₃N (810 mg, 8,00 mmol) în metanol (2 ml) producând o soluție de culoare roșie-închisă. După o agitare de 3 zile la temperatura camerei, produsul reacției a fost precipitat prin adăugarea LiClO₄·3H₂O (2,50 g, 15,6 mmol) solid. Precipitatul microcristalin de culoare galbenă a fost izolat prin filtrare, spălat cu 5 ml de etanol rece și 5 ml de eter, și uscat în vacuum. Acest produs a fost recristalizat din cațiva mililitri de acetonitril. Randamentul - 824 mg (82 %). T.top. 305°C (descomp.). IR (KBr) v = 1100 (vs, v(ClO₄⁻)), 627 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/ Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 384 (2070), 480 sh (430), 659 (30), 930 (53), 1026 nm (76 m⁻¹cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₄₄H₇₆Cl₂N₆Ni₂O₄S₂ (1005,53): calculat; C 52,56, H 7,62, N 8,36, S 6,38; determinat; C 52,40, H 7,47, N 8,42, S 6,49.

61. [(L^{Pr})Ni₂(µ-Cl)]ClO₄ (61-ClO₄). Prepararea acestui compus a fost similară cu cea a lui 60-ClO₄, cu exceptia că amestecul reactant a fost agitat timp de o saptamana. Compusul obținut este microcristalin de culoare galbenă și a fost purificat prin recristalizare din acetonitril. Randamentul - 37%. T.top. 274°C (descomp.). IR (KBr): v = 1108 (vs, v(ClO₄⁻)), 629 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/ Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 674 (26), 931 (54), 1023 nm (74 m⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₅₀H₈₈Cl₂N₆Ni₂O₄S₂·CH₃CN·3H₂O (1089,69 + 41,05 + 54,06): calculat; C 52,71, H 8,25, N 8,28; determinat; C 52,90, H 8,35, N 8,17.

62. $[(L^{Et})Ni_2(\mu-O_2CCH_3)]ClO_4$ (**62-ClO_4**). La soluția de **60**-ClO₄ (100,5 mg, 0,100 mmol) în metanol (25 ml) a fost adăugată soluția de acetat de sodiu (16,4 mg, 0,200 mmol) în metanol (10 ml). După o agitare de 2 ore a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) solid. Precipitatul de culoare verde-pal a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Acest compus a fost recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol. Randamentul – 73,5 mg (66 %). T.top. 332°C (descomp.). IR (KBr): v = 1589 (s, v_{as}(OAc⁻)), 1426 (s, v_s(OAc⁻)), 1101 (vs, v(ClO₄⁻)), 623 (s, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 345 (1596), 660 (29), 1180 nm (79 m⁻¹cm⁻¹) Analiza elementală (%) pentru C₄₆H₇₉ClN₆Ni₂O₆S₂ (1029,13): calculat; C 53,69, H 7,74, N 8,17, S 6,23; determinat; C 53,34, H 7,72, N 8,10, S 6,08.

63. $[(L^{Pr})Ni_2(\mu-O_2CCH_3)]ClO_4$ (**63-ClO_4**). Acest compus a fost preparat prin metoda detaliată descrisă mai sus pentru **62-**ClO₄. Randamentul: 75,7 mg (68 %). T.top. 319 °C (descomp.). IR (KBr): v = 1589 (s, v_{as}(OAc⁻)), 1428 (m, v_s(OAc⁻)), 1092 (vs, v(ClO₄⁻)), 626 (m, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 662 (29), 1183 nm (77 m⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₅₂H₉₁ClNi₂N₆O₆S₂ (1113,29): calculat; C 56,10, H 8,24, N 7,55, S 5,76; determinat; C 56,49, H 8,42, N 7,17, S 5,48.

64. $[(L^{Et})Ni_2(\mu-O_2COMe)]ClO_4$ (**64-ClO_4**). La soluția de **60**-ClO₄ (201 mg, 0,200 mmol) în amestecul de MeOH/H₂O (40 ml/5 ml) a fost adăugat NaOH (20 mg, 0,50 mmol) fin măcinat. Culoarea amestecului reactant se schimbă de la galben la verde. Amestecul reactant a fost expus la aer și agitat la temperatura camerei timp de 24 ore. După aceea a fost adăugată soluția de
LiClO₄·3H₂O (1,00 g, 6,25mmol) în metanol (2 ml). Precipitatul microcristalin de culoare verde a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat în vacuum. Randamentul - 182 mg (87 %). T.top. 284-285°C (descomp.). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 670 (20), 1138 nm (49 m⁻¹ cm⁻¹). IR (KBr): v = 1638 (vs, v_{as}(CH₃OCOO⁻)), 1331 (vs, v_s(CH₃OCOO⁻)), 1101 (s, v(ClO₄⁻)), 625 (m, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 350 (2384), 668 (22), 1136 nm (84 m⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₄₆H₇₉ClN₆Ni₂O₇S₂ (1045,13): calculat; C 52,86, H 7,62, N 8,04, S 6,14; determinat; C 52,26, H 7,67, N 7,90, S 5,71.

65. $[(L^{Et})Ni_2(\mu-O_2COEt)]ClO_4$ (65-ClO₄). Complexul 64-ClO₄ (105 mg, 0,100 mmol) a fost dizolvat în acetonitril (20 ml). La soluția verde a fost adăugat etanol (20 ml) și amestecul reactant a fost agitat la temperatura camerei timp de 24 ore. Soluția a fost apoi concentrată la presiune redusă pană la ~ 5 ml din care s-a separat precipitatul de culoare verde-pal. Precipitatul a fost filtrat, spălat cu cațiva mililitri de etanol rece și uscat la aer. Randamentul - 75 mg (71 %). T.top. 295 °C (descomp.). IR (KBr): v = 2965 (vs, v(CH)), 1638 (vs, $v_{as}(CH_3CH_2OCO_2^{-}))$, 1316)vs, $v_{s}(CH_{3}CH_{2}O CO_{2}^{-})), 1101 (vs, v(ClO_{4}^{-})), 628 (m, v(ClO_{4}^{-})) cm^{-1}. UV/Vis (CH_{3}CN): \lambda_{max} (\varepsilon) =$ 350 (2550), 668 (28), 1140 nm (79 m⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₄₇H₈₁ClN₆Ni₂O₇S₂ (1059,15): calculat; C 53,30, H 7,71, N 7,93, S 6,05; determinat; C 52,48, H 7,65, N 7,76, S 5,85. Sarea tetrafenilborat, $[(\mathbf{L}^{Et})\mathbf{Ni}_2(\mu-\mathbf{O}_2\mathbf{COEt})]\mathbf{BPh}_4$ (65-BPh₄), a fost preparată prin adiția NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de **65**-ClO₄ (106 mg, 0,100 mmol) în metanol (40 ml). Precipitatul microcristalin de culoare verde-pal a fost izolat prin filtrare, spălat cu etanol și uscat la aer. Randamentul - 116 mg (91 %). T.top. 293–294 °C (descomp). IR (KBr): v = 3442 (s, v(OH)), 3056 (s, v(ArH)), 2968 (vs, v(CH)), 2903 (s, v(CH)), 1634 (vs, $v_{as}(CH_3CH_2OCO_2^{-})), 1316 (vs, v_s(CH_3CH_2OCO_2^{-})), 744 (vs, v(BPh_4^{-})), 715 (vs, v(BPh_4^{-})) cm^{-1}.$ UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 668 (27), 1140 nm (70 M⁻¹ cm⁻¹). Sarea de tetrafenilborat a fost aditional caracterizată prin difracția cu raze X.

66. [(HL^{Et})Ni₂](ClO₄)₃ (66-(ClO₄)₃). La soluția de 60-ClO₄ (101 mg, 0,100 mmol) în MeOH (30 ml) a fost adăugat Pb(ClO₄)₂ (40,6 mg, 0,100 mmol) solid. Soluția obținută de culoare verde a fost păstrată la temperatura camerei 12 ore, timp în care compusul numit s-a precipitat în formă de cristale de culoare verde-închis. Randamentul - 16 mg (13 %). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 574 (850), 1016 nm (50 M⁻¹ cm⁻¹). Acest compus a fost adițional caracterizat prin difracția cu raze X.

67. $[(\mathbf{L}^{\text{Et}})\mathbf{Zn}_2(\mu\text{-}OAc)]\mathbf{ClO}_4$ (**67-ClO**_4). La suspensia de H₂L^{Et}.6HCl (974 mg, 1,00 mmol) în metanol (50 ml) a fost adăugată soluția de Zn(OAc)₂·2H₂O (439 mg, 2,00 mmol) în metanol (5 ml). Ulterior, soluția de trietilamină (810 mg, 8,00 mmol) în metanol (1 ml) a fost adăugată și soluția transparentă rezultantă a fost agitată la temperatura camerei timp de 12 ore. LiClO₄·3H₂O

(1,60 g, 10,0 mmol) solid a fost adăugat după aceea. Precipitatul incolor obținut, a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 830 mg (80 %). T.top. 282-284 °C (descomp.). IR (KBr): v = 1585 (s, $v_{as}(OAc^{-})$), 1442 (vw, $v_{s}(OAc^{-})$), 1100 (vs, $v(ClO_{4}^{-})$), 625 (s, $v(ClO_4^{-}))$ cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 25°C, TMS): $\delta = 7,13$ (s, 4 H, ArH), 4,12 (d, ²J = 12.0 Hz, 4 H, Ar CH2), 3.21 (d, ${}^{2}J$ = 12.0 Hz, 4 H, ArCH2), 3.60–2.60 (m, 28 H, NCH2CH2 + NCH2), 1,25 (t, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 6 H, NCH2CH3), 1,23 [s, 18 H, C(CH3)3], 1,16, (t, ${}^{3}J = 7,0$ Hz, 12 H, NCH2CH3), 0,83 (s, 3 H, CO2CH3) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): $\delta =$ 174,74 (C=O), 145,96 (C), 143,85 (C), 135,65 (C), 128,30 (CH), 54,96, 54,17, 53,47, 53,16, 47,53 (toți CH2), 34,53 [C(CH3)3], 31,55 [C(CH3)], 23,12 (COCH3), 6,87 (ArCH2NCH2CH3), 4,58 (NCH2CH3). Sarea tetrafenilborat [(L^{Et})Zn₂(OAc)]BPh₄ (67-BPh₄), a fost preparată prin adăugarea NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 67-ClO₄ (104 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). Sedimentul microcristalin incolor a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol si uscat la aer. Randamentul - 115 mg (91 %). T.top. 246–248°C (descomp.). IR (KBr): v = 1582 (s, $v_{as}(OAc^{-})$, 1440 (s, $v_{s}(OAc^{-})$), 732, 703 $v(BPh_{4}^{-})$ cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru C₇₀H₉₉BN₆O₂S₂Zn₂ (1262,30): calculat; C 66,60, H 7,91, N 6,66, S 5,08; determinat; C 66,89, H 7,85, N 6,45, S 4,84. Compusul 67-ClO₄ a fost de asemenea caracterizat prin difracția cu raze X. **68.** $[(L^{Et})Co_2(\mu-Cl)]ClO_4$ (**68-ClO₄**). La suspensia de H₂L^{Et}·6HCl (974 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția de CoCl₂·6H₂O (476 mg, 2,00 mmol) în metanol (2 ml). Soluția de Et₃N (810 mg, 8,00 mmol) în metanol (2 ml) a fost după aceea adăugata producând o soluție de culoare roșu-închis. După o agitare de 3 zile la temperatura camerei produsul reacției s-a precipitat la adăugarea LiClO₄·3H₂O (2,50 g, 15,6 mmol) solid. Precipitatul microcristalin de culoare roșie a fost izolat prin filtrare, spălat cu 5 ml de etanol rece și 5 ml de eter, și uscat în vacuum. Acest produs a fost recristalizat încă odată din cațiva mililitri de acetonitril. Randamentul - 765 mg (76 %). T.top. 313 °C (descomp.). IR (KBr): v = 1099 (vs, v(ClO₄⁻)), 624 (m, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 342 (2401), 470 (602), 548 sh (174), 578 (161), 1280 nm (28 M^{-1} cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₄₄H₇₆Cl₂Co₂N₆O₄S₂·H₂O (1006,01 + 18,02): calculat; C 51,61, H 7,68, N 8,21, S 6,26; determinat; C 51,20, H 7,39, N 8,37, S 6,25.

69. $[(L^{Et})Co_2(\mu-OAc)]ClO_4$ (**69-ClO₄**). Soluția de acetat de sodiu (41 mg, 0,50 mmol) în metanol (5 ml) a fost adăugată la soluția de **68-**ClO₄ (202 mg, 0,200 mmol) în metanol (40 ml). Amestecul a fost agitat o oră, timp în care culoarea soluției a devenit brun-deschis. Apoi s-a adăugat soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în metanol (2 ml). Precipitatul obținut de culoare brun-deschis a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol rece și uscat la aer. Acest compus a fost recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol (1:1). Randamentul - 152 mg (74 %). T.top. 337–338 °C (descomp.). IR (KBr): v = 1588 (vs, vas(OAc⁻)), 1440 (vs, vs (OAc⁻)), 1100 (vs, v(ClO₄⁻)), 626 (s, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 338 (2203), 440 (610), 528 (204), 1288 nm (44 M⁻¹ cm⁻¹). CV (CH₃CN, 295 K, 0.1 M ^{*n*}Bu₄NPF₆, v = 100 mV/s; *E* (vs. SCE): $E^{1}_{1/2} = +0,27$ V ($\Delta E_{p} = 0,126$ V), $E^{2}_{1/2} = +0,64$ V ($\Delta E_{p} = 0,131$ V). Sarea tetrafenilborat, [(L^{Et})Co₂(µ-OAc)] BPh₄ (69-BPh₄), a fost preparată prin adiția NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) la soluția de 69-ClO₄ (103 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). Precipitatul microcristalin de culoare brun-deschis a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 113 mg (90 %). T.top. 318–319 °C (descomp.). IR (KBr): v = 3055 (s, v(Ar)), 1582 (vs, v_{as}(OAc⁻)), 1440 (vs, v_s(OAc⁻)), 732 (s, v(BPh₄⁻)), 704 (vs, v(BPh₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN) : λ_{max} (ε) = 442 (597), 528 (196), 1294 nm (43 M⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₇₀H₉₉BCo₂N₆O₂S₂ (1249,38): calculat; C 67,29, H 7,99, N 6,73, S 5,13; determinat; C 66,96, H 7,73, N 7,03, S 4,95.

70. $[(L)Cd_2(\mu-Cl)]ClO_4$ (**70-ClO₄**). La suspensia de H₂L·6HCl (890 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția metanolică (20 mL) de CdCl₂·H₂O (403 mg, 2,00 mmol). După aceea la amestecul reactant a fost adăugată soluția de NEt₃ (808 mg, 8,0 mmol) în metanol (2 ml) producând o soluție incoloră transparentă. După o agitare de trei ore a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (2,5 g, 15,6 mmol) solid producând sarea perclorat 70-ClO₄ ca un produs solid microcristalin incolor. Acest compus a fost filtrat, spălat cu etanol rece (5 mL) și eter dietilic (5 mL), și uscat în vacuum. Randamentul - 876 mg, (85%). T.top. 302-303°C (descomp, fără a se topi). IR (KBr); v = 1100 (vs, v(ClO₄⁻)), 624 (s, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): δ = 7,20 (s, 4 H, ArH), 4,70 (d, ${}^{2}J = 11.5$, ${}^{3}J({}^{111,113}Cd-1H) = 4,6$ Hz, 4 H, ArCH2), 3,42 (m, 4 H, NC H2), 3,24 (m, 4 H, NCH2), 2,88-2,78 (m, 4 H +4 H, NCH2+ArCH2), 2,84 (s, 6 H, NCH3), 2,50 (m, 4 H, NCH2), 2,33 (s, ${}^{3}J({}^{111,113}Cd-1H) = 4.6Hz$, 12 H, *Bz*NCH3), 1,26 (s, 18 H, C(CH3)3) ppm. ¹³C NMR (75,42 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): $\delta = 147,1, 141,8, 135,8$ (CH), 131,0 (CH) (atomii de carbon aromatici), 63,8, 60,8, 58,0 (toți CH2), 50,1, 46,0 (toți NCH3), 34,7 (C(CH3)3), 31,6 (C(CH3)3) ppm. Analiza elementală (%) pentru $C_{38}H_{64}Cd_2Cl_2N_6O_4S_2$ (1028.81): calculat; C 44,36, H 6,27, N 8,17, S 6,23; determinat; C 43,92, H 6,12, N 8,00, S 5,77. Sarea tetrafenilborat $[(L)Cd_2(\mu-Cl)]BPh_4$ (70-BPh₄) a fost preparată prin adăugarea soluției de NaBPh₄ (198 mg, 0,580 mmol) în metanol (3 ml) la soluția de 70-ClO₄ (103 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). Precipitatul incolor a fost izolat prin filtrare, spălat cu 5 mL de metanol rece și uscat la aer. Randamentul - 112 mg (90%). T.top. 293-294⁰C (descomp.). IR (KBr): v = 734 (s, $v(BPh_4^{-})$), 705 (s, $v(BPh_4^{-})$) cm⁻¹. Sarea tetrafenilborat a fost adițional caracterizată prin difracția cu raze X.

71. $[(L)Cd_2(\mu-OAc)]ClO_4$ (**71-ClO₄**). La soluția de **70-**ClO₄ (103 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) a fost adăugată soluția de acetat de sodiu (12,3 mg, 0,150 mmol) în metanol (5 ml). După

aceasta amestecul reactant a fost agitat timp de 3 ore la care apoi a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (802 mg, 5,00 mmol) în metanol (2 ml). Compusul microcristalin incolor de 71-ClO₄ a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 91 mg (86%). T.top. 352- 353° C (descomp). IR (KBr): v = 1577 (s, v_{as}(OAc⁻)), 1422 (s, v_s(OAc⁻)), 1093 (vs, v(ClO₄⁻)), 624 (s, v(ClO₄⁻)) cm⁻¹. ¹H NMR (200 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): $\delta = 7,12$ (s, 4 H, ArH), 4,54 $(d, {}^{2}J = 11.5 \text{ Hz}, 4 \text{ H}, \text{ArCH2}), 3,40 \text{ (m, 4 H, CH2)}, 3,18 \text{ (m, 4 H, CH2)}, 2,84 \text{ (s, 6 H, NCH3)},$ 2,82 (m, 4 H, CH2), 2,74 (d, 4 H, ArCH2), 2,48 (m, 4 H, CH2), 2,36 (s, 12 H, NCH3), 1,23 (s, 18 H, CH3), 0,98 (s, 3 H, O2CCH3) ppm. ¹³C NMR (75,42 MHz, [D3] CH₃CN, 25°C, TMS): δ = 176,3 (OAc), 146,4, 141,5, 136,1, 130,5, 63,0 (CH2), 60,4 (CH2), 57,9 (CH2), 50,3 (NCH3), 46,7 (NCH3), 34,7 (C), 31,6 (C(CH3)3), 23,2 (OAc) ppm. Sarea tetrafenilborat [(L)Cd₂(µ-OAc)]BPh₄ (71-BPh₄) a fost preparată prin adăugarea soluției de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (3 ml) la o soluție de 71-ClO₄ (103 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). Precipitatul incolor a fost recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/metanol (1:1). Randamentul - 116 mg (91%). T.top. 304-305°C (descomp.). IR (KBr): v = 1576 (s, $v_{as}(OAc^{-})$), 1425 (s, $v_{s}(OAc^{-})$), 734 (s, v(BPh₄⁻)), 704 (s, v(BPh₄⁻)) cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru $C_{64}H_{87}BCd_2N_6O_2S_2$ (1272,18): calculat; C 60,42, H 6,89, N 6,61, S 5,04; determinat; C 60,24, H 6,72, N 6,47, S 4,94. Această sare a fost adițional caracterizată prin difracția cu raze-X.

72. $[(L)Hg_2](ClO_4)_2](72-(ClO_4)_2)$. La suspensia de H₂L 6HCl (890 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția de Hg(CH₃COO)₂ (637 mg, 2,00 mmol) în metanol (10 ml). Soluția de trietilamină (808 mg, 8,00 mmol) în metanol (5 ml) a fost după aceea adăugată producând o soluție incoloră transparentă. Amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore după care a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (802 mg, 5,00 mmol) în methanol (2 ml). Precipitatul incolor microcristalin a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 901 mg (71%). T.top. 246-247°C (descomp). IR (KBr): v = 1088 (s, $v(ClO_4^{-})$), 624 (s, v(ClO₄⁻)). ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 25° C, TMS): δ = 7,36 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H, ArH), 7,31 (d, ${}^{4}J = 2.3$ Hz, 1 H, ArH), 7,27 (d, ${}^{4}J = 2.3$ Hz, 1 H, ArH), 7,26 (d, ${}^{4}J = 2.3$ Hz, 1 H, ArH), 4,91 (d, ${}^{2}J = 12.0$ Hz, 1 H,ArCH2), 4,74 (d, ${}^{2}J = 12.0$ Hz, 1 H, ArCH2), 4,26 (d, ${}^{2}J = 12.0$ Hz, 1 H, ArCH2), 4,20 (d, ${}^{2}J$ = 12.0 Hz, 1 H, ArCH2), 3,71 (d, ${}^{2}J$ = 12.0 Hz, 1 H, ArCH2), 3,44 (d, ${}^{2}J = 12.0$ Hz, 1 H, ArCH2), 3,38 (d, ${}^{2}J = 12.0$ Hz, 1 H, ArCH2), 3,25 – 2,50 (m, 1 H +16 H, ArCH2 + NCH2 CH2N), 2,80 (s, 3 H, NCH3), 2,57 (s, 3 H, NCH3), 2,42 (s, 3 H, NCH3), 2,33 (s, 3 H, NCH3), 2,31 (s, 3 H, NCH3), 2,24 (s, 3 H, NCH3), 1,23 (s, 9 H, CH₃), 1,19 (s, 9 H, CH₃) ppm. ¹³C NMR (75.42 MHz, [D3]CH₃CN, 25°C, TMS): δ = 151,3, 149,9, 137,5, 137,4, 136,9, 136,7, 135,3, 134,1, 133,9, 133,7, 133,6, 132,6 (atomii de carbon aromatici), 66,8, 64,5, 63,3, 62,9, 62,0, 60,0, 58,6, 57,3, 55,6, 54,9, 52,0, 51,3 (toti CH2), 49,7, 49,3, 46,4, 46,3, 46,2, 44,9

(toti NCH3), 35,2, 35,1 (*C*(CH3)3), 31,4, 31,3 (*C*(CH3)3) ppm. Sarea tetrafenilborat, $[(L)Hg_2](BPh_4)_2$ (72-(BPh_4)_2), a fost preparată prin adăugarea soluției de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (3 ml) la soluția de 72-(ClO₄)₂ (127 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). Precipitatul rezultat incolor a fost izolat prin filtrare, spălat cu 5 ml de metanol rece și uscat la aer. Randamentul 150 mg (88%). T.top. 170-171°C (descomp.). IR (KBr): v = 735 (s, v(BPh_4)), 706 (s, v(BPh_4)) cm⁻¹.

73. [(L)Pb₂](ClO₄)₂] [**73-**(ClO₄)₂]. La suspensia de H₂L 6HCl (890 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată soluția de Pb(CH₃COO)₂·3H₂O (759 mg, 2,00 mmol) în metanol (20 ml). Apoi, la acest amestec a fost adăugată soluția de trietilamină (808 mg, 8,00 mmol) în metanol (5 ml) producând o soluție de culoare galben-pal. După o agitare de 12 h a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (802 mg, 5,00 mmol) în metanol (5 ml). Precipitatul de culoare galben-pal a fost izolat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 1,03 g (80%). T.top. 346-347°C (descomp.). IR (KBr): v = 1091 (vs, $v(ClO_4^{-})$), 625 (s, $v(ClO_4^{-})$) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 25°C, TMS): $\delta = 7.69$ (d, ${}^{4}J = 2.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.45 (d, ${}^{4}J = 2.2$ Hz, 2 H, ArH), 4,92 (d, ${}^{2}J = 13.2$ Hz, 2 H, ArCH2), 4,59 (d, ${}^{2}J = 11.7$ Hz, 2 H, ArCH2), 4,29 (d, ${}^{2}J = 13.2$ Hz, 2 H, ArCH2), 3,88 (d, ²J = 11.6 Hz, 2 H, ArCH2), 3,86 -2,92 (m, 16 H, NCH2), 3,33 (s, 6 H, NCH 3), 2,40 (s, 6 H, NCH3), 2,27 (s, 6 H, NCH3), 1,36 (s, 18 H, C(CH3)3) ppm. ¹³C NMR (75,42 MHz, CD₃CN, 25°C, TMS): $\delta = 151,2, 139,9, 139,1, 138,7, 131,4, 130,8$ (atomii de carbon aromatici), 64,3, 63,2, 60,5, 59,7, 57,1, 56,7 (toti CH2), 48,1, 43,8, 39,9 (toti NCH3), 35,1 (C(CH3)3), 31,8 (C(CH3)3) ppm. Analiza elementală (%) pentru $C_{38}H_{64}Cl_2N_6O_8Pb_2S_2$ (1282,39): calculat; C 35,59, H 5,03, N 6,55, S 5,00; determinat; C 35,49, H 5,21, N 6,33, S 4,69.

74. [(L)Ni₂(MeCN)](BPh₄)₂ [**74-**(BPh₄)₂]. La soluția de **1-**ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (30 ml) a fost adăugat Pb(ClO₄)₂ (41 mg, 0,100 mmol) solid. Soluția a fost agitată timp de 20 min și apoi sedimentul PbCl₂ a fost înlăturat prin filtrare. La soluția obținută de culoare verde a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (2 ml). Soluția a fost apoi din nou filtrată și lăsată într-un vas deschis la temperatură camerei pentru câteva zile. Produsul microcristalin de culoare verde-închis a fost izolat prin filtrare, spălat cu acetonitril și uscat la aer. Randamentul - 124 mg (82 %). T.top.275-276°C (descomp.). IR (KBr): v/cm⁻¹ = 2305 (w, v(CN)), 2278 (w, v(CN)), 2254 (w,v(CN)), 734 (s,v(BPh₄⁻)), 709 (s, v(BPh₄⁻)). UV/Vis (DMSO): λ_{max} / nm (ε /M⁻¹ cm⁻¹) = 514 (98), 667 (103), 708 (88), 913 (54), 953 (64), 1025 (74), 1151 (48). Analiza elementală (%) pentru C₈₈H₁₀₇B₂N₇Ni₂S₂·CH₃CN (1465,98+41,05):calculat; C 71,73, H 7,36, N 7,44, S 4,26; determinat; C 71,30, H 7,46, N 7,48, S 4,50 %. Monocristalele **72**-(BPh₄)2</sub>·MeCN potrivite pentru difracția cu raze X au fost selectate din soluția mamă. **75.** [(L)Ni₂(NCCH=CH₂)](BPh₄)₂ (**75-**(BPh₄)₂. La soluția de 1-ClO₄ (92 mg, 0,10 mmol) în acrilonitril (30 ml) a fost adăugat Pb(ClO₄)₂ (41 mg, 0,100 mmol) solid. Soluția a fost agitată timp 20 min și apoi sedimentul PbCl₂ a fost înlăturat prin filtrare. La soluția verde obtinută a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în acrilonitril (2 ml). Amestecul reactant a fost din nou filtrat și lăsat într-un vas deschis la temperatură camerei pentru câteva zile. Compusul cristalin de culoare verde-închis a fost izolat prin filtrare, spălat cu acrilonitril și uscat la aer. Randamentul - 106 mg (72 %). T.top. 239-240°C (descomp.). IR (KBr): $\nu/cm^{-1} = 2256$ (w, $\nu(CN)$), 2221 (w, $\nu(CN)$), 1579 (m, $\nu(C=C)$), 733 (s), 712 (s) BPh₄⁻. UV/Vis (DMSO): λ_{max} /nm (ε / M⁻¹cm⁻¹) = 513 (103), 666 (111), 705 (98), 910 (56), 955 (68), 1025 (77), 1156 (46). Analiza elementală (%) pentru C₈₉H₁₀₇B₂N₇Ni₂S₂·CH₂=CH CN (1477,99+ 53,60): calculat; C 72,17, H 7,24, N 7,32, S 4.19; determinat; C 71,98, H 7,20, N 7,45, S 4,07 %. Monocristalele **75**-(BPh₄)₂ bune pentru difracția cu raze X au fost selectate din soluția mamă.

76. [(L)Ni₂(NCBH₃)]ClO₄ (**76-ClO₄**). La soluția de 1-ClO₄ (99 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (25 ml) a fost adăugată soluția de [ⁿBu₄N]BH₃CN (56 mg, 0,20 mmol) în acetonitril (2 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de 30 min, în care culoarea se schimbă de la verdeîntunecat la verde-pal. Apoi a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (10 mg) solid. Soluția a fost concentrată la presiune redusă până la ca. 5-7 ml producând un sediment verde care a fost filtrat și uscat în vacuum. Randamentul - 58 mg (63 %). T.top. 305-306°C (descomp). IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2330 (s, vBH), 2192 (s, vCN), 1095 (s, v₃(ClO₄⁻)), 623 (s, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} /nm (ε /M⁻¹cm⁻¹) = 266 (21139), 629(112), 701(sh, 105), 804(52), 1065(84). Analiza elementală (%) pentru C₃₉H₆₇BClN₇Ni₂O₄S₂ (925,78): calculat; C 50,60, H 7,29, N 10,59, S 6,93; determinat; C 49,82, H 7,69, N 10,34, S 7,22 %. Monocristalele **76**-ClO₄·2MeCN potrivite pentru difracția cu raze X au fost obținute la evaporarea lentă a soluției de acetonitril a **74**-ClO₄. Aceste cristale pierd încet moleculele de solvent la temperatură ambientă și devin mate.

77. [(L)Ni₂(μ-O₂CNHCH₂Ph)][ClO₄] (**77-ClO₄**). Soluția de **1-**ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) și benzilamină (107 mg, 1,00 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost agitată timp de o zi sub presiunea de o atmosferă de CO₂ (1 bar). La soluția de culoare verde-pal obținută a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (321 mg, 2,00 mmol) în etanol (20 ml). Amestecul reactant a fost imediat concentrat la presiune redusă până la ~ 20 ml. Precipitatul de culoare verde obținut a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Produsul a fost purificat prin recristalizare din amestecul de solvenți acetonitril/etanol. Randamentul - 168 mg (81 %). T.top. 326–327°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 3546 (m, v(NH)), 1597(s, v_{as}(RNHCO₂⁻)), 1342(m, v_s(RNHCO₂⁻)), 1094 (vs v₃(μ-ClO₄⁻)), 624(s, v₄(μ-ClO₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} /nm (ε/M⁻¹m⁻¹) 270 (17394), 304 (15547), 326 (13044), 658(42), 1136(65). [(L)Ni₂ (μ-O₂CNHCH₂Ph)]BPh₄ (**77-BPh₄**). Soluția

de NaBPh₄ (342 mg, 1.00 mmol) în metanol (50 mL) a fost adăugată la soluția de **77**-ClO₄ (104 mg, 0,100 mmol) în metanol (40 ml). Produsul obținut de culoare verde a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer producând 111 mg (88 %) de **77**-BPh₄, în formă de praf microcristalin, de culoare verde, stabil la aer. T.top.: 305-306°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1598 (s,v_{as}(RNHCO₂⁻), 732(s, v(BPh₄⁻)), 702(s, v(BPh₄⁻)). UV/ Vis (MeCN): λ_{max} /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) 266 (19140), 304 (15208), 327 (13054), 657 (32), 1136 (69). Analiza elementală (%) pentru C₇₀H₉₂BN₇Ni₂O₂S₂ (1255,85) calculat; C, 66,95; H, 7,38; N, 7,81; S, 5,11. determinat; C, 66,30; H, 7,60; N, 7,82; S 5,26.

78. [(L)Ni₂(μ -O₂CNHⁿC₄H₉)]ClO₄ (**78-ClO**₄). Acest compus sa preparat prin analogie cu **77**-ClO₄. Randamentul - 157 mg (78 %). T.top. >317 °C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1592(s, v_{as}(RNHCO₂⁻)), 1334(w, v_s(RNHCO₂⁻)), 1096(vs, v₃(ClO₄⁻)), 624(s, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} /nm (ϵ /M⁻¹cm⁻¹) 656(46), 1135(88). Analiza elementală (%) pentru C₄₃H₇₄ClN₇ Ni₂O₆S₂ (1002,06) calculat; C 51,54; H 7,44; N 9,78; S 6,40. determinat; C 51,32; H 7,22; N 9,82; S 6,32.

79. [(L)Ni₂(μ -O₂CNHⁿC₈H₁₇)]ClO₄ (**79-ClO₄**). Acest compus s-a preparat prin analogie cu **77**-ClO₄. Randamentul - 165 mg (78 %). T.top.: 318 °C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 3538(m, v (NH)), 1593(s, v_{as}(RNHCO₂⁻)), 1095(vs, v₃(ClO₄⁻)), 627(s, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} / nm (ϵ /M⁻¹cm⁻¹) = 656(45), 1132(103). Analiza elementală (%) pentru C₄₇H₈₂ClN₇Ni₂O₆S₂ (1058,17): calculat; C 53,35; H 7,81; N 9,27; S 6,06. determinat; C 53,22; H 7,65; N 9,30; S 5,82.

80. [(L)Ni₂(μ -O₂CNEt₂)]ClO₄ (**80-ClO₄**). Soluția de 1-ClO₄ (184 mg, 0,200 mmol) și dietilamină (731 mg, 10 mmol) în acetonitril (40 ml) a fost agitată în atmosferă de CO₂ 2 zile, timp în care culoarea soluției se schimbă de la galben la verde. Apoi la acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în etanol (20 ml) și ulterior amestecil reactant a fost concentrat până la cca. 20 ml producând un precipitat de culoare verde, care a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul - 164 mg (82 %). T.top.: 309 –310 °C (descomp). IR (KBr, cm⁻¹): $\nu = 1559$ (s, $\nu_{as}(R_2NCO_2^{-})$), 1081(vs, ν_3 (ClO₄⁻), 625(m, ν_4 (ClO₄⁻)). UV/Vis (MeCN): λ_{max} /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 273(20829), 305(15337), 327(12958), 659(10), 1138(75). [(L)Ni₂(μ -O₂CNEt₂)]BPh₄ (80-BPh₄). Prepararea acestui compus a fost similară cu acea folosită pentru 77-BPh₄. Randamentul - 111 mg (91 %). T.top. 288-289°C (descomp). IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1555(s, $\nu_{as}(R_2NCO_2^{-})$), 732(s, $\nu(BPh_4^{-})$), 704(s, $\nu(BPh_4^{-})$). UV/Vis (MeCN): λ_{max} /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 304 (14889), 327(12659), 657(21), 1137(69). Analiza elementală (%) pentru C₆₇H₉₄BN₇Ni₂O₂S₂ (1221.84): calculat; C 65,86; H 7,75; N 8,02; S 5,25. determinat; C 65,62; H 7,74; N 7,60; S 5,58. 81. [(L)Ni₂(μ-O₂CNHCH₂CH₂OH)]ClO₄ (81-ClO₄). Acest compus a fost preparat prin analogie cu 77-ClO₄. Randamentul - 171 mg (86 %). T.top. 320-312°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 3530 (w, v(NH)), 3389(s, br, v(NH)), 1593(s, v_{as}(RNHCO₂⁻)), 1099(vs, v₃(ClO₄⁻)), 624(s, v₄(ClO₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} /nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹) 270(16907), 304(14975), 326 (12776), 657(28), 1136 (63). [(L)Ni₂(μ-O₂CNHCH₂CH₂OH)]BPh₄ (81-BPh₄). Acest compus a fost preparat într-o manieră identică cu acea folosită pentru 77-BPh₄. Randamentul - 112 mg (93 %). T.top. 296-297°C (descomp). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1590(s, v_{as}(RNHCO₂⁻)), 735(s, v(BPh₄⁻)), 705(s, v(BPh₄⁻)). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} /nm (ε/M⁻¹cm⁻¹) = 266 (21170), 304 (15869), 326 (13530), 657 (35), 1136(71). Analiza elementală (%) pentru C₆₅H₉₀BN₇Ni₂O₃S₂ (1209,78): calculat; C, 64.53; H 7,50; N 8,10; S 5,30. determinat; C 64,43; H 7,69; N 7,83; S 4,82.

82. [(L)Ni₂(μ-O₂CN(CH₂CH₂OH)₂)]ClO₄ (82-ClO₄). Acest compus a fost preparat prin analogie cu 77-ClO₄. Randament - 158 mg (76 %). T.top. 295-296°C (descomp). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1564 (s, $v_{as}(R_2NCO_2^{-})$), 1099(vs, $v_3(ClO_4^{-})$), 626(vs, $v_4(ClO_4^{-})$). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} /nm (ε/M^{-1} cm⁻¹) = 270(16578), 306(14929), 328(12721), 660(31), 1134(70). [(L)Ni₂(μ-O₂CN (CH₂CH₂OH)₂)]BPh₄ (82-BPh₄). Acest compus a fost preparat întro manieră identică cu acea folosită pentru 77-BPh₄. Randamentul - 116 mg (93 %). T. top. 266-267°C (descomp). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1566 (s, $v_{as}(R_2NCO_2^{-})$), 734(s, $v(BPh_4^{-})$), 706(s, $v(BPh_4^{-})$). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} /nm (ε/M^{-1} cm⁻¹) 266(18258), 306(13948), 328(11887), 657(32), 1133(62). Analiza elementală (%) pentru: C₆₇H₉₄BN₇Ni₂O₄S₂·2H₂O (1289,87):calculat; C 62,39; H 7,66; N 7,60; S 4,97. determinat; C 62,16; H 7,60; N 7,33; S 4,62.

Anexa 6. Metodele de sinteză și datele spectrale ale combinațiilor complexe macrociclice din compartimentul 6

83. [(LNi₂)₂(acetilendicarboxilat)](ClO₄)₂ (83-(ClO₄)₂). Trietilamina (50 mg, 0,50 mmol) a fost adăugată la soluția de acid acetilendicarboxilic (28,5 mg, 0,250 mmol) în metanol (30 ml). Compusul 1-ClO₄ (461 mg, 0,500 mmol) a fost adăugat la acest amestec cu o agitare constantă, după care imediat s-a format un precipitat de culoare verde. Adițional, tot acolo a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) solid pentru precipitarea completă a produsului reacției. După o agitare timp de o oră, precipitatul de culoare verde a fost colectat prin filtrare, spălat de câteva ori cu metanol rece și uscat la aer. Randamentul - 335 mg (71 %). T.top. 302-303°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1596 (s, v_{as} (RCO₂⁻)), 1394 (w, v_s (RCO₂⁻)), 1096 (vs, v_3 (ClO₄⁻)), 624 (vs, v_4 (ClO₄⁻)). [(LNi₂)₂(acetilendicarboxilat)](BPh₄)₂ (83-(BPh₄)₂). Soluția de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în etanol (50 ml) a fost adăugată la soluția de 83-(ClO₄)₂ (188 mg, 0,100

mmol) în acetonitril (150 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de o oră, ulterior volumul soluției a fost redus la presiune redusă până la 50 mL. Precipitatul de culoare verde a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer, producând 190 mg (82 %) de **83**-(BPh₄)₂ în formă de praf microcristalin, de culoare verde, stabil la aer. T.top. 279-280°C (descomp.). IR (KBr, cm⁻¹): v = 1597 (s, $v_{as}(CO_2)$), 1392 (m, $v_s(CO_2)$), 733 (s, $v(BPh_4)$), 705 (s, $v(BPh_4)$). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 656 (32), 1091 nm (82 M⁻¹cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₁₂₈H₁₆₈B₂N₁₂Ni₄O₄S₄ (2323,44): calculat; C 66,17, H 7,29, N 7,23, S 5,52; determinat; C 65,85, H 7,31, N 7,20, S 5,68. Monocristalele de **83**-(BPh₄)₂·2MeCN·0,5 H₂O potrivite pentru difracția cu raze X au fost obținute prin evaporarea lentă a amestecului de solvenți etanol/acetonitril a **83**-(BPh₄)₂. Aceste cristale pierd încet moleculele de solvent la temperaturi ambiente și devin mate.

84. [(LNi₂)₂(tereftalat)](ClO₄)₂ (84-(ClO₄)₂). Trietilamina (50 mg, 0,50 mmol) a fost adăugată la soluția de acid tereftalic (41,5 mg, 0,250 mmol) în metanol (30 ml). La acest amestec a fost adăugată soluția de 1-ClO₄ (461 mg, 0,500 mmol) în metanol (50 ml) lent, rezultând în formarea imediată a unui precipitat de culoare verde. În continuare la amestecul reactant a fost adăugat LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) dizolvat în metanol (2 ml) și agitarea a continuat timp de 3 ore. Precipitatul de culoare verde format a fost colectat prin filtrare, spălat de câteva ori cu metanol rece, pentru înlăturarea impurităților solubile și uscat la aer. Randamentul - 358 mg (74 %). Temp.top. 317-318°C (descomp.). IR (KBr, cm^{-1}): v = 1584 (s, $v_{as}(RCO_2^{-1})$), 1392 (s, v_s(RCO₂⁻)), 1097 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 623 (s, v₄(ClO₄⁻)). [(LNi₂)₂(tereftalat)](BPh₄)₂ (84-(BPh₄)₂). Solutia de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în etanol (100 ml) a fost adăugată la soluția caldă de 84-(ClO₄)₂ (194 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (150 ml). Amestecul reactant a fost agitat timp de o oră. După concentrarea amestecului reactant la presiune redusă s-a format un precipitat microcristalin de culoare verde, care a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer timp de 2 zile. Randamentul - 214 mg (90 %) de **84**-(BPh₄)₂ în formă de praf de culoare verde. T.top. > 365 °C. IR (KBr, cm⁻¹): v = 1583 (s, $v_{as}(CO_2^{-})$), 1390 (s, $v_s(CO_2^{-})$), 734 (s, $v(BPh_4^{-})$), 704 (s, $v(BPh_4^{-})$). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 651 (27), 1118 nm (62 M⁻¹ cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₁₃₂H₁₇₂B₂N₁₂Ni₄O₄S₄ (2375,51): calculat; C 66,74, H 7,30, N 7,08, S 5,40; determinat; C 66,50, H 7,16, N 7,09, S 5,66 %. Monocristalele de 84-(BPh₄)₂·2EtOH 0,5MeCN·H₂O potrivite pentru difracția cu raze X au fost obținute la evaporarea lentă a soluției de 84-(BPh₄)₂ dizolvate în etanol/acetonitril (1:1).

85. $[(LNi_2)_2(isoftalat)](ClO_4)_2$ (**85-**(ClO_4)_2). Trietilamina (51 mg, 0,50 mmol) și **1-**ClO₄ (461 mg, 0,500 mmol) solid au fost adăugate la soluția de acid isoftalic (41,5 mg, 0,250 mmol) în MeOH (30 ml) cu agitare la temperatură camerei. Suspensia obținută a fost agitată timp de 12

ore, dupa care a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în metanol (5 ml) și agitarea a continuat adițional 3 ore. Precipitatul de culoare verde format, a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul - 368 mg (76%). T.top. 331-332°C (descomp.). IR (KBr): v = 1607 (s, $v_{as}(RCO_2^{-})$), 1422 (m, v_s (RCO₂^{-})), 1096 (vs, $v_3(CIO_4^{-})$), 624 (m, $v_4(CIO_4^{-})$). UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 265(14869), 304 (12212), 330 (9902), 640(49), 1141 nm (76 M⁻¹cm⁻¹). [(LNi₂)₂(isoftalat)](BPh₄)₂ (85-(BPh₄)₂. Această sare a fost preparată pe aceiași cale ca și cea descrisă pentru 84-(BPh₄)₂: La suspensia de 85-(ClO₄)₂ (201 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (50 ml) a fost adăugată soluția de NaBPh4 (342 mg, 1,00 mmol) în etanol (50 ml). După aceasta amestecul reactant a fost agitat timp de 2 ore, apoi precipitatul format a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat la aer. Randamentul - 225 mg (95 %). T.top. 334-335 °C (descomp.). IR $(\text{KBr, cm}^{-1}): v = 1603 \text{ (s, } v_{as}(\text{RCO}_2)\text{]}, 1426 \text{ (m, } v_s(\text{RCO}_2)\text{)}, 734 \text{ (s, } v(\text{BPh}_4)\text{)}, 704 \text{ (s, } v(\text{BPh}_4)\text{)}.$ UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 304(13511), 330 (10913), 648 (61), 1106 nm (87 M⁻¹cm⁻¹). Analiza elementală (%) pentru C₁₃₂H₁₇₂B₂N₁₂Ni₄O₄S₄ (2375,51): calculat; C 66,74, H 7,30, N 7,08, S 5,40; determinat; C 65,31, H 7,36, N 6,78, S 5,31 %. Monocristalele de 85-(BPh₄)₂ 4MeCN·EtOH potrivite pentru difracția cu raze X au fost obținute la evaporarea lentă a soluției de **85**-(BPh₄)₂ din amestecul de solvenți etanol/acetonitril.

86. [(L)Co₂(O₂CC₅H₄FeCp)]ClO₄ (86-ClO₄). Trietilamina (101 mg, 1,00 mmol) a fost adăugată la solutia de acid ferocenocarboxilic (230 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml). La acest acest amestec a fost adăugată soluția de 3-ClO₄ (277 mg, 0,300 mmol) apoi amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore producând o soluție de culoare roșu-brună-pală. Ulterior la acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în metanol (5ml), care produce un precipitat de culoare roșu-brun, care a fost izolat prin filtrare, spălat cu o cantitate mică de metanol rece și uscat la aer. Precipitatul a fost recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol 1:1. Randamentul - 260 mg (78%). T.top. 264–266°C (descomp); IR (KBr): v = 1566 (s, v_{as}(O₂CR)), 1435 (w, v_s(O₂CR)), 1100 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 628 (s, v₄(ClO₄⁻))cm⁻¹; UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 442 (939), 523 (sh, 282), 546 (sh, 225), 1250 nm (40 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru $C_{49}H_{73}ClCo_2FeN_6O_6S_2 H_2O$ (1115,44 + 18,02): calculat; C 51,92, H 6,67, N 7,41, S 5,66; determinat; C 52,14, H 6,78, N 7,40, S 5,20. [(L)Co₂(O₂CC₅H₄FeCp)]BPh₄ (86-BPh₄). Soluția de NaBPh₄ (0,342 g, 1,00 mmol) în metanol (2 ml) a fost adăugată la soluția 86-ClO₄ (0,112 g, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) producând un sediment de culoare brun-roșu, care a fost colectat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 115mg (86%). T.top.328–330°C (descomp); IR (KBr): v = 1566 (s, $v_{as}(O_2CR)$), 1425 (w, $v_s(O_2CR)$), 733(s, $v(BPh_4)$, 705(s, $v(BPh_4)$) cm⁻¹; UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 443 (931), 522 (sh, 231), 545 sh

(179), 1250 nm (33 $M^{-1}cm^{-1}$). Analiza elementală (%) pentru $C_{73}H_{93}BC_{02}FeN_6O_2S_2$ (1335,21):calculat; C 65,67, H 7,02, N 6,29; S 4,80; determinat; C 65,44, H 6,89, N 6,07, S 4,56. 87. [(L)Ni₂(O₂CC₅H₄FeCp)]ClO₄ (87-ClO₄). Trietilamina (101 mg, 1,00 mmol) a fost adăugată la soluția de acid ferocencarboxilic (230 mg, 1,00 mmol) în metanol (40 ml). La aceasta soluție transparentă a fost adăugat 1-ClO₄ (276 mg, 0,300 mmol) solid, într-o singură porție. Amestecul reactant a fost agitat timp de 12 ore producând o soluție de culoare verde-pal. Ulterior, la acest amestec a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (321 mg, 2,00 mmol) în metanol (5ml), care provoacă formarea unui precipitat de culoare verde, care a fost izolat prin filtrare, spălat cu o cantitate mică de metanol rece și recristalizat din amestecul de solvenți acetonitril/etanol 1:1 în formă de cristale verzi. Randamentul - 280 mg (84%). T.top. 270–272°C (descomp); IR (KBr): v = 1571 (s, $v_{as}(O_2CR)$), 1100 (vs, $v(ClO_4^{-})$), 625 (s, v_4 (ClO₄⁻)) cm⁻¹; UV/ Vis (MeCN): λ_{max} $(\epsilon)=449 \text{ sh} (367), 649 (90), 1112 \text{ nm} (111 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}).$ [(L)Ni₂(O₂CC₅H₄FeCp)] BPh₄ (87-BPh₄). La soluția agitată de 87-ClO₄ (0,111 g, 0,100 mmol) în metanol (50 ml) a fost adăugat excesul de NaBPh₄ (0,342 g, 1,00 mmol) dizolvat în metanol (2 ml) la temperatura camerei producând 87-BPh₄ în formă de praf de culoare verde, care a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul - 122 mg, (91%). T.top. 328–330°C (descomp); IR (KBr): v = 1571 (s, $v_{as}(O_2CR)$), 1425(w, $v_s(O_2CR)$), 733(s), 705(s, $v(BPh_4^{-})$) cm⁻¹; UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ)= 456 sh (303), 648 (92), 1110 nm (110 $M^{-1}cm^{-1}$). Analiza elementală (%) pentru $C_{73}H_{93}BFeN_6Ni_2O_2S_2 \cdot H_2O$ (1334,73+18,02): calculat; C 64,81, H 7,08, N 6,21, S 4,74; determinat; C 64,93, H 7,44, N 6,13, S 4,33.

88. [(L)Zn₂(O₂CC₅H₄FeCp)]ClO₄ (**88-ClO₄**). La soluția de acid ferocencarboxilic (115 mg, 0,50 mmol) în metanol (40 ml) a fost adăugată trietilamina (51 mg, 0,50 mmol), urmat de compusul binuclear de zinc **9-**ClO₄ (192 mg, 0,200 mmol). După o agitare de 2 zile, a fost adăugat un exces de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) dizolvat în metanol (5ml) producând un sediment de culoare galben-pal, care a fost colectat prin filtrare, spălat cu metanol și uscat la aer. Acest compus a fost din nou tratat cu un exces molar de 10 ori de [HNEt₃][Fe(Cp)(CpCO₂)], după cum a fost descris mai sus, pentru transformarea completă a **9-**ClO₄ în **88-**ClO₄. Compusul obținut a fost purificat prin recristalizare din amestecul de solvenți etanol/acetonitril 1:1 producând un praf microcristalin de culoare galben-pal dupa filtrare, spălat cu puțin metanol rece și uscat la aer. Randamentul - 167 mg (74%). T.top. 300–301°C (descomp); ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 295K): δ = 6,95(s , 4H; ArH), 4,40 (d, ²*J*(H,H)=11,6 Hz, 4H; ArCH2), 4,04 (t, ³*J*(H,H)=13,7, 2,9 Hz, 4H; NCHHCH2N), 3,40 (s, 5H ; C5H5), 3,24 (dt, ³*J*(H,H)=14.0, 3.7 Hz, 4H; NCHHCH2N), 2,87 (s, 6H; NCH3), 2,77 (dd, ³*J*(H,H)=13,9, 3,2 Hz, 4H; NCH2CHHN),

2,63 (d, ²*J*(H,H)=11,6 Hz, 4H; ArCH2), 2,53 (s, 12H; NCH3), 2,39 (dd, ³*J*(H,H)=14,0, 3,4 Hz, 4H; NCH2CHHN), 0,93 ppm (s, 18H; tBu); ¹³C NMR (75MHz, CD₃CN, 295K): δ = 174,7 (CO), 146,4 (C), 143,3 (C), 135,5 (CH), 129,2 (C), 77,8, 70,4, 70,3 (toți H5-C5H4CO2), 69,6 (H5-C5H5), 64,9 (CH2), 60,0 (CH2), 58,6 (CH2), 50,1 (NCH3), 46,0 (NCH3), 34,4 (C), 31,5 ppm (CH3); IR (KBr): v = 1564 (s, v_{as}(O₂CR)), 1397 (s), 1104 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 623 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹; UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε)=342 sh (223), 440 nm (170 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru C₄₉H₇₃ClFeN₆O₆S₂Zn₂ (1128,35): calculat; C 52,16, H 6,52, N 7,45, S 5,68; determinat; C 51,87, H 6,50, N 7,18, S 5,44.

89. $[(LCo_2)_2 (O_2CC_5H_4)_2Fe](ClO_4)_2$ (89-(ClO_4)_2): La soluția de acid ferocen-1,1'-dicarboxilic (69 mg, 0,25mmol) în metanol (30 ml) a fost adăugată trietilamina (50 mg, 0,50 mmol). La acest amestec a fost adăugat complexul **3**-ClO₄ (461 mg, 0,500 mmol) în cantitați mici cu o agitare puternica si suspensia obtinută de culoare brună-rosie a fost agitată timp de 12 ore. Apoi soluția de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) în metanol (2 ml) a fost adăugată, ce a condus la precipitarea completă a produsului reacției. Compusul obținut în formă de praf de culoare brunărosie după filtrare, a fost spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul - 455 mg (89%). T.top. 336–338°C (descomp); IR (KBr): v = 1571 (s, $v_{as}(O_2CR^-)$), 1386 (m, $v_s(O_2CR^-)$), 1092 (vs, $v_3(ClO_4^{-})$), 625 (s, $v_4(ClO_4^{-})$) cm⁻¹. Analiza elementală (%) pentru C₈₈H₁₃₆Cl₂Co₄FeN₁₂O₁₂S₄ (2044,84): calculat; C 51,69, H 6,70, N 8,22, S 6,27; determinat; C 51,60, H 6,58, N 8,13, S 6,12. [(LC0₂)₂(O₂CC₅H₄)₂Fe] (BPh₄)₂ (89-(BPh₄)₂). La suspensia de 89-(ClO₄)₂ (102 mg, 0,050 mmol) în acetonitril (50 ml) a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (34,2 mg, 0,100 mmol) în etanol (50 ml), și suspensia rezultantă de culoare rosie-brună a fost agitată timp de 2 zile. Precipitatul a fost colectat prin filtrare, spălat cu etanol și uscat la aer. Randamentul - 70 mg (56%). T.top. 320–322°C (descomp). IR (KBr): v = 1568 (s, $v_{as}(O_2CR)$), 1425(s, $v_s(O_2CR)$), 732 (s, $v(BPh_4^-)$), 704 (s, v(BPh₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε)=448 (1287), 463 (sh, 1088), 525 (439), 543 (sh, 343), 569 (sh, 199), 1255 nm $(90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1});$ Analiza elementală (%) pentru C₁₃₆H₁₇₆B₂Co₄FeN₁₂O₄S₄ (2484,39): calculat; C 65,75, H 7,14, N 6,77, S 5,16; determinat; C 65,34, H 7,12, N 7,02, S 4,72.

90. [((L)Ni₂)₂(O₂CC₅H₄)₂Fe] (ClO₄)₂ (**90-**(ClO₄)₂): Trietilamina (50 mg, 0,50 mmol) a fost adăugată la soluția de acid 1,1'-ferocendicarboxilic (69 mg, 0,25mmol) în metanol (30 ml). La acest amestec a fost adăugat complexul 1-ClO₄ (461 mg, 0,500 mmol) și suspensia formată a fost agitată timp de 12 ore. Soluția de LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) în metanol (2 ml) a fost adăugată la acest amestec ce a condus la precipitarea produsului reacției. După filtrare, compusul obținut în formă de praf de culoare verde, a fost spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randa-mentul - 378 mg (74%). T.top. > 365° C; IR (KBr): v = 1572 (s, v_{as}(O₂CR)), 1393 (s, v_s(O₂CR)),

1090 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 627 (s, v₃ (ClO₄⁻)), cm⁻¹. [(LNi₂)₂(O₂CC₅H₄)₂Fe](BPh₄)₂ (90-(BPh₄)₂). La suspensia de 90-(ClO₄)₂ (204 mg, 0,100 mmol) în acetonitril (50 ml) a fost adăugată soluția de NaBPh₄ (34,2 mg, 0,100 mmol) în etanol (50 ml) și suspensia rezultantă de culoare verde a fost agitată timp de 2 zile. Precipitatul a fost colectat prin filtrare, spălat cu etanol și uscat la aer. Randamentul - 202 mg (81%); T.top. 357 –358°C (descomp); IR (KBr): v = 1572 (s, v_{as}(O₂CR⁻)), 1425(w, v_s(O₂CR⁻)), 733 (s, v(BPh₄⁻)), 705(s, v(BPh₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε)=655 (72), 1112 nm (151 M⁻¹ cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru C₁₃₆H₁₇₆B₂FeN₁₂Ni₄O₄S₄ (2483,43): calculat; C 65,77, H 7,14, N 6,77, S 5,16; determinat; C 65,54, H 7,19, N 6,94, S 5,38.

91. [(LCo^{II}Co^{III})₂(O₂CC₅H₄)₂Fe](ClO₄)₄ (**91-**(ClO₄)₄): Soluția de brom (16,6 mg, 0,110 mmol) în acetonitril a fost adăugată cu picătura la suspensia brună-roșie de **89-**(ClO₄)₂ (204 mg, 0,10 mmol) în acetonitril (30 ml) la 0°C. La acest amestec a fost adăugată soluția LiClO₄·3H₂O (160 mg, 1,00 mmol) în EtOH (30 ml) și volumul amestecului a fost repede concentrat la presiune redusă rezultând în formarea unui precipitat microcristalin de culoare neagră, care a fost repede izolat prin filtrare, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul - 152 mg (68%). T.top. > 365 °C. IR (KBr): v = 1557 (s, v_{as}(O₂CR)), 1389 (s, v_s(O₂CR)), 1108 (vs, v₃(ClO₄⁻)), 625 (s, v₄(ClO₄⁻)) cm⁻¹. UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε)=449 (5242), 681 nm (1091 M⁻¹cm⁻¹); Analiza elementală (%) pentru C₈₈H₁₃₆Cl₄Co₄FeN₁₂O₂₀S₄·4H₂O (2243,7+72,06): calculat; C 45,64, H 6,27, N 7,26, S 5,54; determinat; C 45,50, H 6,44, N 7,26, S 6,66. Cristalele de **91-**(ClO₄)₄ potrivite pentru difracția cu raze X au fost selectate din soluția-mamă.

92. [(L)Ni₂(µ-Cl)]₂(NDI)(ClO₄)₂ (**92-**(ClO₄)₂. La soluția de NDI (41 mg, 0,10 mmol) în metanol (50 ml) a fost adăugată trietilamina (20,2 mg, 0,200 mmol). La acest amestec a fost adăugat complexul **1-**ClO₄ (184 mg, 0,20 mmol) și soluția galbenă obținută a fost agitată timp de 15 ore. După aceea a fost adăugată soluția de LiClO₄·3H₂O (320 mg, 2,00 mmol) în metanol (5 ml). După o agitare adăugătoare de 3 ore precipitatul verde intens a fost filtrat, spălat cu etanol rece și uscat la aer. Randamentul - 156 mg (72%); T.top 332–333°C (descomp.). IR (KBr, v/cm⁻¹): 1706(s, v(CO)), 1669(s, v(CO)), 1593(s, v_{as}(COO⁻)), 1423(m, v_s(COO⁻)), 1096(vs, v(ClO₄⁻)), 624(m, v(ClO₄⁻)). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm (ε/M⁻¹cm⁻¹): 272 (34701), 306 (33063), 336 (32085), 360 (29210), 380 (32374), 644 (104), 1122 (136). Spectroscopia de masă cu ionizare electrosprei (ESI-MS): *m/z* (CH₂Cl₂) = 989,36 [(M₂ClO₄)₂⁺, 100%]. Sarea tetrafenilborat **92-**(**BPh**₄)₂ a fost preparată prin adăugarea unui exces de NaBPh₄ (342 mg, 1,00 mmol) în metanol (10 ml) la soluția, care se agita de **92-**(ClO₄)₂ (218 mg, 0,100 mmol) în metanol (50 ml). După aceasta amestecul rezultant a fost agitat timp de 2 ore și suspensia formată a fost filtrată, spălată cu etanol rece și uscată la aer. Randamentul - 226 mg (86%); T.top 353–354°C(descomp.).

IR(KBr, v/cm⁻¹) = 1591(s, v_{as}(COO⁻)), 1424(s, v_{as}(COO⁻)), 733(s, v(BPh₄⁻)), 704(s, v(BPh₄⁻)). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹): 306 (35301), 336 (33350), 358 (28967), 380 (31969), 610 (162), 1124 (163). Analiza elementală: calculat (%) pentru C₁₄₄H₁₈₀B₂N₁₄Ni₄O₈S₄·2H₂O (2619,71 + 36,01): calculat; C 65,12, H 6,98, N 7,38, S 4,83; determinat; C 65,09, H 6,57, N 7,42, S 4,74.

Bibliografie:

- 1. CONNELLY, N.G., GEIGER, W.E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* 1996, 96, 877-910).
- O'CONNOR, C. J. Magnetochemistry—Advances in Theory and Experimentation. *Prog. Inorg. Chem.* 1982, 29, 203–283.
- SAINT+, V6.02, Data Reduction and frame integration program for the CCD Area-Detector System; Bruker AXS; Madison, W1, 1999.
- 4. X-AREA, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2006
- SADABS, An empirical absorption correction program, part of SAINTPlus NT, version 5.10, Bruker AXS, Mafâdison, W1, 1998.
- 6. SHELDRICK, G.M. Phase annealing SHELX-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystall. Sect A.* 1990, 46, 467-473.
- 7. SHELDRICK, G.M. Shelxl-97. Computer program for crystal structure refinement; University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.
- 8. SPEK, A.L. *Platon A Multipurpose Crystallographic Tool;* Utrecht Universitz; Utrecht, The Netherlands, 2000.
- MICHAELI, A. Zur Kenntniss der drei stereomeren Zimmtsäuren. Chem.Ber. 1901, 34, 3640-3666

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, LOZAN Vasile, declar pe propria răspundere, că materialele prezentate în teza de doctor habilitat, sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientiez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

03 ianuarie 2020

LOZAN Vasile

Loganu

CURRICULUM VITAE

Numele și prenumele: LOZAN VASILE

Data nașterii: 09.08.1957

Cetățenia: Republica Moldova

Adresa, telefoane de contact, e-mail:

Serviciu: Laboratorul de Chimie Bioanorganică și Nanocompozite,

Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei,

Str Academiei 3, MD-2028 Chișinău, Republica Moldova

Tel.: 00373-22-739755.

Fax: 00373-22-739954.

E-mail: <u>vasilelozan@gmail.com</u>

Domiciliu: str. N.M.Spătaru, 13, apt. 105, MD-2075 Chișinău, Republica Moldova

Tel.: 00373-22-60-87-95 mob. 068514573.

Gradul științific și titlul științific / științifico-didactic (data obținerii acestora): Dr. în chimie (30.09.1987), Cercetător Științific Superior (24.10.1996)

Experiență profesională, stagii (instituții în care a activat, postul, perioada, realizările de vârf obținute):

- Şeful Laboratorului Chimie Bioanorganică și Nanocompozite, Institutul de Chimie,
 Academia de Științe a Moldovei, Republica Moldova (din 04.2015 până în prezent);
- Cercetător Științific Coordonator Laboratorul Chimie Bioanorganică și Nanocompozite, Institutul de Chimie, Academia de Științe a Moldovei, Republica Moldova (din 01.01.2015 până în 04.2015);
- **Cercetător Științific Superior** Laboratorul Chimie Coordinativă, Institutul de Chimie, Academia de Științe a Moldovei, Republica Moldova (din 01.01. 1992 până în 2014);
- Vice-director pentru problemele stiintifice, Institutul de Chimie, Academia de Stiinte a Moldovei, Republica Moldova (din 01.01.1993 până 03.1995)
- Cercetător Științific, Laboratorul Chimie Coordinativă, Institutul de Chimie, Academia de Stiinte a Moldovei, Republica Moldova (din 01.09.1988 până 01.01.1992);
- Laborant Superior, Laboratorul Chimie Coordinativă, Institutul de Chimie, Academia de Stiinte a Moldovei, Chişinau, Republica Moldova (din Octombrie 1979 până septembrie 1988);

Stagii:

- Cercetător Științific Universitatea din Scheffield, Anglia, Prof. D.E.Fenton (1999)
- Cercetător Științific Universitatea din Dusseldorf, Germania, Prof. C.Janiak (2012-2013)
- Cercetător Științific Universitatea din Leipzig, Germania, Prof. B.Kersting (2004-2007).
- Cercetător Științific Universitatea din Freiburg, Germania, Prof. Dr. C.Janiak (2001-2002), Prof. Dr. B.Kersting (2002-2004)

Calificări specifice domeniului, perfecționări: (instituțiile în care au avut loc cursurile, perioada, tematica):

Universitatea Academiei de Științe, 2008-2012, Cursul "Chimia Supramoleculară"

Domeniul de activitate științifică: (cu indicarea specialității (lor) înguste): Chimia Coordinativă, Chimia anorganică și bioanorganică, Chimia Supramoleculară, Combinații complexe Binucleare, Compuși Poliazamacrociclici, Combinații complexe Polinucleare, Rețele Metal-Organice, Rețele organice Covalente.

Participarea la proiecte de cercetare-dezvoltare, inovare și transfer tehnologic:

1.Proiectul fundamental pentru anii 2015-2019 "Compuși coordinativi mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție și de tip s- ca materiale fotocatalitice, poroase, nanostructurate pentru fotoliza apei ca componente a securutății energetice" conducător de proiect.

2. Proiect bilateral moldo-german AŞM-BMBF(Germania) pentru anii 2013-2015 "Polimeri coordinativi poroși robuști" conducător de proiect.

3. Proiect în cadrul Programei de Stat "Design-ul substanțelor chimice și dirijarea arhitecturii maerialelor pentru diverse aplicații" pentru anii 2015-2016 -" Sinteza și studiul comlecșilor polinucleari ai metalelor s-, nd-, 4f ca catalizatori în procese chimice, substanțe poroase și precursori ai nanomaterialelor" conducător de proiect.

4. Proiect în cadrul Conectării Centrelor de Excelență din Republica Moldova la Infrastructura de Cercetare Europeană "Development of international cooperation in the field of research "Water photolysis" conducător de proiect.

5. Proectul fundamental pentru anii 2011-2014. Cod. 11.817.08.22 "Studiul structurii geometrice și electronice ale noilor compuși coordinativi și nanomateriale, dinamicii spinilor și proceselor redox" executant.

6. Proiect în cadrul Programei de Stat "Design-ul substanțelor chimice și dirijarea arhitecturii maerialelor pentru diverse aplicații" pentru anii 2017-2018 -" Sinteza și studiul comlecșilor polinucleari ai metalelor s-, nd-, 4f ca catalizatori în procese chimice, substanțe poroase și precursori ai nanomaterialelor" conducător de proiect.

7. Proiect internațional finanțat de CE-Romania "Polimeri coordinativi porosi noi cu liganzi organici de dimensiuni variabile pentru stocarea gazelor" pentru anii 2016-2020, conducător de proiect.

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

- The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" 2012.
- The 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2012)
- The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2014)
- A XXXIII-a Conferință Națională de Chimie, Călimănești-Căciulata, Romania, 2014
- University Days "Alexandru Ioan Cuza", Faculty of Chemistry Conference, Iasi, Romania 2014
- The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" 2015.
- The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP 2016)
- International Conference "Achievements and Perspectives of Modern Chemistry" Chisinau, 2019

Date statistice privind numărul total de lucrări științifice și metodico-didactice publicate (monografii, articole în reviste, materiale ale comunicărilor științifice, brevete de invenții, certificate de soiri de plante, de rase de animale, de softuri, manuale, lucrări metodice etc.): autor și coautor a 249 publicații dintre care: 107 de articole, 6 brevete și 136 de rezumate la conferințe naționale și internaționale.

Participări în activități de expertiză, consultanță, activități editoriale (membru al colegiilor

- de redacție ale revistelor științifice naționale și internaționale, al unor asociații științifice):
- expert al Centrului de Expertiză al Academiei de Științe
- membru al colegiului de redacție al revistei ştiințifice naționale "CHEMISTRY Journal of Moldova"

Premii, mențiuni, distincții și titluri onorifice:

- Premiul tinerilor savanți al Academiei de Șiințe a Moldovei (1985)
- Premiul fundației Soros (1993)
- Bursa Societății Regale din Anglia (1999) Scheffield, Anglia (Prof. D.E.Fenton)
- Bursa DAAD (2000) Freiburg, Germania (Prof. B.Kersting)

Antrenarea în managementul cercetării și educației:

1.Proiectul fundamental pentru anii 2015-2018 "Compuși coordinativi mono- și polinucleari ai metalelor de tranziție și de tip s- ca materiale fotocatalitice, poroase, nanostructurate pentru fotoliza apei ca componente a securutății energetice" conducător de proiect.

- 2. Proiect bilateral moldo-german AŞM-BMBF(Germania) pentru anii 2013-2015 "Polimeri coordinativi poroși robuști" conducător de proiect.
- 3. Proiect în cadrul Programei de Stat "Design-ul substanțelor chimice și dirijarea arhitecturii maerialelor pentru diverse aplicații" pentru anii 2015-2016 -" Sinteza și studiul comlecșilor polinucleari ai metalelor s-, nd-, 4f ca catalizatori în procese chimice, substanțe poroase și precursori ai nanomaterialelor" conducător de proiect.
- Proiect în cadrul Conectării Centrelor de Excelență din Republica Moldova la Infrastructura de Cercetare Europeană "Development of international cooperation in the field of research "Water photolysis" 2015-2016 - conducător de proiect.
- 5. Proectul fundamental pentru anii 2011-2014. Cod. 11.817.08.22 "Studiul structurii geometrice și electronice ale noilor compuși coordinativi și nanomateriale, dinamicii spinilor și proceselor redox" executant.
- 6. Proiect în cadrul Programei de Stat "Design-ul substanțelor chimice și dirijarea arhitecturii maerialelor pentru diverse aplicații" pentru anii 2017-2018 -" Sinteza și studiul comlecșilor polinucleari ai metalelor s-, nd-, 4f ca catalizatori în procese chimice, substanțe poroase și precursori ai nanomaterialelor" conducător de proiect.

7. Proiect internațional finanțat de CE-Romania "Polimeri coordinativi porosi noi cu liganzi organici de dimensiuni variabile pentru stocarea gazelor" pentru anii 2016-2020, conducător de proiect.

Alte abilități profesionale:

Conducător al unei teze de doctorat. Hirsh factor = 19