

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**SISTEME MOLECULARE POLIMETALICE CU STRUCTURI
DISCRETE ȘI EXTINSE CONSTRUIE FOLOSIND DREPT
TECTONI ANIONI CIANOMETALAT**

Doctorand:

Georgeta-Andreea Dogaru

Conducător doctorat:

Acad. Marius Andruh

2017

CUPRINS (numerotarea paginilor corespunde tezei de doctorat)

INTRODUCERE 3

DATE DE LITERATURĂ

I. Sisteme heterometalice cu funcționalități variate asamblate folosind ca unități de tip *building-block* ciano-complecși 5

I.1. Aspecte generale 6

I.2. *Single Molecule Magnets* 9

I.3. *Single Chain Magnets* 16

I.4. Materiale fotomagnetice 18

I.5. *SPIN CROSSOVER* 27

Concluzii 31

Bibliografie 33

II. Sisteme heterotrimetalice construite folosind complecși heterobinucleari ca noduri și anioni policianometalat 36

Concluzii 52

Tematica tezei 53

Bibliografie 54

CONTRIBUȚII ORIGINALE

III. Sisteme complexe heterotrispin 3d-5d-4f 58

III.1. Sisteme complexe heterotrispin 3d-5d-4f cu structură discretă 59

III.1.1. Sinteza și caracterizarea structurală 60

III.1.2. Caracterizarea spectrală 63

III.1.3. Proprietăți magnetice 65

III.2. Sisteme complexe heterotrispin 3d-5d-4f cu structură extinsă 68

III.2.1. Sinteza și caracterizarea structurală 68

III.2.2. Caracterizarea spectrală 77

III.2.3. Proprietăți magnetice 81

Concluzii 83

Bibliografie 84

IV.	Sisteme complexe bidimensionale construite din liganzi macrociclici și unități hexacioanometalat	85
IV.1.	Sinteza și caracterizarea structurală	87
IV.2.	Caracterizarea spectrală	92
IV.3.	Proprietățile magnetice	94
	Concluzii	99
	Bibliografie	97
V.	Sisteme complexe heterometalice construite din liganzi polidentati și unități policianometalat	98
V.1.	Sinteza și caracterizarea complexilor cationici $[M^{II}(L^{24})](ClO_4)_2$ utilizați ca precursori pentru sisteme de dimensionalitate scăzută	101
V.1.1.	Sinteza și caracterizarea structurală	101
V.1.2	Caracterizarea spectrală	103
V.2.	Sisteme complexe heterometalice 3d-3d'/4d/5d	108
V.2.1.	Sinteza și caracterizarea structurală	108
V.2.2.	Caracterizare spectrală	131
V.2.3.	Proprietăți magnetice	145
	Concluzii	147
	Bibliografie	148
	CONCLUZII	149
A.	ANEXE	157
A.1.	Sinteza și caracterizarea spectroscopică a compușilor	158
A.2.	Date cristalografice	180
A.3.	Metode de analiză și tehnici de lucru	186
A.4.	Lista lucrărilor publicate	188

Investigațiile întreprinse în cadrul tezei de doctorat „Sisteme moleculare polimetalice cu structuri discrete și extinse construite folosind drept tectoni anioni cianometalat” se încadrează în domeniul chimiei coordinative și a magnetismului molecular. Lucrarea este structurată în 5 capitole, cuprinzând o parte teoretică (capitolele I și II) și o parte originală (capitolele III, IV și V), cărora li se adaugă un capitol de concluzii generale și anexele.

Prima parte, introductivă, este împărțită în două secțiuni și cuprinde date de literatură privind combinații complexe heterobi-, respectiv, heterotrimetalice cu punți cianură și proprietățile lor magnetice sau fotomagnetice. În prima secțiune sunt descrise specii cu o comportare de tip *Single Molecule Magnets* (SMM) și *Single Chain Magnets* (SCM), precum și specii care prezintă o tranziție de spin, în timp ce a doua secțiune este consacrată studiului combinațiilor complexe heterotrimetalice, în care toți cei trei ioni metalici sunt paramagnetici. Partea teoretică a lucrării justifică, totodată, argumentele care au stat la baza alegerii anionilor policianometalat ca unități de tip *building-block* în sinteza de noi sisteme polimetalice:

- capacitatea punții cianură de a media eficient interacții magnetice;
- stabilitatea ridicată a acestor tectoni față de procesele de disociere a liganzilor;
- existența unui număr mare de unități homoleptice de tipul $[M(CN)_x]^{n-}$, cu compoziții și geometrii variate, precum: antiprismă pătrată sau dodecaedru - $[M^{IV/V}(CN)_8]^{4-/3-}$ ($M = Mo, Wo$), geometrie octaedrică - $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co$), plan pătrată - $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$), tetraedrică - $[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ ($M = Zn, Cd, Hg$) sau liniară - $[M^I(CN)_2]^-$ ($M = Ag, Au$)

Contribuțiile originale ale tezei sunt prezentate în capitolele III, IV și V. Principala direcție de cercetare abordată este reprezentată de sinteza și caracterizarea de noi sisteme polimetalice, folosind ca precursori anioni cianometalat. În mod concret, s-a urmărit:

- obținerea de noi combinații complexe heterotrispin, având compoziția 3d-5d-4f, în sinteza cărora cel de-al treilea ion metalic este furnizat prin intermediul cărămizii anionice $[Os(CN)_6]^{3-}$, cu rol de metaloligand. Alegerea acestui tecton se datorează atât capacității punții cianură de a media interacțiuni puternice, cât și caracterului mai difuz al orbitalilor magnetici și a anizotropiei magnetice adiționale (derivată din cuplajul spin-orbită) a ionului de Os^{III} . Nodurile bimetalice sunt reprezentate de combinații complexe 3d-4f din familia $[CuLn(ValXn)]^{3+}$.

- sinteza de noi sisteme heterobimetalice, prin procesul de asamblare între metaloliganzi policianometalat, precum $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ ($M^{III} = Cr, Fe, Ru, Os$), $[Ag(CN)_2]^-$, $[trans-Re(CN)_2Cl_4]^{2-}$ și unități cationice de tip $[M^{II}(L)]^{2+}$ ($M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn$), în care ionul metalic este coordonat de un ligand polidentat rezultat în urma reacției de condensare dintre 2,6-diacetilpiridină și 2,2-dimetil-propilendiamina.

În capitolul III este prezentată prima parte a contribuțiilor originale care cuprinde descrierea sistemelor heterotriscin, de tipul 3d-5d-4f, construite folosind ca tectoni moleculare cărămizi anionice care conțin ioni de Os^{III} sau Os^{II} , $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Acesta este împărțit în două subcapitole, ordinea de prezentare a sistemelor obținute fiind stabilită pe baza dimensionalității. Astfel, în subcapitolul III.1. sunt prezentate sisteme 3d-5d-4f cu structură discretă, în timp ce subcapitolul III.2 cuprinde descrierea sistemelor heterotrimetalice cu structura extinsă, mono- și bidimensională. Unitățile asamblatoare utilizate sunt reprezentate de combinații complexe bi- sau trimetalice, în care ionii metalici 3d și 4f sunt coordinați de ligandul de tip bază Schiff, H_2L^{16} , produs al reacției de condensare dintre *o*-vanilină și 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (figura 1).^[1] Alegerea ligandului bicompartimental de tip *side-off* este justificată de capacitatea acestuia de a coordina simultan ionii metalici 3d și 4f, prin intermediul celor două *situs*-uri de coordonare diferite, atât prin natura atomilor donori, cât și prin dimensiune. Totodată, sinteza acestor precursori heterobimetalici este facilă și prezintă randamente ridicate.^[2]

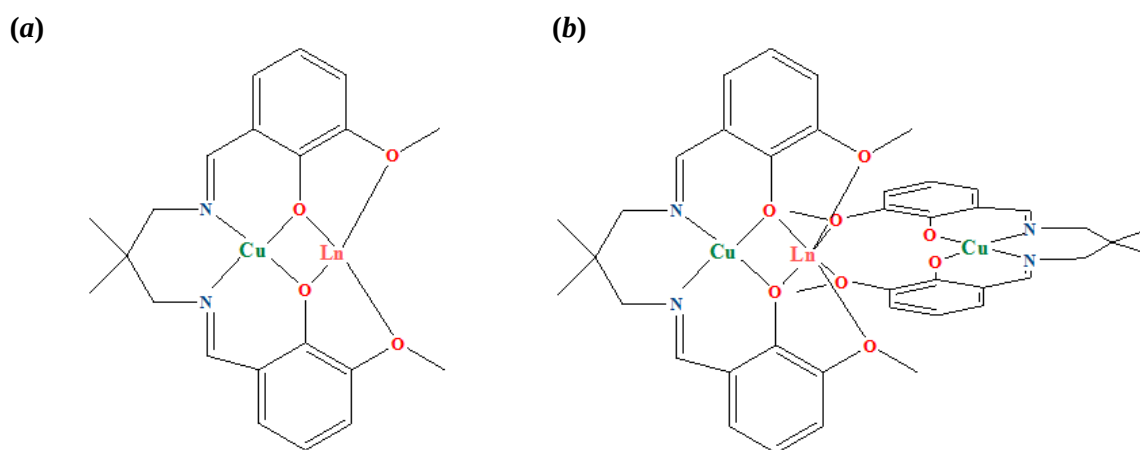


Figura 1. Combinații complexe oligonucleare bi-, respectiv, trimetalice: **(a)** $[\text{Cu}(\text{L}^{16})\text{Ln}]$, **(b)** $[\{\text{Cu}(\text{L}^{16})\}_2\text{Ln}]$, utilizate în sinteza sistemelor heterotriscin.

În sinteza sistemelor heterotriscin, alături de nodul bimetalic, a fost utilizat metaloligandul $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$, în scopul introducerii celui de-al treilea ion metalic. Caracterul mai difuz al orbitalilor ionului de Os^{III} , conținut de specia $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$, față de orbitalii ionilor de Ru^{III} , respectiv, Fe^{III} , precum și anizotropia magnetică adițională (generată de cuplajul spin-orbită mare), au stat la baza alegerii acestui tecton în sinteza sistemelor heterotriscin. Acest precursor a fost obținut în două etape.^[3] Prima etapă constă în sinteza ciano-complexului de Os^{II} , $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$, folosind ca materie primă tetraoxidul de osmiu, OsO_4 . În etapa următoare ionul de Os^{II} este oxidat la Os^{III} , folosind ca agent $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$, fiind realizată, totodată, substituirea cationilor de K^+ cu cationi $(\text{PPh}_4)^+$ și obținerea precursorului $(\text{PPh}_4)_3[\text{Os}(\text{CN})_6]$.

În prima secțiune a acestui capitol sunt descrise sistemele izostructurale $\{[(\text{Cu}(\text{L}^{16}))_4\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{Os}(\text{CN})_6\}_2\} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**1**), Gd (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**)), rezultate în urma procesului de autoasamblare dintre speciile $[\{\text{Cu}(\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ și $(\text{PPh}_4)_3[\text{Os}(\text{CN})_6]$, în amestec 1:1 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{CN}$. Compusul heterotrinuclear $[\{\text{Cu}(\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ a fost obținut *in situ*, ca urmare a reacției dintre combinația complexă a Cu^{II} , $[\text{Cu}(\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})]$, și azotați ai Ln^{III} , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Analiza datelor structurale pune în evidență existența unui *cluster* octanuclear, format prin conectarea a două subunități trinucleare $\{\text{Cu}_2\text{Ln}\}$, prin intermediul anionului hexacianometalat, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$. În figura 2 este prezentată structura cristalină a compusului **2**.

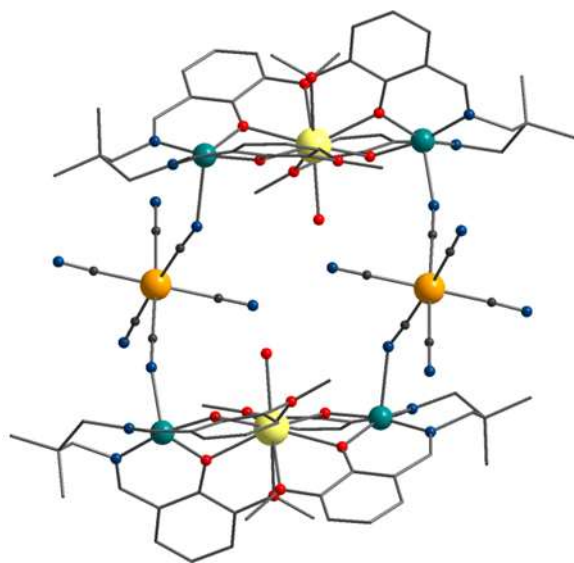


Figura 2. Structura moleculară a compusului **2**.

În cadrul speciei trinucleare ionii de Cu^{II} se află situați în compartimentele $[\text{N}_2\text{O}_2]$ ale ligandului organic, două subunități $\{\text{Cu}_2\text{Gd}\}$ conectând, la rândul lor, ionul de Ln^{III} prin intermediul atomilor de oxigen fenoxo, respectiv metoxi. Distanțele dintre atomii de Cu^{II} și de Gd^{III} sunt egale cu 3.522 ($\text{Cu1} \cdots \text{Gd1}$), respectiv, 3.527 Å ($\text{Cu2} \cdots \text{Gd1}$), iar valoarea unghiului diedru format de planele definite de atomii donori ai ligandului este de 47.1°. Metaloligandul, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$, conectează două astfel de fragmente trinucleare prin intermediul a două grupări CN, dispuse în poziție *cis*. Distanțele dintre atomii de Cu^{II} și de Os^{III} au valori egale cu 5.365 ($\text{Cu1} \cdots \text{Os1}$), respectiv, 5.186 Å ($\text{Cu2} \cdots \text{Os1}^i$, $i = 2-x, 1-y, 2-z$).

Proprietățile magnetice ale sistemelor care conțin ioni de Gd^{III} și Tb^{III} (compușii **2** și **3**) sunt prezentate în subcapitolul III.1.3. Comportamentul magnetic al celor doi compuși a fost studiat sub forma dependenței de temperatură a produsului $\chi_{\text{M}}T$ și prin variația magnetizării în funcție de câmp. În figura 3 sunt ilustrate graficele $\chi_{\text{M}}T$ vs T , respectiv, M vs H , înregistrate pentru compusul **2**. La 270 K, valoarea produsului $\chi_{\text{M}}T$ este de 20.3 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ și corespunde valorii calculate pentru doi spini $S = 7/2$ și șase spini $S = 1/2$, care nu interacționează magnetic.

Scăderea temperaturii determină o creștere a produsului $\chi_M T$, acesta atingând un maxim de 26.6 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ la 8 K. Analiza curbei magnetizării în funcție de câmp, înregistrată la diferite temperaturi, arată ca magnetizarea atinge valoarea de saturație, la temperaturi mai mici de 3K. Valoarea magnetizării de saturație, egală cu 20 unități μ_B , corespunde valorii așteptate pentru un sistem care conține un număr de 20 electroni.

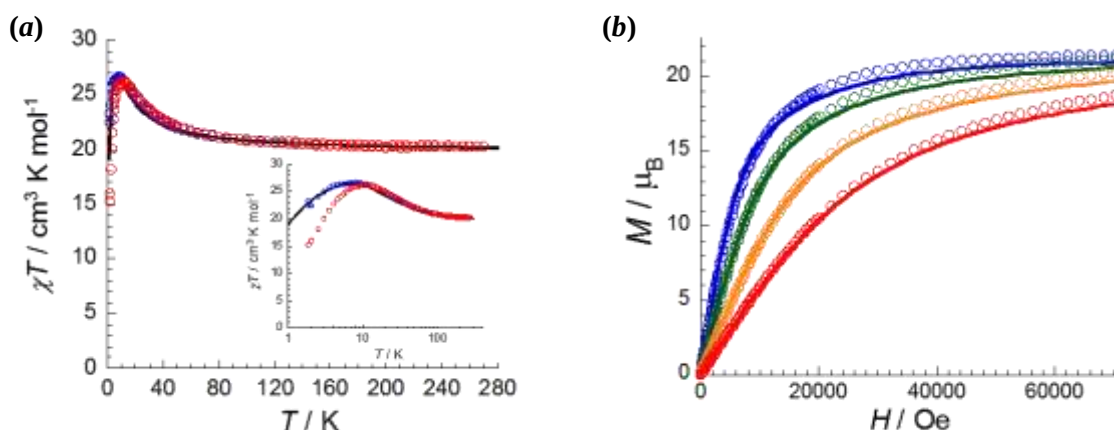


Figura 3 (a) Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ (*insert*: reprezentarea grafică $\chi_M T$ vs T în domeniul de temperatură 2 - 100 K, pentru o mai bună vizualizare a comportamentului magnetic) și **(b)** dependența de câmp a magnetizării, înregistrate pentru sistemul 2.

Fitarea datelor experimentale a condus la obținerea următoarelor valori ale constantelor de cuplaj $J_{\text{Cu-Gd}} = 2.10 \text{ cm}^{-1}$, respectiv, $J_{\text{Cu-Os}} = -0.42 \text{ cm}^{-1}$ și ale factorilor giromagnetici, g , $g_{\text{Os}} = 1.85$, $g_{\text{Gd}} = 2.09$ $g_{\text{Cu}} = 2.30$.

Comportamentul magnetic al sistemului 3 este similar cu cel al sistemului 2, acesta fiind dominat de interacțiile feromagnetice care se stabilesc între cei doi centri de Cu^{II} și Tb^{III} (figura 4).

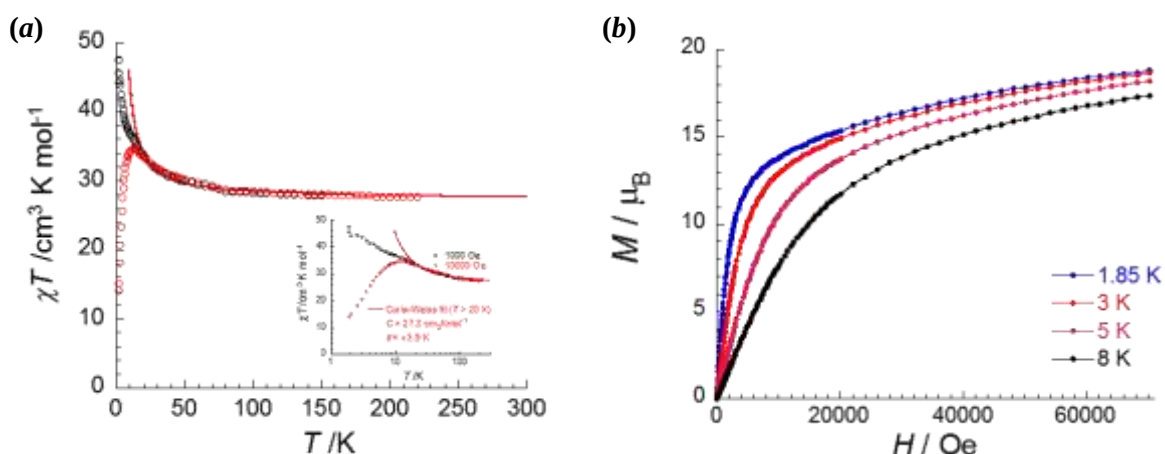


Figura 4 (a) Variația produsului $\chi_M T$ în funcție de temperatură (*insert*: reprezentarea grafică $\chi_M T$ vs T în domeniul de temperatură 2 - 100 K, pentru o mai bună vizualizare a comportamentului magnetic) și **(b)** variația magnetizării în funcție de câmp pentru compusul 3.

La 270 K valoarea produsului $\chi_M T$ este egală cu 27.8 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Scăderea temperaturii va determina creșterea valorii produsului $\chi_M T$, atingând un maxim de 45.6 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ la 1.9 K,

indicând stabilirea unor interacții feromagnetice $\text{Cu} \cdots \text{Tb}$. Sub această temperatură se poate observa o scădere abruptă a produsului $\chi_M T$.

În vederea testării posibilității existenței unui comportament de *Single Molecule Magnet*, pentru sistemul **3** au fost efectuate și măsurători în câmp magnetic alternativ. În AC, dependența de frecvență a componentei imaginare a susceptibilității magnetice este nesemnificativă.

Al doilea subcapitol cuprinde descrierea structurală și spectrală a sistemelor complexe heterotrispin 3d-5d-4f cu structură extinsă, obținute pornind de la precursori heterobi- sau heterotrinucleari de tipul $\{\text{CuLn}\}$, respectiv, $\{\text{Cu}_2\text{Ln}\}$ și anioni $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$. Astfel, prin reacția precursorului $(\text{PPh}_4)_3[\text{Os}(\text{CN})_6]$ cu complexul heterobinuclear $[\text{Cu}(\text{L}^{16})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (raport molar 1:1) s-au obținut specii heterotrimetalice cu structuri extinse mono- respectiv, bidimensionale: $[\{\text{Cu}(\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4\{\text{Os}(\text{CN})_6\}_3]$ (compusul **5**), $[\{\text{Cu}(\text{L}^{16})\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})\}_4\{\text{Os}(\text{CN})_6\}]$ (compusul **6**). S-a constatat că prezența apei în mediul de reacție a determinat reducerea ionului de Os^{III} , cu formarea speciei diamagnetice, $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. Analiza comparativă a celor două sisteme pune în evidență o trăsătură comună: în ambele cazuri ligandul compartimental de tip *side-off* acomodează atomii de Cu^{II} și de Gd^{III} prin intermediul celor două compartimente distincte. Astfel, ionii de Cu^{II} localizați în *situs*-ul intern al ligandului organic, $[\text{N}_2\text{O}_2]$, iar cei de Gd^{III} ocupă *situs*-ul extern, $[\text{O}_2\text{O}_2]$, cei doi centri fiind conectați prin intermediul punții fenoxo. Topologiile diferite ale celor două sisteme rezultă din modul de coordinare a metaloligandului $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$. În structura compusului **5**, prezentată în figura 5, o grupare $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ conectează doi ioni metalici de Cu^{II} , prin intermediul a două grupări cianură, aflate în poziție *trans*, în timp ce o unitate $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ diferită conectează 4 ioni metalici de Gd^{III} , implicând în coordinare patru grupări CN^- , rezultând astfel, o topologie de tip *ribbon*.

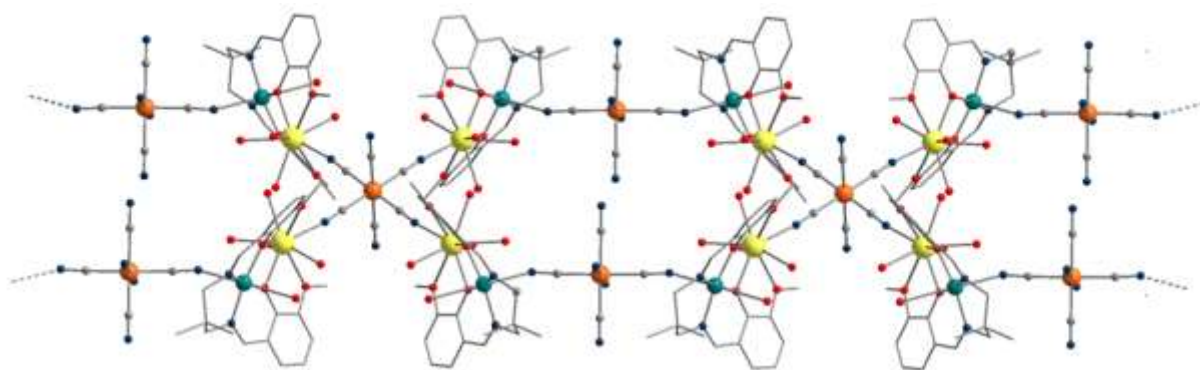


Figura 5. Structura cristalină a sistemului monodimensional **5**.

În cadrul sistemului **6**, unitatea anionică $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ conectează 4 fragmente bimetalice $\{\text{CuGd}\}$ prin intermediul a patru grupări cianură aflate în poziție *trans*, coordinând alternativ doi ioni de Cu^{II} și doi ioni de Gd^{III} încorporați în subunități diferite. Acest mod de coordinare al

unității hexacianometalat va genera formarea unui polimer de coordinare bidimensional, caracterizat de o topologie de tip “grilă” (figura 6.)

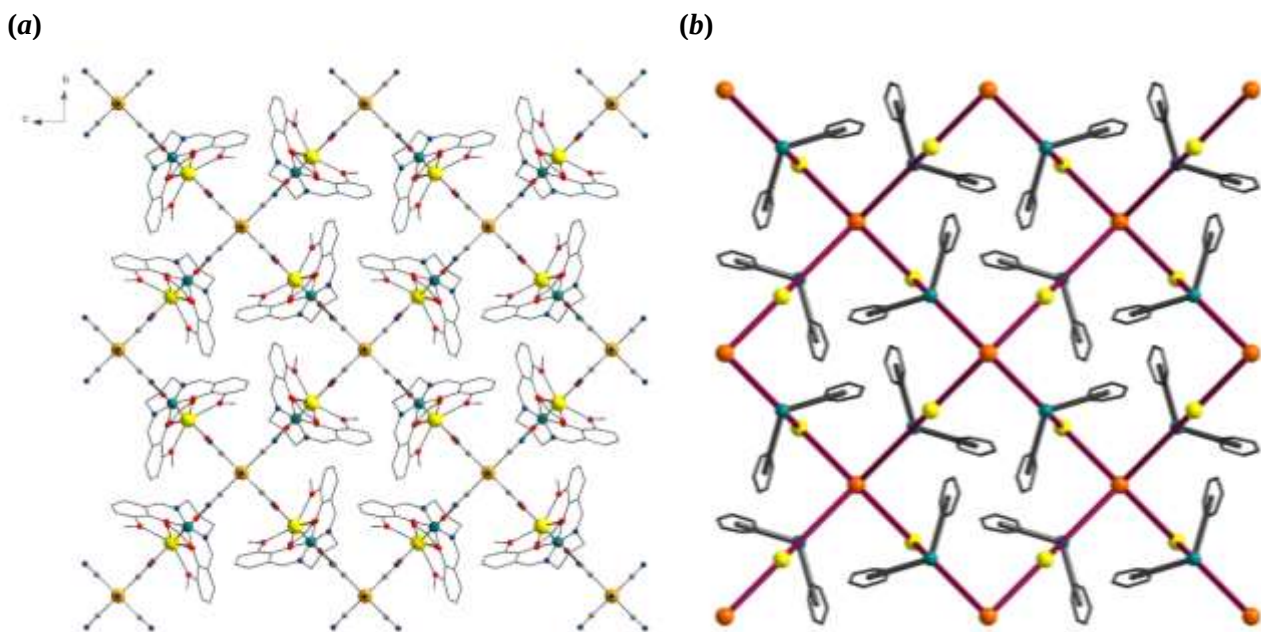


Figura 6 (a) Structura cristalină a compusului **6**, (b) reprezentare schematică a sistemului bidimensional cu topologie tip “grilă”.

Mergând mai departe, ne-am propus modificarea condițiilor de reacție și a stoechiometriilor, în scopul evitării procesului de reducere a speciei de Os^{III} . Astfel, investigațiile au fost continuate prin utilizarea ca unitate asamblatoare specia trimetalică $[\{\text{Cu}(\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})\}_2 \text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (generată *in situ*) și reacționarea acesteia cu $(\text{PPh}_4)_3[\text{Os}(\text{CN})_6]$ în metanol. Această strategie a condus la obținerea a patru sisteme monodimensionale izomorfe, având formula generală $^1_\infty[\{(\text{Cu}(\text{L}^{16}))_2 \text{Ln}(\text{CH}_3\text{OH})\}\{\text{Os}(\text{CN})_6\}] \cdot 5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**7**), Gd (**8**), Tb (**9**), Dy (**10**)).

Analiza cristalină a acestor sisteme heterotrispin a pus în evidență existența unei structuri monodimensionale, de tip lanț în *zig-zag*, în care *spacer*-ii $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$ interacționează numai cu atomii de Cu^{II} aparținând nodurilor heterotrinucleare, prin intermediul a două grupări cianură dispuse în poziție *cis* (figura 7).

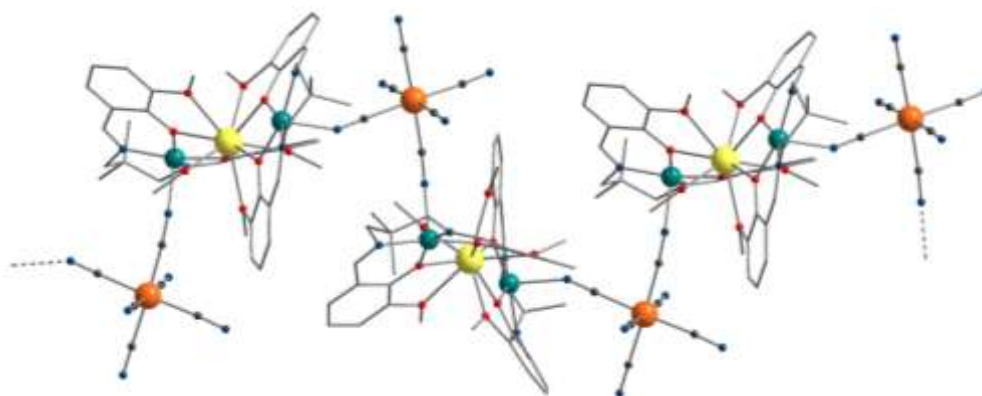


Figura 7. Structura cristalină a compusului 9.

În cazul sistemelor **8** și **9** proprietățile magnetice au fost investigate sub forma dependenței de temperatură a produsului $\chi_M T$ (figura 8) și prin dependența de câmp a magnetizării (figura 9). Analizând formele curbelor $\chi_M T$ vs T pentru compușii **2**, **3** (prezentați în subcapitolul III.1), **8** și **9**, se observă un comportament similar. Scăderea temperaturii va determina o creștere a valorii produsului $\chi_M T$, sugerând stabilirea unor interacții feromagnetice între ionii de Cu^{II} și Ln^{III} , mediate de puntea fenoxo. La temperaturi mai mici de 2 K, se observă o scădere a produsului $\chi_M T$ datorită interacțiilor antiferomagnetice slabe, stabilite între ionii de Cu^{II} și Os^{III} , de-a lungul punții cianură.

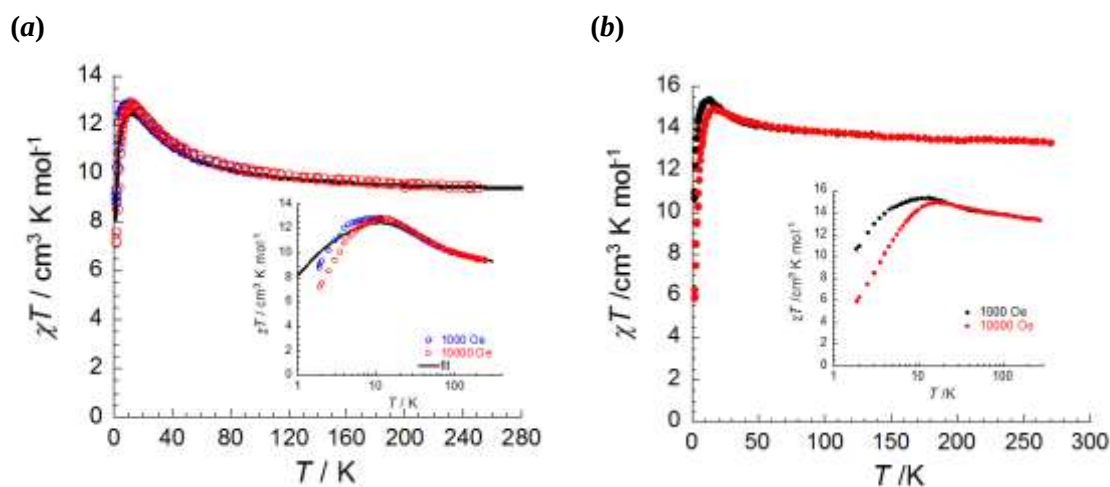


Figura 8. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru **(a)** compusul **8**; **(b)** compusul **9**. *Inset* sunt reprezentate graficele $\chi_M T$ vs T în domeniul 2 - 100 K, în scopul evidențierii comportamentului magnetic în acest interval.

Fitarea datelor experimentale pentru sistemul **8**, folosind un hamiltonian izotrop de spin, a condus la obținerea următoarelor valori: $g_{\text{Os}} = 1.85$, $g_{\text{Gd}} = 1.99$, $g_{\text{Cu}} = 2.25$, $J_{\text{Cu-Os}} = -0.44 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{Cu-Gd}} = 3.73 \text{ cm}^{-1}$, $zJ = -0.005 \text{ cm}^{-1}$.

Din reprezentarea magnetizării în funcție de câmp, pentru compusul **8** (figura 9 (a)), se observă că valoarea de saturație a magnetizării, 10 $N\beta$ unități (valoarea așteptată pentru un sistem care conține un număr de 10 electroni), este atinsă la temperaturi mai mici de 3 K.

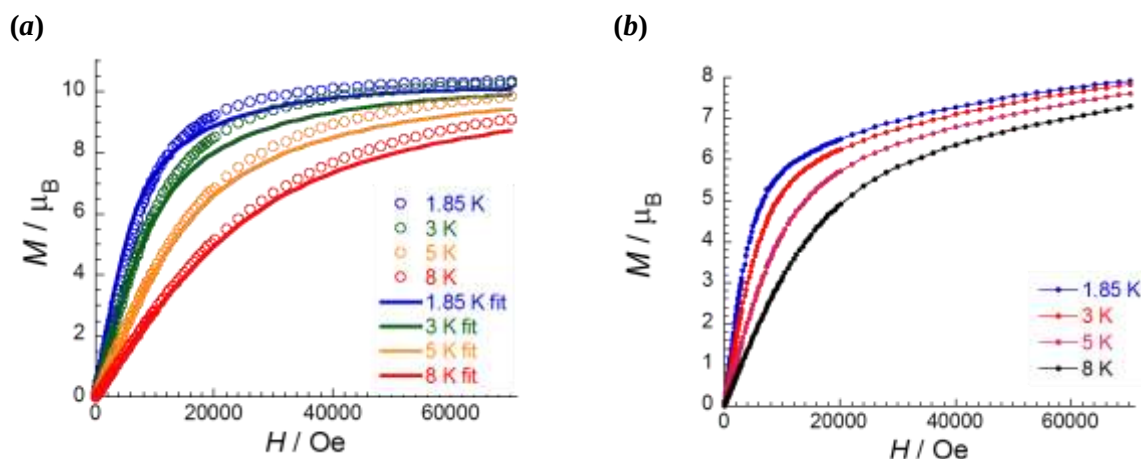


Figura 9. Dependența de câmp a magnetizării înregistrată pentru (a) sistemul 8 și (b) sistemul 9.

Pentru sistemul 9 au fost efectuate și măsurători în câmp magnetic alternativ. Dependența de frecvență a componentei imaginare a susceptibilității magnetice, χ_M'' (*out-of-phase*, absorbtivă), este nesemnificativă.

Comportamentul magnetic al sistemelor 2, 3, 8 și 9, poate fi explicat având în vedere următoarele considerente:

- interacția magnetică stabilită între ionii de Cu^{II} și $\text{Gd}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$, în cadrul unei unități bi- sau trinucleare de tipul Valxn este, de cele mai multe ori, feromagnetică și
- interacția magnetică stabilită între ionii metalici M^{III} (d^5 , *low-spin*)- $\text{C}\equiv\text{N}$ - Cu^{II} , este în general slabă, întrucât implică pozițiile axiale ale centrului de Cu^{II} , orbitalul magnetic al acestuia ($d_{x^2-y^2}$) fiind localizat în planul bazal.

Al doilea obiectiv atins în cadrul tezei de doctorat este reprezentat de sinteza de noi combinații complexe heterobimetalice cu punți cianură folosind următoarele unități asamblatoare:

- cationi complecși ai Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} cu liganzi polidentati de tip bază Schiff, derivați ai 2,6-diacetilpiridinei.
- specii anionice homoleptice de tipul $[\text{M}(\text{CN})_x]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}$, Cr^{III} , Fe^{III} , Ru^{III} , Os^{III} , Ag^{I}) sau heteroleptice, precum $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$. Ciano-complecșii care conțin ioni de Mo^{IV} , Ru^{III} , Os^{III} și de Re^{IV} , au fost sintetizați conform metodelor raportate în literatură.^[3]

Rezultatele generate de acest demers sunt reprezentate de combinații complexe heterobimetalice de dimensionalități variate (2-D, 1-D, 0-D), descrise pe parcursul a două capitole (IV + V).

Capitolul IV cuprinde analiza comparativă a două sisteme bidimensionale obținute prin utilizarea ca metaloliganzi anioni hexacianometalat ai Fe^{III} și Co^{III} . Cationii asamblatori sunt reprezentați de combinații complexe ale Co^{II} și Fe^{II} cu liganzi macrociclici, cu potențial caracter

pentadentat, obținuți prin reacția de condensare dintre 2,6-diacetilpiridină și 3,4-dioxaoctan-1,8-diamina, respectiv, trietilentetramină. Acești liganzi coordinează în planul ecuatorial al ionului metalic, pozițiile axiale fiind libere, așadar accesibile unor liganzi auxiliari, precum grupări cianură sau oxalat. Totodată, aceștia favorizează o geometrie pentagonală în jurul ionului metalic și pot îmbunătăți anizotropia magnetică a acestuia iar coordonarea acestora împiedică oxidarea centrilor de M^{II} , cu formarea speciilor M^{III} .

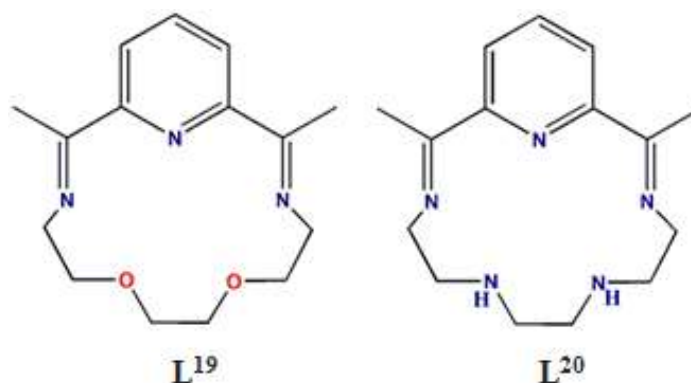


Figura 10. Liganzi macrociclici pentadentați.

Compusul $[Co(L^{19})]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6CH_3OH \cdot 6H_2O$ - **11** a fost obținut sub formă de monocristale prin difuzie lentă în tub și caracterizat structural și spectral. Unitatea asimetrică a sistemului **11**, reprezentată în figura 11, pune în evidență prezența a doi ioni de cobalt heptacoordinați, independenți din punct de vedere cristalografic, ambii caracterizați de o stereochimie de bipiramidă pentagonală. Planul ecuatorial al acestora este format din doi atomi de oxigen și trei atomi de azot, care aparțin ligandului macrociclic, în timp ce pozițiile apicale sunt ocupate de atomi de azot care aparțin punților cianură din anionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

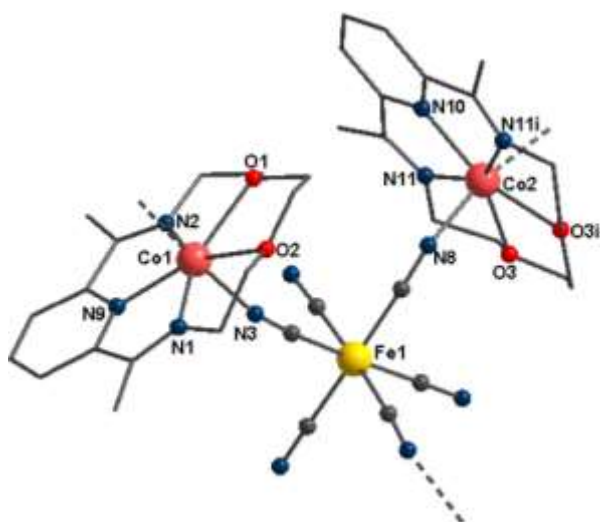


Figure 11. Unitatea asimetrică a compusului **11**.

Unitățile de tip *building block* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ implică în coordinare trei grupări cianură dispuse facial. Fiecare anion hexacianoferat este conectat la trei centri de cobalt iar fiecare centru de cobalt este conectat la două unități anionice de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, rezultând o topologie de tip “fagure de miere” (*honeycomb*) distorsionată.

Folosind ca unități asamblatoare complexul cationic de Fe^{II} , $[\text{Fe}(\text{L}^{20})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ și anionul hexacianometalat de Co^{III} , $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, în condiții similare de reacție, Clérac și colaboratorii au raportat sistemul bidimensional $[\{\text{Fe}(\text{L}^{20})\}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.^[4] În acest caz, fiecare unitate de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ implică în coordinare trei grupări cianură dispuse meridional, generând o topologie de tip “zid de cărămidă” (*brick-wall*).

În figura 12. sunt reprezentate comparativ structurile cristaline ale sistemelor $[\{\text{Co}(\text{L}^{19})\}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**11**) și $[\{\text{Fe}(\text{L}^{20})\}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, caracterizate de topologii diferite.

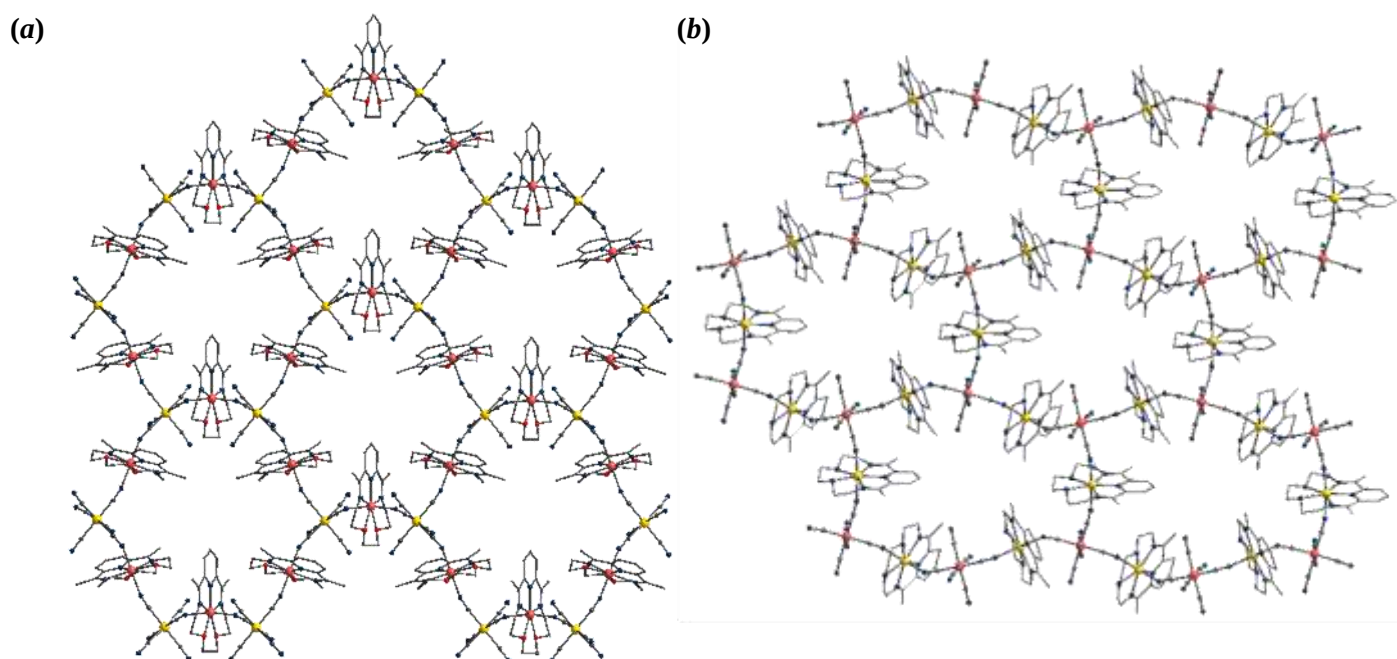
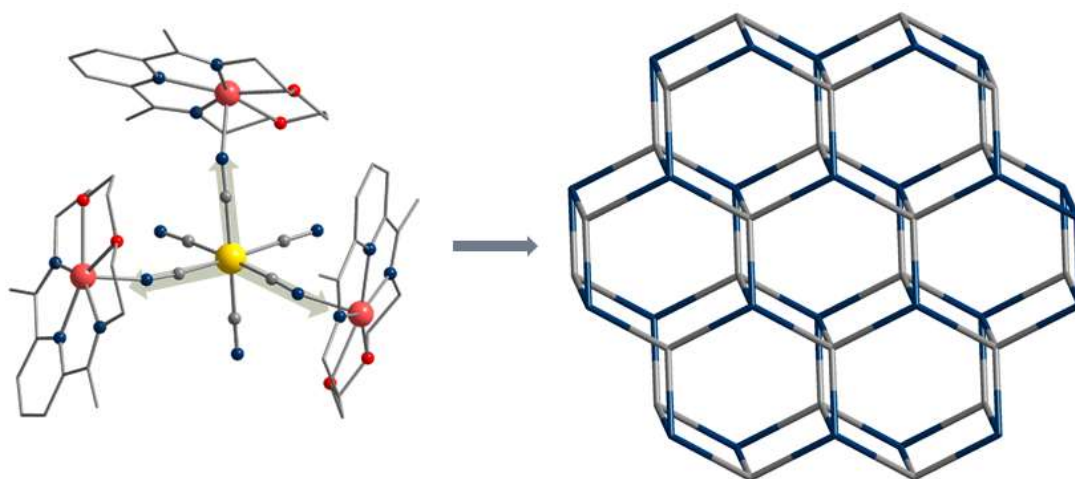


Figura 12. Structurile cristaline ale sistemelor bidimensionale **(a)** $[\{\text{Co}(\text{L}^{19})\}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (compusul 11), respectiv, **(b)** $[\{\text{Fe}(\text{L}^{20})\}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Cele două topologii diferite sunt raționalizate prin dispunerea spațială diferită a punților cianură (*facial*, respectiv, *meridional*). O reprezentare schematică a celor două topologii este ilustrată în figura 13.

(a)



(b)

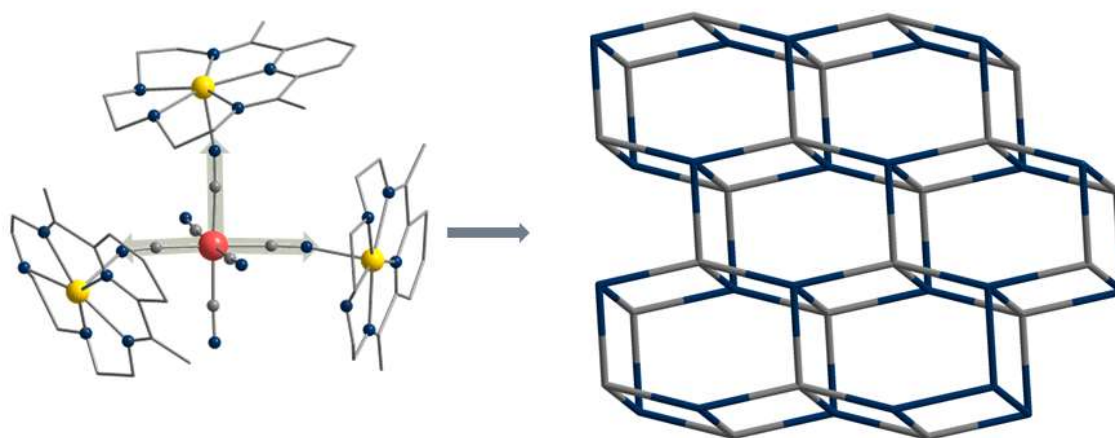


Figura 13. Reprezentare schematică a topologiilor de tip **(a)** *honeycomb* și **(b)** *brick-wall*, rezultate prin coordonarea unităților $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ și $\{M^{II}(L)\}^{2+}$ prin intermediul punților cianură dispuse *facial* sau *meridional*.

Pentru compusul **11** au fost studiate proprietățile magnetice. Analizând forma curbei $\chi_M T$ vs. T , înregistrată pentru acest sistem, se observă că, la temperatura camerei valoarea produsului $\chi_M T$ este de $10.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, o valoare mai mare decât valoarea calculată pentru trei ioni de Co^{II} , aflați în configurație *high-spin* și doi ioni de Fe^{III} , aflați în configurație *low-spin*, care nu interacționează magnetic (luând în considerare contribuțiile magnetice ale ionilor de Co^{II} și Fe^{III}). Valoarea produsului $\chi_M T$ crește pe măsură ce sistemul este răcit, indicând stabilirea unor interacții feromagnetice între purtătorii de spini, mediate de puntea cianură. La temperaturi mai mici de 2.7 K se observă o scădere a produsului $\chi_M T$, indicând o tranziție către o ordine magnetică, proces vizibil și din graficul dependenței de câmp a magnetizării, prin creșterea abruptă a magnetizării, la temperaturi mai mici de 3 K și câmpuri slabe (figura 14).

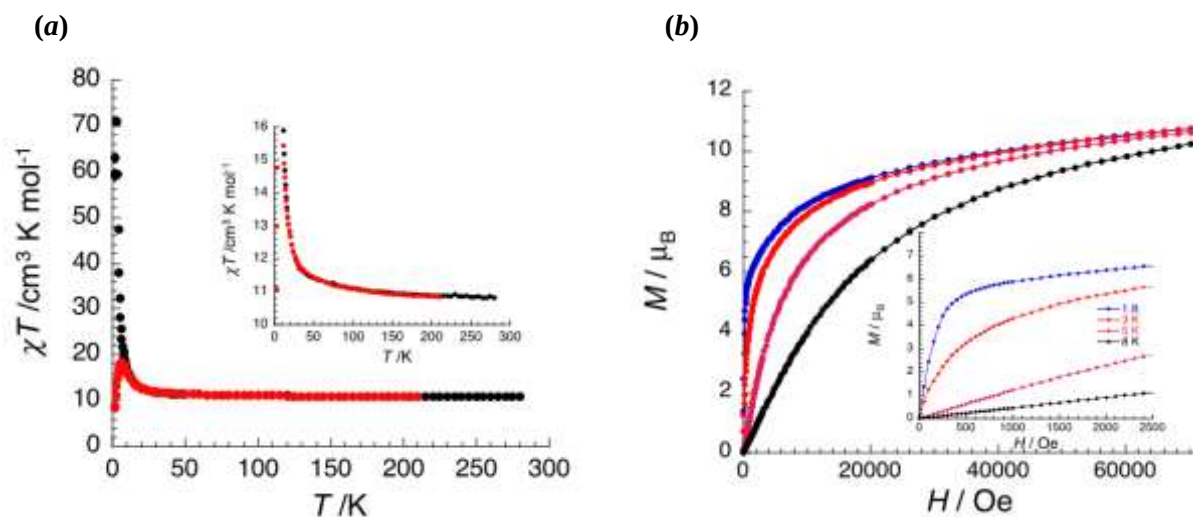


Figura 14 (a) Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ și (b) dependența magnetizării de câmp, înregistrate pentru compusul **11**.

Această ordine este confirmată și de măsurătorile magnetice în câmp alternativ (figura 15), prin evidențierea unei susceptibilități *out-of-phase*, χ_M'' , diferite de 0 la temperaturi mai mici de 3 K. De asemenea se observă o dependență mică de frecvență a componentelor susceptibilității magnetice *in-phase*, χ_M' , respectiv, *out-of-phase*, χ_M'' .

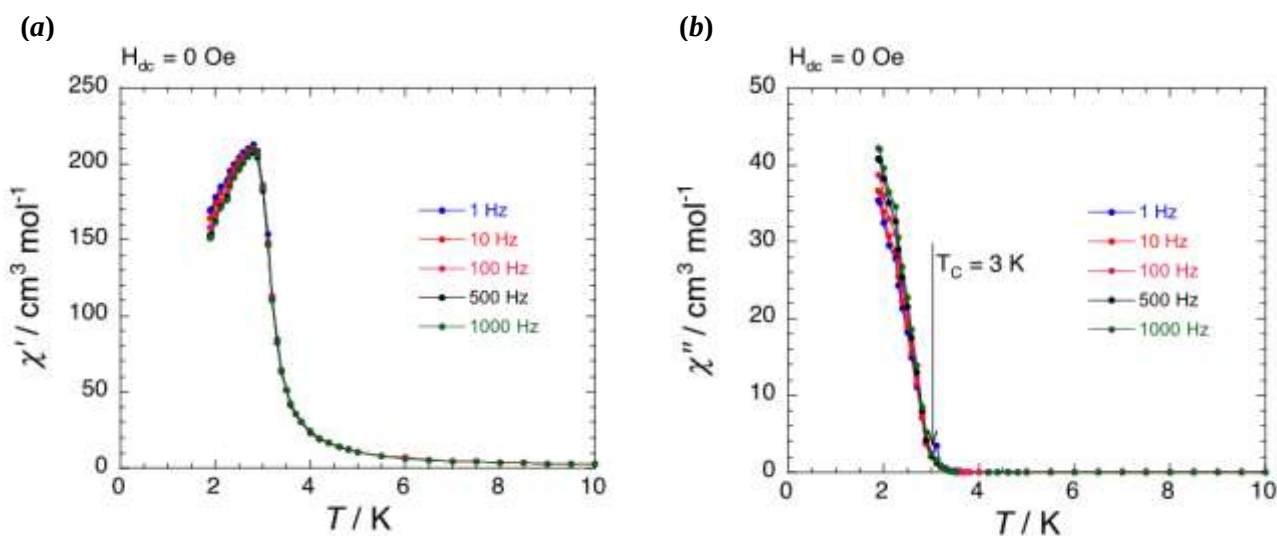


Figura 15. Măsurătorile magnetice în câmp alternativ ; dependența de temperatură a componentelor susceptibilității magnetice χ_M' (stânga), respectiv, χ_M'' (dreapta) pentru sistemul **11**.

Utilizarea ca unități cationice asamblatoare a unor complecși mononucleari ai Ni^{II} , Cu^{II} și Zn^{II} cu liganzi de tip bază Schiff rezultați în urma reacției de condensare a 2,6-diacetilpridinei cu 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan, a condus la obținerea de sisteme de dimensionalitate joasă, descrise pe parcursul capitolului V.

Sinteza și caracterizarea structurală și spectrală a precursorilor cationici utilizați este prezentată în subcapitolul V.1. Combinații complexe, având formula generală $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{21})](\text{ClO}_4)_2$, unde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ (**12**), Cu (**13**) și Zn (**14**) au fost sintetizate după metode similare. Astfel, reacția de

tip *template* dintre 2,6-diacetilpiridină și 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (raport molar 1:2), în prezența percloratului de M^{II} , în metanol, a condus la obținerea compușilor **12**, **13** și **14** sub formă de cristale maronii (Ni^{II}), respectiv, verzi (Cu^{II}), galbene (Zn^{II}). În figura 16 sunt reprezentate structurile cristaline ale celor trei precursori. Analiza datelor structurale pune în evidență formarea unui compus mononuclear al M^{II} , în care ligandul de tip baza Schiff (L^{21}) coordonează ionul metalic prin intermediul celor 5 atomi de azot. Sarcina monocationului $[M^{II}(L^{21})]^{2+}$ este compensată prin prezența a doi anioni ClO_4^- .

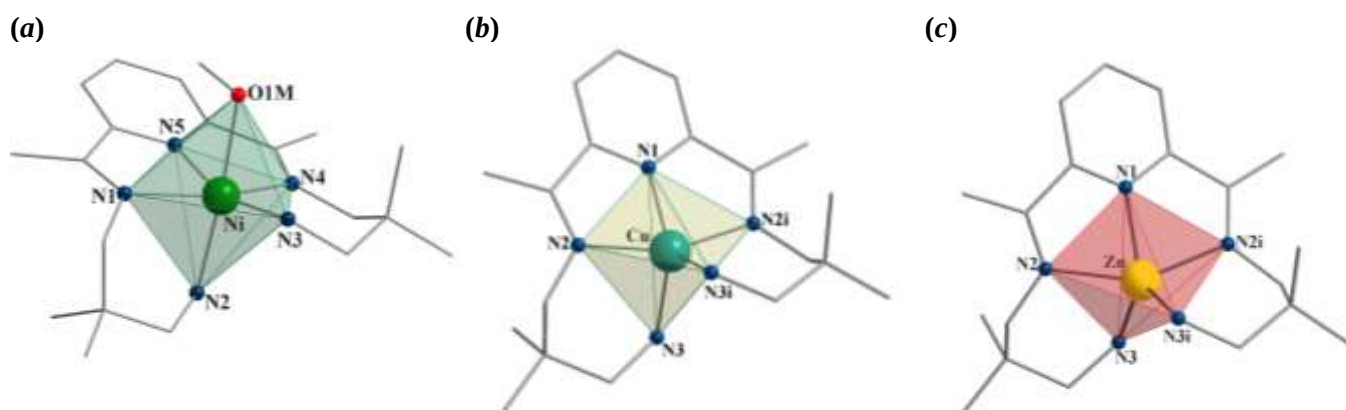


Figura 16. Structurile cristaline ale compușilor (a) **12**, (b) **13** și (c) **14**.

Întrucât, combinația complexă **14** conține ioni diamagnetici de Zn^{II} , pentru acest compus au fost înregistrate spectrele 1H RMN și ^{13}C RMN. În figura 17 este ilustrat spectrul 1H RMN al compusului **14**, iar interpretarea semnalelor este realizată succint în tabelul 1.

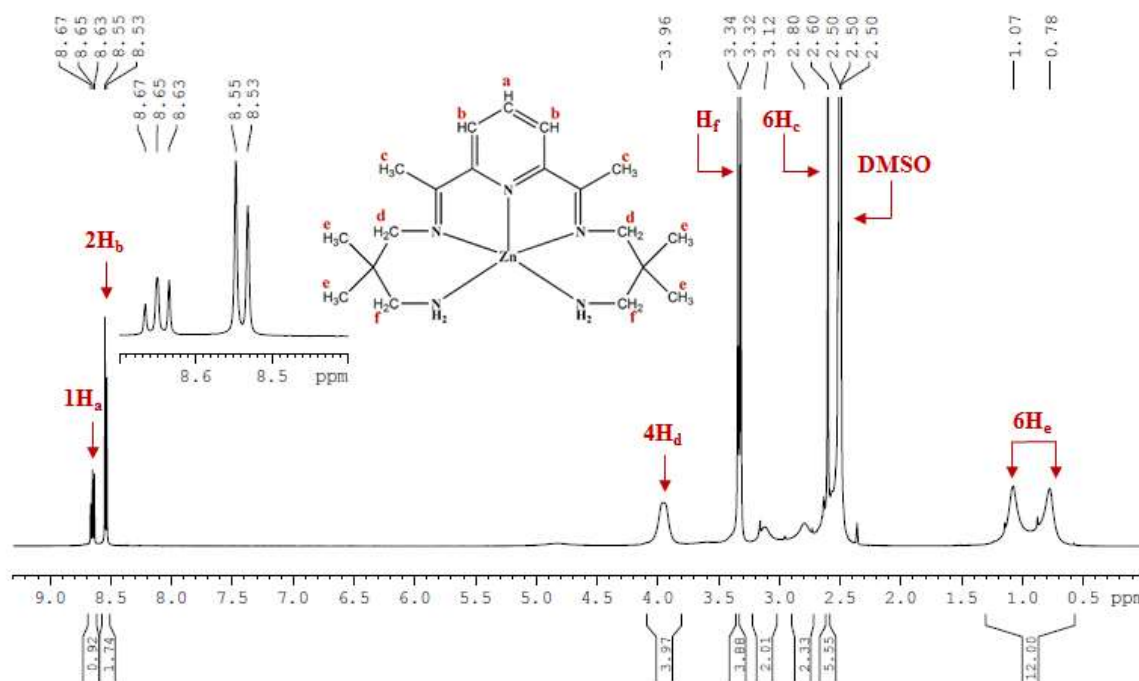


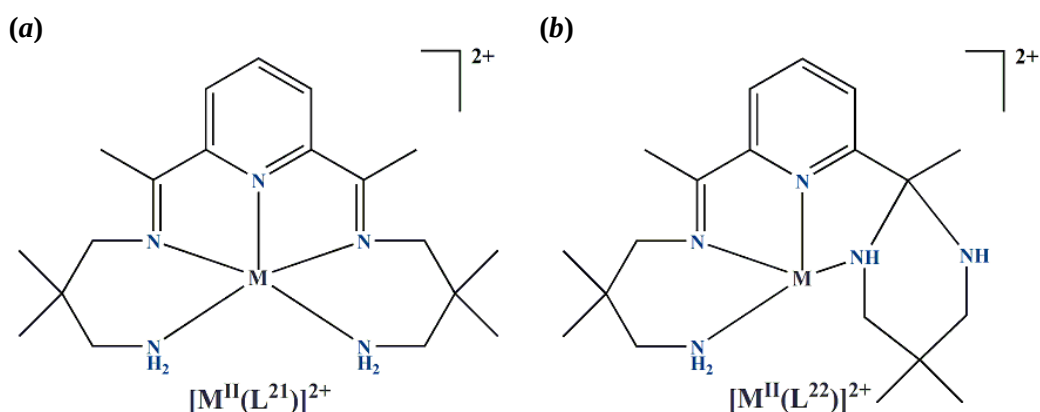
Figura 17. Spectrul 1H RMN al compusului **14**.

Tabelul 1. Interpretarea semnalelor existente în spectrul ^1H RMN al compusului **14**.

δ (ppm)		
8.65 (triplet)	1 proton H_a	nucleul aromatic
8.54 (doublet)	2 protoni H_b	
3.96 (singlet)	4 protoni H_d	Grupări CH_2 (vecinătatea grupărilor imino)
3.33 (doublet)	4 protoni H_f	Grupări CH_2 (vecinătatea grupărilor amino)
2.60 (singlet)	6 protoni H_c	Grupări CH_3 (2,6-diacetilpiridina)
1.07 (multiplet)	12 protoni H_e	Grupări CH_3 (2,2-dimetil-1,3-diaminopropan)

În subcapitolul V.2. sunt prezentate rezultatele rezultatele generate de asamblarea precursorilor mononucleari caracterizați în subcapitolul V.I cu cărămizi anionice de tipul $[\text{M}(\text{CN})_x]^{n-}$, unde $\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}, \text{Ag}^{\text{I}}$.

Reacția precursorului $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{21})](\text{ClO}_4)_2$ cu speciile homoleptice $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), a condus la obținerea unei familii de sisteme discrete având formula $[\{\text{Cu}(\text{L}^{22})\}_2\{\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe} - \mathbf{15}, \text{Ru} - \mathbf{16}, \text{Os} - \mathbf{17}$). Ca urmare a asamblării unităților constituente, ligandul organic L^{21} suferă o modificare determinată de procesul de cicloadiție a unei grupări amino la legătura azometinică, cu formarea unui ciclu 1,3-diazaciclohexan. Ligandul nou format va fi notat în continuare L^{22} . În schema 1 sunt reprezentate, comparativ, structurile unităților cationice în compoziția compușilor **12** ÷ **14**, respectiv, **15** ÷ **17**, cu evidențierea modificării suferite de ligandul organic: L^{21} vs L^{22} .



Schema 1. Structurile unităților cationice aflate în compoziția compușilor (a) **12** ÷ **14** și (b) **15** ÷ **17**.

Prezența apei în mediul de reacție a favorizat reducerea ionului paramagnetic conținut de specia $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, cu formarea precursorului diamagnetic $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Utilizarea în procesul de asamblare, alături de complexul $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{21})]^{2+}$ generat *in situ*, a cărămizii anionice de Cr^{III} , $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, conduce la izolarea speciei trinucleare, $[\{\text{Cu}(\text{L}^{22})\}_2\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - **18**. Analiza comparativă a structurilor cristaline ale compuşilor **15** ÷ **18** pune în evidență o trăsătură comună, și anume prezența ciclului 1,3-diazaciclohexan, format prin reacția de adiție a unei grupări amino la legătura azometinică. Structura cristalină a compusului **18** este prezentată în figura 18. Structura neliniară a speciei este determinată de modalitatea de coordonare a subunității $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, aceasta implicând în coordonare două grupări cianură aflate în poziție *cis*.

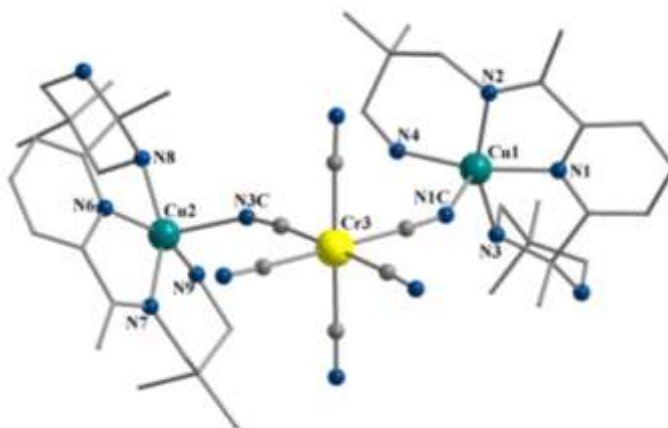


Figura 18. Structura cristalină a compusului **18**.

Compusul $[\{\text{Cu}(\text{L}^{22})\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}$ - **19** a fost obținut prin evaporarea lentă, la temperatura camerei, a unui amestec apă : etanol, care conține cei doi precursori: $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{21})]^{2+}$, respectiv, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Datele cristalografice indică formarea unui compus heterobinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ag}^{\text{I}}$, cu punte cianură, co-cristalizat cu un anion dicianoargentat, necoordinat. În figura 19 este reprezentată structura cristalină a compusului **19**.

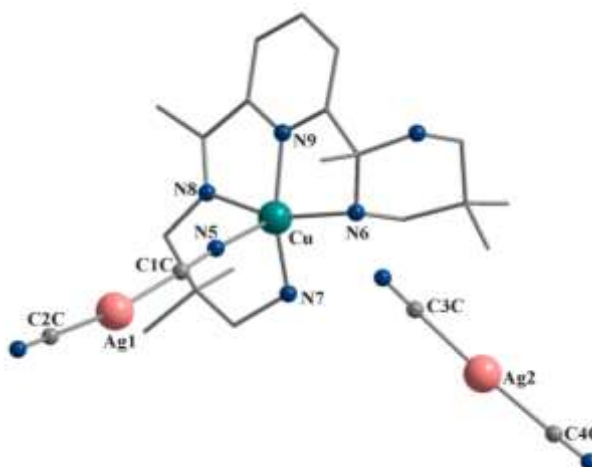


Figura 19. Structura cristalină a compusului **19**.

În scopul obținerii unui sistem cu posibil comportament de fotomagnet, ne-am propus asamblarea unităților anionice $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ cu unitățile cationice $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{21})]^{2+}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Zn}$) prezentate anterior. Rezultatul acestui demers sunt reprezentate de două specii trinucleare neutre, având formula generală $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{22})\}_2\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - **20**, respectiv, $[\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^{22})\}_2\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - **21**. Strategia de sinteză a compușilor **20** și **21** este similară celei utilizate în sinteza complexelor trinucleari, **15** ÷ **17**. Aceasta presupune asamblarea *in situ* a complexului de M^{II} , reacționând 2,6-diacetilpiridina și 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan în prezența sărurilor de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}$ (raport molar 1:2:1) și adăugarea la soluția etanolică obținută a unei soluții apoase care conține specia $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$. Speciile **20** și **21** au fost obținute sub forma de cristale verzi (compusul **20**), respectiv, galbene (compusul **21**), prin evaporare lentă la temperatura camerei. Structurile cristaline ale celor doi compuși sunt reprezentate în figura 20 și 21.

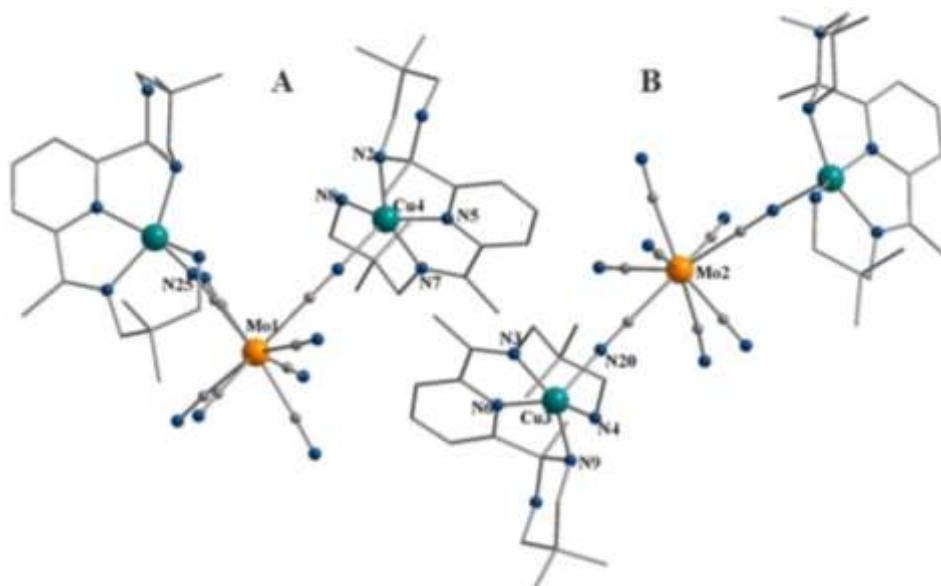


Figura 20. Structura cristalină a compusului **20**.

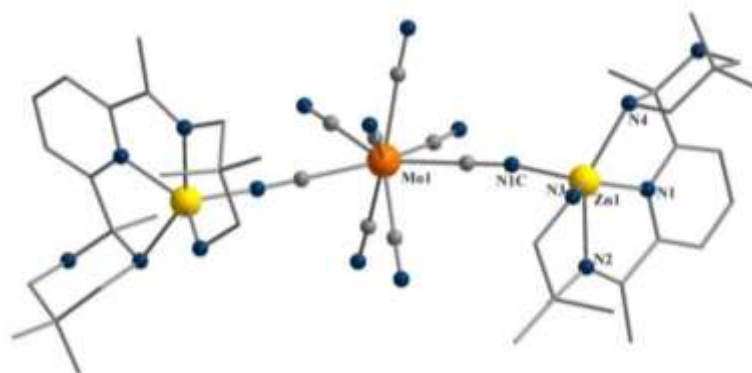


Figura 21. Structura cristalină a compusului **21**.

Privind structurile speciilor $\{M_2Mo\}$ se observă că acestea păstrează caracteristicile observate în cazul sistemelor descrise anterior: ligandul organic de tip bază Schiff suferă o modificare generată de procesul de cicloadiție a două grupări amino la gruparea carbonil.

Întrucât, aceste sisteme au în compoziție cărămida anionică fotosensibilă, $[Mo(CN)_8]^{4-}$, pentru a observa o potențială modificare a structurii electronice a acesteia sub acțiunea unui stimul luminos (proces de fotooxidare sau transfer de electron), au fost efectuate măsurători optice, prin iradierea probei cu lungimi de undă diferite, la temperaturi variate. O primă etapă în acest studiu este reprezentată de înregistrarea spectrului de reflectivitate al compusului, în domeniul de temperatură 10 - 275 K. A fost determinată reflectivitatea absolută (RA) a probei, aceasta fiind corelată cu absorbanta prin relația $RA = 1 - A$. În figura 22 sunt reprezentate spectrele de reflectivitate ale compusului **20**, ca urmare a scăderii (a), respectiv, creșterii (b) temperaturii, cu 4 K pe minut. Din analiza spectrelor înregistrate se observă că acest compus nu suferă modificări majore ca urmare a scăderii/creșterii temperaturii.

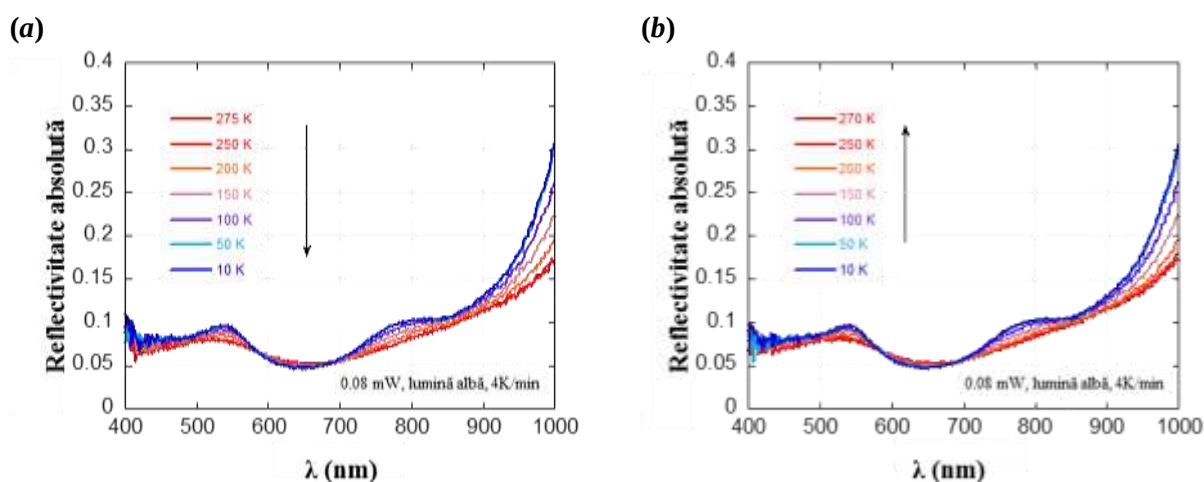


Figura 22. Variația cu temperatura a spectrului de reflectivitate a compusului **20**; (a) - scăderea temperaturii; (b) - creșterea temperaturii.

Următoarea etapă a acestui studiu a fost reprezentată de înregistrarea spectrului de reflectivitate ca urmare a iradierii probei cu lungimi de undă care variază în domeniul 1050 - 385 nm. Analizând graficele corespunzătoare spectrelor de reflectivitate, am observat că acestea nu suferă modificări accentuate ca urmare a acțiunii unui stimul optic, astfel încât, putem concluziona că acest sistem nu prezintă un comportament fotosensibil.

Studii similare efectuate asupra compusului **21** au evidențiat o modificare a comportamentului optic, ca urmare a iradierii cu lungimi de undă mai mici de 500 nm. Pe baza acestor observații, s-a încercat un nou experiment care constă în iradierea probei folosind lungimea de undă de 385 nm, pe o perioadă de 30 minute, la temperaturi scăzute ($T = 10$ K), urmată de încălzirea acesteia ($T = 274$ K), în scopul verificării unei posibile reversibilități a

procesului. Rezultatele acestui experiment sunt ilustrate în figura 23. Se poate observa o modificare accentuată a alurii spectrului compusului **21**, ca urmare a iradierii probei, modificarea fiind parțial reversibilă prin încălzirea la 274 K.

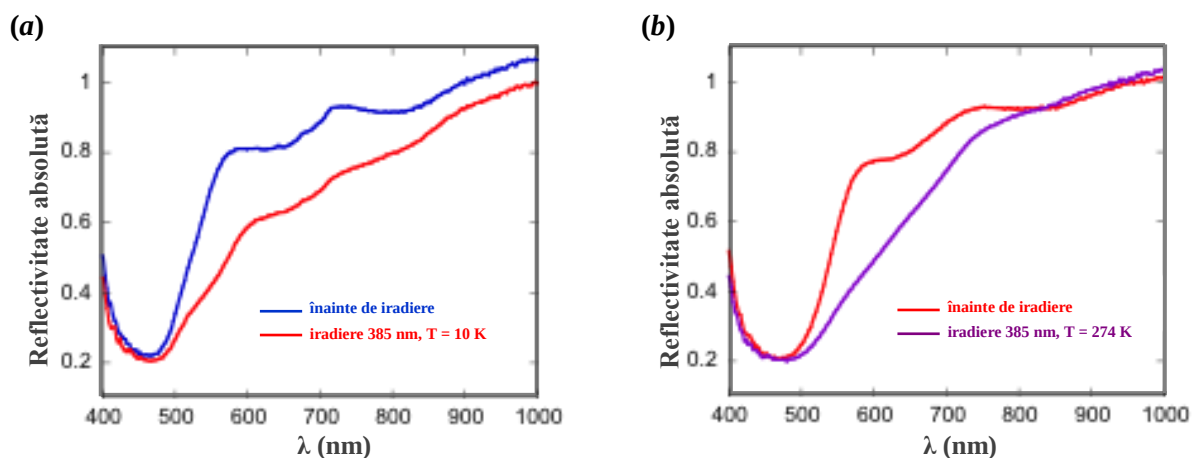


Figura 23. Spectrul de reflectivitate a compusului **21**, obținut prin (a) iradiere la lungimi de undă de 385 nm, urmată de (b) încălzirea probei la 274 K.

Fotoreversibilitatea procesului a fost testată prin iradierea compusului cu lungimea de undă $\lambda = 405$ nm, pe o perioadă de 25 de minute, aceasta fiind urmată de o dezexcitare cu lungimea de undă $\lambda = 625$ nm, pe o perioadă de 30 de minute. Temperatura la care au fost efectuate măsurătorile este de 10 K. În figura 24 sunt reprezentate, prin suprapunere, rezultatele acestui studiu, fiind evidențiată o parțială fotoreversibilitate a comportamentului optic.

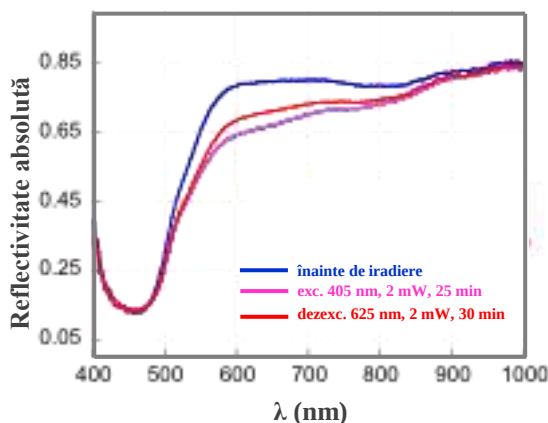


Figura 24. Suprapunere a spectrelor de reflectivitate ale compusului **21**, înregistrate prin iradiere cu lungimi de undă de 405 și 625 nm.

Proprietățile criomagnetice investigate pentru compusul **20** au pus în evidență existența unui cuplaj extrem de slab între ionii de Cu^{II} , de-a lungul căii Cu-NC-MoCN-Cu . Graficul dependenței de temperatură a produsului $\chi_{\text{M}}T$, pentru acest compus, este reprezentat în figura 25.

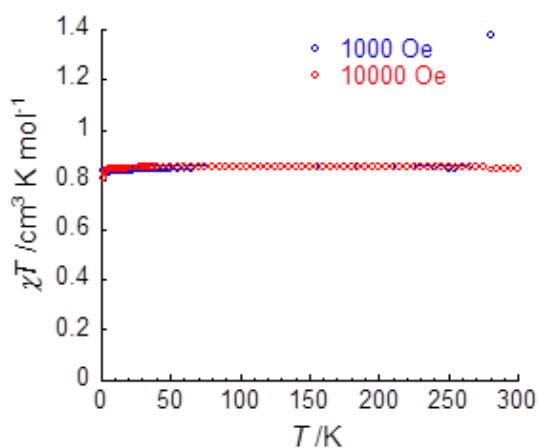


Figura 25. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compusul **20**.

Modificarea ligandului organic, prin utilizarea în reacția de condensare alături de 2,6-diacetilpiridinei a 2- aminoetilpiridinei, în prezența $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și asamblarea complexului obținut cu $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ a condus la obținerea unui *cluster* pentanuclear, având formula generală $[\{\text{Ni}(\text{L}^{23})_4\}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}]\cdot 4(\text{ClO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - **23**. În compoziția structurii 4 unități cationice $[\text{Ni}(\text{L}^{23})]^{2+}$ sunt conectate prin intermediul speciei anionice $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, aceasta implicând în coordinare patru grupări cianură. Structura cristalină a compusului **23** este prezentată în figura 26.

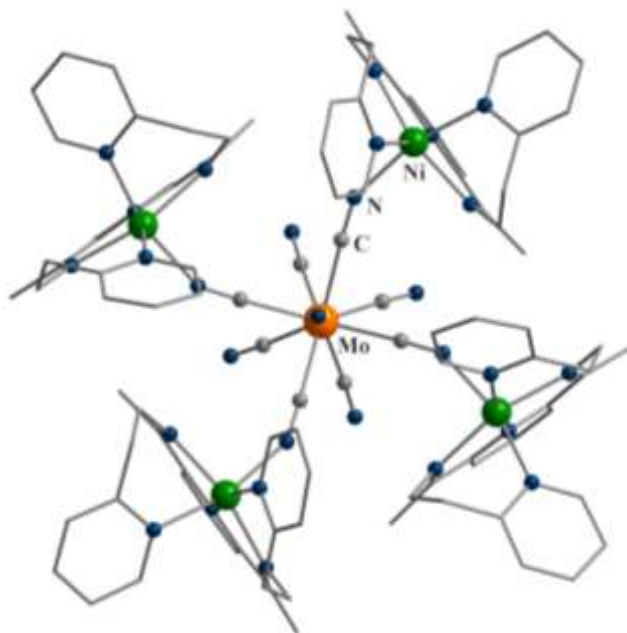


Figura 26. Structura cristalină a compusului **23**.

Alături de sistemele heterobimetalice cu punți cianură, caracterizate de structuri discrete, compușii **15** ÷ **23**, în capitolul V este prezentat un polimer de coordinare, compusul **24**: $[\{\text{Cu}(\text{L}^{24})_2\}\{\text{Cu}(\text{L}^{24})\}\{\text{Mo}(\text{CN})_8\}_n] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Acesta a fost obținut prin reacția dintre percloratul

de Cu^{II} , N,N-dimetiletilendiamină și $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ în amestec apă : etanol. Structura de tip lanț a compusului **24** este ilustrată în figura 27.

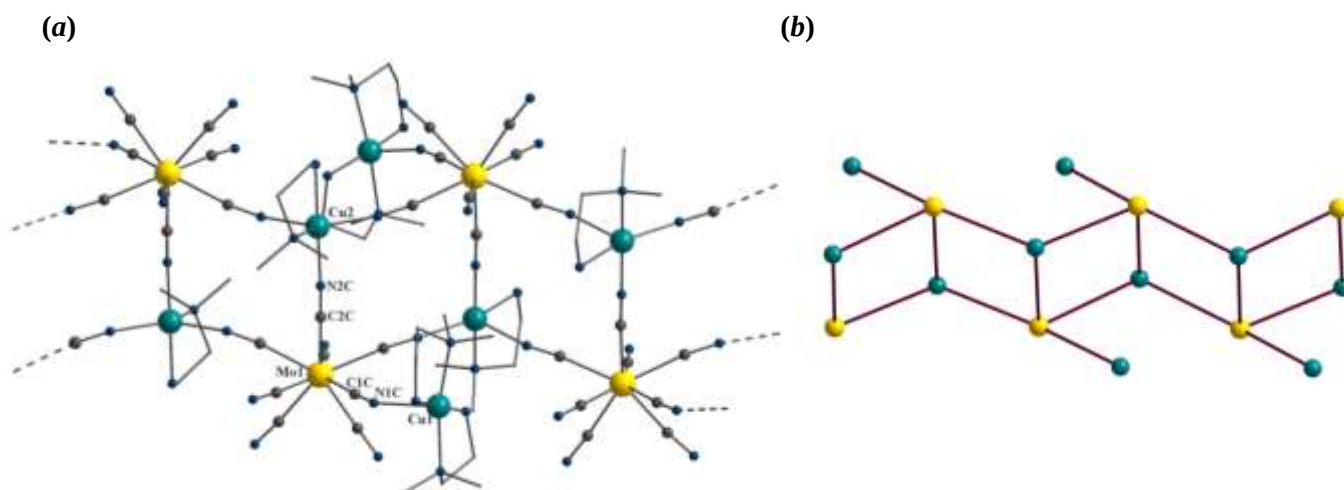


Figura 27. (a) Structura cristalină și **(b)** reprezentarea schematică a structurii de tip lanț a compusului **24**.

Studiile de reflectivitate realizate pentru compusul **24** au arătat că acest sistem nu prezintă modificări majore ale comportamentului optic sub iradiere.

În majoritatea compușilor prezentați în această teză dimensionalitatea sistemului este crescută prin intermediul interacțiilor non-covalente de tip π - π *stacking* (stabilite între nucleele aromatice aparținând liganzilor organici), sau prin intermediul legăturilor de hidrogen (implicând atât molecule de solvent necoordinate, cât și grupări cianură terminale).

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat „Sisteme moleculare polimetalice cu structuri discrete și extinse construite folosind drept tectoni anioni cianometalat” s-au concretizat într-un număr de 23 de compuși noi, caracterizați de dimensionalități și nuclearități variate. Pentru toți acești compuși au fost investigate proprietățile spectroscopice (în domeniile IR, respectiv, UV-Vis), iar pentru sistemele heterotriscin **2**, **3**, **8** și **9**, respectiv sistemele heterobimetalice **11**, **20** și **24** au fost realizate studii criomagnetice. O atenție specială a fost acordată sistemelor care conțin cărămida anionică $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, **20**, **21** și **24**, pentru care a fost studiat comportamentul optic, sub iradiere cu diferite lungimi de undă.

Lucrarea se încheie cu capitolul de Concluzii generale și cu anexele detaliate cu date experimentale și spectroscopice privind metodele de sinteză, spectrele FTIR și UV-Vis ale tuturor compușilor sintetizați, date cristalografice și lista lucrărilor publicate.

Bibliografie selectivă

- [1] R. Gheorghe, M. Andruh, A. Muller, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.*, **41**, 5314 (2005); R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J. –P. Costes, B. Donnadieu, S. Shova, *Chem. Eur. J.*, **12**, 187 (2006).
- [2] M. Andruh, *Chem. Commun.*, 2565 (2007); M. Andruh, *Chem. Commun.*, **47**, 3025 (2011).
- [3] P. Forlano, L.M. Baraldo, J. A. Olabe, C. O. Dellavedova, *Inorg. Chim. Acta*, **223**, 37 (1994); L. A. Genti, A. Navaza, J. A. Olabe, G. E. Rigotii, *Inorg. Chim. Acta*, **179**, 89 (1994); P. Albores, L. D. Slep, L. M. Baraldo, R. Baggio, M. T. Garland, E. Rentschler, *Inorg. Chem.*, **45**, 2361 (2006); A. Chilesotii, *Gazz. Chim. Ital.*, **34II**, 493 (1904); (b) O. Olsson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **88**, 49 (1914); J. G. Leipold, L. D. C. Bok, P. J. Cillier, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **409**, 343 (1974).
- [4] A. Dogaru, C. Pichon, R. Ababei, D. Mitcov, C. Maxim, L. Toupec, C. Mathonière, R. Clérac, M. Andruh, *Polyhedron*, **75**, 146 (2014).