

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA NAUKI CHEMICZNE
DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Krzesimir Korona

**Synteza, badanie budowy i reaktywności formamidynowych
i bis(β -diketoiminowych) kompleksów żelaza i wanadu**

Promotor

Prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński

WARSZAWA 2023

Praca współfinansowana:

Ze środków **Narodowego Centrum Nauki:**

W ramach projektu **OPUS** nr **2017/25/B/ST5/02484**

Rozwijanie nowych metod zagospodarowania CO₂: Od uciążliwego odpadu do użytecznego surowca chemicznego

oraz

W ramach projektu **OPUS** nr 2022/45/B/ST4/03863

Aktywacja azotu molekularnego z udziałem wielocentrowych kompleksów żelaza i wanadu stabilizowanych sterycznie rozbudowanymi N,N' centrami donorowymi



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

oraz

Ze środków **Politechniki Warszawskiej:**

W ramach programu **Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB)**

na podstawie porozumienia nr 1820/107/Z01/2023

Projekt **YOUNG PW**

Aktywacja CO₂ na niskowalencyjnych formamidynowych kompleksach Fe(II) i V(II)

**Politechnika
Warszawska**

Składam serdeczne podziękowania

Promotorowi, Panu Profesorowi Januszowi Lewińskiemu

za wskazanie ciekawej tematyki badań, wielogodzinne dyskusje i liczne porady

Mojej Rodzinie

za wsparcie i cierpliwość

dr inż. Arkadiuszowi Kornowiczowi i mgr inż. Michałowi Terleckiemu

*za wprowadzenie w chemię metali przejściowych
i pomoc w trakcie moich pierwszych kroków w laboratorium*

dr inż. Iwone Justyniak

za pomoc w części krystalograficznej niniejszej pracy

Wszystkim Kolegom i Koleżankom z laboratorium

za wspaniałą atmosferę pracy i okazane wsparcie

STOSOWANE OZNACZENIA I SKRÓTY

Oznaczenia chemiczne

Ad	grupa adamantylowa
Ar	grupa aromatyczna
BDI, NacNac	ligand β -diketoiminowy
Bn	grupa benzylowa
Bu	grupa butylowa
^{Cy} BDI	ligand bis(β -diketoiminowy) o łączniku trans-1,2-cykloheksylowym
DCM	dichlorometan
Dipp	grupa 2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃
D ⁱ PPhF	ligand N,N'-di(2,6-diizopropylfenylo)formamidynowy
DMF	dimetyloformamid
dpa	ligand 2,2'-bipirydylaminowy
DPhF	ligand N,N'-difenyloformamidynowy
DTolF	ligand N,N'-di(p-tolilo)formamidynowy
D ^{Xyl} ArF	ligand N,N'-di(2,6-ksylilo)formamidynowy
E	atom tlenowca
Et	grupa etylowa
Fc	ferrocen
^H BDI	ligand β -diketoiminowy z N-podstawnikami -H oraz Dipp
ⁱ Pr	grupa izopropylowa
KHMDS	bis(trimetylosililo)amidek potasu
L	ligand
L ¹	ligand tris(amidofosfinowy)
L ² , L ³	ligandy tris(amidyno)aminowe
M	metal
Me	grupa metylowa
Mes	grupa mezytylowa
^{Mes} Nacnac	ligand β -diketoiminowy z mezytylowymi N-podstawnikami
metal-metal	M-M
NDI	ligand naftarydino-diiminowy
^{NN} BDI	ligand bis(β -diketoiminowy) o łączniku N-N
NP(pip) ₃	ligand tri(piperydinylo)imidofosforanowy
PDI	ligand 2,6-diiminopirydynowy
Ph	grupa fenyłowa
py	pirydyna
R	grupa organiczna
R ¹ NPR ² ₂	ligand fosfinoamidowy
TBA	kation tert-butyłamoniowy
tbs	grupa Si ^t BuMe ₂
^t Bu	grupa tert-butyłowa
THF	tetrahydrofuran
tim	2,3,9,10-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,3,8,10-tetraen
Tol	grupa tolilowa
^{tren} L	ligand [o-H ₂ NC ₆ H ₄ NH(CH ₂) ₂] ₃ N
X	atom halogenka

Obliczenia kwantowo-chemiczne

CASSCF	<i>Complete Active-Space Self-Consistent Field</i>
CEPA/1	<i>Coupled Electron Pair Approximation Method</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
FIC-NEVPT2	<i>Fully-Internally Contracted n-Electron Valence State Perturbation Theory</i>
GGA	<i>Generalised Gradient Approximation</i>
HOMO	<i>Highest-Occupied Molecular Orbital</i>
LPNO	<i>Localised Pair Natural Orbitals</i>
MO	orbital molekularny
MRAQCC	<i>Multi-Reference Average Quadratic Coupled-Cluster</i>
RI	<i>Resolution-of-Identity</i>
SOMO	<i>Single-Occupied Molecular Orbital</i>

Metody pomiarowe i analityczne

FTIR	spektroskopia fourierowska w podczerwieni
TGA	analiza termograwimetryczna
CV	woltamperometria cykliczna
PXRD	rentgenowska dyfraktometria proszkowa
GC-MS	chromatografia gazowa – spektrometria mas
XPS	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa
EPR	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Pozostałe skróty i oznaczenia

AC	prąd zmienny
atm	atmosfera
CSD	Cambridge Structural Database
DC	prąd stały
EMAC	<i>Extended Metal Atom Chain</i>
eq	ekwiwalent
FBO	<i>Formal Bond Order</i>
FBO	<i>Effective Bond Order</i>
FSR	<i>Formal Shortness Ratio</i>
MMCT	<i>metal-to-metal charge transfer</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
QTM	kwantowe tunelowanie magnetyzacji
SMM	<i>Single-Molecule Magnet</i>
TON	<i>TurnOver Number</i>
ΔN	różnica grup układu okresowego pomiędzy metalami

STRESZCZENIE

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej były badania dotyczące syntezy i charakteryzacji wielocentrowych kompleksów żelaza i wanadu, stabilizowanych wybranymi bidentymi N,N-ligandami, oraz reaktywność tych związków względem małych cząsteczek, tj. CO₂, CS₂, O₂ i H₂O. Szczególną uwagę poświęcono kompleksom opartym na wiązaniu Fe-Fe, których natura została obszernie scharakteryzowana za pomocą różnorodnych technik eksperymentalnych w połączeniu z obliczeniami teoretycznymi.

W pierwszej części pracy, przeprowadzono systematyczne badania dotyczące otrzymywania i charakterystyki formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II), których naturę modulowano za pomocą różnych czynników sterycznych i elektronowych. Scharakteryzowano strukturalnie serię nowych kompleksów Fe(II) i V(II), cechujących się dużą różnorodnością budowy w zależności od dobranego N-podstawnika w ligandzie formamidynowym. Najbardziej interesujący wynik otrzymano w wyniku subtelnej modyfikacji aromatycznego N-podstawnika w ligandzie formamidynowym, zmieniając grupę fenyłową na p-tolilową. W rezultacie, scharakteryzowano pierwszy homobimetaliczny kompleks Fe(II) z bidentnymi symetrycznymi ligandami, który odznaczał się nietypową asymetryczną geometrią, wyróżniającą się na tle powszechnie występujących kompleksów typu *paddlewheel*. W celu wyjaśnienia różnorodności strukturalnej pomiędzy otrzymanymi kompleksami diżelazowymi, przeprowadzono obszerną charakterystykę ich właściwości metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi. Badania obejmowały pomiary magnetyczne, elektrochemiczne, spektroskopię Mössbauera oraz analizę oddziaływań supramolekularnych. Połączone badania eksperymentalne i obliczeniowe doprowadziły do określenia nowych konfiguracji elektronowych dla kompleksów diżelazowych. Na uwagę zasługuje wysokospinowy stan podstawowy $S = 4$ zaobserwowany dla obydwu kompleksów, co wyróżnia je na tle niskospinowych odpowiedników opartych na innych metalach przejściowych.

Druga część rozprawy dotyczy reaktywności otrzymanych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec małych cząsteczek. Najwięcej uwagi poświęcono badaniom nad aktywacją CO₂, w ramach których porównano reaktywność kompleksów monocentrycznych i binuklearnych. W przypadku monocentrycznych kompleksów V(II) i Fe(II), zaobserwowano insercję CO₂ w wiązanie metal-N, skutkującą tworzeniem się dwucentrowych karbaminianów. Należy podkreślić, że centra V(II) posiadają właściwości silnie redukujące, natomiast w opisanym przypadku dowiedziono, że silna nukleofilowość N,N-ligandów powoduje natychmiastową insercję cząsteczki CO₂ w wiązanie metal-N, uniemożliwiając proces redoks.

W przypadku kompleksów diżelazowych, charakter otrzymanych produktów wskazywał na istnienie kilku równoległych ścieżek reakcji, wliczając w to dwuelektronową redukcję cząsteczki CO₂. Warto zaznaczyć, że dotychczas centra Fe(II) były uznawane za redoks-inertne wobec CO₂. Proces redoks został zaobserwowany również w wyniku reakcji kompleksów diżelazowych z analogiem dwutlenku węgla, CS₂. We wszystkich przypadkach otrzymano produkty o podobnych rdzeniach [Fe₄E] (E = O, S). W ramach tej części badań, scharakteryzowano strukturalnie siedem nowych wielocentrowych kompleksów oraz zaproponowano odpowiednie mechanizmy reakcji. Wyjściowe kompleksy bimetaliczne poddano również kontrolowanym reakcjom z H₂O i O₂, otrzymując nowe okso- i hydrokso-kompleksy. Wyniki badań pokazują różnorodną reaktywność związków wyjściowych wobec małych cząsteczek, w zależności od geometrii i stanu spinowego kompleksu.

Trzecia część rozprawy doktorskiej dotyczy chemii wielocentrowych kompleksów żelazowych stabilizowanych wybranymi ligandami bis(β-diketoiminowymi). W ramach badań, otrzymano trzy nowe kompleksy Fe(II) w celu ich późniejszej redukcji do niskowalencyjnych układów Fe(I), które potencjalnie mogłyby wykazywać wysoką reaktywność wobec N₂ czy CO₂. Interesujący wynik otrzymano wskutek redukcji kompleksów Fe(II) z ligandem bis(β-diketoiminowym) zawierającym łącznik 1,2-cykloheksylowy, tj. scharakteryzowano strukturalnie dotychczas nieobserwowane niskowalencyjne heksażelazowe klastry o bitetraedrycznych rdzeniach, opartych na wiązaniach Fe-Fe. W tym przypadku, należy wyróżnić nie tylko oryginalną strukturę produktów, ale też nietypową ścieżkę syntezy, w której dochodziło m.in. do β-eliminacji wodoru z wiązania C-C. Ponadto, wykazano również różnicę w stabilności niskowalencyjnych kompleksów żelaza z zastosowanymi ligandami bis(β-diketoiminowymi), w zależności od jednostki łączącej dwie grupy β-diketoiminowe.

Podsumowując, przedstawione badania poszerzają wiedzę o chemii wielocentrowych kompleksów żelazowych, włączając w to ich struktury elektronowe, właściwości redoks i reaktywność. Zaprezentowane rezultaty wprowadzają nowatorskie elementy w postaci charakteryzacji pierwszego asymetrycznego kompleksu homobimetalicznego z symetrycznymi bidentnymi ligandami, unikalnych heksażelazowych klastrów o bitetraedrycznym rdzeniu i redoks-reaktywności kompleksów Fe(II) wobec CO₂, wspieranej przez wiązanie Fe-Fe. Wyniki badań pokazują potencjał kompleksów zawierających wiązanie metal-metal jako efektywnych reagentów w procesach redoks, co w przyszłości może przyczynić się do racjonalnego projektowania nowych układów reakcyjnych i katalitycznych.

Słowa kluczowe: żelazo, wanad, wiązanie metal-metal, klastry metaliczne dwutlenek węgla

ABSTRACT

The presented doctoral thesis concerns research on the synthesis and characterisation of multi-centred iron and vanadium complexes, stabilised by selected N,N-bidentate ligands, and their reactivity towards small molecules, *i.e.* CO₂, CS₂, O₂ and H₂O. A particular emphasis has been placed on Fe-Fe-bonded complexes, which nature was extensively characterised using various experimental techniques combined with theoretical calculations.

In the first part of the work, systematic studies were carried out on the preparation and characterisation of the formamidinate Fe(II) and V(II) complexes, the nature of which was modulated by various steric and electronic factors. A series of new Fe(II) and V(II) complexes was structurally characterised, featuring a vast structural diversity depending on the selected N-substituent in the formamidinate ligand. The most interesting result was caused by a subtle change in the character of the aromatic N-substituent of the formamidinate ligand, switching from phenyl to p-tolyl subunit. As a result, the first homobimetallic asymmetric complex with symmetric bidentate ligands was characterised. The observed unusual geometry stood out from the common paddlewheel-type complexes. In order to explain the structural diversity of the obtained diiron complexes, an extensive characterisation of their physicochemical properties was carried out using combined experimental techniques and quantum-chemical calculations. The studies included magnetic and electrochemical measurements, Mössbauer spectroscopy and analysis of supramolecular interactions. The combined experimental and computational studies elaborated new, fundamentally different from the previous literature data, electronic configurations for the obtained complexes. Interestingly, the diiron complexes show a high-spin ground state $S = 4$, distinguishing them from low-spin counterparts based on other transition metal centres.

The second part of the PhD thesis concerns the obtained formamidinate Fe(II) and V(II) complexes' reactivity towards small molecules. The major emphasis was placed on the reactivity studies towards CO₂, comparing the behaviour of mononuclear and binuclear complexes. In the case of mononuclear V(II) and Fe(II) complexes, CO₂ was inserted into the metal-N bond, forming binuclear carbamates. Notably, the V(II) centres are known as effective reducing agents, while the reported studies prove that the strong nucleophilicity of N,N'-ligands causes immediate insertion of the CO₂ molecule into the metal-N bond, preventing the redox process. In the case of diiron complexes' reactivity, the nature of obtained products indicated the existence of several parallel reactivity paths, including two-electron reduction of the CO₂ molecule. Notably, the Fe(II) centres have been considered redox-inert towards CO₂ so far. A

Abstract

redox process has also been observed in the case of diiron complexes' reactivity with the carbon dioxide analogue, CS₂. In all cases, products with similar [Fe₄E] (E = O, S) cores were obtained. In this part of the research, seven new multi-site complexes were structurally defined, and the corresponding reaction mechanisms were proposed. The starting bimetallic complexes' behaviour in controlled reactions with H₂O and O₂ was also studied, leading to new oxo- and hydroxo-complexes. The studies' results show an interesting reactivity of the starting compounds towards small molecules, depending on the geometry and spin state of the complex.

The third part of the work concerns the chemistry of multi-centred iron complexes stabilised by selected bis(β -diketoiminate) ligands. In the first step, three new Fe(II) complexes were obtained for their subsequent reduction to low-valent Fe(I) systems, which could further react with dinitrogen. The most interesting result was caused by the reduction of Fe(II) complexes with a bis(β -diketoiminate) ligand containing a 1,2-cyclohexyl linker. The process resulted in the structural characterisation of original low-valent hexairon clusters with bitetrahedral cores based on Fe-Fe bonds. Notably, this structural motif has not been observed so far. Moreover, the complexes were synthesised in an unusual reaction path, involving, among others, the β -elimination of hydrogens from the C-C bond. In addition, the stability differences of low-valent iron complexes with bis(β -diketoiminate) ligands were also shown, depending on the unit connecting two β -diketoiminate groups.

In summary, the presented results broaden the state-of-the-art of the multi-iron complexes chemistry, including the electronic structures, redox properties and reactivity. The presented results introduce innovative elements as the characterisation of the first asymmetric homobimetallic complex with symmetric bidentate ligands, unique hexairon clusters with a bitetrahedral core and the redox-reactivity of the Fe(II) centres towards CO₂. The results also show that metal-metal bonded complexes could be effective reagents in redox processes, which should further enable the rational design of various stoichiometric and catalytic reaction systems.

Keywords: iron, vanadium, metal-metal bonding, metal clusters, carbon dioxide

Spis treści

1. WSTĘP I CEL PRACY	15
2. PRZEGLĄD LITERATURY	16
2.1. Wprowadzenie do chemii kompleksów z udziałem wiązania metal-metal	16
2.2. Przegląd wybranych grup kompleksów z udziałem wiązania metal-metal	21
2.2.1. Formamidynowe kompleksy typu <i>paddlewheel</i>	21
2.2.2. Kompleksy typu $[M_2L_2]$	25
2.2.3. Homo- i heterobimetaliczne kompleksy o symetrii trygonalnej	29
2.2.4. Bimetaliczne kompleksy oparte na rozgałęzionych tripodalnych ligandach	36
2.2.5. Inne wybrane kompleksy bimetaliczne	43
2.2.6. Trimetaliczne klastry oparte na ligandach heksaamidowych	47
2.2.7. Heksażelazowe klastry oparte na ligandach heksaamidowych	54
2.2.8. Inne wybrane multimetaliczne klastry z udziałem wiązania metal-metal	58
2.3. Podsumowanie przeglądu literatury	63
3. WYNIKI WŁASNE I DYSKUSJA	64
3.1. Synteza i charakterystyka formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II)	64
3.1.1. Synteza i charakterystyka formamidynowych kompleksów o rdzeniu $[Fe_2]^{4+}$..	65
3.1.2. Synteza i charakterystyka kompleksów V(II) z ligandami $DPhF^-$ i $DTolF^-$	79
3.1.3. Synteza i charakterystyka kompleksów Fe(II) i V(II) z ligandem D^iPPhF^-	82
3.2. Reaktywność formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec małych cząsteczek	84
3.2.1. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CO_2	85
3.2.2. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CS_2	92
3.2.3. Dyskusja nad mechanizmem reakcji aktywacji CO_2 i CS_2 przez kompleksy diżelazowe	94
3.2.4. Reaktywność monocentrycznych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CO_2	100
3.2.5. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec H_2O	105
3.2.6. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec N_2	108
3.2.7. Reaktywność kompleksu $[V_2(DPhF)_4]$ wobec O_2	108
3.3. Synteza i charakterystyka wielocentrycznych bis(β -diketoiminowych) kompleksów żelaza 110	
4. PODSUMOWANIE	120

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	123
5.1. Uwagi ogólne.....	123
5.2. Związki wyjściowe i odczynniki.	123
5.3. Aparatura i metodologia	124
5.4. Preparatyka	127
5.5. Dane krystalograficzne.	136
6. BIBLIOGRAFIA	144

1. WSTĘP I CEL PRACY

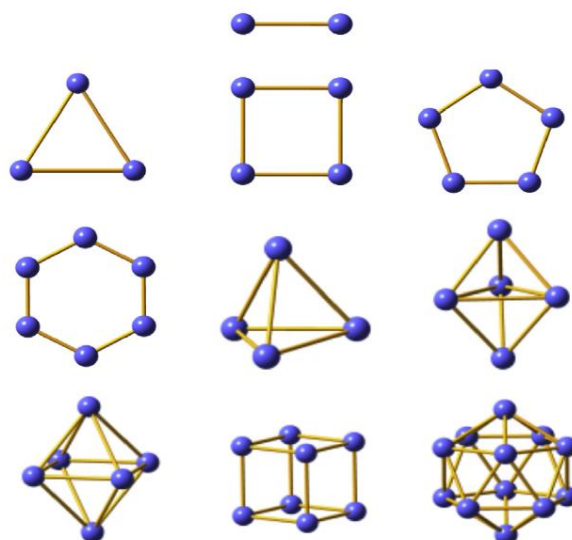
Racjonalne projektowanie i synteza wielocentrowych kompleksów metali z ligandami organicznymi o zadanych z góry właściwościach jest jednym z najważniejszych wyzwań współczesnych badań dotyczących chemii fundamentalnej. W tym kontekście, nieustannym zainteresowaniem cieszą się redoks-aktywne kompleksy metali przejściowych, które wykazują interesującą reaktywność wobec małych cząsteczek w układach stechiometrycznych i katalitycznych czy też właściwości magnetyczne. Kompleksy niskowalencyjne, czyli posiadające centra metaliczne na nietypowo niskich stopniach utlenienia, są szczególnie interesujące ze względu na ich silne właściwości redukujące, co jest z powodzeniem wykorzystywane w procesach aktywacji małych cząsteczek, takich jak N_2 czy CO_2 . Wśród ligandów stabilizujących takiego typu układy można wyróżnić β -diketoiminy, spotykane w licznych niskowalencyjnych kompleksach, np. Fe(I) czy Co(I), oraz amidyny, które wykazują silną tendencję do wspierania wiązań metal-metal. Kooperatywność wielu centrów metalicznych znacznie zwiększa aktywność układów w procesach redoks, a także potrafi prowadzić do uzyskiwania pojedynczych cząstek o bardzo dużym spinie. Z tego powodu, wysoce pożądane są ligandy organiczne zdolne do koordynacji dwóch lub więcej centrów metalicznych oraz stabilizujące tworzenie się bezpośrednich wiązań metal-metal. Na szczególną uwagę zasługują tu ligandy N-donorowe, które potrafią stabilizować zarówno niskie, jak i wysokie stopnie utlenienia centrów metalicznych.

Celem prezentowanej pracy była synteza i charakteryzacja nowych wielocentrowych kompleksów metali przejściowych (z wyszczególnieniem Fe i V), stabilizowanych wybranymi ligandami bis(β -diketoiminowymi) oraz formamidynowymi. Szczególnie rozwinięto charakterystykę właściwości redoks oraz magnetycznych otrzymanych kompleksów diżelazowych. Wiele uwagi poświęcono badaniom reaktywności otrzymanych kompleksów niskowalencyjnych wobec małych cząsteczek nieorganicznych, przede wszystkim CO_2 , ale także CS_2 , O_2 i H_2O . Część dotycząca wyników własnych w niniejszej pracy została podzielona na trzy główne części dotyczące: i) syntezy i charakteryzacji formamidynowych kompleksów Fe i V; ii) reaktywności otrzymanych związków wobec małych cząsteczek; iii) syntezy i charakteryzacji niskowalencyjnych multinuklearnych kompleksów Fe z ligandami bis(β -diketoiminowymi). Część prezentowanych wyników badań została opublikowana w następujących artykułach naukowych: *Chem. Eur. J.*, 2022, 28, DOI: 10.1002/chem.202200620; *Dalton Trans.* 2022, 51, 16557, a kolejne artykuły są w przygotowaniu.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Wprowadzenie do chemii kompleksów z udziałem wiązania metal-metal

Chemia koordynacyjna metali przejściowych rozpoczęła się wraz z opracowaniem teorii kompleksów metal-ligand przez Wernera.^[1] Zakładano w niej występowanie kompleksów zarówno jedno- jak i wielocentrowych, lecz bez bezpośrednich wiązań pomiędzy centrami metalicznymi. Pierwsze doniesienia o istnieniu wiązań metal-metal miały miejsce w 1957 roku, scharakteryzowano je w karbonylkach manganu i kobaltu $M_2(CO)_{10}$.^[2] Prawdziwym przełomem we współczesnej chemii koordynacyjnej było odkrycie istnienia wiązania δ w anionie $[Re_2Cl_8]^{2-}$ przez Cottona w 1964 roku.^[3] Wtedy też po raz pierwszy udowodniono istnienie wiązań o rzędowości większej niż 3. Pozwoliło to na rozpoczęcie intensywnych badań dotyczących wiązania metal-metal, przez co w ciągu ostatnich sześćdziesięciu lat scharakteryzowano kilka tysięcy związków zawierających tego typu połączenia. Przez ten okres, wiązanie metal-metal przebyło drogę od fundamentalnej ciekawostki do zastosowania opartych na nim kompleksów np. w katalizie i w chemii materiałów.^[4-9] Należy w tym miejscu podkreślić ogromny wkład F. A. Cottona i współpracowników, którzy poczynając od odkrycia wspomnianego wiązania δ , przez kilkadziesiąt lat charakteryzowali nowe związki zawierające, często wielokrotne, wiązania pomiędzy metalami przejściowymi.^[10] W ostatnich dwóch dekadach, prace dotyczące wiązania pomiędzy metalami objęły również związki metali grup głównych, np. z udziałem wiązań Al-Al czy Mg-Mg w układach binuklearnych oraz multinuklearnych.^[11-13] Coraz więcej uwagi zyskują kompleksy heterometaliczne, zawierające spolaryzowane wiązanie M-M', które otwiera nowe możliwości w kontekście unikalnej reaktywności takich układów i możliwości ich wykorzystania w katalizie.^[14-16] Ponadto, pojawia się coraz więcej doniesień dotyczących klastrów zawierających trzy lub więcej centrów metalicznych połączonych wiązaniem metal-metal;^[17] przykładowe struktury ich rdzeni metalicznych przedstawiono na Rysunku 1.



Rys. 1. Przykładowe struktury rdzeni wielometalicznych klastrow opartych na wiązaniu metal-metal.^[17]

W prezentowanej rozprawie, termin wiązania metal-metal (oznaczenie M-M) dotyczy zarówno wiązań pojedynczych, jak i wielokrotnych. Pojęcie rzędowości wiązania jest w tym przypadku kwestią umowną, ponieważ efektywne nakładanie się orbitali tworzących takie wiązanie zasadniczo się różni w zależności od rodzaju centrum metalicznego, jak też od ligandów stabilizujących. Z tego powodu, określenie ‘rząd wiązania’ będzie używane zamiennie z terminem ‘formalny rząd wiązania’ (oznaczenie FBO – ang. *Formal Bond Order*), który zdefiniowano zgodnie z konwencjonalną teorią orbitali molekularnych, tj. jako różnicę liczby elektronów obsadzających orbitale wiążące i antywiązące, dzieloną przez 2. Kolejnym istotnym punktem jest pojęcie rdzenia metalicznego. Kompleksy z udziałem wiązania M-M często cechują się silną delokalizacją ładunku w obrębie bi- lub multimetalicznego fragmentu, stąd też będzie on oznaczany jako rdzeń $[M_x]^{n+}$ dla kompleksów homometalicznych i $[M_xM'_y]^{n+}$ dla heterometalicznych, gdzie x i y oznaczają liczbę centrów metalicznych, a $n+$ stopień utlenienia rdzenia. Przyjęte oznaczenia są szczególnie użyteczne podczas opisywania kompleksów o mieszanym stopniu utlenienia (ang. *mixed-valence*), gdzie jednoznaczne określenie stopni utlenienia poszczególnych centrów na podstawie klasycznej konwencji byłoby kłopotliwe z powodu silnej delokalizacji elektronów.

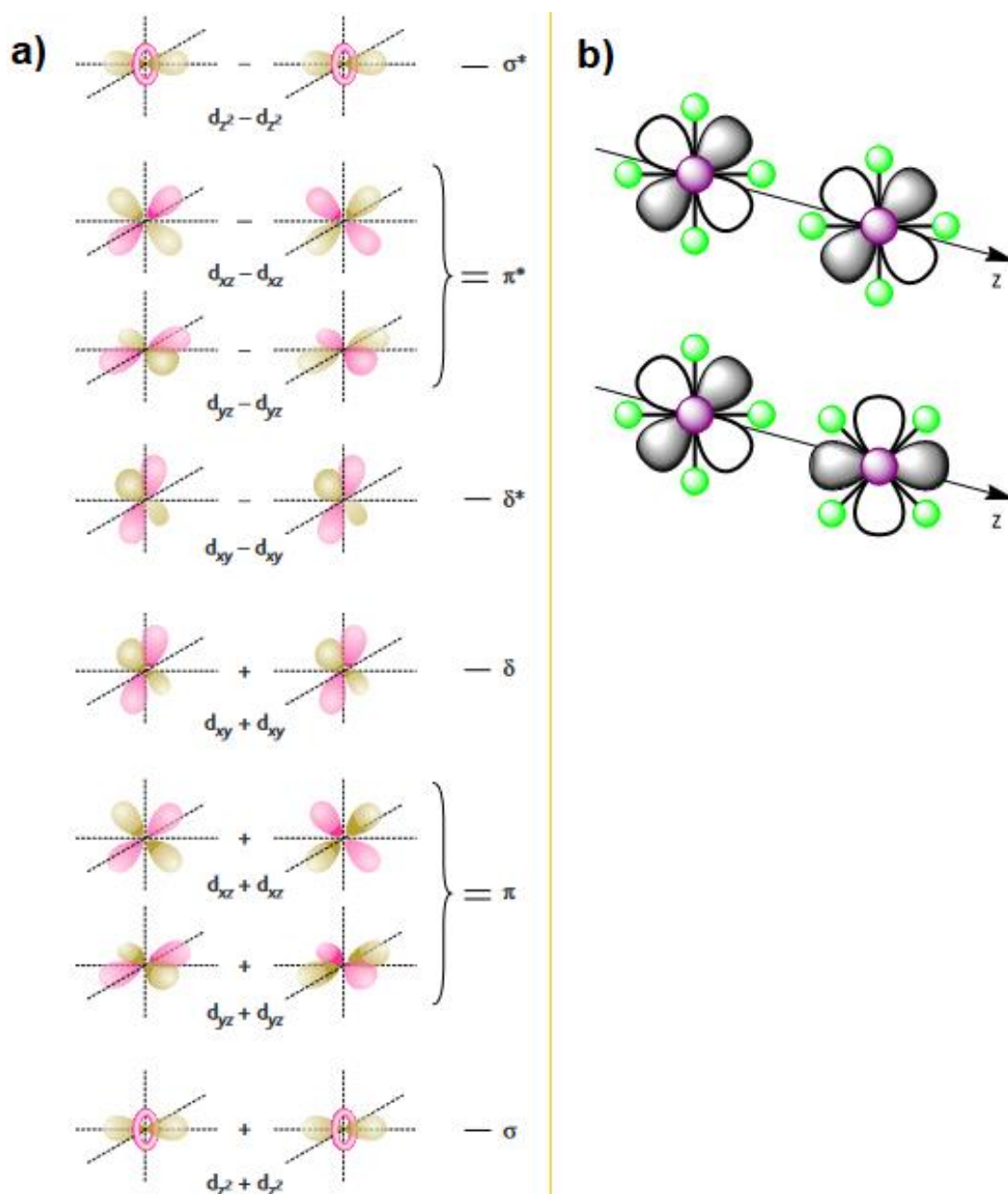
Zdecydowana większość multimetalicznych klastrow, jak też wiele związków bimetalicznych z udziałem wiązania M-M, stabilizowana jest silnie π -akceptorowymi ligandami, jak np. karbonylki.^[18] Kompleksy oparte na wiązaniu M-M stabilizowane ligandami σ -donorowymi są znacznie mniej liczne, jednak dotychczasowe prace wskazują na niezwykle interesującą reaktywność takich związków oraz unikalne właściwości redoks czy też magnetyczne. Z tego powodu, badania nad ich charakterystyką i wykorzystaniem są coraz

bardziej intensyfikowane. Niniejsze opracowanie ma na celu przybliżenie dotychczasowych osiągnięć odnośnie chemii wiązania metal-metal, począwszy od bimetalicznych kompleksów homonuklearnych, poprzez heteronuklearne, a kończąc na układach multinuklearnych. Z uwagi na tematykę badań własnych, poniższy przegląd literatury skupia się na związkach pozbawionych silnie π -akceptorowych ligandów i dotyczy kompleksów opartych na wiązaniu pomiędzy metalami przejściowymi pierwszego szeregu, ze szczególnym uwzględnieniem żelaza i wanadu.

Do zobrazowania specyfiki wiązania metal-metal często przywołuje się wiązanie poczwórne. Wiązanie to wymaga udziału orbitali o pobocznej liczbie kwantowej $l \geq 2$, czyli typu d lub f. W praktyce, wiązanie poczwórne występuje jedynie dla metali przejściowych z wykorzystaniem orbitali d. W sytuacji odpowiednio małej odległości pomiędzy dwoma centrami metalicznymi (ok. 2 Å), możliwe jest pięć przypadków nakładania się orbitali d o odpowiedniej symetrii, tj. d_{xz} z d_{xz} , d_{z^2} z d_{z^2} itd. Czołowe nakładanie się orbitali d_{z^2} prowadzi do powstania orbitali σ i σ^* , z kolei kombinacje liniowe orbitali d_{xz} i d_{xy} tworzą dwie pary ortogonalnych orbitali π i π^* . Orbitale molekularne (oznaczenie MO) δ i δ^* powstają poprzez równoległe nakładanie się orbitali d_{xy} , tzn. przez nałożenie się obu płaszczyzn węzłowych (Rys. 2a). Pozostała para MO ($d_{x^2-y^2}$) nie nakłada się wystarczająco efektywnie, zatem wnosi znikomy wkład do wiązania M-M i odpowiada raczej za tworzenie wiązań metal-ligand. W większości przypadków, energie orbitali molekularnych można uporządkować w kolejności:

$$\sigma < 2\pi < \delta < \delta^* < 2\pi^* < \sigma^*$$

W praktyce, w zależności od geometrii kompleksu, rodzaju centrów metalicznych, ich stopni utlenienia, kolejność orbitali na diagramie energetycznym może się zmieniać. Dla wiązania o rzędowości 4 (np. wspomniane Re-Re), osiem elektronów okupuje orbitale wiążące, których konfigurację zapisuje się jako $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Na podstawie diagramu energetycznego na Rysunku 2a można określić, że formalny rząd wiązania M-M w kompleksie o symetrii D_{4h} waha się od $\frac{1}{2}$ do 4, w zależności od konfiguracji elektronowej centrów metalicznych.



Rys. 2. a) Diagram nakładania się orbitali d z uwzględnieniem ich poziomów energetycznych podczas tworzenia się wielokrotnego wiązania M-M;¹⁹ b) porównanie nakładania się orbitali d_{xy} w przypadku konformacji naprzeciwległej (góra) i naprzemianległej (dół).

Konfiguracja $\sigma^2\pi^4\delta^2$ wiązania poczwórnego sugeruje jego dwie bardzo istotne cechy: bardzo małą odległość pomiędzy atomami metali oraz zależność wiązania δ od kąta rotacji orbitali d_{xy} . Efektywne nakładanie się orbitali d_{xy} wymusza konformację naprzeciwległą pierwszej sfery koordynacyjnej bimetalicznego rdzenia (Rys. 2b), jednak w wielu przypadkach zdarzają się niewielkie rotacje kątów torsyjnych.^[10]

Największy wkład na siłę wielokrotnego wiązania M-M mają orbitale σ i π . Wpływ charakterystycznego dla tego typu oddziaływań wiązania δ jest niewielki i wynosi ok. 10%. Synteza kompleksów zawierających wielokrotne wiązania M-M stanowi duże wyzwanie z

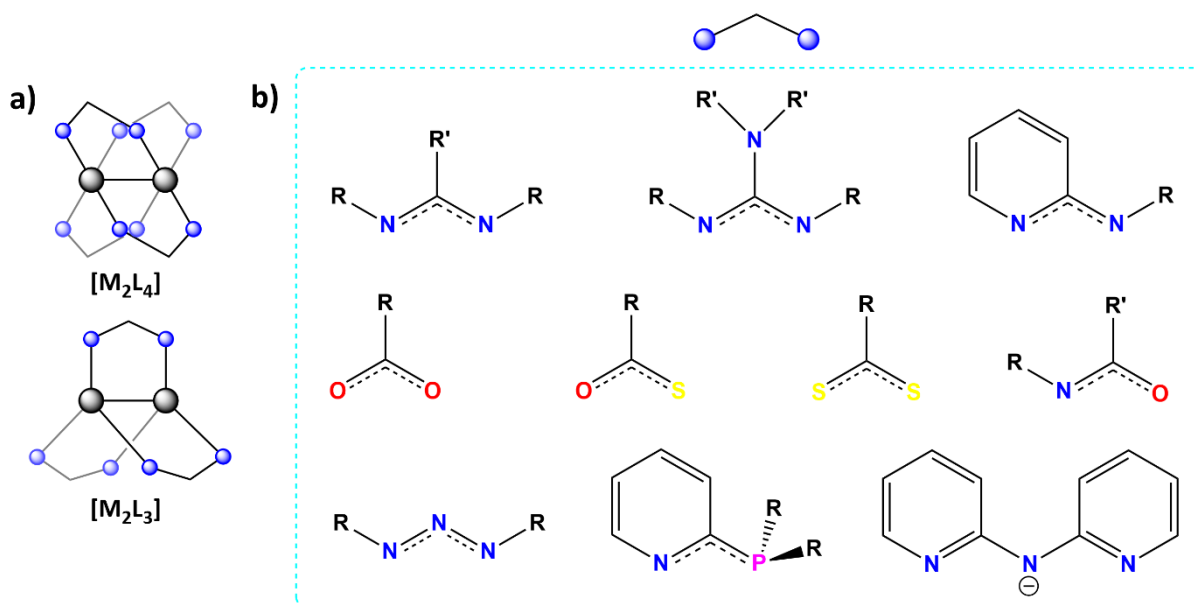
uwagi na wysoką energię takich wiązań oraz konkurencyjność różnych reakcji (np. addycja lub dysocjacja ligandów, dysproporcjonacja), które osłabiają wiązanie M-M. Spośród czynników mających największy wpływ na tworzenie się i siłę wiązania pomiędzy metalami należy wyróżnić:

- 1) Wielkość atomu/ionu metalu. Siła wiązania M-M dla metali przejściowych wzrasta idąc w dół grupy układu okresowego z uwagi na bardziej dyfuzyjną naturę orbitali 5d i 4d w stosunku do orbitali 3d, która zwiększa efektywność nakładania d-d pomiędzy atomami metali. W dodatku, wiązanie M-M złożone z orbitali 3d cechuje się również największym odpychaniem się elektronów tworzących wiązanie.^[19,20] Z wymienionych powodów, znacząca większość scharakteryzowanych do tej pory kompleksów z wiązaniem M-M oparta jest na cięższych metalach przejściowych.^[21]
- 2) Stopień utlenienia metalu. Najczęściej spotykane stopnie utlenienia metali to +II i +III, jednak zdarzają się również inne, np. w przypadku bimetalicznych rdzeni $[V_2]^{3+}$, $[Os_2]^{7+}$ czy też $[Cr_2]^{2+}$.^[21] Dla metali na stopniu utlenienia +III i większych, obserwujemy zmniejszenie promienia jonowego, a co za tym idzie słabsze nakładanie się orbitali odpowiedzialnych za wiązanie M-M. Kolejnym czynnikiem zmniejszającym siłę wiązania M-M jest tu zwiększone odpychanie elektrostatyczne pomiędzy dodatnio naładowanymi centrami metalicznymi. Siła wiązania M-M często wzrasta dla niższych stopni utlenienia metali, ponieważ zwiększa to liczbę elektronów odpowiedzialnych za tworzenie wielokrotnego wiązania M-M. Efekt jest silniejszy dla metali przejściowych położonych w pierwszej połowie okresu.
- 3) Ligandy stabilizujące. Ligandy mogą donorować do jednego z centrów metalicznych lub tworzyć mostek pomiędzy centrami – drugi sposób koordynacji zazwyczaj skraca dystans pomiędzy metalami. Duży wpływ ma również charakter liganda – ligandy silnie σ - i π -donorowe sprzyjają wiązaniom M-M, zwiększając gęstość elektronową na atomach metali. Przeciwny wpływ mają ligandy π -akceptorowe. Istotny jest również wpływ efektów sterycznych ligandów. W przypadku ligandów mostkujących, wąski kąt chwytu zmniejsza odległość M-M. Kolejny stabilizujący efekt wywołują duże zawady steryczne, które chronią centra metaliczne przed przyłączeniem się kolejnych ligandów lub małych reaktywnych cząsteczek. Pozwala to na stabilizację niewysyconych koordynacyjnie centrów metalicznych, co zwiększa gęstość elektronową wiązania M-M.
- 4) Stan spinowy rdzenia metalicznego. Niski stan spinowy rdzenia $[M_n]$ zwiększa krotność wiązania M-M z uwagi na obsadzenie orbitali wiążących w pierwszej kolejności.

2.2. Przegląd wybranych grup kompleksów z udziałem wiązania metal-metal

2.2.1. Formamidynowe kompleksy typu *paddlewheel*

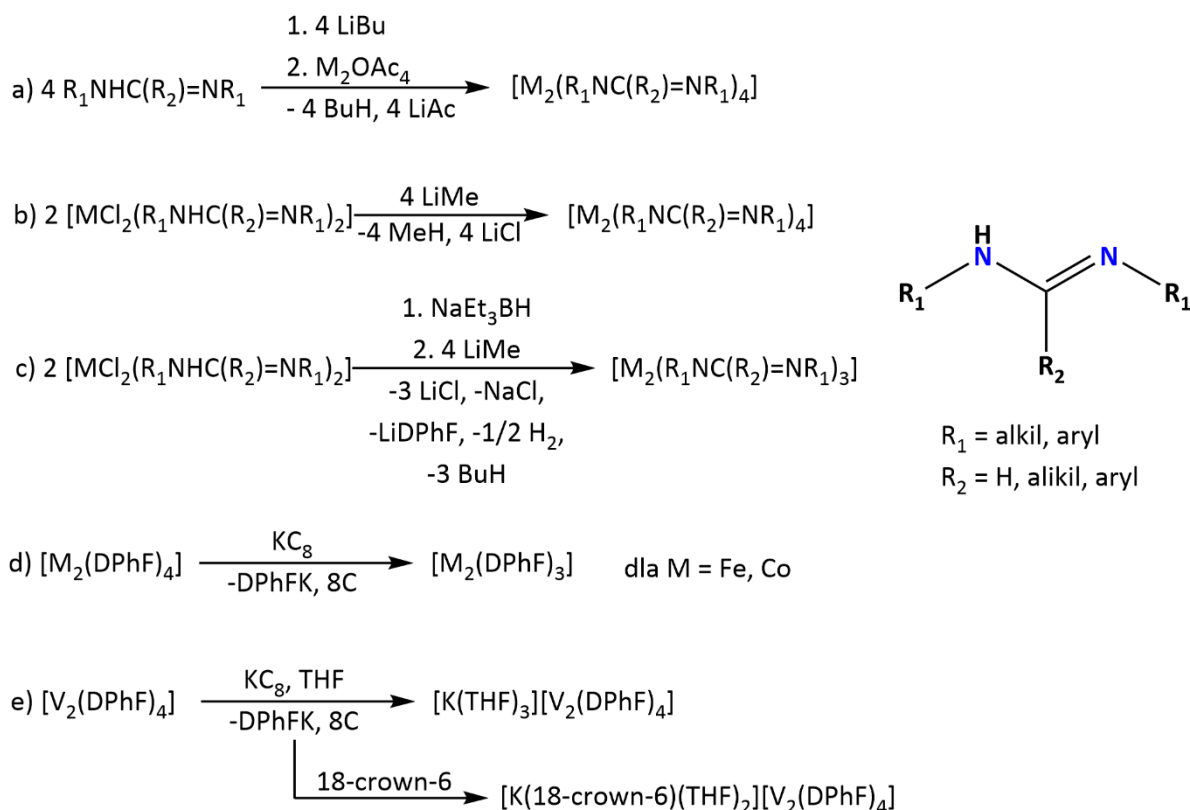
Wiązania M-M pomiędzy metalami przejściowymi mogą być podzielone na dwie grupy: „wspomagane” przez mostkujące ligandy oraz „niewspomagane”, czyli bez udziału mostków pomiędzy centrami metalicznymi.^[22] Najbardziej rozpowszechnioną klasą kompleksów zawierających wiązanie M-M są tzw. kompleksy typu „*paddlewheel*” (pol. koło młyńskie), które składają się z bimetalicznego rdzenia otoczonego najczęściej czterema (rzadziej trzema) bidentnymi ligandami mostkującymi; oznaczenie $[M_2L_n]$ ($n = 3, 4$, Rys. 3a). W literaturze znanych jest wiele ligandów mostkujących, tworzących sztywne, trzyatomowe mostki zawierające silnie elektronodonorowe atomy; niektóre z nich przedstawiono na Rysunku 3b. Największą zdolność do stabilizacji kompleksów typu *paddlewheel* mają ligandy N,N'-donorowe oraz donujące atomem P, natomiast w przypadku ligandów O- i S- donorowych, oddziaływanie między centrami metalicznymi jest słabsze.^[10]



Rys. 3. (a) Schematyczne przedstawienie kompleksów typu *paddlewheel* oraz (b) przykłady ligandów stabilizujących tego typu kompleksy.

W przypadku omawiania systemów *paddlewheel*, w pierwszej kolejności trzeba podkreślić dokonania Cottona i współpracowników, którzy scharakteryzowali krystalograficznie kilkaset tego typu związków.^[10] W bardzo wielu przypadkach stosowano ligandy formamidynowe, które nie tylko wymuszają sterycznie bliską odległość mostkowanych centrów metalicznych, ale też stabilizują niskie stopnie utlenienia rdzenia $[M_2]$. Tetragonalne kompleksy *paddlewheel* otrzymywano przeważnie przez metatezę soli metalu(II) (np. octan) i generowanej *in situ* soli litowej formamidyny (Rys. 4a). Inna wariacja tej metody polegała na syntezie prekursora

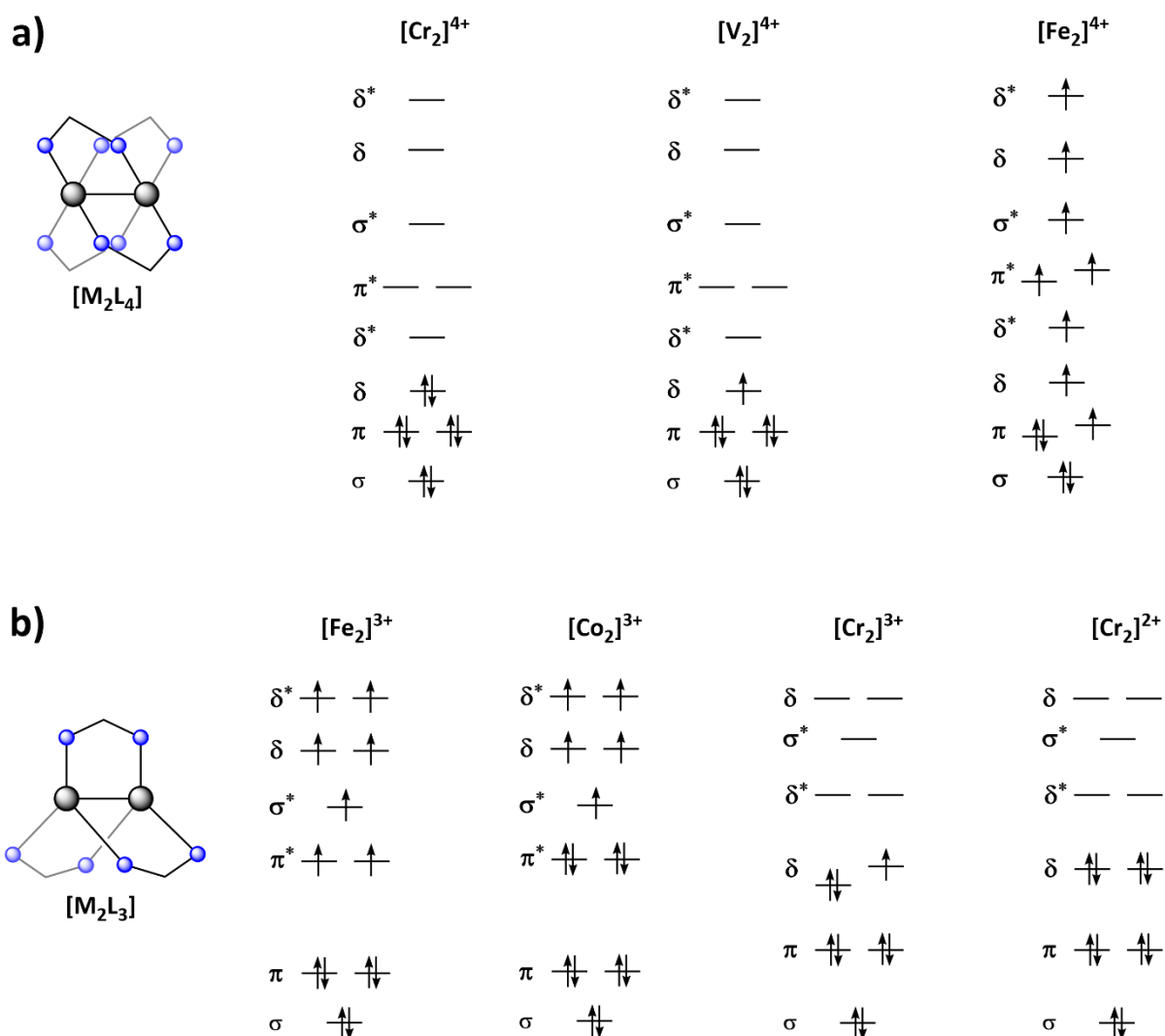
$[M(LH)_2Cl_2]$, a następnie jego deprotonacji za pomocą MeLi i metatezie (Rys. 4b). Synteza kompleksów trygonalnych $[M_2L_3]$ wymagała dodatkowo użycia odczynnika redukującego, jak $NaEt_3BH$ (Rys. 4c). Późniejsze badania dowiodły, że trygonalne kompleksy $[M_2L_3]$ żelaza i kobaltu mogą też być otrzymywane przez jednoelektronową redukcję kompleksu tetragonalnego np. przez KC_8 (Rys. 4d).^[23,24] Z kolei, analogiczna redukcja wanadowego kompleksu $[V_2DPhF_4]$ (**T1**, $DPhF^-$ – anion N,N'-difeniloformamidynowy) za pomocą potasu prowadziła do powstania anionu $[V_2DPhF_4]^-$ (**T2**), gdzie przeciwnym był K (Rys. 4e).^[25,26]



Rys. 4. Synteza kompleksów typu *paddlewheel*.

Tetragonalne kompleksy typu *paddlewheel* posiadają wysoką symetrię D_{4h} , podobnie jak wspomniany anion $[Re_2Cl_8]^{2-}$, a kolejność energii orbitali molekularnych jest następująca: $\sigma < 2\pi < \delta < \delta^* < 2\pi^* < \sigma^*$. Formalny rząd wiązania M-M waha się tu od $\frac{1}{2}$ do 4, przy czym wartość równa 4 występuje dla jonów metali o konfiguracji powłoki walencyjnej d^4 , np. związki $[Cr_2]^{4+}$. Dla metali przejściowych 4 szeregu, oprócz chromu jedynie jeszcze wanad wykazuje tendencję do tworzenia wiązań wielokrotnych w tetragonalnych strukturach typu *paddlewheel* – formamidynowe, guanidynowe i aminopirydynowe kompleksy $[V_2L_4]$ z trzykrotnym wiązaniem V-V zostały scharakteryzowane przez Cottona^[25,27,28] i Gambarottę^[29,30]. Cotton otrzymał również wcześniej wspomniany anionowy kompleks **T2** oparty na rdzeniu $[V_2]^{3+}$ o rzędzie wiązania V-V równym 3.5 ($\sigma^2\pi^4\delta^1$) i bardzo małej odległości V-V (1.93 Å).^[25,26]

Ciekawym przypadkiem wśród tetragonalnych kompleksów typu *paddlewheel* jest formamidynowy kompleks żelaza $[\text{Fe}_2(\text{DPhF})_4]$ (**T3**).^[31,32] W przeciwieństwie do większości związków typu $[\text{M}_2\text{L}_4]$ o symetrii D_{4h} , **T3** posiada niższą symetrię D_{2d} , a dystans pomiędzy centrami metalicznymi jest tu relatywnie wysoki (2.462(2) Å). Podejrzewano, że wiązanie M-M w **T3** jest stosunkowo słabe, a sam kompleks jest wysokospinowy, jednak nie udowodniono tego w jednoznaczny sposób.^[33] W roku 2022 zjawisko zostało wyjaśnione przy współudziale autora niniejszego opracowania za pomocą połączonych metod eksperymentalnych oraz obliczeń *ab-initio* (*vide infra*, rozdział 3.1.1.).^[34] Poniżej, na Rysunku 5a., przedstawiono porównanie diagramów MO dla tetragonalnych amidynowych kompleksów $[\text{Cr}_2]^{4+}$, $[\text{V}_2]^{4+}$ i $[\text{Fe}_2]^{4+}$ na podstawie ówczesnych danych literaturowych.



Rys. 5. Diagramy MO amidynowych tetragonalnych (a) oraz trygonalnych (b) kompleksów typu *paddlewheel*.

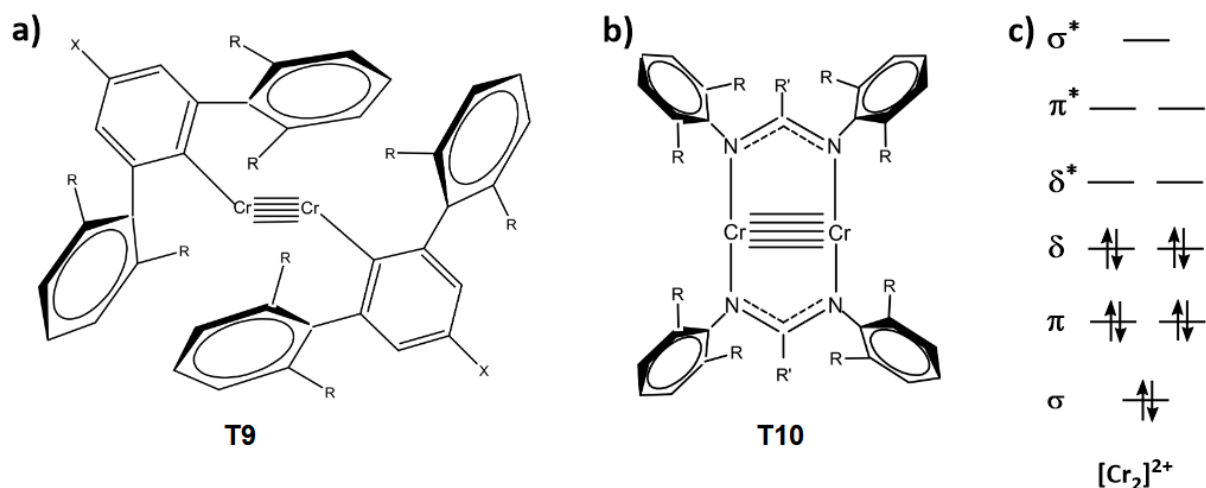
Trygonalne kompleksy *paddlewheel* są znacznie rzadsze od tetragonalnych, jednak w ostatnim dziesięcioleciu nastąpił znaczny wzrost zainteresowania podobnymi systemami oraz

ich reaktywnością wobec małych cząsteczek.^[35] Obecność jedynie trzech monoanionowych mostków wymusza niski stopień utlenienia rdzenia $[M_2]^{3+}$ i niską liczbę koordynacyjną centrum metalicznego, co czyni te kompleksy interesującymi pod kątem reaktywności wobec małych cząsteczek. Trygonalne kompleksy typu *paddlewheel* posiadają symetrię D_{3h} , a zatem kolejność orbitali molekularnych jest inna niż w systemach tetragonalnych i wynosi $\sigma < 2\pi < 2\pi^* < \sigma^* < 2\delta < 2\delta^*$. Wiązania σ i π są tworzone podobnie jak w kompleksach tetragonalnych, z udziałem orbitali d_{z^2} , d_{xz} i d_{yz} . Z kolei, wiązania δ tworzą się przez nakładanie się odpowiednich par zdegenerowanych orbitali $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} . Z powodu słabszego nakładania się orbitali $d_{x^2-y^2}$ i d_{xy} z orbitalami ligandów w układzie z osią C_3 , obsadzone mogą być również orbitale δ^* .

Pierwsze trygonalne kompleksy *paddlewheel* zostały scharakteryzowane przez Cottona i składały się z rdzeni $[Fe_2]^{3+}$ i $[Co_2]^{3+}$ otoczonych ligandami formamidynowymi.^[36–39] Późniejsze obliczenia *ab-initio* Lu i Gagliardi wykazały ich konfigurację elektronową jako $\sigma^2\pi^4\pi^{*2}\sigma^{*1}\delta^2\delta_2^{*2}$ dla $[Fe_2(DPhF)_3]$ (**T5**) i $\sigma^2\pi^4\pi^{*4}\sigma^{*1}\delta^2\delta_2^{*2}$ dla $[Co_2(DPhF)_3]$ (**T6**), co pokazano na Rysunku 5b.^[23,24] W przeciwieństwie do większości tetragonalnych kompleksów *paddlewheel* o symetrii D_{4h} , trygonalne kompleksy *paddlewheel* **T5-6** są wysokospinowe (kolejno $S = 7/2$ i $S = 5/2$), co potwierdzono przez pomiary magnetyczne i spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).^[23,24] Co ciekawe, dla kompleksów typu *paddlewheel* o symetrii D_{3h} wysokoenergetyczne orbitale antywiązące 4s i 4p są częściowo okupowane, co w przypadku kompleksu **T5** zmniejsza efektywny rząd wiązania (EBO – ang. *Effective Bond Order*) Fe-Fe do 1.15. Z kolei, badania grupy Tsai nad analogami dichromowymi wykazały, że poziomy energetyczne MO zależą również od rodzaju centrum metalicznego. Trygonalny formamidynowy kompleks typu *paddlewheel* $[Cr_2(D^{Xyl}ArF)_3]$ (**T7**, $D^{Xyl}ArF^-$ – anion N,N'-di(2,6-ksylilo)formamidynowy) i jego anion $[Cr_2(D^{Xyl}ArF)_3]^-$ (**T8**) posiadały niskospinową konfigurację, odpowiednio: $\sigma^2\pi^4\delta_1^2\delta_2^1$ i $\sigma^2\pi^4\delta_1^2\delta_2^2$ (Rys. 5b).^[40] Obecność 9 i 10 elektronów na orbitalach wiążących oznacza rząd wiązania Cr-Cr równy aż 5 dla kompleksu **T8**. Podobne wartości występują jedynie dla systemów $[M_2L_2]$, które zostaną omówione w następnym podrozdziale. Różna kolejność energii MO dla kompleksów $[Cr_2]^{3+}$, $[Fe_2]^{2+}$ i $[Co_2]^{3+}$ wynika ze słabszego nakładania się orbitali dla późniejszych metali przejściowych. Wyższy efektywny ładunek jonów Fe i Co pozwala na efektywniejsze nakładanie się orbitali metal-ligand, co powoduje wyższą energię orbitali δ i δ^* i osłabia wiązanie metal-metal.^[35]

2.2.2. Kompleksy typu $[M_2L_2]$

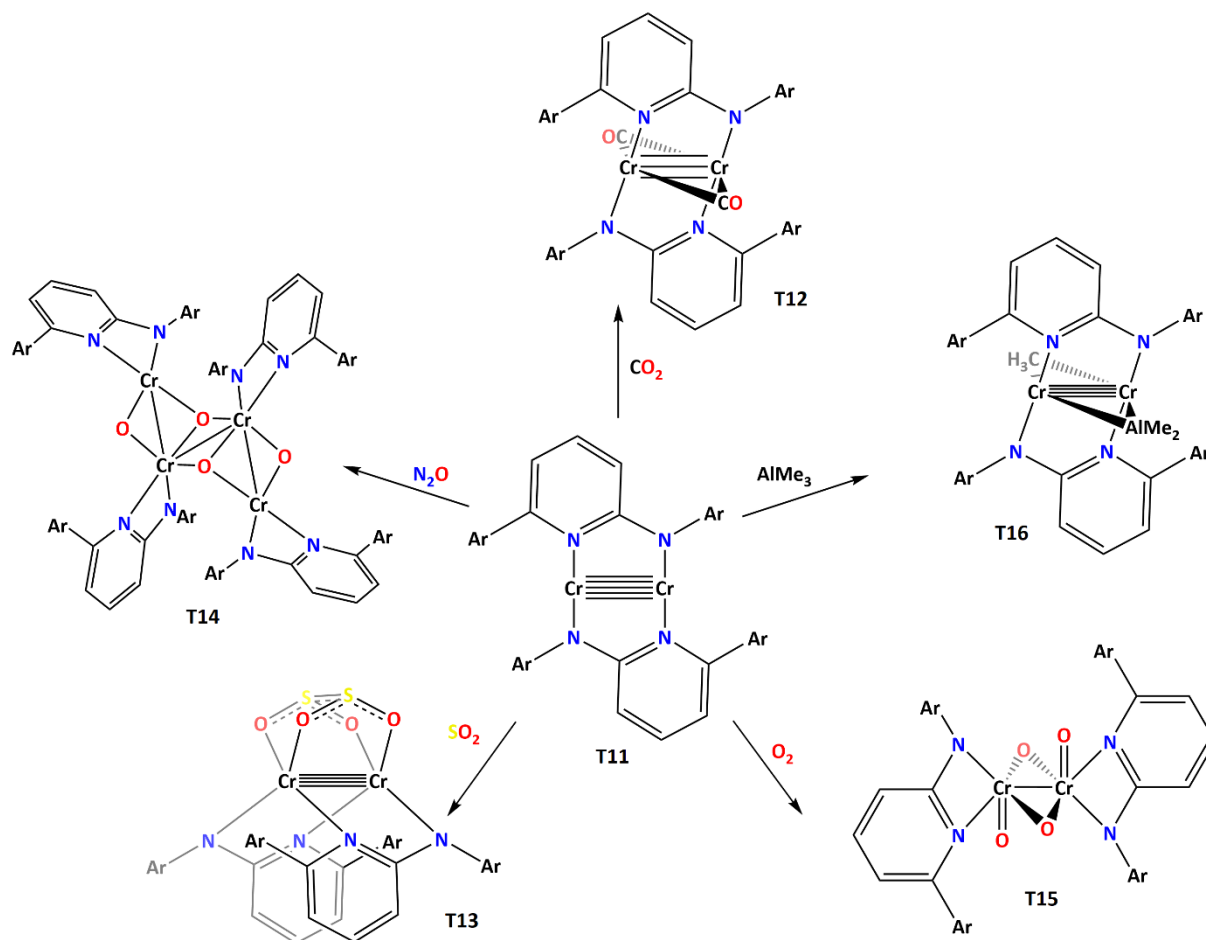
Kompleksy składające się z niskowalencyjnego bimetalicznego rdzenia $[M_2]^{2+}$ i jedynie dwóch ligandów stabilizujących odznaczają się najsilniejszymi wiązaniami M-M. Stabilizacja tak niskiego stopnia utlenienia rdzenia bimetalicznego wymaga dodatkowej protekcji sterycznej oraz elektronowej poprzez zastosowanie sterycznie rozbudowanych ligandów silnego pola (często karbeny, cyklopentadienyle). Dla lżejszych metali przejściowych, najbardziej charakterystyczne są kompleksy chromu z wiązaniem Cr-Cr rzędu 5.^[41] Pierwsze kompleksy $[Cr_2]^{2+}$ typu **T9** zostały otrzymane w grupie Powera, gdzie rdzeń metaliczny był stabilizowany rozbudowanymi sterycznie ligandami terfenylowymi (Rys. 6a).^[42,43] Były to jednocześnie pierwsze związki zawierające wiązanie pięciokrotne, charakteryzujące się ekstremalnie małymi odległościami Cr-Cr równymi 1.808-1.835 Å. Niedługo później, kolejne grupy zaproponowały inne systemy stabilizacji pięciokrotnego wiązania Cr-Cr (Rys. 6b), używając w tym celu mostkujących ligandów amidynowych,^[44] aminopirydynowych,^[45,46] guanidynowych^[47,48] czy też diazedienowych^[49], co prowadziło do kompleksów typu **T10**, które można określić jako bigonalne systemy typu *paddlewheel*. Z racji tendencji do mostkowania dwóch centrów metalicznych, wymienione ligandy wymuszały jeszcze krótsze odległości Cr-Cr, dochodzące do 1.7056(12) Å – najkrótszego dotychczas scharakteryzowanego wiązania M-M.^[48] Wszystkie kompleksy uzyskiwano w stosunkowo prosty sposób poprzez redukcję prekursorów $[LCrCl]$ za pomocą KC_8 . Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne wskazują, że energie orbitali molekularnych pięciokrotnego wiązania Cr-Cr ułożone są w kolejności $\sigma < 2\pi < 2\delta < 2\delta^* < \pi^* < \sigma^*$.^[50-53] Stąd, konfigurację elektronową dla kompleksów $[Cr_2]^{2+}$ można określić jako $\sigma^2\pi^4\delta^4$ (Rys. 6c). Formalny rząd wiązania równy 5 jest tu możliwy z dwóch powodów: (i) konfiguracji d^5 jonów chromu; (ii) zmniejszenia do 2 liczby ligandów mostkujących, co pozwala na bardziej efektywne nakładanie się zdegenerowanych orbitali d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$, dzięki zmniejszeniu wkładu orbitali $d_{x^2-y^2}$ w wiązania metal-ligand. Niektóre z wymienionych kompleksów oraz diagram MO dla wiązania Cr-Cr rzędu 5 przedstawiono na Rysunku 6.



Rys. 6. (a, b) Dwa typy kompleksów $[\text{Cr}_2]^{2+}$ zawierających wiązanie pięciokrotne oraz (c) konfiguracja elektronowa rdzenia $[\text{Cr}_2]^{2+}$.^[21]

Aminopirydynowy kompleks $[\text{Cr}_2]^{2+}$ (**T11**) otrzymany przez grupę Kempe został poddany badaniom reaktywności wobec małych cząsteczek (O_2 , CO_2 , SO_2 , N_2O), co przedstawiono na Rysunku 7.^[54] Niski stopień utlenienia centrum Cr(I) sprzyjał wieloelektronowym procesom redoks, w których pięciokrotne wiązanie Cr-Cr można było traktować jako swoisty rezerwuuar elektronów. Działanie nadmiarem CO_2 na kompleks **T11** prowadziło do dwuelektronowych procesów redukcji dwóch cząsteczek CO_2 do karbonylków, które mostkowały centra Cr w produkcie **T12**. Obliczenia DFT (*Density Functional Theory*, pol. teoria funkcjonału gęstości) wskazywały na brak obecności dwóch wiązań δ w **T12** ($\text{FBO}_{\text{Cr-Cr}} = 3$). Z kolei, wprowadzenie SO_2 do roztworu **T11** w toluenie skutkowało dwoma jednoelektronowymi redukcjami cząsteczek SO_2 i parowaniem się tak powstałych rodników, dając w rezultacie kompleks **T13** mostkowany ugrupowaniem $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\text{FBO}_{\text{Cr-Cr}} = 4$). Należy zaznaczyć, że był to pierwszy kompleks z ligandem $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ mostkującym w sposób $\mu_2\text{-}1\kappa^1(\text{O},\text{O}')\text{:}2\kappa^1(\text{O}'',\text{O}''')$. Wiązanie Cr-Cr w **T11** doznało największego osłabienia (do $\text{FBO}_{\text{Cr-Cr}} = 1$), pod wpływem działania nadmiaru N_2O , jak też O_2 .^[55] Kompleks **T11** przyłączał atomy O z dwóch cząsteczek N_2O , co prowadziło do dimeru **T14**, który połączony był zarówno ligandami $\mu\text{-O}^{2-}$, jak i wiązaniem Cr-Cr. Działanie tlenem molekularnym na kompleks **T11** powodowało czteroelektronową redukcję dwóch cząsteczek O_2 i powstanie dimeru **T15** z mostkującymi i terminalnymi ligandami O^{2-} , w którym pojedyncze wiązanie Cr-Cr zostało zachowane. Najciekawszym przypadkiem reaktywności **T11** była karboaluminacja wiązania Cr-Cr przez AlMe_3 .^[55] Jest to o tyle istotne, że karbometalacja podwójnych i potrójnych wiązań C-C jest powszechnie stosowana w syntezie organicznej.^[56] W tym przypadku, karboaluminacja może zostać przedstawiona jako insercja pięciokrotnego wiązania Cr-Cr w wiązanie Al-C, co w rezultacie prowadzi do kompleksu **T16**, mostkowanego grupą metylową

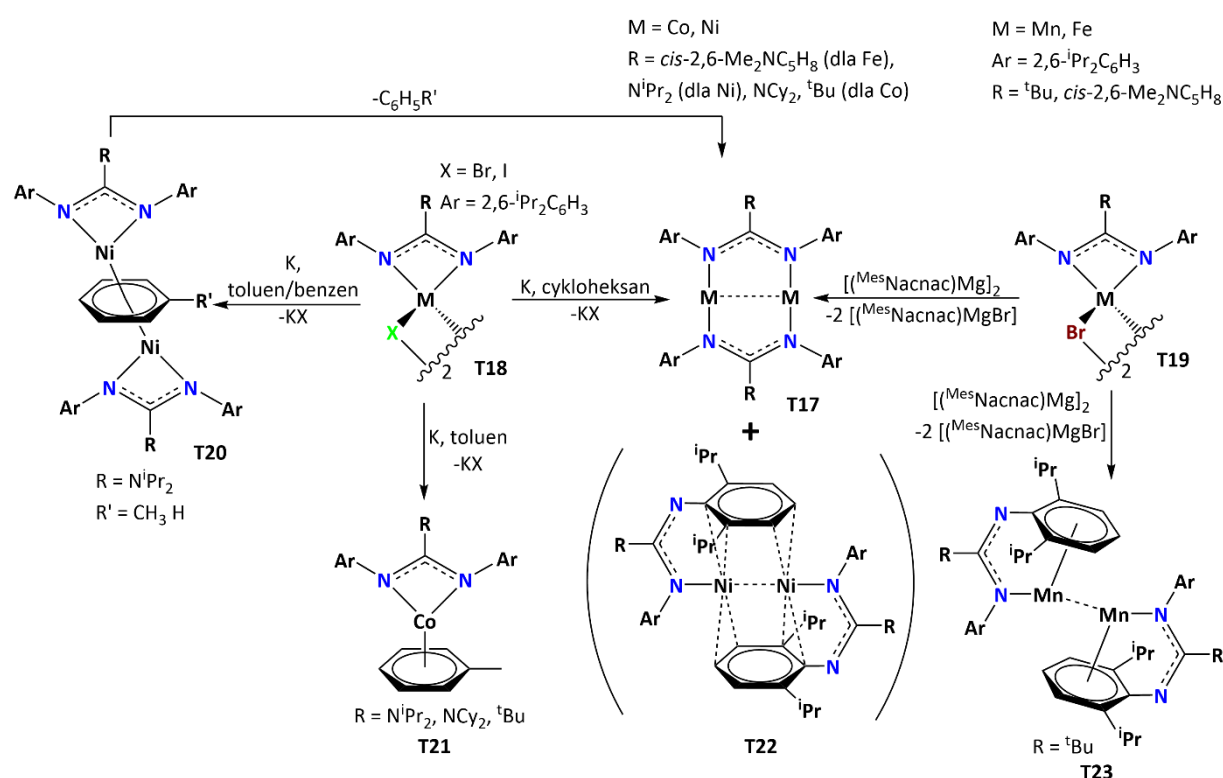
oraz ugrupowaniem dimetyloglinowym przez koordynację centrum glinowego do wiązania Cr-Cr (FBO = 4).



Rys. 7. Reaktywność aminopirydynowego kompleksu **T11** zawierającego pięciokrotne wiązanie Cr-Cr.

Przykłady kompleksów typu $[M_2]^{2+}$ z innymi metalami przejściowymi 4 okresu są nieliczne. Na szczególną uwagę zasługują prace Jonesa, który otrzymał amidynowe i guanidynowe kompleksy typu $[M_2L_2]$ (**T17**) dla Fe, Co i Ni.^[57–59] Ich synteza polegała na redukcji prekursora halogenkowego $[LMX]$ **T18**, **T19** ($X = Br, I$) za pomocą K lub $[(^{Mes}Nacnac)Mg]_2$ ($^{Mes}Nacnac$ – ligand β -diketoiminowy z mezytylowymi N-podstawnikami) i ściśle zależała od warunków reakcji, jak pokazano na Rysunku 8. Wybór rozpuszczalnika aromatycznego (benzen, toluen) faworyzował powstawanie kompleksów M(I) **T20** i **T21**, stabilizowanych przez aromatyczny rozpuszczalnik. Z kolei, synteza w cykloheksanie pozwalała na utworzenie kompleksu **T17** o rdzeniu $[M_2]^{2+}$ mostkowanego dwiema grupami NCN. Pomiary magnetyczne oraz wieloreferencyjne obliczenia kwantowo-chemiczne dla kompleksu **T17-Fe** wskazały na wysoki spin $S = 3$ i konfigurację elektronową $\sigma_1^2\sigma_2^2\pi^4\sigma_1^*\pi^*\sigma_2^*\delta^1\delta^*$, co przełożyło się na formalny rząd wiązania równy 2 (EBO = 1.19) i najkrótszy dotychczas znany dystans pomiędzy centrami Fe równy 2.1270(7) Å. Analogiczny układ MO zakładano dla kompleksów **T17-Co**

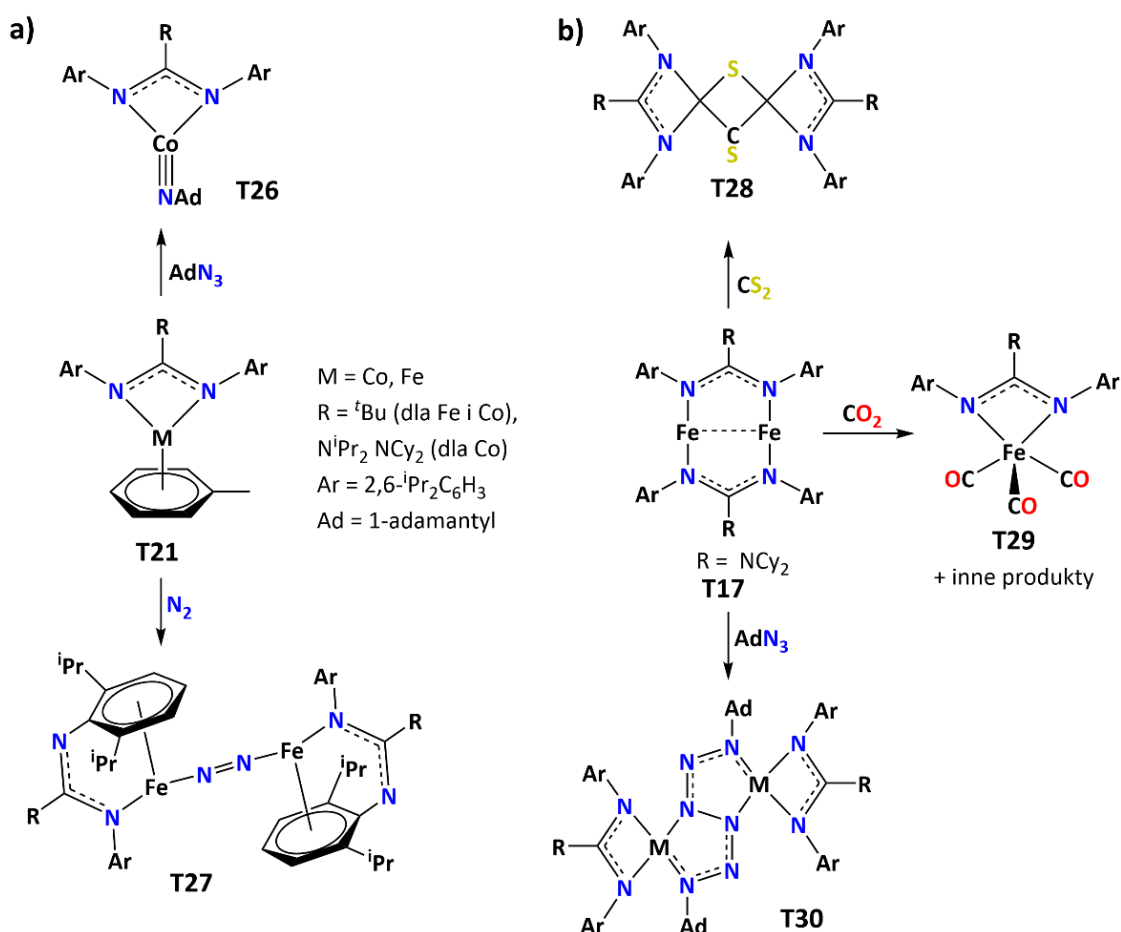
($S = 2$, $d_{\text{Co-Co}} = 2.135\text{--}140 \text{ \AA}$) i **T17-Ni** ($S = 1$, $d_{\text{Ni-Ni}} = 2.2908(11) \text{ \AA}$), odznaczającymi się najkrótszymi dotychczas poznanymi odległościami między dwoma poszczególnymi metalami. Co ciekawe, próba otrzymania analogicznego kompleksu z Mn prowadziła do powstania innego dimeru **T23** zawierającego „odsłonięte” wiązanie Mn-Mn i ligandy amidynowe skoordynowane do jednego z centrów metalicznych.^[59] Kompleks **T23** wykazywał sprzężenie antyferromagnetyczne między centrami Mn, odległymi od siebie o $2.717 \text{ \AA}$. W kontekście układów manganowych, warto odnotować pracę grupy Tsai. Scharakteryzowano kompleks $[\text{Mn}_2(\text{DippNCH}_2\text{DippN})_2]^-$ (**T24**, Dipp - 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) o rdzeniu $[\text{Mn}_2]^{3+}$ ($d_{\text{Mn-Mn}} = 2.6848(8) \text{ \AA}$) mostkowany dwoma dwuujemnymi ligandami diamidowymi, którego jednoelektronowa redukcja prowadziła do anionu $[\text{Mn}(\text{DippNCH}_2\text{DippN})_2]^{2-}$ (**T25**) z chelatującymi ligandami diamidowymi i ‘niewspieranym’ przez mostki wiązaniem Mn-Mn ($d_{\text{Mn-Mn}} = 2.7871(7) \text{ \AA}$).^[60]



Rys. 8. Synteza kompleksów M(I) stabilizowanych ligandami guanidynowymi/amidynowymi.

Z racji niskiego stopnia utlenienia centrów metalicznych, kompleksy **T17**, **T20-T23** były wysoce reaktywne wobec małych cząsteczek. Wiązanie M-M miało tutaj wpływ raczej stabilizujący w stosunku do niskowalencyjnych monocentrycznych związków typu **T21**. Niewysycony koordynacyjnie kompleks **T21-Co** powodował rozpad wiązania N-N w grupie azydkowej i powstanie terminalnego imidu w produkcie **T26**, a **T21-Fe** redukował cząsteczkę N₂ do dimeru **T27** (Rys. 9a).^[57,61] Dużo uwagi poświęcono reaktywności bimetalicznego guanidynowego kompleksu **T17-Fe** (Rys. 9b).^[62] Kooperacja niskowalencyjnych centrów

metalicznych prowadziła do dwuelektronowej redukcji CS_2 i powstania kompleksu **T28** mostkowanego S^{2-} i CS. Z kolei, reakcja **T17-Fe** z CO_2 przebiegała nieselektywnie i jedynym wyodrębnionym produktem był kompleks Fe(I) **T29**, zawierający 3 ligandy karbonylowe. Ciekawy przypadek stanowi reakcja **T17-Fe** z azydkiem adamantylu AdN_3 – w odróżnieniu od **T14-Fe**, nie zachodził rozpad wiązania N-N, ale parowanie się grup N_3^- do 6-członowego heksaazenyłowego łańcucha łączącego dimer **T30**.

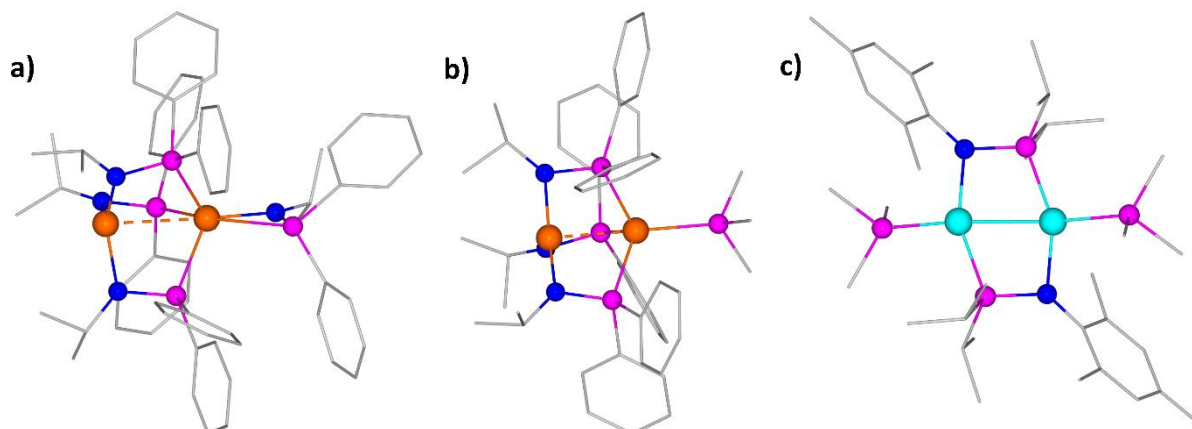


Rys. 9. Reaktywność wybranych kompleksów Fe(I) i Co(I) stabilizowanych ligandami guanidynowymi/amidynowymi.

2.2.3. Homo- i heterobimetaliczne kompleksy o symetrii trygonalnej

Dla bimetalicznych systemów trygonalnych istnieje możliwość syntezy niecentrosymetrycznych układów poprzez zastosowanie ligandów z różnymi atomami donorowymi (np. N i P). Równolegle prowadzone badania w grupach Thomas i Gambarotty doprowadziły do wyizolowania niesymetrycznych binuklearnych kompleksów Cr, Mn i Fe poprzez reakcję halogenku metalu (II) z solą potasową (lub litową) liganda fosfinoamidowego (oznaczenie R^1NPR^2_2).^[63,64] Homoleptyczne kompleksy $[\text{M}(\mu\text{-}^t\text{BuNPPH}_2)_3\text{M}(\eta^2\text{-}^t\text{BuNPPH}_2)]$ (**T31**, M = Cr, Fe) były mostkowane trzema ligandami, przy czym jedno centrum metaliczne

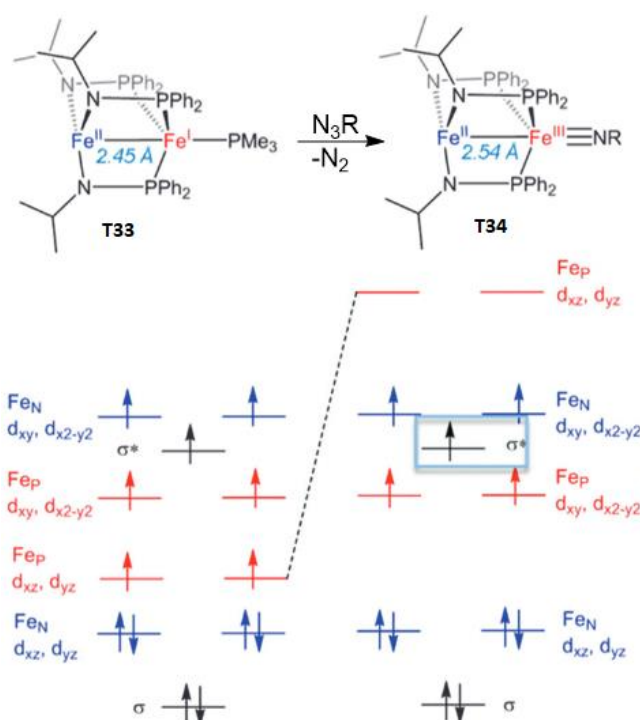
było skoordynowane jedynie przez atomy N, natomiast drugie przez trzy atomy P i chelatujący ligand fosfinoamidynowy (Rys. 10a). Odległości M-M w omawianych związkach były znacząco dłuższe niż w przypadku kompleksów typu *paddlewheel* (ok. 2.5 Å vs 2 Å), co przekładało się na znacznie słabsze oddziaływania M-M. Istotnie, kompleksy fosfinoamidowe $[M^I, M^{II}]$ posiadały nierównocenne elektronowo centra metaliczne z częściowo zlokalizowanym ładunkiem, w przeciwieństwie do systemów *paddlewheel*, gdzie elektrony były całkowicie zdelokalizowane w obrębie rdzenia $[M_2]$.



Rys. 10. Struktury molekularne kompleksów: a) **T31-Fe**, b) **T33**, c) **T35**. Atomy H zostały pominięte dla przejrzystości. Legenda: Fe – pomarańczowy, Co – błękitny, N – niebieski, P – różowy, C – szary.

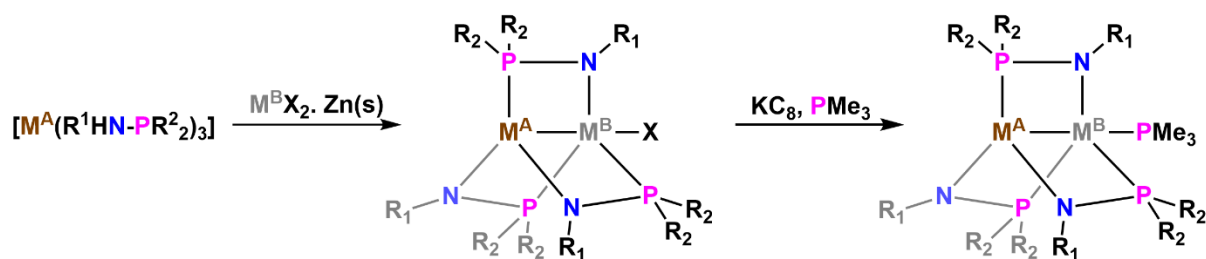
Jednoelektronowa redukcja fosfinoamidowych kompleksów $[M^I, M^{II}]$ ($M = Cr, Fe$) prowadziła do niecentrosymetrycznego trygonalnego systemu *paddlewheel*, gdzie centrum metaliczne otoczone atomami P było dodatkowo stabilizowane przez neutralny donor jak PMe_3 (Rys. 10b).^[65,66] Kompleks dichromowy $[Cr(\mu^4\text{-}^i\text{BuNPPH}_2)_3Cr(PMe_3)]$ (**T32**) odznaczał się dużą lokalizacją ładunku na centrach metalicznych, zatem bliska odległość Cr-Cr (2.3124(6) Å) wynikała raczej ze sztywności sterycznej ligandów niż z bezpośrednich oddziaływań M-M.^[65] Interesujące interakcje M-M zauważono dla kompleksów diżelazowych. W związku $[Fe(^i\text{PrNPPH}_2)_3Fe(PMe_3)]$ (**T33**, Rys. 10b) zaobserwowano odległość Fe-Fe (2.4645(5) Å) pozwalającą na istnienie znaczących oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi. Przeprowadzone obliczenia DFT wraz z pomiarami magnetycznymi oraz spektroskopią Mössbauera wykazały częściowo zlokalizowany ładunek na centrach Fe^I i Fe^{II} , podstawowy stan spinowy $S = 7/2$ i występowanie wiązania Fe-Fe o charakterze σ .^[66] Dwuelektronowe utlenianie kompleksu **T33** za pomocą azydków prowadziło do produktów typu $[Fe(^i\text{PrNPPH}_2)_3Fe(NR)]$ (**T34**, Rys. 11), w których określono stopień utlenienia centrów żelazowych jako Fe^{II} i Fe^{III} . Pomimo stosunkowo wysokich stopni utlenienia i obecności aksjalnego liganda, odległości Fe-Fe rzędu 2.54-56 Å zawierały się w granicach szeroko

rozumianego wiązania M-M. Obliczenia DFT wskazywały na istnienie spolaryzowanego trójcentryowego trójelektronowego wiązania Fe-Fe-NR typu σ . Autorzy podkreślili, że kompleksy typu **T34** były pierwszymi scharakteryzowanymi związkami zawierającymi zarówno wiązanie M-M, jak i wielokrotne wiązanie metal-ligand. Dla kobaltu, otrzymano kompleks $[(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-}^i\text{PrNPPh}_2)_2]$ (**T35**, Rys. 10c) o jeszcze niższym stopniu utlenienia $[\text{Co}_2]^{2+}$, mostkowany jedynie dwoma ligandami fosfinoamidowymi, gdzie odległość Co-Co wynosiła zaledwie 2.5536(3) Å (Rys. 10c).^[67] Obliczenia DFT wskazywały na istnienie wiązania pomiędzy centrami Co, zarówno o charakterze σ , jak i π .



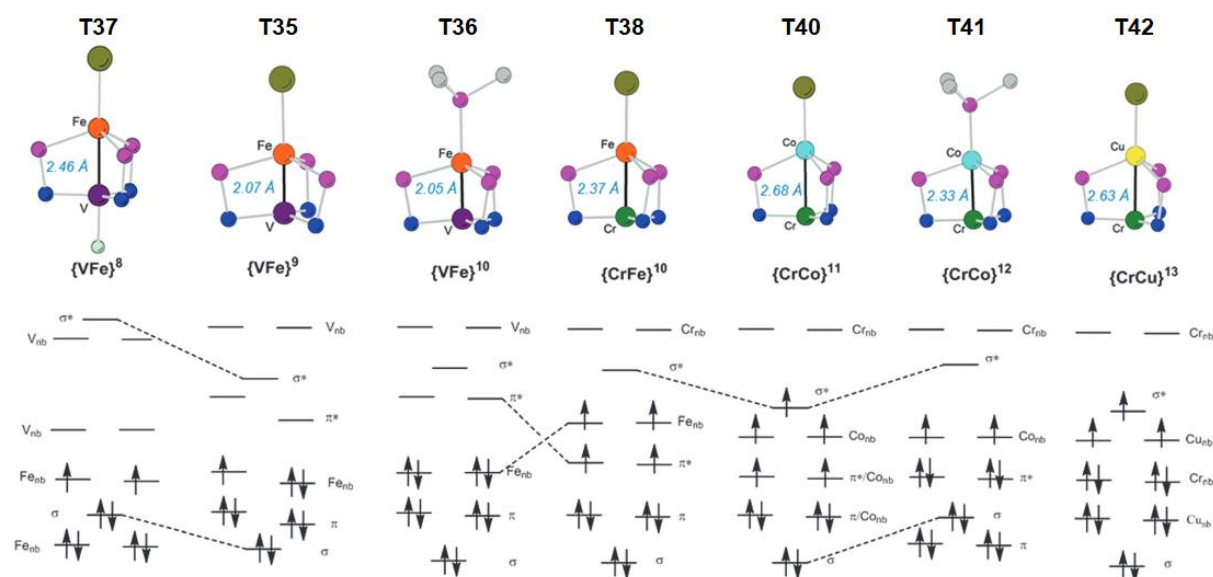
Rys. 11. Reakcja kompleksu **T33** z azydami prowadząca do **T34**. Poniżej zaznaczono diagramy MO, widoczna jest zmiana energii orbitali d_{xz} i d_{yz} .^[35]

Znacznie większa część badań grupy Thomas dotyczyła układów heterobimetalicznych. W odróżnieniu od systemów homobimetalicznych, synteza kompleksów heterometalicznych była kilkustopniowa (Rys. 12).^[35] W pierwszym etapie otrzymywano trischelatowy kompleks $[\text{M}^{\text{A}}(\text{R}^1\text{NPR}^2)_2]_3$, gdzie M^{A} było centrum metalicznym o silniejszych właściwościach kwasowych Lewisa, tj. „wczesnym” metalem przejściowym. W kolejnych etapach dodawano halogenek $\text{M}^{\text{B}}\text{X}_2$ (M^{B} – metal przejściowy leżący na prawo od M^{A} w układzie okresowym), odczynnik redukujący i PMe_3 w celu stabilizacji niewysyczonego centrum koordynacyjnego.



Rys. 12. Synteza heterometalicznych kompleksów fosfinoamidynowych.

W pierwszej kolejności, warto szerzej omówić zmienność konfiguracji elektronowych wśród tris(amidofosfinowych) kompleksów metali przejściowych 4 szeregu (Rys. 13). W kompleksie $[V(^i\text{PrNPPh}_2)_3\text{FeI}]$ (**T35**) odległość V-Fe wynosiła zaledwie 2.0745(5) Å, a obliczenia DFT wskazywały na silne wiązanie M-M o konfiguracji $\sigma^2\pi^4$.^[68] Nakładanie się orbitali o symetrii δ było pomijalnie małe. W konsekwencji, SOMO (*Single-Occupied Molecular Orbital*) zlokalizowany był na centrum Fe. Stąd, jednoelektronowa redukcja prowadząca do kompleksu $[V(^i\text{PrNPPh}_2)_3\text{FePPh}_3]$ (**T36**) zappełniała ten niewiążący orbital, nie wpływając na siłę wiązania Fe-V ($d_{\text{Fe-V}} = 2.4571(5)$ Å). Z kolei, jednoelektronowe utlenianie **T35** przez FcPF_6 (Fc - ferrocen) prowadziło do kompleksu $[\text{VF}(^i\text{PrNPPh}_2)_3\text{FeI}]$ **T37**, gdzie oddziaływanie M-M zostało znacząco osłabione ($d_{\text{Fe-V}} = 2.0495(5)$ Å). Spowodowane było to silnym wpływem aksjalnego elektroujemnego liganda F^- , który z jednej strony zwiększał energię orbitali d_{z^2} , osłabiając wiązanie σ , natomiast z drugiej strony, jego wpływ π -donorowy osłabiał wiązanie π pomiędzy metalami. Potwierdza to ogólną tendencję do osłabienia wiązania M-M w obecności ligandów aksjalnych.

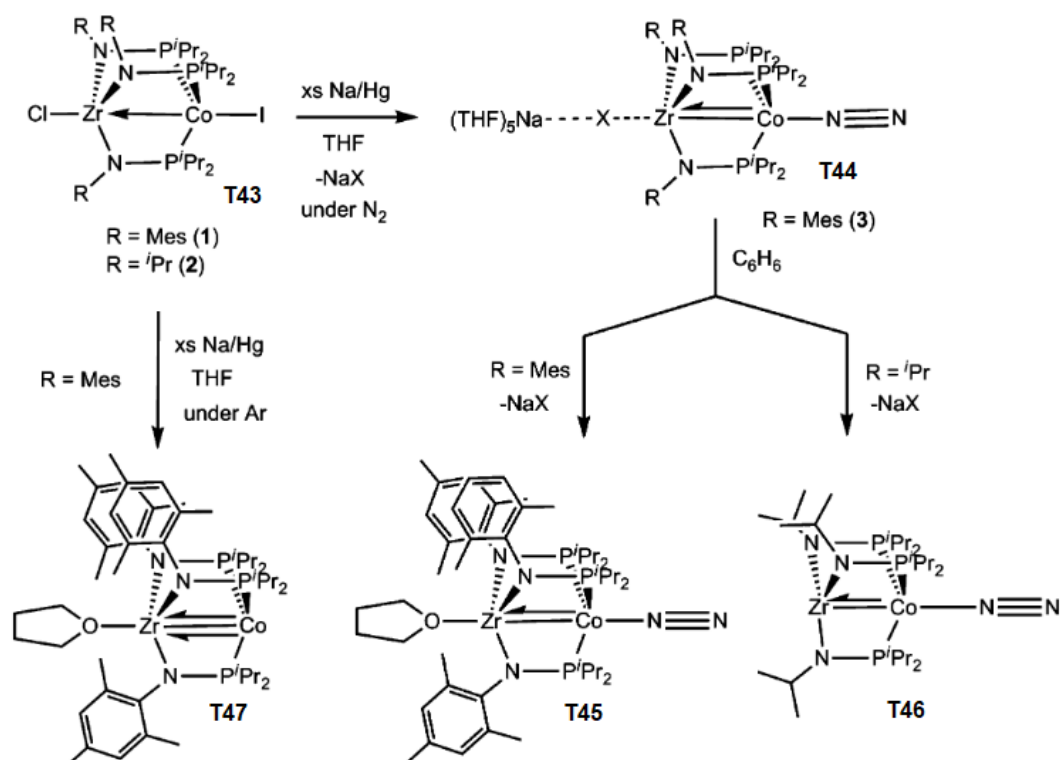


Rys. 13. Konfiguracje elektronowe tris(amidofosfinowych) heterometalicznych kompleksów metali przejściowych 4 szeregu $\{M^A M^B\}^n$. Indeks n oznacza liczbę elektronów walencyjnych rdzenia. Legenda: N – niebieski, P – fioletowy, Co – błękitny, I – zielonobrazowy, F – jasnoszary, C – szary.^[35]

W kolejnych latach, otrzymano heterometaliczne kompleksy Cr-M, gdzie M = Fe, Co, Cu.^[69] Ciekawy przypadek stanowi związek $[\text{Cr}(\text{}^i\text{PrNPPH}_2)_3\text{Fe-I}]$ (**T38**), w którym odległość M-M jest znacznie większa niż w izoelektronowym kompleksie **T36** i wynosi 2.3696(10) Å. Obliczenia dotyczące konfiguracji elektronowej rdzenia metalicznego w **T38** wskazały na obniżenie energii orbitali π^* , co pozwoliło na ich pojedyncze zapełnienie oraz, wraz jednoelektronowym obsadzeniem niewiążących orbitali d centrum Fe, prowadziło do wysokiego podstawowego stanu spinowego $S = 2$ i słabszego wiązania M-M niż w **T36**. Co interesujące, jednoelektronowa redukcja kompleksu **T38** zapełniała orbital π^* , co skutkowało nieznacznym wydłużeniem odległości Cr-Fe do 2.3835(5) Å w produkcie $[\text{Cr}(\text{}^i\text{PrNPPH}_2)_3\text{FePMe}_3]$ (**T39**). „Zamiana” centrum Fe na Co w kompleksie $[\text{Cr}(\text{}^i\text{PrNPPH}_2)_3\text{Co-I}]$ (**T40**), zachowywała podobny układ orbitali molekularnych rdzenia $[\text{MM}']$ jak w **T38**, a dodatkowy elektron z centrum Co okupował dostępny orbital σ^* . Skutkowało to wysokim podstawowym stanem spinowym $S = 5/2$ oraz dużą odległością pomiędzy centrami metalicznymi ($d_{\text{Cr-Co}} = 2.6810(6)$ Å). Jednoelektronowa redukcja kompleksu **T40** prowadziła z kolei do układu niskospinowego w produkcie $[\text{Cr}(\text{}^i\text{PrNPPH}_2)_3\text{CoPMe}_3]$ (**T41**) odznaczającym się silniejszym wiązaniem M-M ($d_{\text{Cr-Co}} = 2.3316(5)$ Å). Z kolei, kompleks $[\text{Cr}(\text{}^i\text{PrNPPH}_2)_3\text{Cu-I}]$ (**T42**) posiadał układ orbitali molekularnych rdzenia $[\text{MM}']$ jak w **T40**, z tym że dodatkowe elektrony z centrum Cu powodowały stosunkowo słabe oddziaływanie M-M ($d_{\text{Cr-Cu}} = 2.6419(8)$ Å).

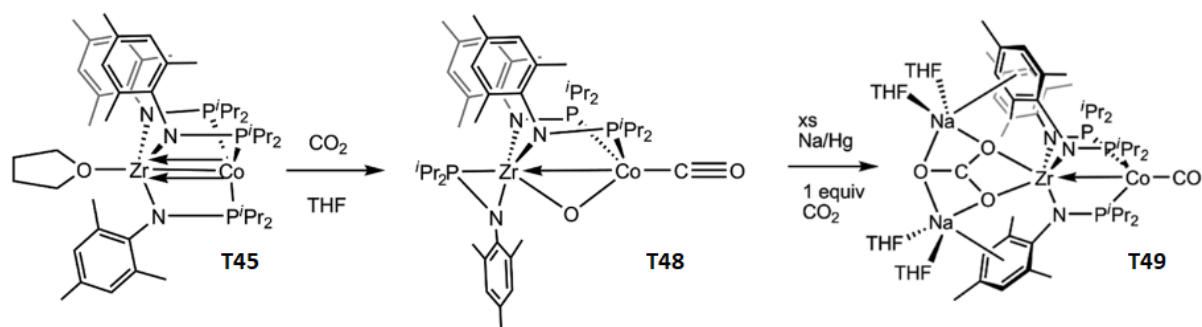
Reaktywność trygonalnych kompleksów fosfinoamidowych była badana głównie dla heterobimetalicznych kompleksów $[\text{M}^{\text{A}}\text{M}^{\text{B}}]$, gdzie centrum M^{A} miało charakter kwasu Lewisa, natomiast bardziej nukleofilowe centrum M^{B} pełniło rolę zasady Lewisa. Najlepszym przykładem są kompleksy o rdzeniu $[\text{ZrCo}]$, oparte na wielokrotnym, kierunkowym wiązaniu $\text{Co} \rightarrow \text{Zr}$. Wykazywały one unikalną reaktywność wobec różnych cząsteczek nieorganicznych i organicznych. Redukcja prekursorów typu $[\text{ClZr}(\text{RNP}^i\text{Pr}_2)_3\text{CoI}]$ (**T43**, R – ^iPr , Mes = grupa mezytylowa) za pomocą Na(Hg) w atmosferze azotu w THF prowadziła do fiksacji N_2 przy atomie Co w kompleksach typu **T44**, które po ekstrakcji benzenem przekształcały się w końcowe produkty $[(\text{THF})\text{Zr}(\text{MesNP}^i\text{Pr}_2)_3\text{Co}(\text{N}_2)]$ (**T45**) i $[\text{Zr}(\text{}^i\text{PrNP}^i\text{Pr}_2)_3\text{Co}(\text{N}_2)]$ (**T46**), co pokazano na Rysunku 14.^[70,71] Analogiczna reakcja w atmosferze argonu skutkowała powstaniem niskowalencyjnego kompleksu $[(\text{THF})\text{Zr}(\text{MesNP}^i\text{Pr}_2)_3\text{Co}]$ (**T47**). Obliczenia kwantowo-chemiczne wskazywały na istnienie silnego, kierunkowego wiązania we wszystkich wymienionych związkach, z tym, że w adduktach N_2 orbitale π tworzące wiązanie $\text{Co} \rightarrow \text{Zr}$ były

również zaangażowane w *back-bonding* z ligandem N₂. Potwierdza to dłuższe wiązanie Co→Zr w **T45** niż w **T47** o 0.22 Å.



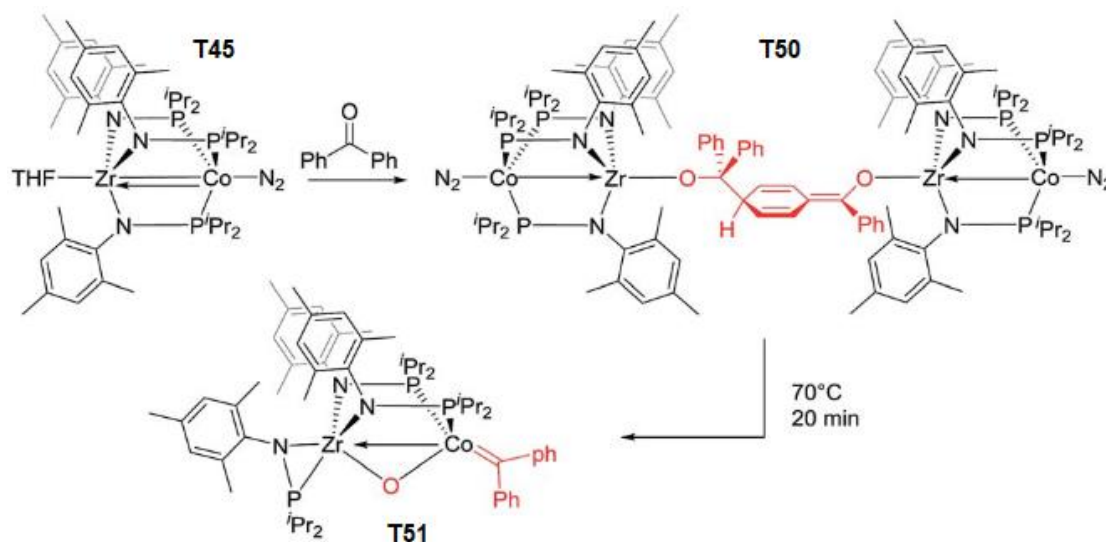
Rys. 14. Synteza tris(amidofosfinowych) kompleksów [CoZr].^[71]

Spolaryzowane wiązanie Co→Zr powodowało, że kompleks **T45** wykazywał bardzo interesującą reaktywność wobec grupy karbonylowej w CO₂ i ketonach. Aktywacja cząsteczki CO₂ polegała na jej addycji wzdłuż wiązania Co→Zr, podczas której oksofilowe centrum Zr wiązało jeden z atomów tlenu, a centrum Co atakowało elektrofilowy atom węgla. W rezultacie, dwuelektronowa redukcja cząsteczki CO₂ prowadziła do rozpadu wiązania C-O i kompleksu **T48** z mostkującym ligandem μ-O²⁻ oraz terminalnie skoordynowanym karbonyłem do centrum Co (Rys. 15).^[72] Redukcja otrzymanego produktu **T48** nadmiarem Na(Hg) w obecności CO₂ wiązała kolejną cząsteczkę CO₂ w postaci anionu węglanowego w kompleksie **T49**.



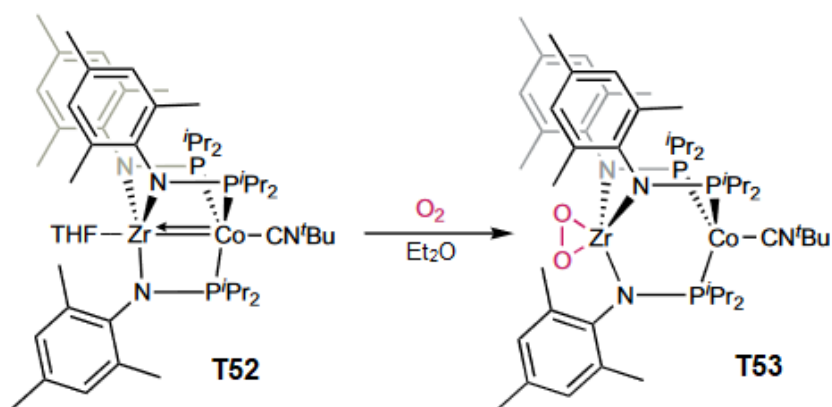
Rys. 15. Reaktywność kompleksu **T45** wobec CO₂.^[72]

Kolejnym znaczącym elementem badań była reaktywność kompleksu **T45** z ketonami. Reakcja polegała na koordynacji grupy karbonylowej do nukleofilowego centrum Co oraz insercji atomu O w wiązanie Co→Zr. Działanie benzofenonem na kompleks **T45** w temperaturze pokojowej powodowało tworzenie się rodników ketylowych, a następnie ich parowanie i powstanie produktu **T50**, mostkowanego dianionem izobenzopinakolowym (Rys. 16). Ogrzanie powstałego związku do temperatury 70°C powodowało dysocjację skoordynowanego diazotu i rozpad wiązania C-O. W rezultacie, dochodziło do transformacji liganda izobenzopinakolowego i uformowania się kompleksu **T51** z mostkującym tlenem i terminalnym karbenem skoordynowanym do centrum Co.^[73] Powstawanie rodnika ketylowego podczas transformacji **T45**→**T50** umożliwiło zaproponowanie cyklu katalitycznego hydrosilylacji rodnika, uzyskując docelowo eter silylowy.^[74]



Rys. 16. Reaktywność kompleksu **T45** wobec ketonów.^[73]

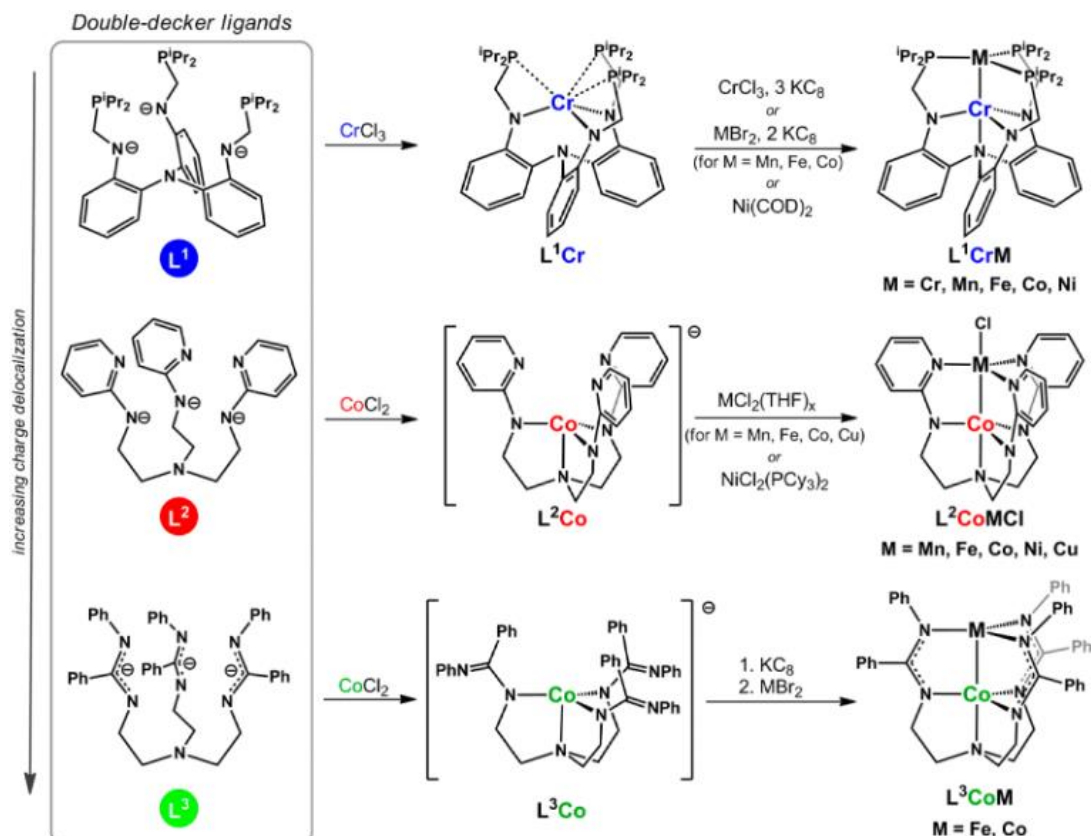
W ostatnich latach, raportowano o aktywacji O_2 przez kompleks $[(THF)Zr(MesNP^iPr_2)_3Co(CN^tBu)]$ (**T52**). W odróżnieniu od aktywacji grupy karbonylowej, proces przebiegał jedynie na centrum Zr – w wyniku dwuelektronowej redukcji otrzymano produkt **T53** zawierający ugrupowanie η^2 -perokso, chelatujące centrum Zr (Rys. 17).^[75] W otrzymanym produkcie odległość Co→Zr uległa znaczącemu wydłużeniu, co sugeruje współdział centrum Co w reakcji redoks jako dwuelektronowy rezerwuar, wspomagający redukcję O_2 na centrum Zr.



Rys. 17. Reaktywność tris(amidofosfinowego) kompleksu [CoZr] wobec CO_2 , ketonów i O_2 .^[14]

2.2.4. Bimetaliczne kompleksy oparte na rozgałęzionych tripodalnych ligandach

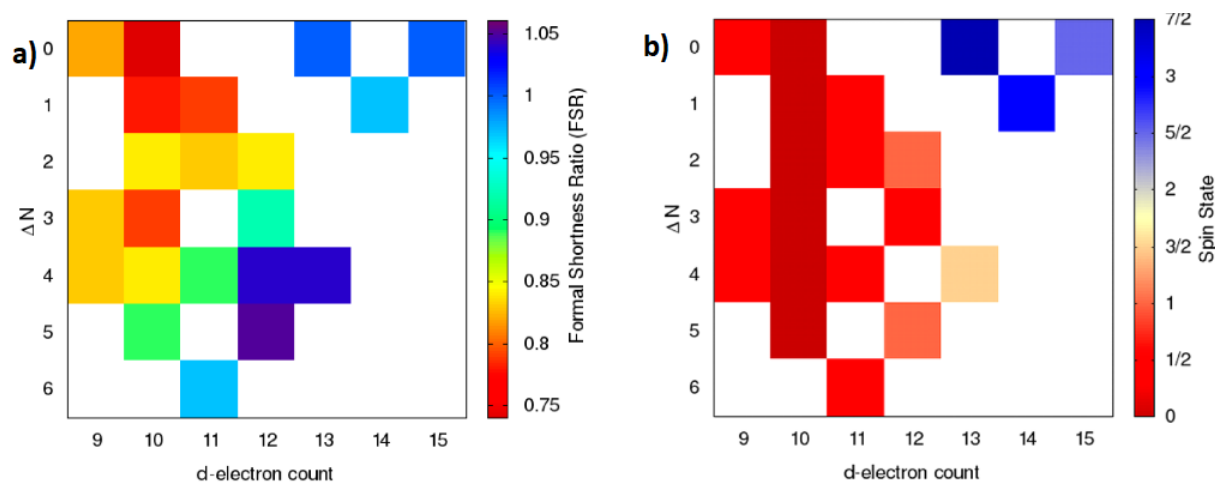
Zespół Lu poświęcił dużo uwagi innym kompleksom heterobimetalicznym o symetrii C_{3v} , opierając się na rozgałęzionych tris(amidofosfinowych) i tris(amidyno)aminowych platformach ligandowych, które tworząc swoistą „kieszeń” wymuszały bliską odległość pomiędzy dwoma kompleksowanymi centrami metalicznymi. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat otrzymano różne homo- i heteroleptyczne kombinacje z udziałem większości metali przejściowych 4 szeregu (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu).^[24,76–82] Synteza kompleksów tris(amidofosfinowych) i tris(amidyno)aminowych przebiegała sekwencyjnie, jak pokazano na Rysunku 18. Ligand tris(amidofosfinowy) (L^1) preferował wczesny metal przejściowy (Cr, V, Ti) w kieszeni amidowej, natomiast kieszeń fosfinowa wykazywała większe powinowactwo do późniejszych metali przejściowych (Fe, Co, Ni). Ligandy tris(amidyno)aminowe (L^2 , L^3) były mniej selektywne i pozwalały na większą dowolność kombinacji heterometalicznych.



Rys. 18. Stopniowa synteza bimetalicznych kompleksów opartych na tripodalnych ligandach tris(amidofosfinowych) i tris(amidyno)aminowych.^[16]

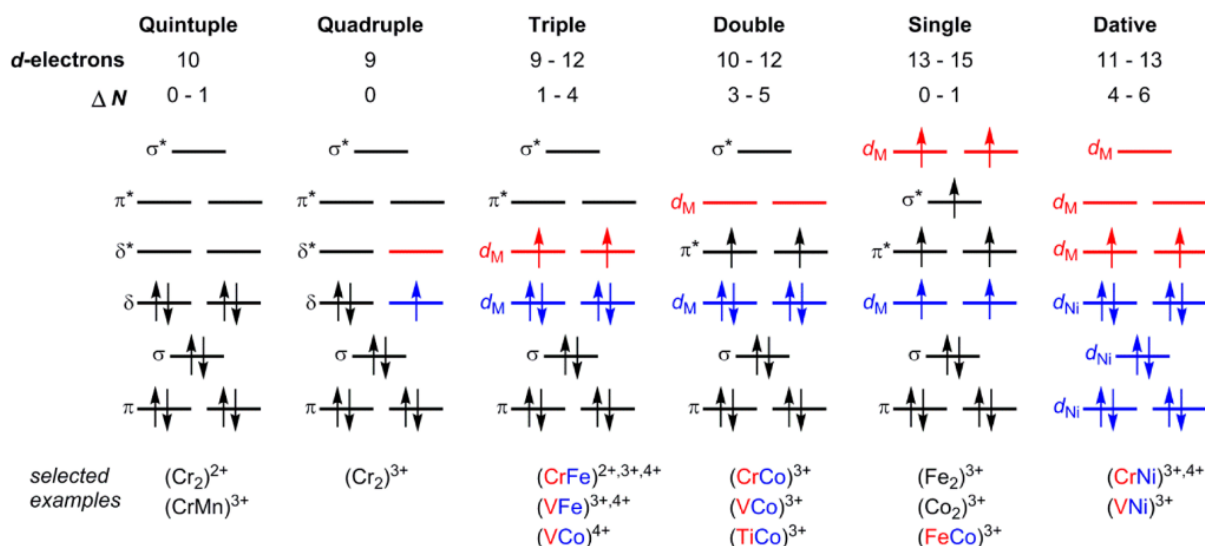
Kompleksy oparte na tripodalnych platformach ligandów wykazywały podobne zależności z racji identycznej symetrii C_{3v} , dzięki czemu grupa Lu dokonała systematycznej analizy natury wiązań pomiędzy różnymi metalami przejściowymi 4 szeregu.^[16] Opracowanie zawierało nie tylko analizę długości wiązań i konfiguracji elektronowych, ale także porównanie właściwości magnetycznych, elektrochemicznych i widm absorpcyjnych ponad dwudziestu kompleksów. Porównanie długości wiązań wyprowadzono na podstawie obliczeń teoretycznych oraz zaproponowanego przez Cottona formalnego współczynnika odległości (oznaczenie FSR, ang. *Formal Shortness Ratio*), który określa stosunek odległości M-M do oczekiwanej długości wiązania pojedynczego, wyznaczonej za pomocą promieni jonowych centrów metalicznych.^[10] Stwierdzono, że odległość M-M zależy od dwóch czynników: (i) liczby elektronów d rdzenia M-M; (ii) polarności oddziaływania M-M, określonej za pomocą różnicy grupy układu okresowego pomiędzy metalami (ΔN). Na Rysunku 19 przedstawiono mapy zależności FSR oraz stanu spinowego od liczby elektronów d i ΔN rdzenia metalicznego dla kompleksów opartych na ligandzie L^1 . Wielokrotne wiązanie M-M ($FSR < 0.97$) zaobserwowano dla małej ilości elektronów d w rdzeniu (9-12), przy której polaryzacja wiązań nie miała dużego wpływu na odległość międzymetaliczną. Obliczenia teoretyczne wskazywały na możliwość występowania wiązania pięciokrotnego nie tylko dla kompleksów $[Cr_2]$, ale także $[CrMn]$.

Stwierdzono też tendencję do niskospinowej konfiguracji elektronowej w przypadku występowania wielokrotnego wiązania M-M. Znaczące oddziaływania M-M zauważono również dla kompleksów posiadających 13-15 elektronów d, czyli $[\text{Fe}_2]$, $[\text{Co}_2]$ i $[\text{FeCo}]$, jednakże tutaj występowała tendencja do wysokospinowej konfiguracji elektronowej $S = 5/2-7/2$. Ostatnią grupą cechującą się silnymi oddziaływaniami M-M były heteroleptyczne kompleksy $[\text{MNi}]$, gdzie $\Delta N = 4-6$, a liczba elektronów d = 11-13. Uwzględniając dużą polarność wiązania M-M we wspomnianej grupie, należy je zapisać raczej jako wiązanie koordynacyjne $\text{Ni}(0) \rightarrow \text{M}^{\text{B}}(\text{III})$, w którym gęstość spinowa jest zlokalizowana na centrum M^{B} .



Rys. 19. Mapy zależności liczby elektronów d bimetalicznego rdzenia kompleksu tris(amidofosfinowego) i różnicy polarności centrów metalicznych ΔN od: a); współczynnika FSR; b) stanu spinowego rdzenia.^[16]

Kolejne porównanie heterobimetalicznych kompleksów tris(amidofosfinowych) wyprowadzono na podstawie obliczeń teoretycznych energii orbitali molekularnych wiązania M-M (Rys. 20). Pole ligandów dla symetrii trygonalnej umożliwiło zaangażowanie wszystkich pięciu orbitali d w wiązanie M-M, formując orbitale σ , dwa π i dwa δ . Wynika stąd przyporządkowanie wiązania pięciokrotnego kompleksom o liczbie elektronów d = 10 (tj. $[\text{Cr}_2]^{2+}$ i $[\text{CrMn}]^{3+}$). Warto zauważyć, że kompleks $[\text{CrFe}]^{4+}$ również zawiera 10 elektronów d, jednak posiada inny układ orbitali molekularnych. Wynika stąd, że wraz ze wzrostem ΔN nakładanie się orbitali δ słabnie, co prowadzi do zlokalizowanych, niewiążących orbitali d. Zwiększenie ΔN prowadzi do zlokalizowania orbitali π , później też orbitali σ , co skutkuje występowaniem mocno spolaryzowanych wiązań koordynacyjnych, np. dla kompleksów $[\text{CrNi}]^{3+}$, $[\text{CrNi}]^{4+}$ czy $[\text{VNi}]^{3+}$. Zagadnienie wysokospinowego stanu podstawowego kompleksów z centrami Fe i Co zawierających 13-16 elektronów d pozostaje nadal niewyjaśnione. Prawdopodobnie, wraz ze wzrostem liczby elektronów d powyżej 10 rośnie odpychanie pomiędzy elektronami. Prowadzi to do obsadzenia przez elektrony orbitali o wyższej energii i wysokospinowej konfiguracji.



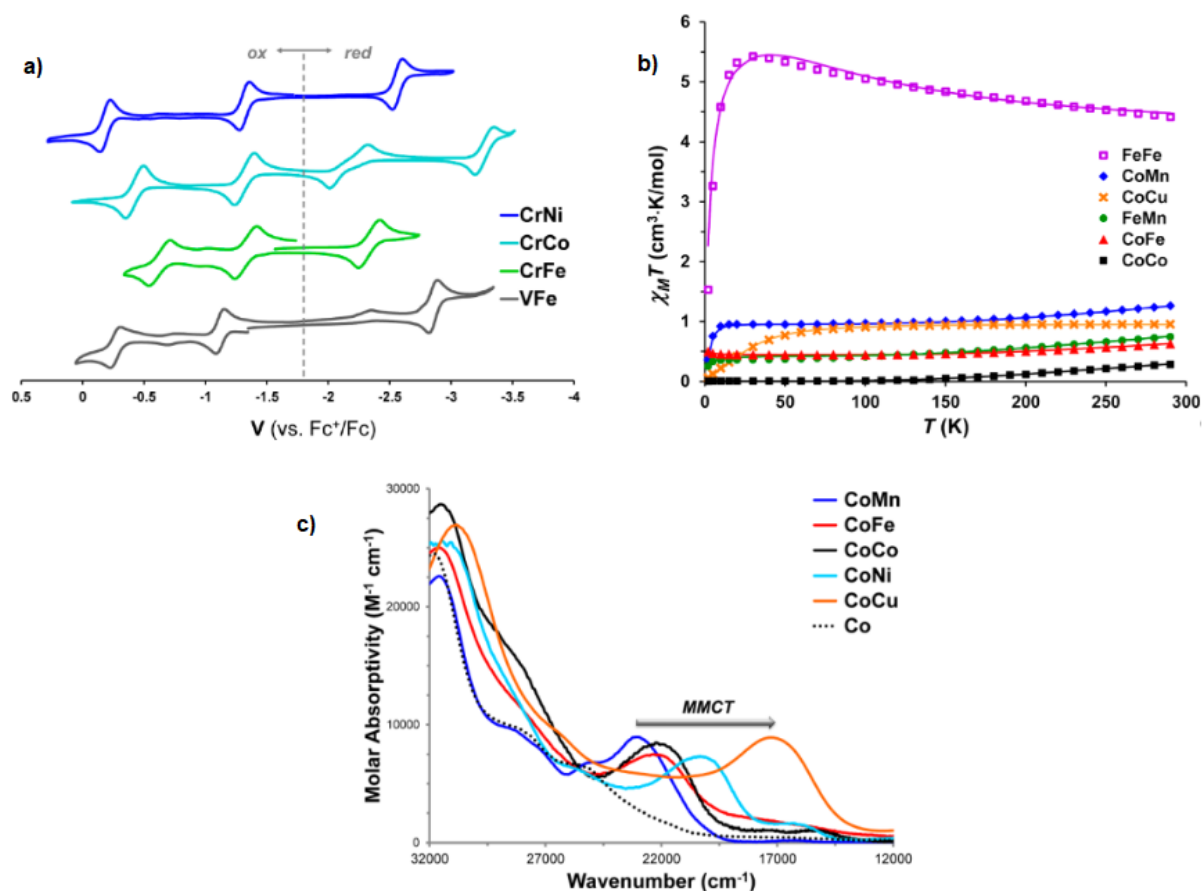
Rys. 20. Diagramy MO tris(amidofosfinowych) bimetalicznych kompleksów metali przejściowych 4 szeregu.^[16]

Badania właściwości redoks za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) wskazały na występowanie trzy- lub czteroelektronowych odwracalnych procesów redoks dla niektórych kompleksów typu $[L^1(M^A M^B)Cl]$ (Rys. 21a). Należy zaznaczyć, że omawiane układy oparte są na spolaryzowanym wiązaniu M-M, zawierającym wczesny i późny metal przejściowy. W tym przypadku orbitale HOMO (*Highest-Occupied Molecular Orbital*) i SOMO są zlokalizowane na centrum późnego metalu przejściowego. W przeciwieństwie do wymienionych, kompleksy o małej ΔN (np. $[Cr_2]^{2+}$, $[CrMn]^{3+}$) odznaczają się mniejszą liczbą możliwych procesów redoks. Stwierdzono również, że procesy redoks są bardziej uprzywilejowane w kompleksach ze spolaryzowanym oddziaływaniem M-M zawierających centrum Cr, które jest bardziej „elastyczne” pod względem właściwości redoks niż V i Ti. Podsumowując, większa liczba procesów redoks jest możliwa przy zlokalizowanych HOMO/SOMO, a odpowiednia kombinacja centrów metalicznych może odpowiednio przesuwac potencjały redoks.

Wiązanie M-M często ma decydujący wpływ na właściwości magnetyczne, tak jak w przypadku izostrukuralnych kompleksów $[L^1(M^A M^B)Cl]$. Pomiary zależności podatności magnetycznej od temperatury $\chi_M T(T)$ dla kompleksów zawierających centra Mn, Fe, Co i Cu sugerowały zazwyczaj antyferromagnetyczne parowanie się dwóch niezależnych spinów, gdzie podstawowy stan spinowy był równy $S = \Delta N/2$ (Rys. 21b). Warty uwagi jest kompleks $[Fe_2]^{4+}$, który w odróżnieniu od pozostałych wykazywał wysokospinowy stan podstawowy o $S = 3$.

Kolejną interesującą właściwością w kompleksach typu $[L^1(M^A M^B)Cl]$ jest przeniesienie ładunku pomiędzy metalami (ang. *metal-to-metal charge transfer*, MMCT) pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem widzialnym, co w przyszłości może być wykorzystane w fotokatalizie. Dla kompleksów $[CoM^B]$ ($M^B = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) zauważono intensywne

pasmo odpowiadające przeniesieniu elektronu $\text{Co(II)}\text{M}^{\text{B}}(\text{II}) \rightarrow \text{Co(III)}\text{M}^{\text{B}}(\text{I})$ (Rys. 21c). Przesunięcie pasma energetycznego malało wraz ze wzrostem grupy M^{B} , zatem transfer ładunku był łatwiejszy wraz z malejącą elektroujemnością M^{B} .

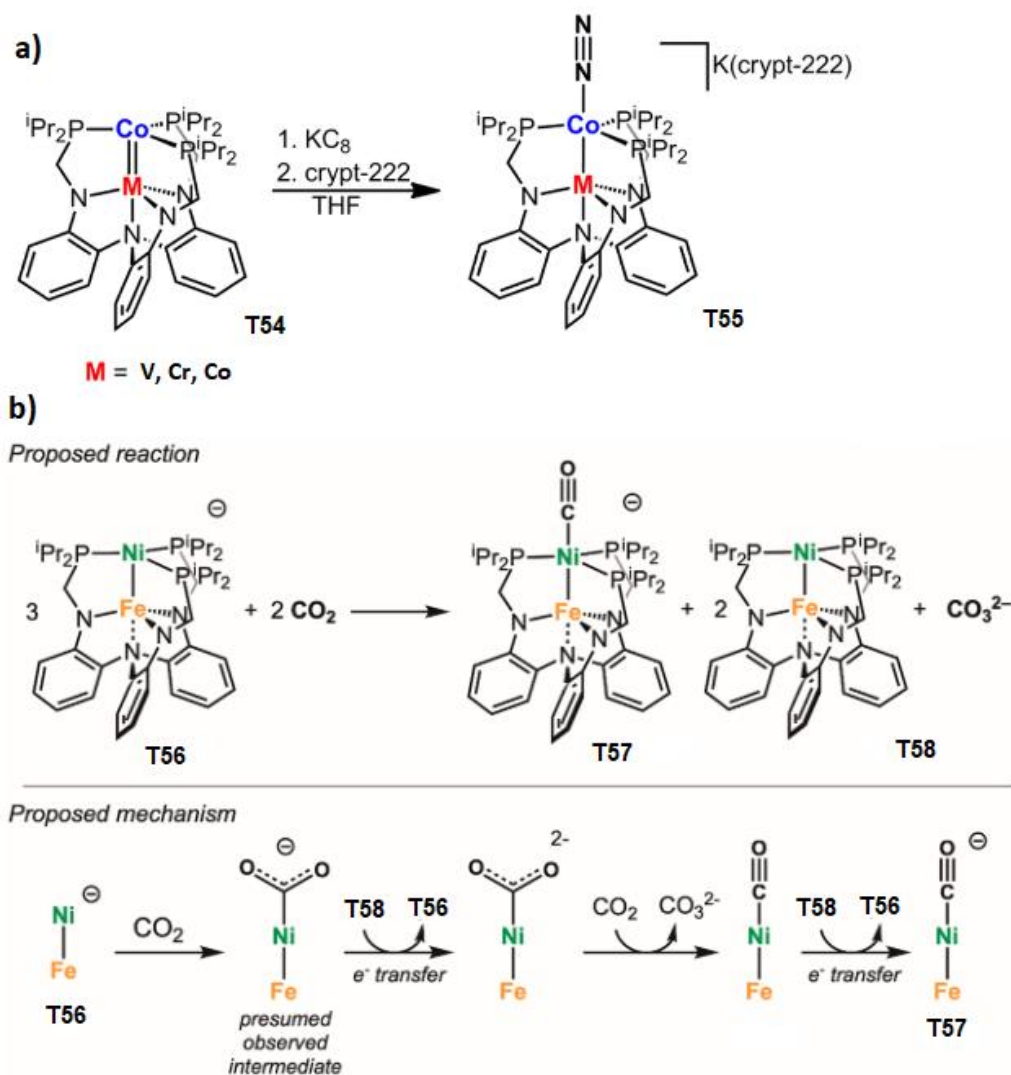


Rys. 21. Zestawienie właściwości fizykochemicznych wybranych kompleksów $[\text{L}^1(\text{M}^{\text{A}}\text{M}^{\text{B}})\text{Cl}]$: a) woltamperometria cykliczna; b) zależność podatności magnetycznej od temperatury; c) widma absorpcyjne.^[16]

Na podstawie zestawionych danych, powiązano energię wzbudzenia z potencjałem redoks. Zakładając, że podczas absorpcji promieniowania zachodzą procesy MMCT $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ i $\text{M}^{\text{B}}(\text{II}) \rightarrow \text{M}^{\text{B}}(\text{I})$, to energia wzbudzenia powinna być równa odpowiednim potencjałom redoks. Istotnie, np. dla kompleksu $[\text{L}^1(\text{CoMn})\text{Cl}]$ energia wzbudzenia ($\lambda_{\text{max}} = 2.85 \text{ eV}$) jest bliska różnicy potencjałów ΔE (2.55 V), a stosunek $\Delta E/\lambda_{\text{max}}$ wynosi 0.89. Wspomniane ratio znacząco maleje wraz ze wzrostem grupy: Fe (0.73), Co (0.70), Ni (0.53), Cu (0.27). Biorąc pod uwagę malejący FSR wzdłuż szeregu układu okresowego dla kompleksów $[\text{L}^1(\text{CoMn})\text{Cl}]$, oznaczający silniejsze oddziaływanie M-M dla późniejszych metali przejściowych M^{B} , prawdopodobną przyczyną zmniejszania się $\Delta E/\lambda_{\text{max}}$ jest konieczność wyższego wydatku energetycznego potrzebnego do wzbudzenia elektronu w obrębie silniejszego wiązania M-M.

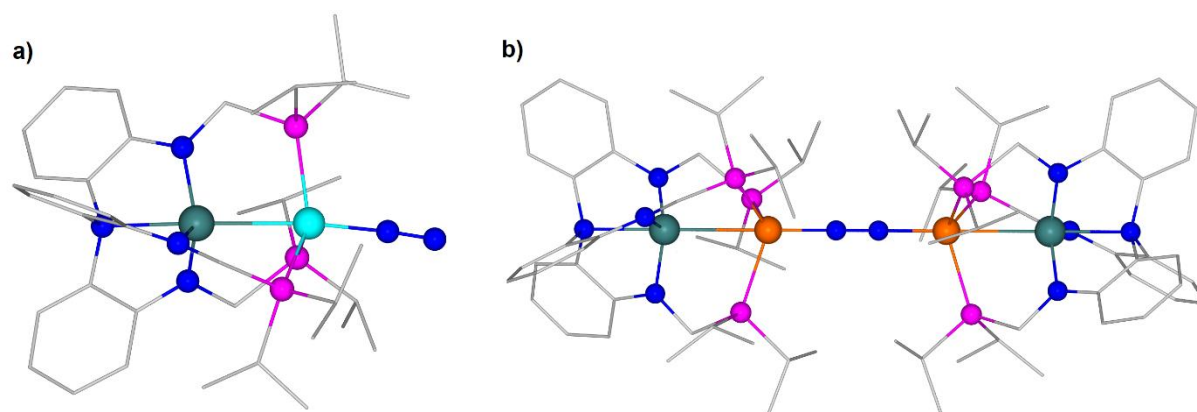
Wiele kolejnych badań grupy Lu dotyczyło reaktywności omawianych heterobimetalicznych kompleksów względem małych cząsteczek. Redukcja kompleksów

$[L^1(M^B\text{Co})]$ (**T54**, $M^B = \text{V, Cr, Co}$) za pomocą KC_8 w atmosferze N_2 skutkowałą fikcją diazotu na odsłoniętym sterycznie centrum Co i jednoelektrowym procesem redoks (Rys. 22a).^[83] Należy zaznaczyć, że potencjał redoks układu $[L^1(\text{Co}M^B)]$ zmniejszał się wraz z przesuwaniem się w prawo wzdłuż szeregu układu okresowego, natomiast dla kompleksu $[L^1(\text{TiCo})]$ (**T54-Ti**) aktywacja N_2 nie zachodziła z uwagi na zbyt duży potencjał redoks reakcji $[\text{TiCo}]^{3+} \rightarrow [\text{TiCo}]^{4+}$. W innej pracy zaproponowano funkcjonalizację otrzymanego adduktu $[L^1(\text{CoCo})\text{N}_2]^-$ (**T55-Co**) poprzez katalityczną silylację, uzyskując $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ jako produkt docelowy.^[84] Innym przykładem aktywacji małych cząsteczek jest redukcja CO_2 przez anionowy kompleks $[L^1(\text{FeNi})]^-$ (**T56**), przedstawiona na Rysunku 22b. Zaproponowany mechanizm reakcji zachodził przez koordynację cząsteczki CO_2 atomem węgla na odsłoniętym centrum Ni , a następnie jednoelektronowy proces redoks. Druga cząsteczka CO_2 reagowała z powstałym adduktem poprzez reduktywną dysproporcjonację, co w rezultacie uformowało produkt $[L^1(\text{FeNi})\text{CO}]^-$ (**T57**), neutralny kompleks **T58** i anion węglanowy.^[85]



Rys. 22. Reaktywność kompleksów $[L^1(M^A M^B)]$ wobec a) N_2 , b) CO_2 .^[83,85]

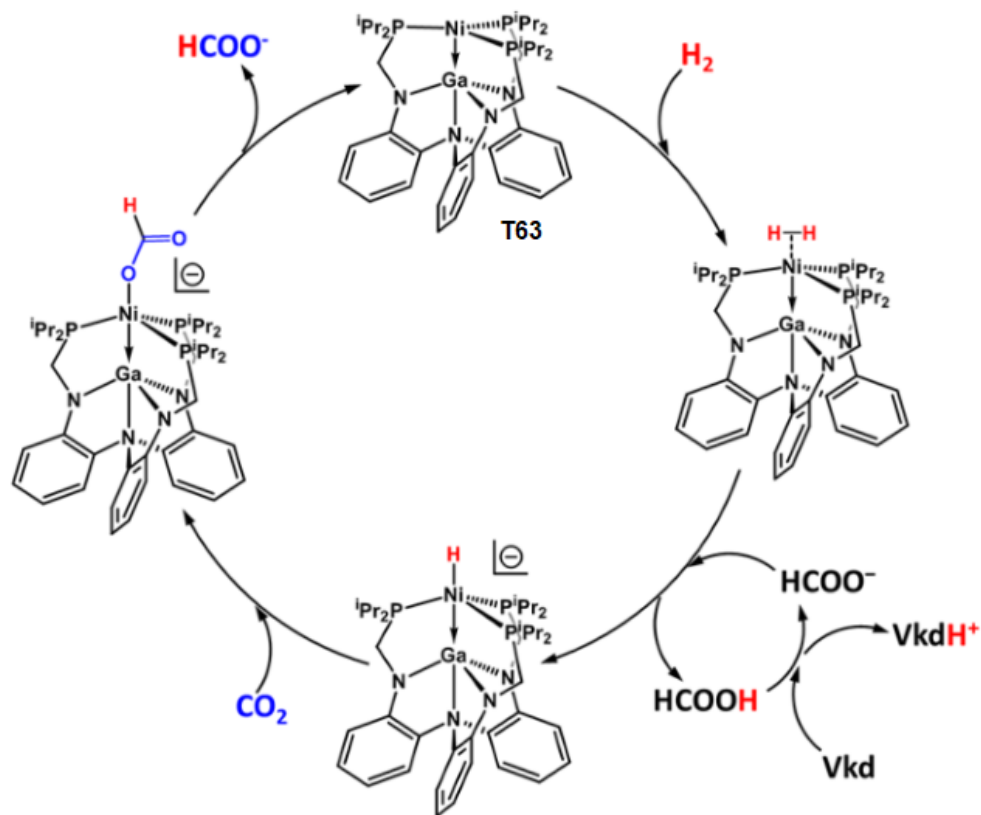
Poza kompleksami opartymi na metalach przejściowych, grupa Lu scharakteryzowała analogiczne kompleksy $[L^1M^AM^B]$ ($M^A = \text{Al, Ga, In}$, $M^B = \text{Fe, Co, Ni}$), w których człon $[L^1(M^A)]$ miał charakter metaloliganda wobec M^B .^[86] Silna polaryzacja wiązania pomiędzy metalem przejściowym a glinowcem powodowała znaczne przesunięcie gęstości elektronowej na metal przejściowy, znajdujący się w odsłoniętej części tripodalnej platformy liganda. Zatem, centra Fe, Co, Ni posiadały silnie redukujące właściwości, co wykorzystano w aktywacji małych cząsteczek, np. CO_2 i N_2 . Synteza heterometalicznych kompleksów (wg analogicznej procedury jak na Rysunku 18) w atmosferze azotu skutkowałą koordynacją cząsteczki N_2 na metalu przejściowym. Jednoelektronowy proces zaobserwowano dla produktu $[L^1\text{AlCo}(\text{N}_2)]$ (**T59**, Rys. 23a), natomiast kooperacja dwóch centrów Fe umożliwiała dwuelektronowe procesy redoks, z utworzeniem się dimeru $[\text{L}^1\text{AlFe}(\mu\text{-N}_2)(\text{FeAlL}^1)]$ (**T60**, Rys. 23b). W przypadku zastosowania odczynnika redukującego KC_8 podczas syntezy, otrzymano monomer $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{L}^1\text{AlFeN}_2]$ (**T61**).^[87] Otrzymane addukty podano badaniom aktywności katalitycznej w reakcjach sililacji.^[87] Kompleks **T61** wykazywał małą aktywność katalityczną z powodu dużej trwałości pośredniego produktu disilylohydrazydowego. Z kolei, kompleks $[\text{AlCo}]$ **T59** przejawiał większą aktywność katalityczną – otrzymywano jedynie oczekiwany $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, jednakże TON (ang. *TurnOver Number*) był ok. 6.5 razy mniejszy niż np. dla omawianego wcześniej dikobaltowego analogu **T54-Co**. W ostatnich latach, raportowano również na temat katalitycznej aktywności analogicznego kompleksu $[\text{L}^1\text{SnFe}]$ **T62** w reakcji hydrogenacji N_2 do amoniaku (TON = 5.9).^[88]



Rys. 23. Struktury molekularne kompleksów a) **T59**, b) **T60**. Atomy H zostały pominięte dla przejrzystości. Legenda: Fe – pomarańczowy, Co – błękitny, Al – morski, N – niebieski, P – różowy, C – szary.

Kompleks $[\text{L}^1\text{GaNi}]$ **T63** wykazywał się nadzwyczaj wysoką aktywnością katalityczną hydrogenacji CO_2 do mrówczanu w temperaturze pokojowej (TON = 3150, Rys. 24).^[89,90] Centrum Ga pełniło kluczową rolę w procesie podczas stabilizacji produktu pośredniego $[\text{L}^1\text{GaNiH}]$, który był atraktorem cząsteczki CO_2 . Z kolei, bezpośrednie działanie CO_2 na

anionowe kompleksy $[L^1MNi]^-$ **T64** ($M = Al, Ga$) powodowało reduktywną dysproporcjonację do CO_3^{2-} i CO , otrzymując analogiczne produkty jak podczas reakcji kompleksu **T56** z CO_2 .^[91]

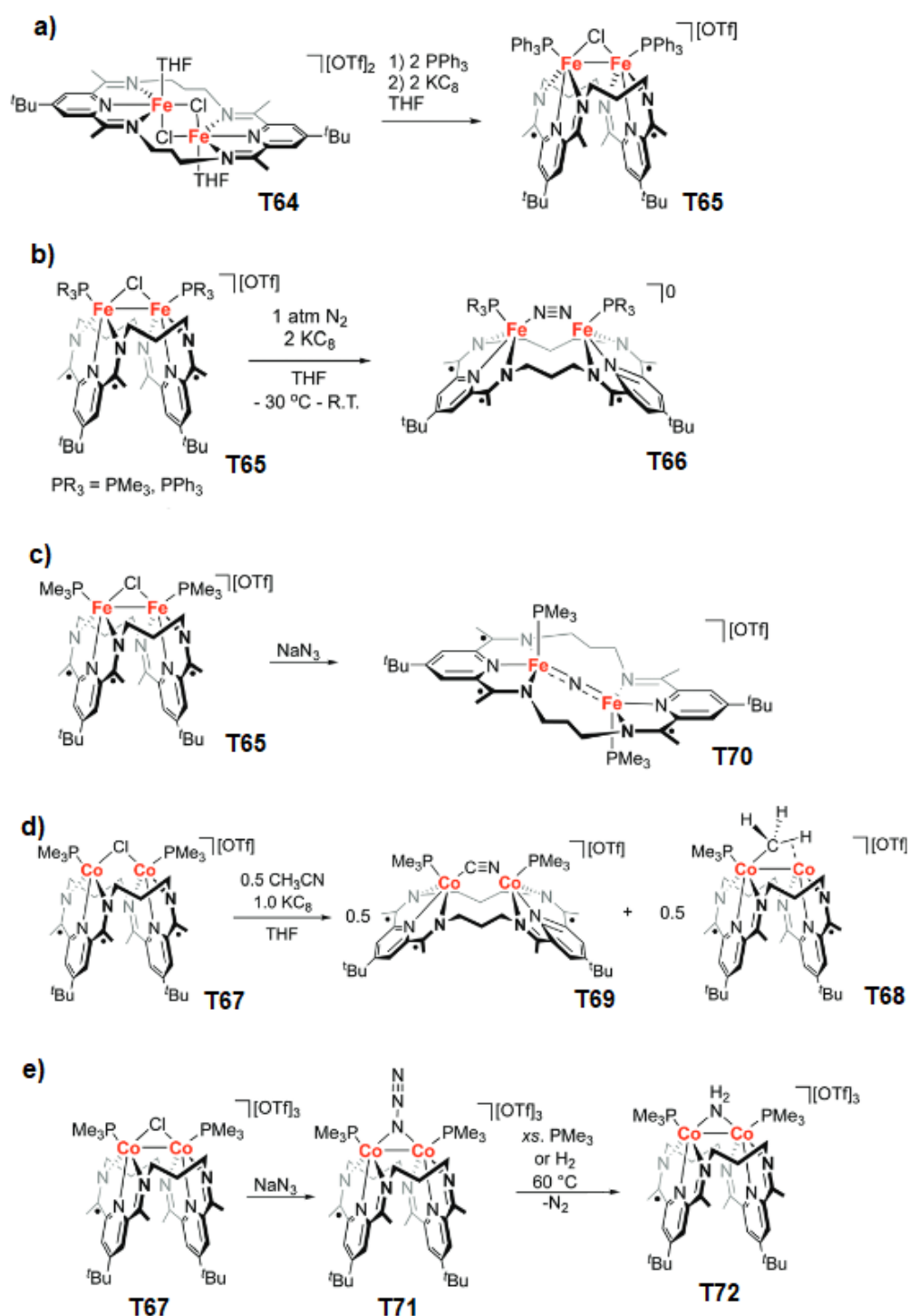


Rys. 24. Zaproponowany mechanizm cyklu katalitycznego hydrogenacji CO_2 do mrowczanu z wykorzystaniem kompleksu **T63**.^[90]

2.2.5. Inne wybrane kompleksy bimetaliczne

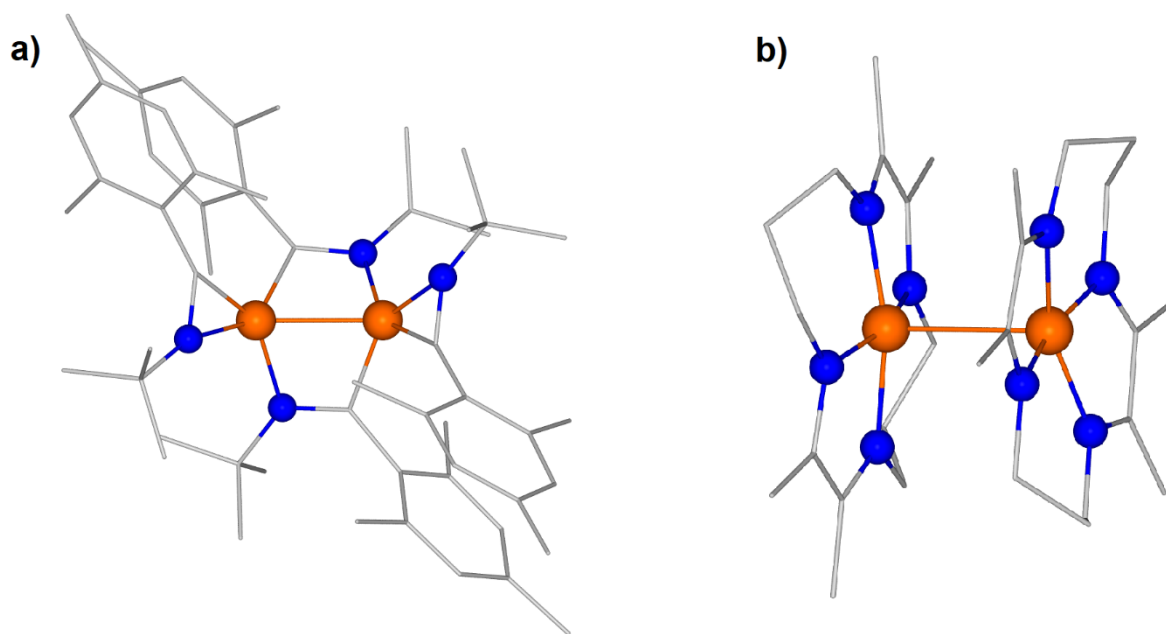
Grupa Tomsona skupiła się na charakterystyce bimetalicznych kompleksów, stabilizowanych makrocyklicznym ligandem 2,6-diiminopirydynowym (oznaczenie PDI). Ligand, poprzez zmiany konformacji, modulował odległość dwóch kompleksowanych centrów metalicznych.^[92] Redukcja kompleksu $[Fe_2(\mu-Cl)_2(THF)_2(PDI)_2]^-$ (**T64**) o płaskiej budowie do $[Fe_2(\mu-Cl)(PPh_3)_2(PDI)_2]^-$ (**T65**) powodowała zmianę konformacji liganda do zgiętej, a dystans Fe-Fe malał o ok. 0.5 Å do 2.7320(11) w **T65** (Rys. 25a).^[93] W odróżnieniu od innych kompleksów diżelazowych, w **T65** centra Fe wykazywały sprzężenie antyferromagnetyczne, a podstawowy stan spinowy wynosił $S = 0$. Redukcja kompleksu **T65** przez 2 eq. KC_8 w atmosferze azotu powodowała insercję cząsteczki N_2 pomiędzy atomy Fe i uformowanie się kompleksu $[Fe_2(\mu-N_2)(PPh_3)_2(PDI)_2]^-$ (**T66**, Rys. 25b).^[94] Ponadto, zbadano reaktywność dikobaltowego kompleksu $[Co_2(\mu-Cl)(PPh_3)_2(PDI)_2]^-$ (**T67**) wobec MeCN. Redukcja **T67** przez 1 eq. KC_8 w obecności 0.5 eq. MeCN prowadziła do aktywacji wiązania C-C i powstania równomolowych ilości μ -metylowego kompleksu **T68** i cyjankowego kompleksu **T69**

(Rys. 25d).^[95] Kompleksy **T65** i **T67** wykazywały odmienną reaktywność również wobec NaN_3 . W przypadku związku **T65**, dochodziło do rozpadu wiązania N-N i powstania μ -azotkowego kompleksu **T70** (Rys. 25c),^[96] natomiast dla **T67** zachodziła wymiana anionów i formował się μ -azydkowy kompleks **T71** (Rys. 25e).^[97] Późniejsza termoliza związku **T71** w obecności H_2 skutkowałą aktywacją grupy azydkowej i powstaniem amidowego kompleksu **T72**.



Rys. 25. Reaktywność bimetalicznych kompleksów 2,6-diiminopirydynowych.^[92]

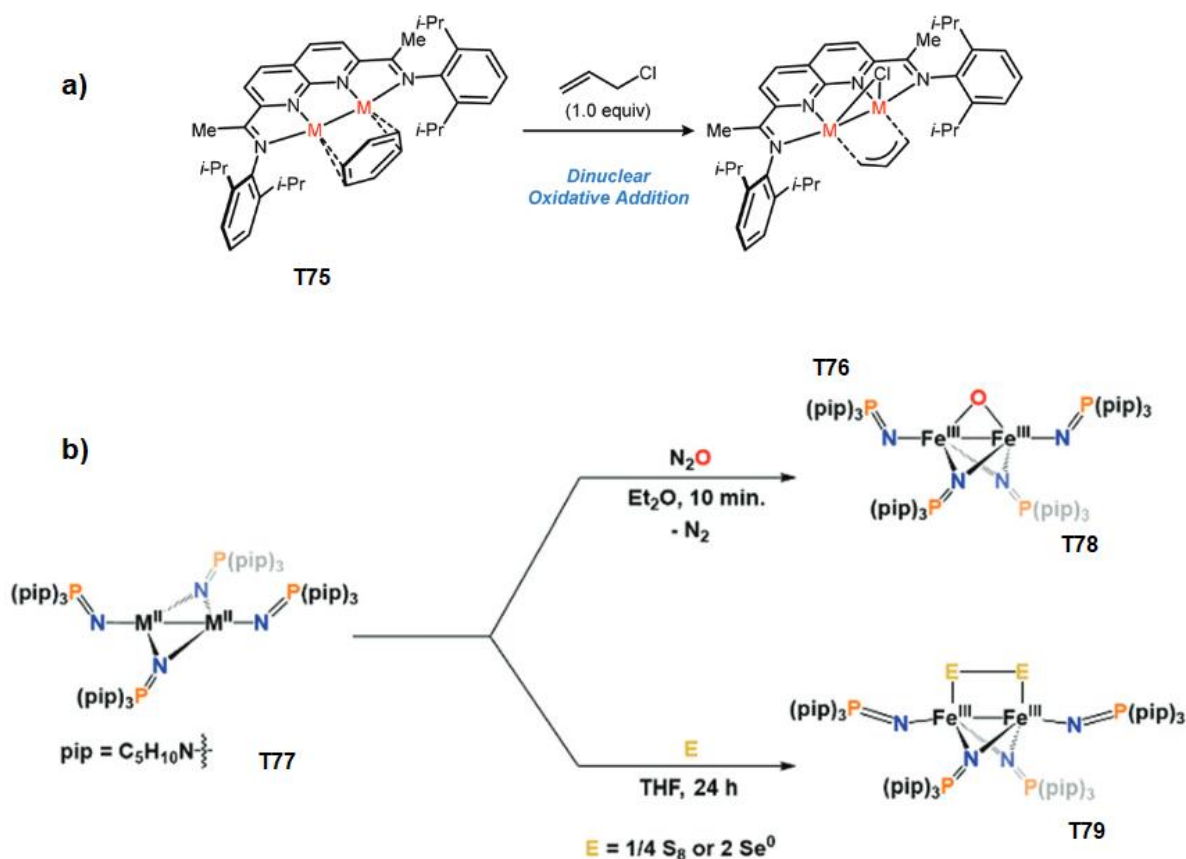
Spośród kompleksów diżelazowych niesklasyfikowanych w wyżej opisanych grupach, należy wymienić pracę zespołu Florianiego, gdzie scharakteryzowano pierwszy homoleptyczny iminoacylowy kompleks $[\text{Fe}_2]$.^[98] Kompleks $[\text{Fe}_2(\text{ArCN}^t\text{Bu})_4]$ (**T73**, Rys. 26a) otrzymano w reakcji CN^tBu z $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_4]$ w 0°C w THF. Odległość Fe-Fe w **T73** wynosiła 2.371(4) Å. Przeprowadzone badania magnetyczne wskazywały na trwały termicznie (20-300 K) podstawowy stan spinowy równy $S = 3/2$. Inny przykład związku opartego na wiązaniu Fe-Fe zaprezentowała grupa Wieghardta. Niskowalencyjny kompleks $[\text{Fe}(\text{tim})]_2$ (**T74**, Rys. 26b, tim – 2,3,9,10-tetrametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-1,3,8,10-tetraen) otrzymano przez redukcję prekursora $[\text{Fe}(\text{tim})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ za pomocą nadmiaru Na w THF.^[99] Warto zauważyć, że w przeciwieństwie do uprzednio wymienianych kompleksów zawierających ligandy mostkujące, $[\text{Fe}(\text{tim})]_2$ opiera się na „niewspieranym” wiązaniu M-M. Na stabilizację niskiego stopnia utlenienia centrum Fe(I) miała wyjątkowa redoks-aktywność liganda tim, który mógł ulegać aż czteroelektronowemu procesowi redoks. Odległość Fe-Fe w **T74** wynosiła 2.6869(6) Å, natomiast w widmie Mössbauera zaobserwowano jeden dublet kwadrupolowy, co świadczyło o równocenności centrów Fe. Pomiary magnetyczne wskazywały na termicznie trwały podstawowy stan spinowy $S = 1$.



Rys. 26. Struktury molekularne kompleksów a) **T73**, b) **T74**. Atomy H zostały pominięte dla przejrzystości. Legenda: N – niebieski, C – szary.

Interesującą reaktywność kompleksów naftarydino-diiminowych (NDI) zaobserwowano w grupie Uyedy. Kompleksy typu $[\text{M}_2(\text{NDI})]$ (**T75**, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) ulegały utleniającej addycji chlorku allilu w dwuelektronowym procesie redoks (Rys. 27a).^[100] Obliczenia DFT sugerowały mechanizm kooperatywny, na podstawie którego jedno z centrów Fe pełniło rolę źródła

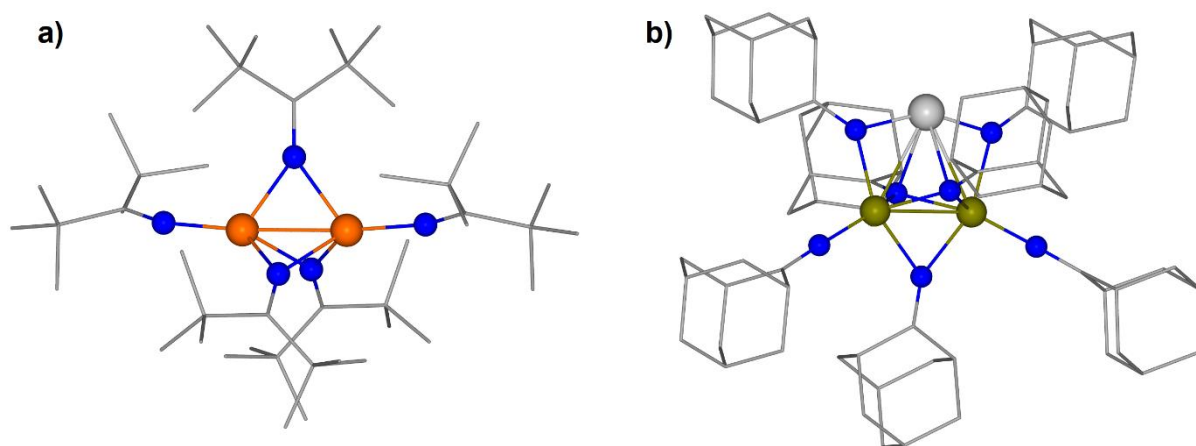
elektronów, natomiast aktywacja wiązania C-Cl zachodziła na drugim centrum. Ponadto, kompleks **T75-Ni** katalizował hydrosilylację m.in. alkenów, aldehydów, i amidów z wysoką wydajnością.^[101] O innym przykładzie reaktywności wiązania Fe-Fe raportowano w grupie Pierre (Rys. 27b).^[102] Odsłonięty sterycznie kompleks $[\text{Fe}_2(\mu\text{-NP}(\text{pip})_3)_2(\text{NP}(\text{pip})_3)_2]$ (**T77**, $\text{NP}(\text{pip})_3$ - ligand tri(piperydinylo)imidofosforanowy) przyłączał atom tlenowca w procesach aktywacji N_2O , S_8 i Se . Reakcja z N_2O powodowała abstrakcję atomu tlenu i powstanie $\mu\text{-O}^{2-}$ mostkowanego produktu **T78**, natomiast działanie Se_8 lub Se w stechiometrii 1:2 (atom tlenowca : atom Fe) prowadziło do $\mu\text{-E}_2^{2-}$ mostkowanego kompleksu typu **T79**. W obydwu produktach, centra Fe znajdowały się na +III stopniu utlenienia, co świadczyło o dwuelektronowej reakcji redoks. Co ciekawe, izostrukuralny kompleks $[\text{Co}_2(\mu\text{-NP}(\text{pip})_3)_2(\text{NP}(\text{pip})_3)_2]$ (**T77-Co**) nie wykazywał aktywności względem żadnego z badanych utleniaczy.



Rys. 27. Reaktywność a) kompleksów **T75** z chlorkiem alilu,^[100] b) kompleksu **T77** wobec N_2O , S_8 i Se .^[102]

Kolejnymi wartymi uwagi układami opartymi na wiązaniu M-M są ketoimidowe kompleksy otrzymane w grupie Haytona. Kompleksy $[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2][\text{M}_2(\text{NC}^t\text{Bu})_5]$ (**T80**, $\text{M} = \text{Mn}$, Fe , Co), otrzymane w reakcji metatezy pomiędzy MCl_2 i LiNC^tBu_2 , odznaczały się bardzo krótkimi odległościami M-M: $d_{\text{Mn-Mn}} = 2.5965(7)$, $d_{\text{Fe-Fe}} = 2.443(1)$ i $d_{\text{Co-Co}} = 2.4097(7)$ Å.^[103] Strukturę

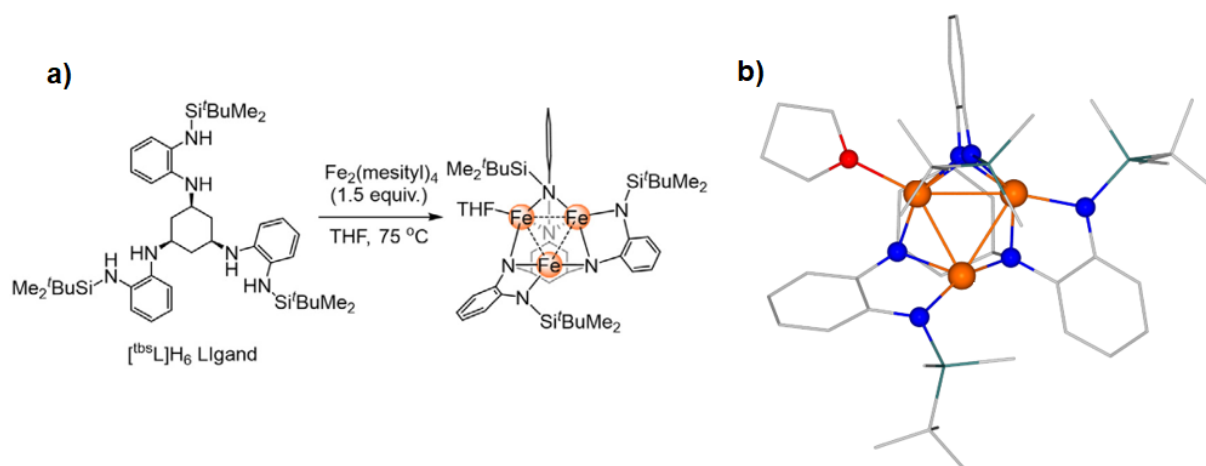
molekularną kompleksu **T80-Fe** przedstawiono na Rysunku 28a. Stabilizacja wiązań M-M przez monodentny ligand ketoimidowy wynika głównie z jego silnej π -donacji. Kompleksy posiadały właściwości magnetyczne – centra Mn wykazywały silne sprzężenia antyferromagnetyczne, podstawowy stan spinowy kompleksu $[\text{Fe}_2]^{4+}$ wynosił $S = 2$, natomiast centra Co wykazywały silne sprzężenie magnetyczne, jednakże jednoznaczne wymodelowanie oddziaływań nie powiodło się. W jednej z najnowszych prac, otrzymano ketoimidowy kompleks Cr(III) $[\text{Li}][\text{Cr}_2(\text{NAd})_7]$ (**T81**, Rys. 28b, Ad – adamantyl).^[104] Kompleks różnił się od poprzedników dodatkowymi ligandami ketoimidowymi w pozycjach aksjalnych, które miały udział podczas inkorporacji jonu Li^+ w strukturę. Odległość Cr-Cr była stosunkowo duża (2.653(2) Å), co wynikało z wyższego stopnia utlenienia centrów Cr(III). Pomiary podatności magnetycznej wskazywały na silne sprzężenia antyferromagnetyczne pomiędzy centrami Cr.



Rys. 28. Struktury molekularne kompleksów a) **T80**, b) **T81**. Atomy H zostały pominięte dla przejrzystości. Legenda: Fe – pomarańczowy, Cr – zielony, Li – jasnoszary, N – niebieski, C – szary.

2.2.6. Trimetataliczne klastry oparte na ligandach heksaamidowych

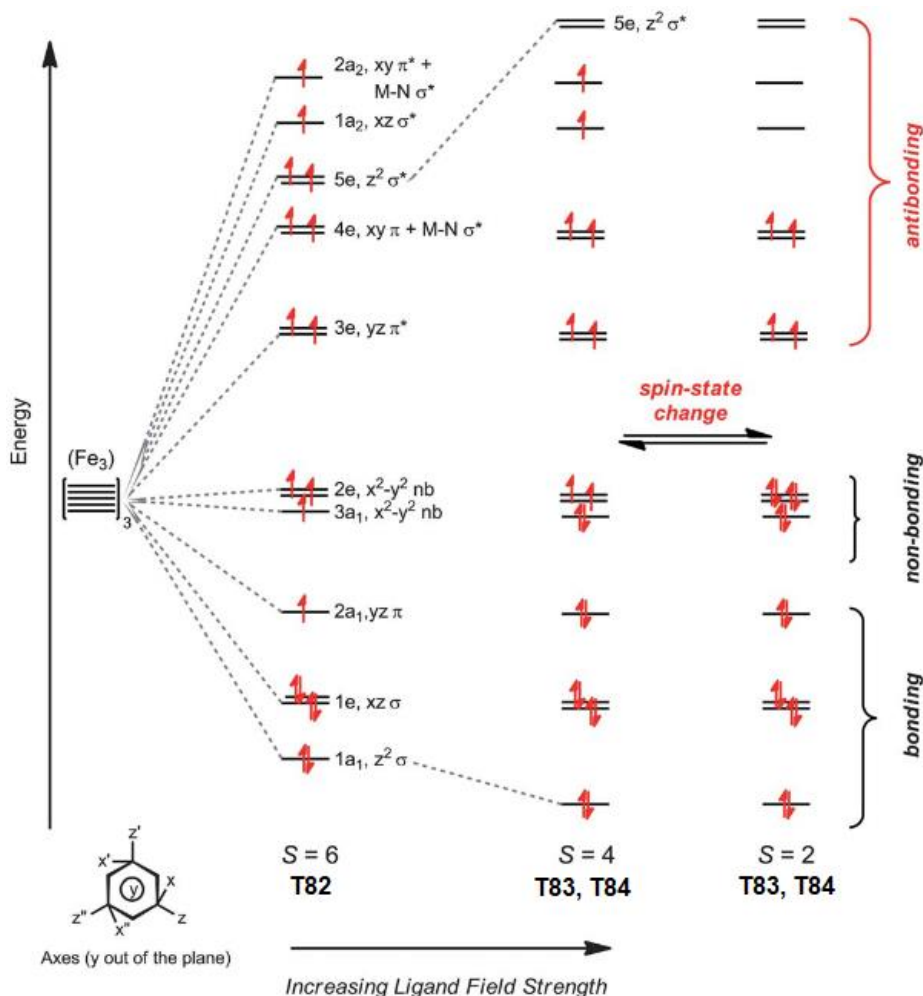
Odpowiedni wybór multidentnego liganda może okazać się kluczowy w kontekście projektowania wielocentrowych klastrów opartych na wiązaniach M-M. Najlepszym przykładem są prace grupy Betleya, gdzie stosując rozgałęzione heksaamidowe ligandy, scharakteryzowano wiele tri- i heksametalicznych klastrów opartych głównie na centrach Fe, ale też Mn, Co i Cr.^[105] Kompleksy trżelazowe $[\text{R}^n\text{Fe}_3(\text{L}')_n]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{tbs} = \text{Si}^i\text{BuMe}_2$, L' - neutralny donor) powstawały wskutek samooorganizacji podczas reakcji metatezy $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_4]$ lub $[\text{Fe}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_4)_2]$ z neutralnym proliganem R^nLH_6 w stosunku 3:2 (Rys. 29).^[106,107] Opcjonalnie, w przypadku zastosowania mniej zatłoczonych sterycznie ligandów R^nL , do centrów Fe skoordynowane były dodatkowe neutralne donory L' w liczbie 1 lub 3 (np. fosfina, pirydyna, THF).



Rys. 29. a) Synteza trizelazowego klastra $[\text{tbsLFe}_3(\text{THF})]$ **T85**^[105] i jego struktura molekularna (b). Atomy H zostały pominięte dla przejrzystości. Legenda: N – niebieski, O – czerwony, Si – zielononiebieski, C – szary.

Zaproponowane konfiguracje elektronowe klastrów $[\text{Fe}_3]^{6+}$ były silnie uzależnione zarówno od rodzaju podstawnika R w ligandzie ^RL , jak też od skoordynowanego neutralnego donoru (Rys. 30). Na przykład, kompleksy $[\text{H}^+\text{LFe}_3(\text{PMe}_2\text{R}')_3]$ (**T81**, $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$) posiadały podstawowy stan spinowy $S = 1$ i krótkie odległości Fe-Fe ok. 2.23 Å. W obrębie kompleksów typu **T81**, wszystkie centra Fe były równoważne – w widmie Mössbauera obserwowano jeden dublet kwadrupolowy. Wyższe stany spinowe zaobserwowano dla kompleksów $[\text{Ph}^+\text{LFe}_3\text{L}'_3]$ ($\text{L}' = \text{THF}, \text{py}, \text{PMePh}_2$ dla, odpowiednio, **T82**, **T83**, **T84**). Dla $\text{L}' = \text{THF}$ pomiary podatności magnetycznej wskazywały na podstawowy stan spinowy kompleksu **T82** równy $S = 6$. Ponadto, zmierzona wartość $\chi_{\text{MT}} = 18.3 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ była niezależna od temperatury. Z kolei, dla $\text{L}' = \text{py}$, PMePh_2 krzywa χ_{MT} zależała od temperatury, natomiast spin kompleksów **T83** i **T84** został określony jako równowaga pomiędzy stanem podstawowym $S = 2$ a stanem termicznie wzbudzonym $S = 4$. Średnie odległości Fe-Fe zmieniały się w zależności od $\text{L}' = \text{THF} < \text{py} < \text{PMePh}_2$ w zakresie 2.49-2.59 Å. Interesujący jest fakt, że pomiary spektroskopii Mössbauera wskazywały na równoważność centrów Fe w temperaturze 4 K dla **T82**, natomiast dla **T83** i **T84** zaobserwowano dwa dublety kwadrupolowe, które nakładały się w wyższych temperaturach. Wykorzystując silnie zabudowany sterycznie ligand $^{\text{tbs}}\text{L}$, scharakteryzowano kompleks $[\text{tbsLFe}_3(\text{THF})]$ (**T85**), zawierający tylko jedną skoordynowaną cząsteczkę THF, co wpływało na nierównocенność centrów Fe – w widmie Mössbauera zaobserwowano trzy dublety kwadrupolowe. Stan spinowy kompleksu **T85** był podobny, jak dla związku **T82** i wynosił $S = 6$, a odległości Fe-Fe wynosiły 2.50-2.62 Å.^[108] Należy zauważyć, że na ogół wraz ze wzrostem odległości Fe-Fe, stan spinowy S trizelazowego rdzenia ulega zwiększeniu. W późniejszej pracy zauważono, że jednoelektronowa redukcja rdzenia kompleksu **T85** do anionu $[\text{tbsLFe}_3]^-$ **T86** maksymalizuje delokalizację elektronów w obrębie

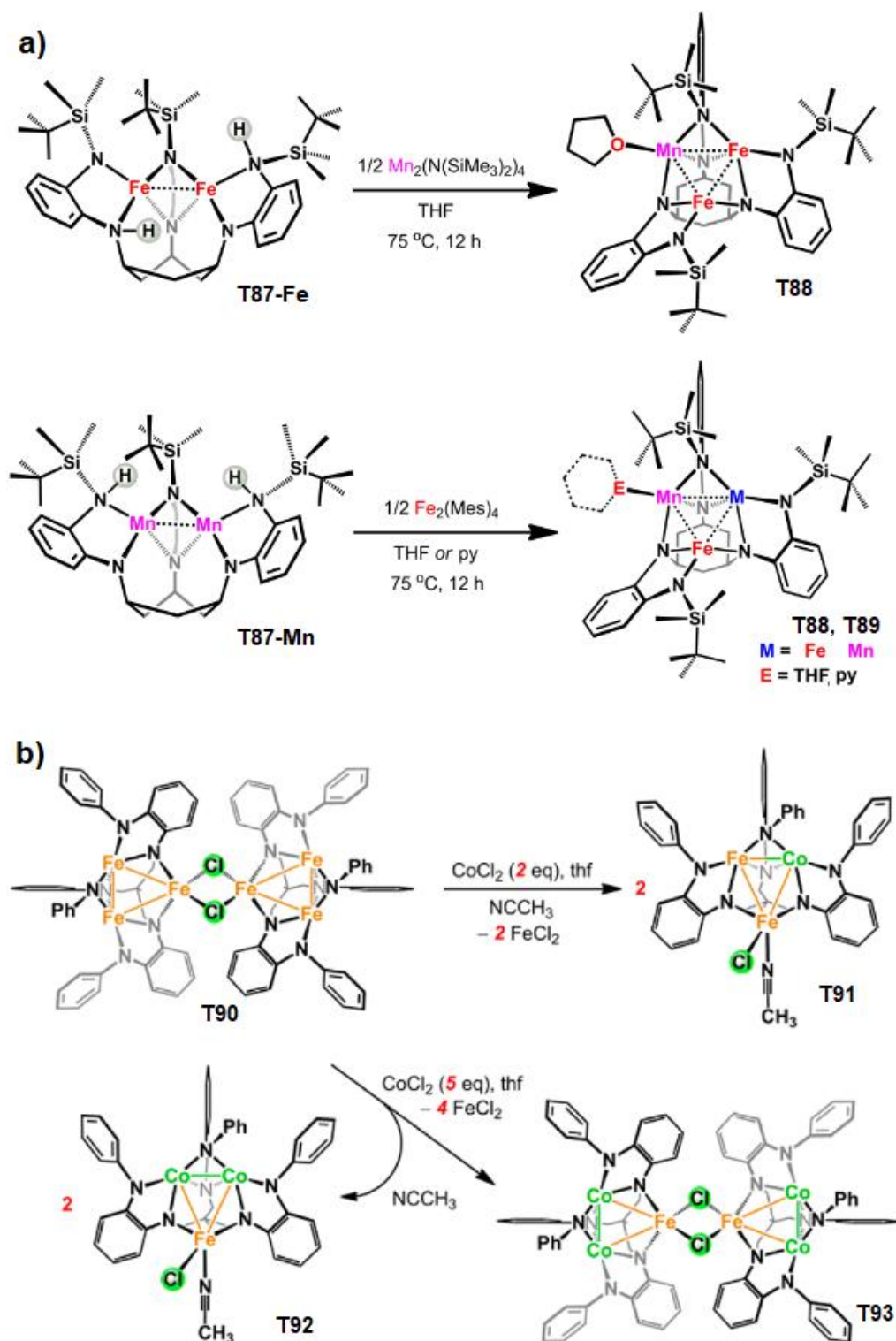
rdzenia $[\text{Fe}_3]^{5+}$.^[109] Pod wpływem redukcji, ligand $^{\text{tbs}}\text{L}$ reorganizował się wokół rdzenia $[\text{Fe}_3]$ do niemal pełnej symetrii C_3 , a skoordynowana wcześniej do jednego z centrów żelazowych cząsteczka THF oddysocjowała. W **T86** średni dystans Fe-Fe zmniejszył się o ok. 0.13 Å w stosunku do prekursora **T85**, a odległości Fe-Fe leżały w przedziale 2.42-2.46 Å. Pomiar magnetyczny wskazywał, że kompleks **T86** posiada niezależny od temperatury podstawowy stan spinowy wynoszący aż $S = 11/2$. Ponadto, **T86** wykazywał powolną relaksację magnetyczną w niskich temperaturach ($U_{\text{eff}} = 22.6(2) \text{ cm}^{-1}$).



Rys. 30. Zaproponowane konfiguracje orbitali molekularnych rdzeni klastrow $[\text{Fe}_3]$ **T82-84**.^[107]

Trinuklearne homometaliczne analogi wymienionych wyżej kompleksów otrzymano również dla Cr, Mn i Co.^[110–112] Z kolei, stopniowa strategia metalacji z użyciem heksaamidowego liganda pozwoliła na otrzymanie heterometalicznych trinuklearnych klastrow, opartych na interakcjach Fe-Mn i Fe-Co. Trójkątny rdzeń $[\text{Fe}_2\text{Mn}]^{6+}$ kompleksu **T88** powstał dzięki ogrzewaniu diżelazowego substratu **T87-Fe** i 0.5 eq. $\text{Mn}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$ w 75°C w THF (Rys. 31a).^[113] W przypadku metalacji **T87-Mn** przez $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_4]$, tworzyły się kompleksy o rdzeniach $[\text{MnFe}_2]^{6+}$ (**T88**) oraz $[\text{FeMn}_2]^{6+}$ (**T89**). Synteza kompleksów

żelazowo-kobaltowych o rdzeniach $[\text{Fe}_2\text{Co}]^{7+}$ (**T91**) i $[\text{FeCo}_2]^{7+}$ (**T92** i **T93**) polegała na substytucji atomów metali – atom Co zajmował miejsce atomu Fe w rdzeniu $[\text{Fe}_3]^{7+}$ prekursora **T90** (Rys. 31b).^[114] Reakcje prowadzono w THF, ale częściowy rozpad liganda powodował wydzielenie się MeCN, który koordynował centrum Fe. Należy zauważyć, że centrum Fe związane z chlorkiem było odporne na reakcje wymiany metali.

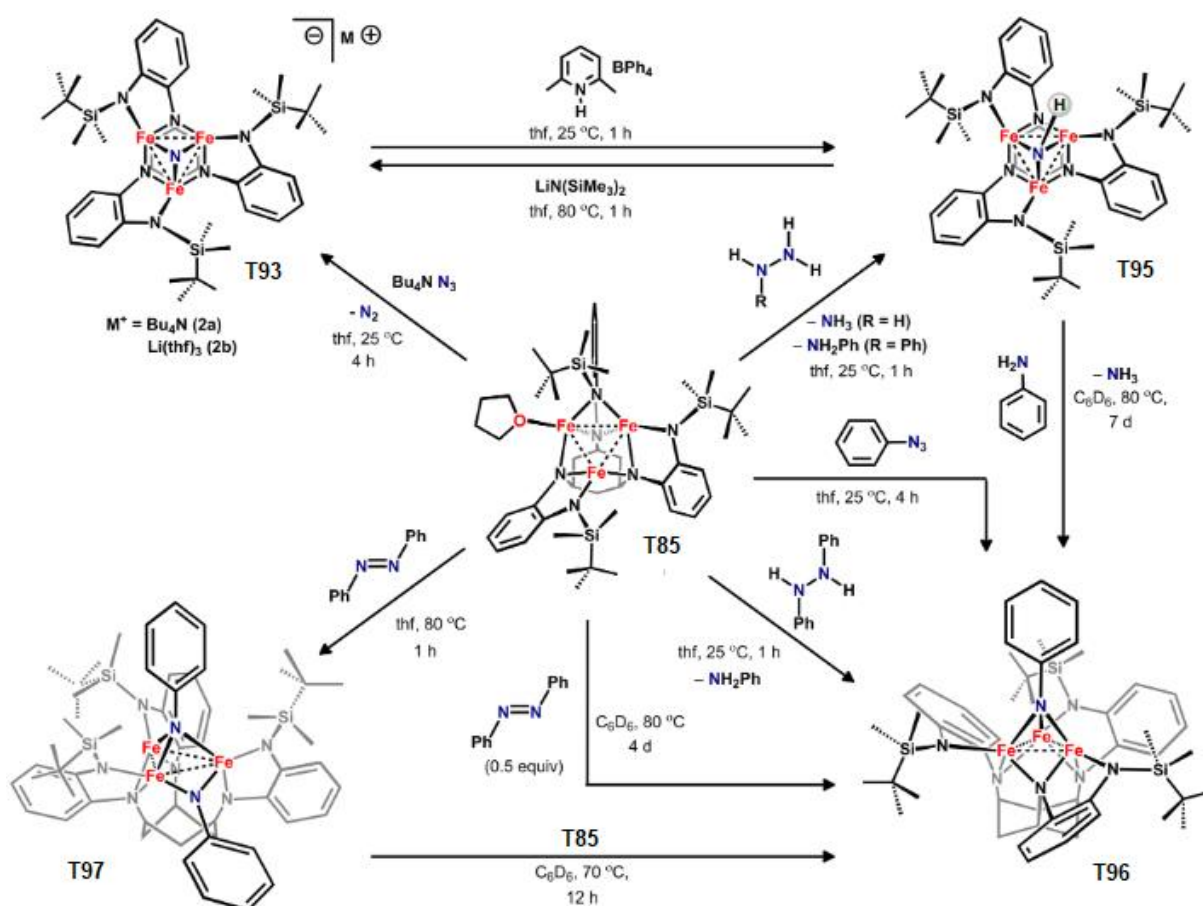


Rys. 31. Synteza heterotrimetalicznych klastrów **T88**, **T89**, **T91-93**.^[113,114]

Kompleksy **T90-92** poddano badaniom magnetycznym w celu wyznaczenia wpływu substytucji kobaltu na właściwości magnetyczne klastra.^[114] Stan spinowy trimetalicznych rdzeni ulegał dużym wahaniom od $S = 7/2$ dla **T90** do $S = 1$ i $S = 1/2$ dla **T91** i **T92**. Zależność χ_{MT} dla kompleksów heterometalicznych zmieniała się wraz z temperaturą – analiza otrzymanych wyników wskazywała na dwuspinowy słabo sprzężony system zawierający wysokospinowe centrum Fe(II) o $S = 2$ oraz bimetaliczne fragmenty $[\text{FeCo}]^{5+}$ ($S = 1$) w **T91** i $[\text{Co}_2]^{5+}$ ($S = 1/2$) w **T92**. Co ciekawe, w widmie Mössbauera dla kompleksu **T91** zauważono trzy dublety kwadrupolowe, co sugeruje że substytucja atomem Co przebiega niesystematycznie pomiędzy dwa wymienne centra żelazowe. Z kolei, dla klastra **T92** odnotowano jeden dublet kwadrupolowy, co świadczyło o niewymienności centrum żelazowego związanego z chlorkiem. Wśród omawianych klastrów, najkrótszym odnotowanym wiązaniem było Co-Co (2.286(1) Å), natomiast wiązania Fe-Co były wyraźnie dłuższe (2.50-2.53 Å). Z kolei, w klastrach trikobaltowych $[\text{RCo}_3(\text{P}(\text{Me})_2\text{Ph})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_9(\text{NHPh-o-NH}_2)_3$) o rdzeniach $[\text{Co}_3]^{6+}$ i $[\text{Co}_3]^{7+}$ odległości Co-Co były mniejsze niż w kompleksie **T92** i wynosiły, odpowiednio, 2.37-4.3 Å i 2.34-2.39 Å.^[111] Klastry trikobaltowe przybierały niskospinowe konfiguracje elektronowe o podstawowych stanach spinowych $S = 1/2$ dla rdzenia $[\text{Co}_3]^{7+}$ i $S = 0$ dla rdzenia $[\text{Co}_3]^{6+}$. W klastrach zawierających Mn, zarówno homometalicznych, jak i manganowo-żelazowych, odległości M-M były znacząco większe i wynosiły 2.75-3.22 Å.^[111,113]

Wielocentrowe kompleksy wykazywały silną kooperatywność centrów metalicznych podczas badań reaktywności. Zabudowany sterycznie kompleks **T85** uczestniczył w licznych wieloelektronowych procesach redoks odnoszących się do aktywacji wiązania N-N w cząsteczce N_2 . Na przykład, reakcja działania 1 eq. $[\text{NBu}_4][\text{N}_3]$ na **T85** powodowała dwuelektronową reakcję redoks i powstanie μ_3 -azotku $[\text{Bu}_4\text{N}][^{\text{tbs}}\text{LFe}_3(\mu_3\text{-N})]$ (**T93**) o rdzeniu $[\text{Fe}^3]^{8+}$.^[108] Warto zauważyć, że reakcja zachodziła w temperaturze pokojowej i nie wymagała procesów fotolizy lub ogrzewania, które są często stosowane w celu aktywacji wiązania N-N. Otrzymany kompleks został poddany funkcjonalizacji – działanie MeI powodowało metylację na atomie N i powstanie mostkującego μ_3 -imidu $[\text{tbs}^-\text{LFe}_3(\mu_3\text{-NMe})]$ (**T94**). Utlenienie rdzenia $[\text{Fe}_3]$ spowodowało skrócenie się średniej odległości Fe-Fe o 0.10 Å, do 2.48 Å. Należy też wspomnieć o znacznym zmniejszeniu się podstawowego stanu spinowego w **T93** ($S = 3$) i **T94** ($S = 2$) w porównaniu do **T85** ($S = 6$). W innej pracy, badania nad aktywacją wiązań N-N przez kompleks **T85** zostały znacznie rozszerzone, co ukazano na Rysunku 32.^[115] Triżelazowy kompleks powodował dwuelektronową redukcję hydrazyn HRNNHR ($\text{R} = \text{H}, \text{PPh}$), formując

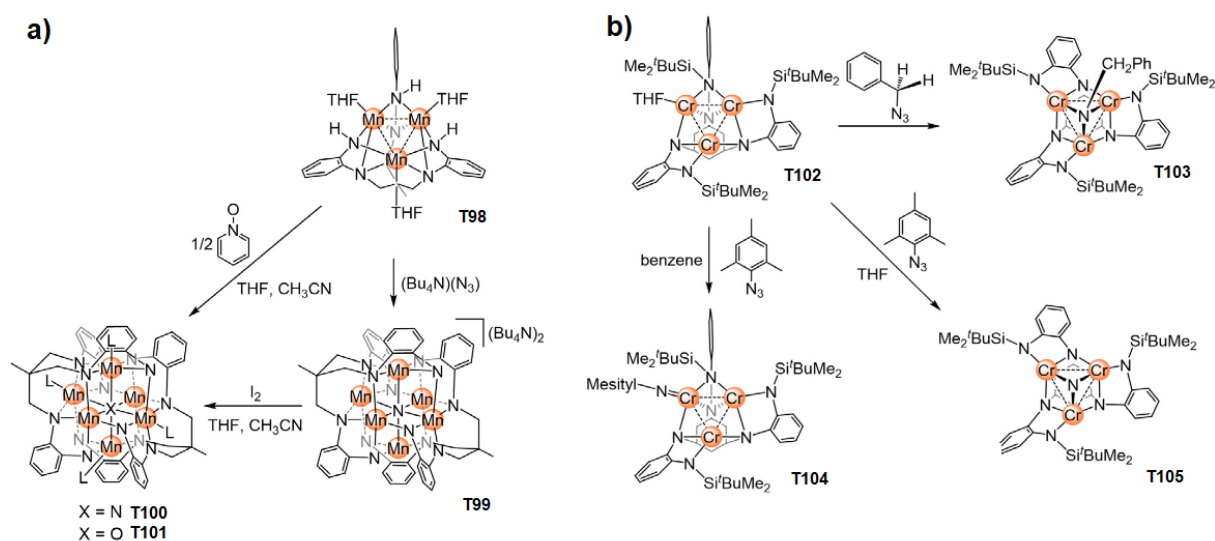
odpowiednie μ_3 -imidy **T95** i **T96** o rdzeniach $[\text{Fe}_3]^{8+}$ oraz aminy jako produkty uboczne. Co istotne, działanie azobenzenem na klaster **T85** w stosunku 1:1 powodowało aż czteroelektronowy proces redoks, a powstały bis(imidowy) kompleks $[\text{t}^{\text{bs}}\text{LFe}_3(\mu_3\text{-NPh})(\mu_2\text{-NPh})]$ (**T97**) posiadał rdzeń $[\text{Fe}_3]^{10+}$, jak wykazały pomiary CV. Dodatkowo, jedna z grup imidowych ulegała transferowi z kompleksu **T97** do **T85**, gdy zmieszano je w stosunku 1:1, a w rezultacie powstawał kompleks **T96**.



Rys. 32. Aktywacja wiązań N-N przez kompleks **T85**.^[115]

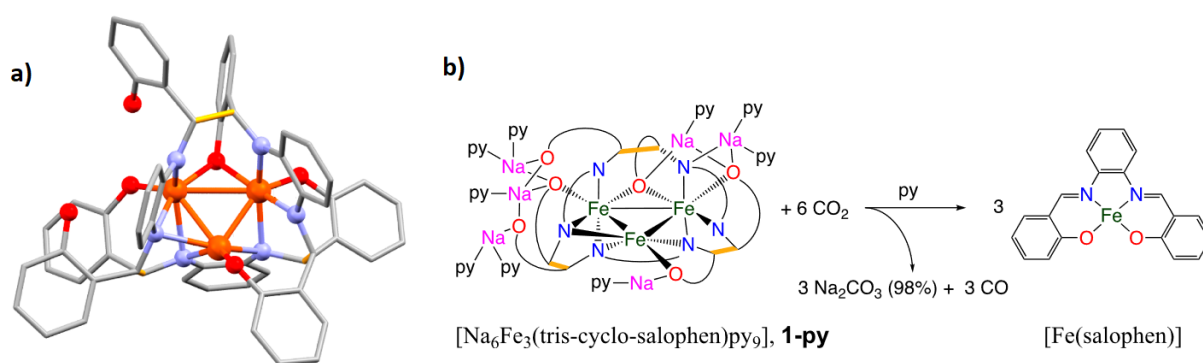
Badania nad aktywacją wiązania N-N dotyczyły również układu trimanganowego. Kompleks $[\text{HLMn}_3(\text{THF})_3]$ (**T98**) aktywował azydki w odmienny sposób niż trizelazowy analog. Reakcja z $[\text{NBu}_4][\text{N}_3]$ powodowała transfer atomu N do rdzenia $[\text{Mn}_3]$, a następnie reakcję powstałego produktu przejściowego z innym kompleksem wyjściowym **T98**, co prowadziło do powstania heksanuklearnego μ_6 -N-dianionowego klastra $[(\text{H}^{\text{L}})_2\text{Mn}_6(\mu_6\text{-N})]^{2-}$ (**T99**, Rys. 33a).^[110] Produkt mógł być następnie utleniony za pomocą I_2 do kompleksu $[(\text{H}^{\text{L}})_2\text{Mn}_6(\mu_6\text{-N})(\text{MeCN})_4]$ (**T100**). Izostrukturalny kompleks $[(\text{H}^{\text{L}})_2\text{Mn}_6(\mu_6\text{-O})(\text{MeCN})_4]$ **T101**, ale mostkowany atomem tlenu $\mu_6\text{-O}$, uzyskano przez reakcję kompleksu **T98** z N-tlenkiem pirydyny. Zarówno związek **T100**, jak też **T101**, posiadał dwa centra Mn(+III) oraz

cztery centra Mn(+II) położone w pozycjach ekwatorialnych rdzenia metalicznego. Należy zauważyć, że dla kompleksu **T98**, w przeciwieństwie do trizelazowego klastra **T85**, rdzeń [Mn₃] nie został zachowany po procesie utleniania – odległości Mn-Mn w kompleksach **T99-101** przekraczały 3 Å. Wynika to prawdopodobnie ze słabszych oddziaływań M-M w **T98** niż w kompleksach trizelazowych. W ostatnich latach, badania nad aktywacją wiązania N-N przez trimetaliczne klastry zostały rozszerzone na układy trichromowe. Reaktywność kompleksu [^{Ph}LCr₃(THF)] (**T102**) wobec azydów wykazywała dużą różnorodność produktów w zależności od doboru rozpuszczalnika lub zawady sterycznej podstawnika przy grupie N₃⁻ (Rys. 33b).^[112] Reakcja z azydem benzylu (BnN₃) w benzenie prowadziła do μ₃-imidowego kompleksu **T103**. Z kolei, działanie na kompleks wyjściowy azydem mezytylowym (MesN₃) w benzenie spowodowała powstanie terminalnie związanej grupy imidowej do jednego z centrów Cr w produkcie **T104**, co w obrębie omawianych trimetalicznych klastrów było pierwszym przypadkiem reakcji redoks zlokalizowanej na jednym centrum metalicznym. Ta sama reakcja z MesN₃ w THF prowadziła do abstrakcji atomu N z azydu i powstanie μ₃-azotkowego kompleksu **T105**. Zróżnicowanie reaktywności pod względem sterycznym polegało na tym, że odsłonięty sterycznie BnN₃ mógł zbliżyć się prostopadłe do rdzenia [Cr₃] i reagować równocześnie z trzema centrami Cr. Tymczasem, nie było to możliwe w przypadku zatłoczonego sterycznie MesN₃, który mógł dostatecznie zbliżyć się jedynie do jednego z centrów Cr. Zróżnicowanie produktu reakcji z MesN₃ w zależności od rozpuszczalnika sugeruje reakcję zlokalizowaną na centrum Cr związanym z THF w środowisku benzenu. Z kolei, w roztworze THF labilność skoordynowanego rozpuszczalnika jest zmaksymalizowana, co umożliwia wielocentrową reakcję z rdzeniem [Cr₃] i abstrakcją atomu N.



Rys. 33. Aktywacja wiązania N-N przez kompleksy **T98** i **T102**.^[105]

W ostatnich latach, opublikowano pracę grupy Mazzanti dotyczącą podobnego klastra triżelazowego jak w grupie Betley'a, jednak w tym przypadku opartego na rozgałęzionym ligandzie tris(cyklosalofenowym). Scharakteryzowano monomeryczny kompleks $[\text{Na}_6\text{Fe}_3(\text{tris-cyklo-salofen})(\text{py})_9]$ (**T105**, Rys. 34a) oraz dimer $[\text{Na}_{12}\text{Fe}_6(\text{tris-cyklo-salofen})_2(\text{THF})_{14}]$ (**T106**).^[116] Z uwagi na silnie ujemny ładunek liganda, anion $[\text{Fe}_3(\text{tris-cyklo-salofen})]^{6-}$ był stabilizowany sześcioma atomami Na. W rdzeniach $[\text{Fe}_3]$ kompleksów **T105** i **T106** rozróżniono dwa krótsze dystanse Fe-Fe (2.40-2.51 Å) i jeden dłuższy (2.70-2.79 Å). Pomiary magnetyczne wskazały na wartość χ_{MT} równą 17.7-19.4 cm³K/mol, nieznacznie mniej niż wartość 21 cm³K/mol, otrzymaną dla wcześniej omawianego klastra **T85** o spinie $S = 6$. Tris(cyklosalofenowe) kompleksy $[\text{Fe}_3]$ wykazywały reaktywność wobec CO_2 poprzez mechanizm reduktywnej dysproporcjonacji CO_2 do CO i CO_3^{2-} (Rys. 34b). Należy zaznaczyć, że centra żelazowe jedynie pełniły rolę pośrednika w reakcji redoks, a źródłem elektronów był *non-innocent* ligand salofenowy.

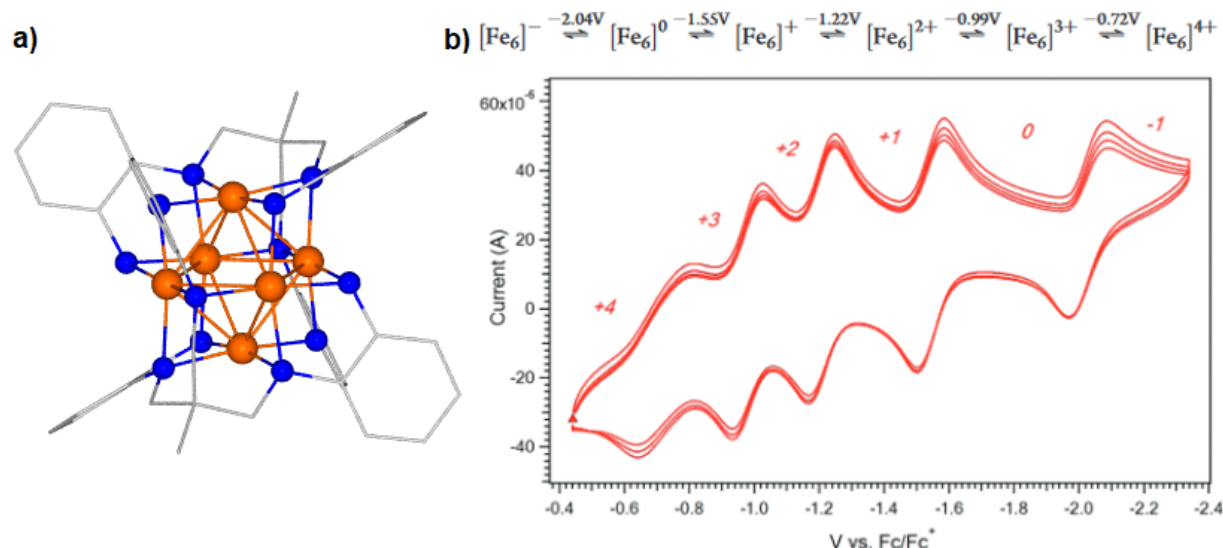


Rys. 34. a) Struktura molekularna kompleksu **T105** oraz b) jego reaktywność wobec CO_2 . Atomy H pominięto dla przejrzystości. Legenda: Fe – pomarańczowy, N – niebieski, O – czerwony, S – żółty, C – szary.^[116]

2.2.7. Heksażelazowe klastry oparte na ligandach heksaamidowych

Oprócz omówionych systemów trimetalicznych, grupa Betleya scharakteryzowała również klastry heksażelazowe. Układ $[\text{Fe}_6]$ był preferowany dla mniej zabudowanego sterycznie liganda heksaamidowego $^{\text{H}}\text{L}$, podczas gdy do metalacji zastosowano $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_4]$ w mieszaninie benzenu i pirydyny.^[117] Klaster $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Fe}_6]$ (**T107**) posiadał otoczony dwoma wielodentnymi ligandami oktaedryczny rdzeń $[\text{Fe}_6]^{12+}$, w którym średnia odległość Fe-Fe wynosiła 2.60 Å (Rys. 35a). Chemiczne procesy utleniania i redukcji pozwoliły otrzymać serię klastrów o strukturze **T107**, różniące się stopniem utlenienia rdzenia od $[\text{Fe}_6]^{11+}$ do $[\text{Fe}_6]^{16+}$. Pomiary CV wykazały niezwykle bogatą aktywność redoks kompleksu **T107**³⁺ o rdzeniu $[\text{Fe}_6]^{15+}$, na którą składało się pięć odwracalnych procesów redoks: jedna redukcja przy -2.04 V i cztery utleniania w zakresie (-1.55, -0.72 V względem Fc^+/Fc), co pokazano na Rysunku 35b. Średnia odległość Fe-Fe była najmniejsza dla rdzenia $[\text{Fe}_6]^{11+}$ (2.58 Å) i rosła

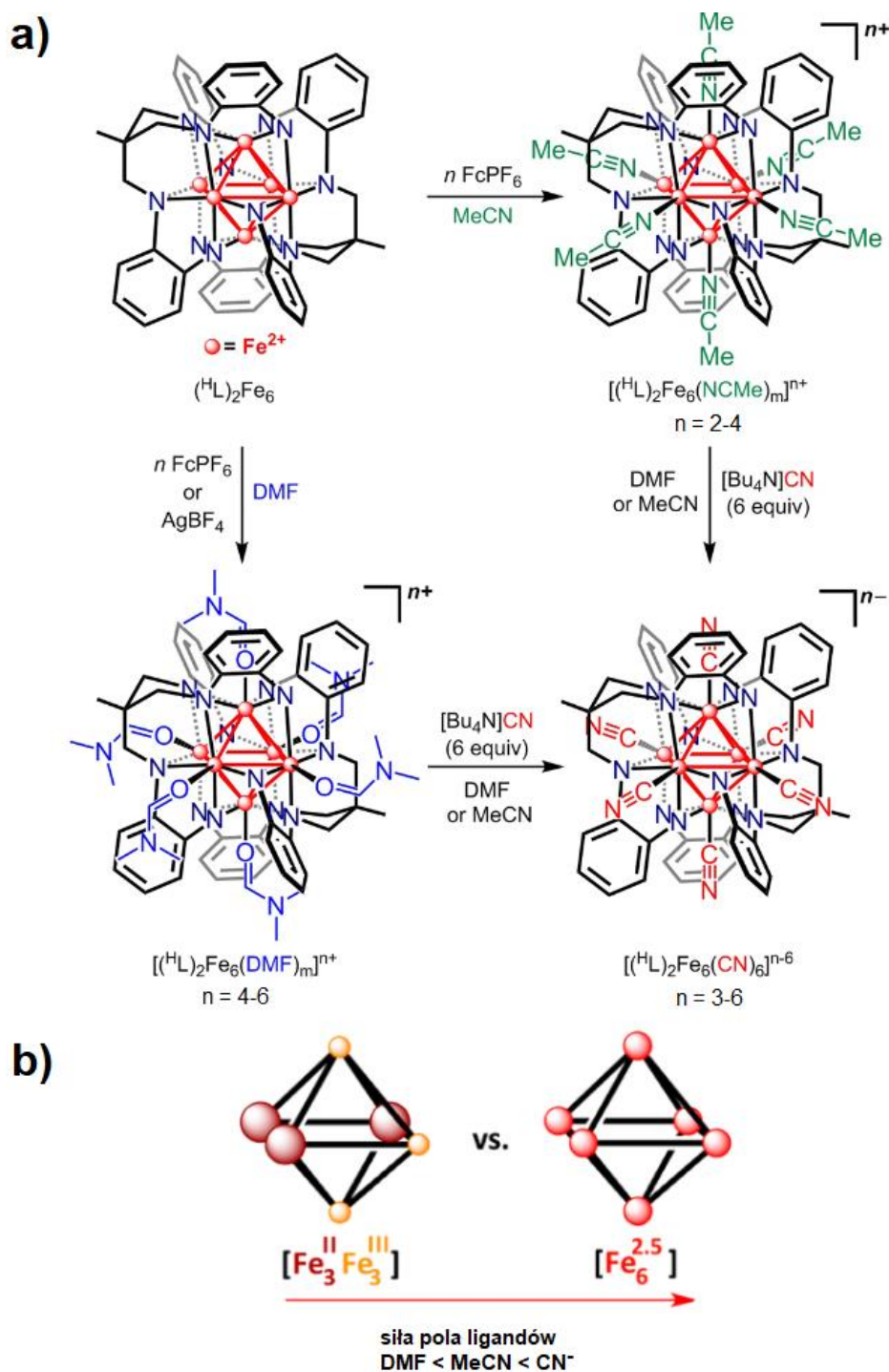
wraz ze stopniem utlenienia do ok. 2.70 Å, na co wpływ miała również koordynacja rozpuszczalnika MeCN do utlenionych rdzeni. Na podstawie pomiarów podatności magnetycznej oraz spektroskopii Mössbauera zaproponowano konfiguracje elektronowe powstałej serii klastrow, gdzie największy stan spinowy $S = 6$ występuje dla rdzenia $[\text{Fe}_6]^{12+}$ i maleje wraz ze wzrostem stopnia utlenienia do $S = 0$ dla rdzenia $[\text{Fe}_6]^{16+}$.



Rys. 35. a) Struktura molekularna kompleksu **T107** oraz b) seria procesów redoks w klastrach $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Fe}_6]$. Pomiar CV przeprowadzono dla kompleksu **T107**³⁺. Legenda: Fe – pomarańczowy, N – niebieski, C – szary.^[117]

W dalszej części badań, skupiono się na modulacji właściwości klastrow $[\text{Fe}_6]$ za pomocą pola ligandów, korzystając z faktu, że wolne miejsca koordynacyjne w kompleksach $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Fe}_6]$ umożliwiają koordynację zasad Lewisa. Otrzymano serię klastrow $[\text{Fe}_6]^{n+}$ ($n = 14-18$) zawierających skoordynowane cząsteczki DMF, MeCN oraz CN^- , po jednej przy każdym centrum Fe (Rys. 36a).^[118] Skupiono się przede wszystkim na wpływie stopnia utlenienia klastra i rodzaju dodatkowych σ -donorowych ligandów na oddziaływania M-M i delokalizację elektronów w obrębie rdzenia (Rys. 36b). Koordynacja DMF, liganda słabego pola, osłabiała oddziaływania M-M i powodowała częściową lokalizację ładunku, na co wskazywało obsadzenie podstawowego stanu spinowego jedynie w niskich temperaturach (< 100 K). Koordynacja silniejszego σ -donora, MeCN, wywoływała silną delokalizację ładunku oraz stabilizację podstawowego stanu spinowego również w wysokich temperaturach (do 300 K). Wskutek koordynacji jonów CN^- jako liganda bardzo silnego pola nastąpiła całkowita delokalizacja ładunku w obrębie rdzenia, a podstawowy stan spinowy był trwały również powyżej temperatury pokojowej. Należy zaznaczyć, że najwyższe stany spinowe (do $S = 7/2$) zaobserwowano dla liganda najsilniejszego pola, CN^- . Omawiana praca wskazuje, że przy

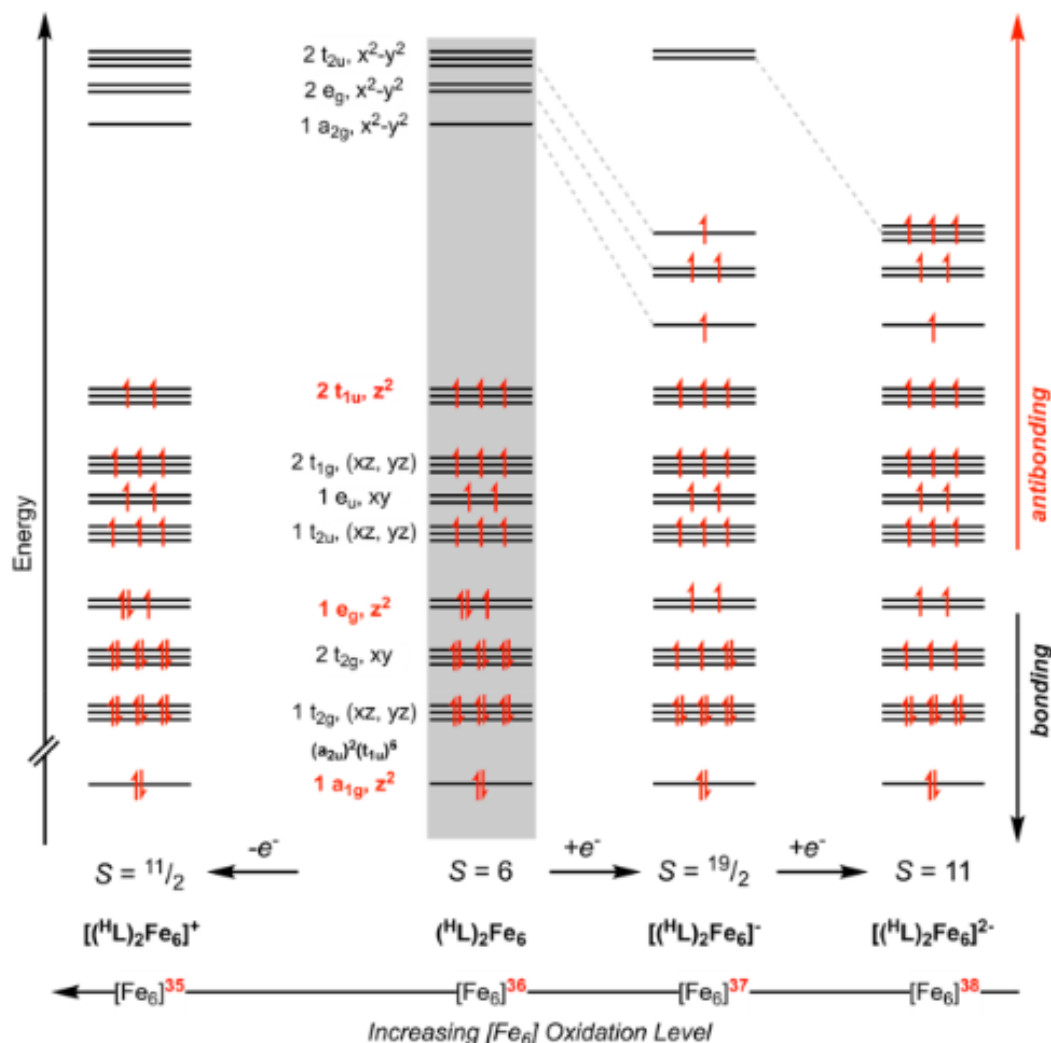
całkowitej delokalizacji elektronów w obrębie multimetalicznego rdzenia, układ może być przedstawiony jako system jednego spinu (ang. *single-spin model*).



Rys. 36. a) Schemat otrzymywania serii klastrow $[\text{Fe}_6]$; b) schematyczne przedstawienie wpływu pola ligandów na delokalizację elektronów wewnątrz rdzenia $[\text{Fe}_6]$.^[118]

W innych pracach, poświęcono uwagę maksymalizacji stanu spinowego klastrow $[\text{Fe}_6]$. Na podstawie pomiarów magnetycznych wykazano, że redukcja kompleksu **T107** prowadzi do klastrow o ekstremalnie wysokim stanie spinowym. Jednoelektronowa redukcja skutkowała powstaniem kompleksu o rdzeniu $[\text{Fe}_6]^{11+}$ i $S = 19/2$, natomiast dwuelektronowa redukcja

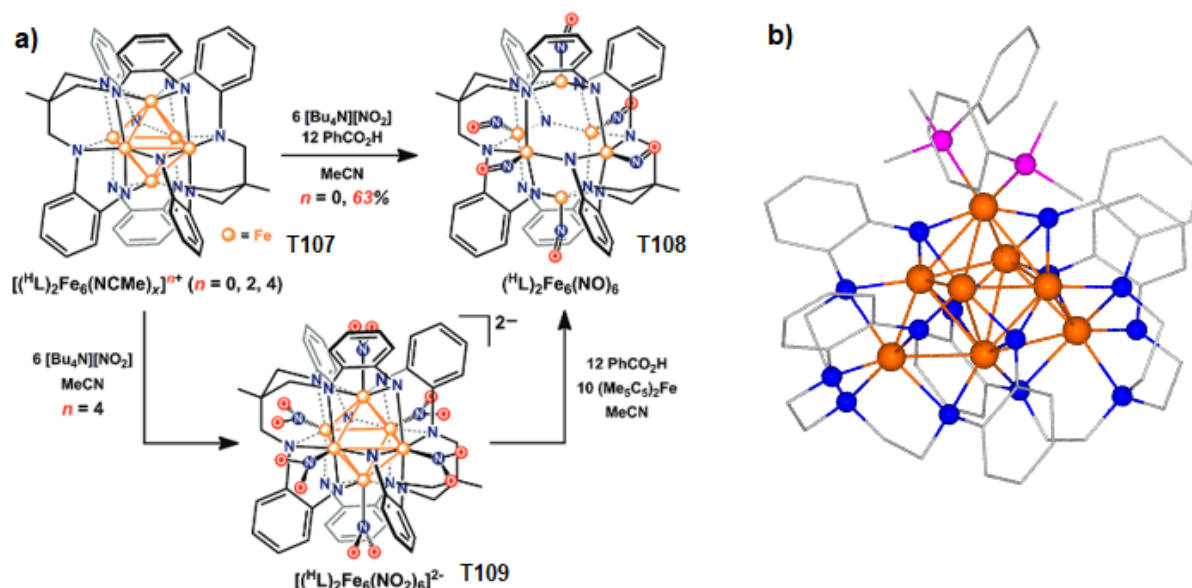
powodowała powstanie klastra o rdzeniu $[\text{Fe}_6]^{10+}$ i $S = 11$ (Rys. 37).^[119,120] Stwierdzono, że podstawowy stan spinowy S rośnie wraz ze zwiększaniem się długości wiązań Fe-N i jednocześnie nieznacznie zmniejszaniem się odległości Fe-Fe. Zatem, znaczne zwiększenie stanu spinowego wynika z obsadzenia antywiązących orbitali σ^* zaangażowanych w interakcje Fe-N. Należy zaznaczyć, że podstawowy stan spinowy klastrów **T107** i **T107**²⁻ był trwały również w wysokich temperaturach (do 300 K).



Rys. 37. Zaproponowane konfiguracje elektronowe dla klastrów o rdzeniach $[\text{Fe}_6]^{n+}$ ($n = 10-13$).^[120]

Reaktywność kompleksów heksażelazowych była badana wobec anionów NO_2^- . Reakcja klastra $[\text{Fe}_6]^{12+}$ **T107** z $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{NO}_2]$ powodowała redukcję sześciu grup NO_2^- do NO i uformowanie się heksanitrozyłowego kompleksu $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Fe}_6(\text{NO})_6]$ **T108** (Rys. 38a).^[121] Produkt reakcji charakteryzował się dużymi odległościami Fe-Fe (3.217(3) Å), co jednoznacznie świadczyło o zaniku oddziaływań M-M. Reakcja klastra $[\text{Fe}_6]^{14+}$ **T107**²⁺ z NO_2^- prowadziła do identycznego rezultatu, natomiast w przypadku klastra $[\text{Fe}_6]^{16+}$ **T107**⁴⁺ wyodrębniono produkt pośredni $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Fe}_6(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ (**T109**), w którym heksażelazowy rdzeń nie uległ utlenieniu, a

odległości Fe-Fe (2.727(4) Å) sugerują występowanie słabych oddziaływań M-M. W obydwu produktach centra Fe były równocenne, o czym świadczyło występowanie jednego dubletu kwadrupolowego w widmie Mössbauera.



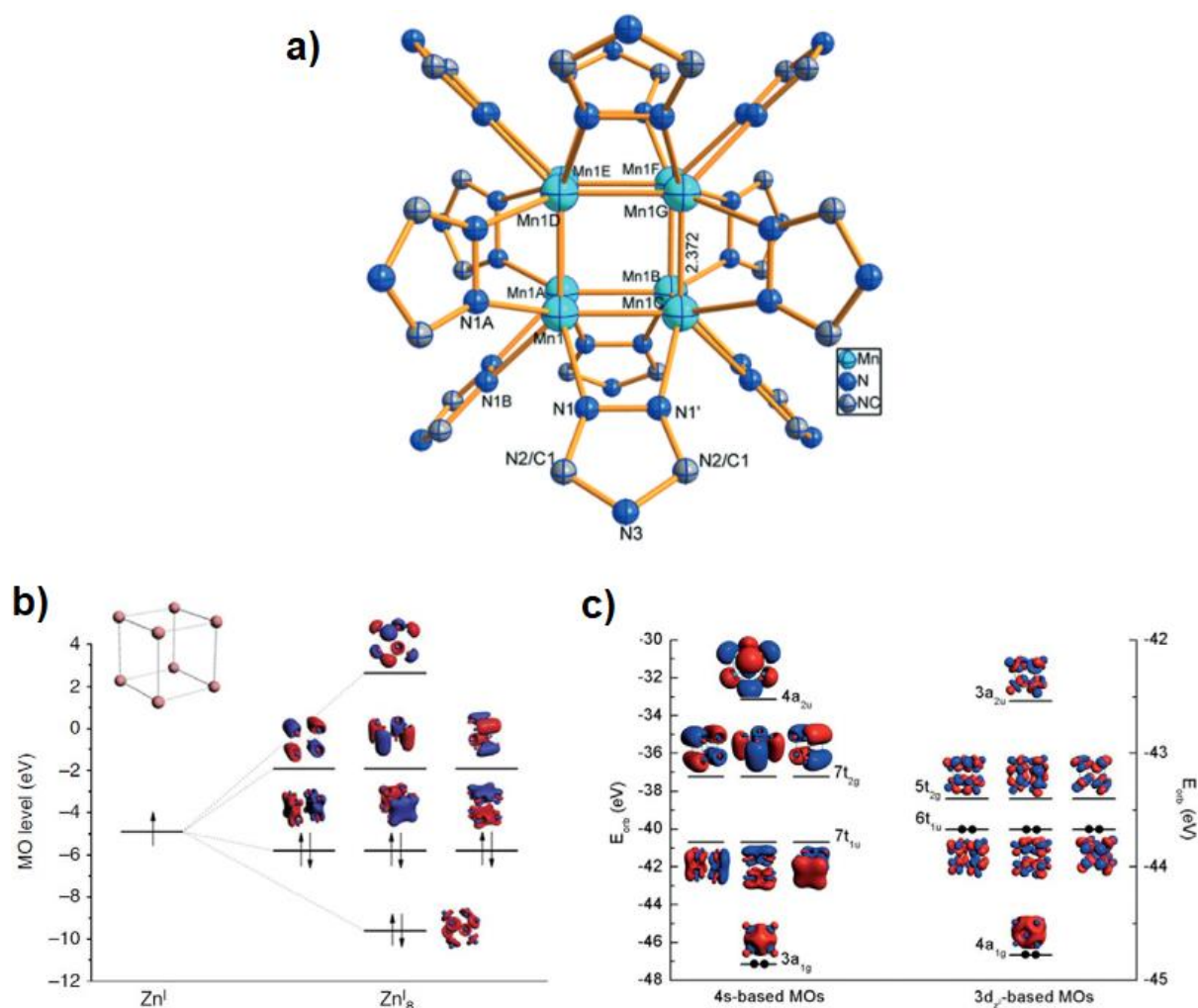
Rys. 38. a) Reaktywność klastrow **T107**ⁿ⁺ ($n = 0, 2, 4$) wobec NO_2 ; b) Struktura molekularna kompleksu **T110**. Legenda: Fe – pomarańczowy, N – niebieski, P – różowy, C – szary.^[121]

Odpowiednia modyfikacja rozgałęzionego liganda do postaci heptaaminowej [$o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_2)_2)_3\text{N}$ (oznaczenie ^{tren}L), która mogła ulegać aż 8-9 deprotonacjom, umożliwiła grupie Betleya otrzymanie oktażelazowego klastra $[(^{\text{tren}}\text{L})_2\text{Fe}_8(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**T110**, Rys. 38b) i jego monoanionu w reakcji metalacji liganda przez $[\text{Fe}_2(\text{Mes})_4]$.^[122] Rdzeń klastra miał budowę oktaedru z dwoma „daszkami”. Wyróżniono pięć nierównocennych centrów żelazowych: i) aksjalne związane z fosfiną, ii) przeciwległe aksjalne, iii-iv) dwie pary ekwatorialnych oraz v) dwa centra nakrywające ściany oktaedru. Badania podatności magnetycznej wykazały antyferromagnetyczne sprzężenia wewnątrz rdzenia $[\text{Fe}_8]$ ($\chi_{\text{MT}} = 12.7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$), które osłabiały się po redukcji do monoanionu ($\chi_{\text{MT}} = 18.4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$).

2.2.8. Inne wybrane multimetaliczne klastry z udziałem wiązania metal-metal

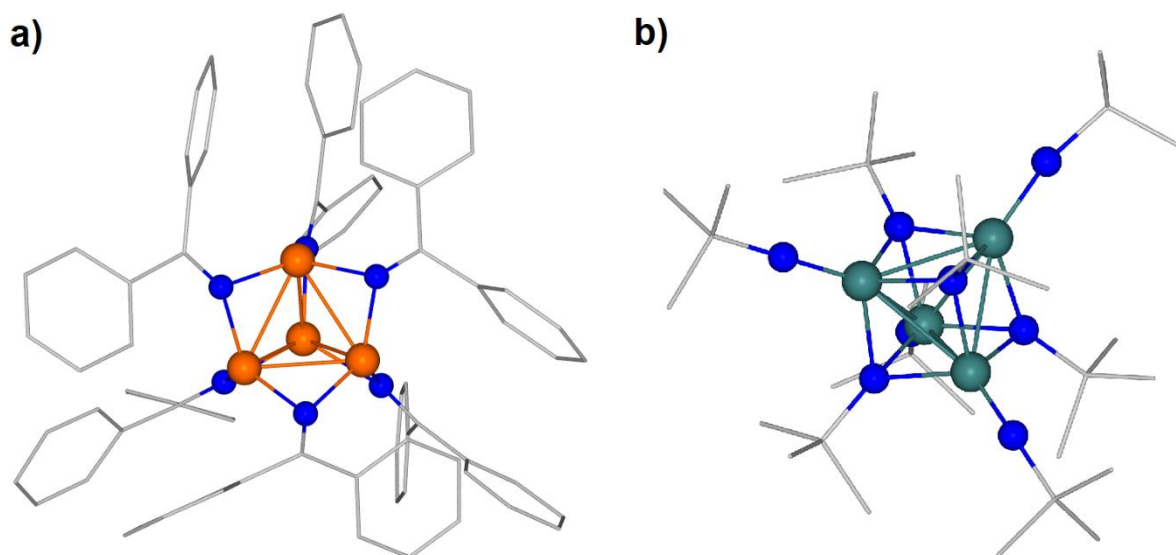
Jeden z najbardziej osobliwych przykładów klastrów multimetalicznych stanowią kompleksy o kubicznym rdzeniu $[\text{Zn}_8]^{8+}$ (**T111**) scharakteryzowane przez grupę Zhao w 2015 roku.^[123] Izostrukturalny klaster $[\text{M}_8]^{8+}$ (**T112**) otrzymano w reakcji cykloaddycji [2+3] jako węzeł organiczno-nieorganicznych materiałów z grupy *Metal-Organic Framework* (MOF).^[124,125] Rolę ligandów stabilizujących pełniły tu jednostki tetrazolowe. Klaster $[\text{Mn}_8]^{8+}$ cechował się idealną kubiczną symetrią O_h i bardzo krótkimi wiązaniami Mn-Mn równymi 2.7170(9) Å (Rys. 39a). Z kolei, rdzeń $[\text{Zn}_8]^{8+}$ wykazywał odstępstwo od kubicznej symetrii do

D_{4h} lub D_{2d} w zależności od rodzaju przeciwjonów stabilizujących (Na lub K), a odległości Zn-Zn wynosiły 2.4910(18) Å dla symetrii D_{4h} oraz 2.27-2.77 Å dla symetrii D_{2d} . Niski stopień utlenienia centrów Mn(I) i Zn(I) został potwierdzony za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS). Przeprowadzone obliczenia DFT dla klastra **T111** wykazały efektywne nakładanie się orbitali 4s atomów Zn i pełną delokalizację ładunku wewnątrz kubicznego rdzenia. Na tej podstawie scharakteryzowano pierwszy przypadek kubicznej aromatyczności, spełniający regułę $6n+2$ – osiem elektronów walencyjnych 4s zajęło cztery orbitale wiążące (a_{1g} i t_{1u}), a cztery orbitale antywiązące pozostały puste (Rys. 389b). Co więcej, manganowy klastery **T112** wykazywał podwójną aromatyczność kubiczną, która wynikała z zapelnienia zarówno orbitalu a_{1g} zbudowanego z orbitali atomowych 4s, jak również orbitali a_{1g} i t_{1u} bazujących na orbitalach $3d_{z^2}$ (Rys. 39c). W rezultacie, reguła $6n+2$ została spełniona dla $n = 0$ i $n = 2$. Kubiczna aromatyczność obydwu klastrów powodowała ich ponadprzeciętną wytrzymałość termiczną oraz wysoką stabilność w roztworach.



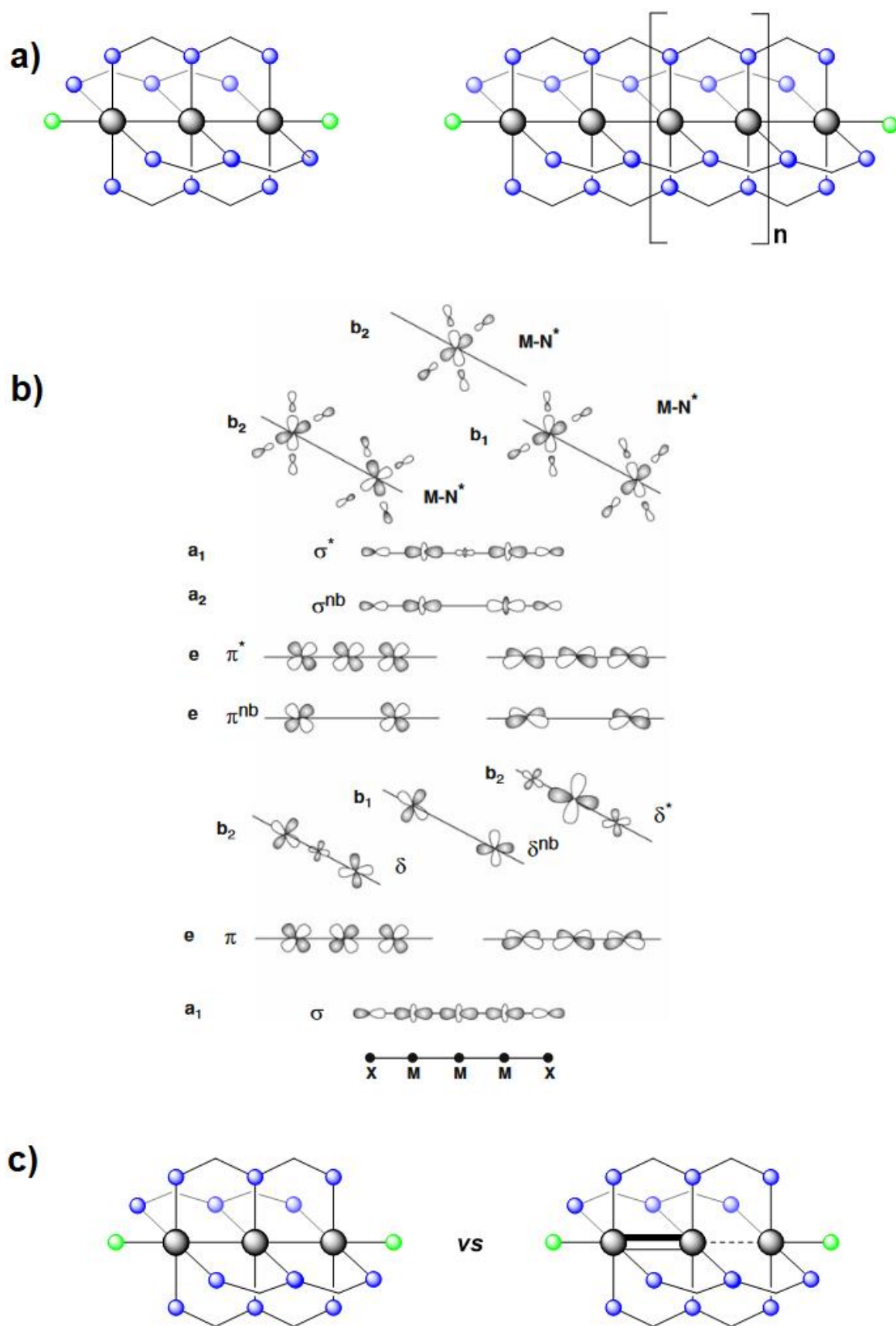
Rys. 39. a) Struktura molekularna klastra **T112**; konfiguracje elektronowe rdzeni $[M_8]^{8+}$ w **T111** (b) i **T112** (c).^[124,125]

W grupie Haytona otrzymano tetrażelazowy klaster $[\text{Fe}_4(\text{NCPh}_2)_6]$ (**T113**, Rys. 40a) w reakcji metatezy pomiędzy FeBr_2 i LiNCPh_2 przy jednoczesnej redukcji za pomocą Zn(s) .^[126] Klaster **T113** składał się z tetraedrycznego rdzenia $[\text{Fe}_4]^{6+}$ otoczonego sześcioma mostkującymi ligandami ketoimidowymi. Odległości Fe-Fe w **113** wynosiły 2.50-2.62 Å. Pojedynczy dublet kwadrupolowy w widmie Mössbauera sugerował równocенność centrów Fe, a zatem całkowitą delokalizację elektronów wewnątrz rdzenia $[\text{Fe}_4]^{6+}$ o mieszanym stopniu utlenienia Fe(I)/Fe(II). Delokalizację potwierdzały pomiary magnetyczne, na podstawie których określono wysoki podstawowy stan spinowy $S = 7$, trwały również w wyższych temperaturach (do 300 K). Kompleks wykazywał właściwości *Single-Molecule Magnet* (SMM) dzięki długim czasom relaksacji w niskich temperaturach, pomimo małej anizotropii ($U_{\text{eff}} = 29 \text{ cm}^{-1}$). Inny imidowy klaster $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})_4(\text{N}^t\text{Bu})_4]$ (**T114**, Rys. 40b) i jego kation $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})_4(\text{N}^t\text{Bu})_4][\text{PF}_6]$ (**T114**⁺) scharakteryzowano w grupie Zdilli.^[127,128] W przeciwieństwie do większości omawianych w niniejszym opracowaniu kompleksów, rdzenie $[\text{Mn}_4]$ odznaczały się wysokim stopniem utlenienia centrów manganowych (+IV lub +IV/V), jednakże odległości Mn-Mn były tu wyjątkowo krótkie (średnio 2.55 Å dla **T114** i 2.50 Å dla **T114**⁺). W obu kompleksach centra Mn wykazywały silne sprzężenia antyferromagnetyczne, stąd ich podstawowy stan spinowy wynosił $S = 0$ i $S = \frac{1}{2}$. Dla kompleksu **T114**⁺ na podstawie badań spektroskopii EPR określono strukturę elektronową rdzenia $[\text{Mn}_4]^{21+}$ jako zdelokalizowany jednoelektronowy rodnik.



Rys. 40. Struktury molekularne kompleksów: a) **T113** oraz b) **T114**. Legenda: N – niebieski, C – szary, Fe – pomarańczowy, Mn – morski.

Najlepiej poznaną dotychczas grupą kompleksów opartych na wiązaniu M-M o liczbie centrów $n > 2$ są *Extended Metal Atom Chains* (EMACs). Struktura EMAC (Rys. 41a) bazuje na liniowym szkielecie złożonym z trzech lub więcej centrów metalicznych, stabilizowanym np. przez ligandy oligo- α -pirydylaminowe.^[129] EMACs przyciągnęły zainteresowanie ze względu na m.in. właściwości magnetyczne^[15,130–133] czy też transport ładunku wzdłuż rdzenia, analogicznie do makroskopowych drutów w elektronice molekularnej.^[134–137] Budowa orbitali molekularnych dla EMAC strukturze $[M_3(dpa)_4X_2]$ (dpa – ligand 2,2'-bipirydylaminowy) została przedstawiona na Rysunku 41b. W kompleksach typu EMAC, orbitale typu σ bazują na orbitalach d_{z^2} , natomiast orbitale π złożone są z orbitali atomowych d_{xz} i d_{yz} . Wśród orbitali o symetrii δ , zestaw o niższej energii polega na orbitalach d_{xy} . Z kolei, zestaw uformowany przez orbitale $d_{x^2-y^2}$ posiada wyższą energię, co wynika ze znaczącej antywiążącej całki nakładania z wolnymi parami elektronowymi należącymi do ekwatorialnych donorowych atomów N. Omawiając EMACs, należy wyróżnić prace Berry'ego, który był jednym z pionierów charakteryzujących tego typu związki. Jednym z głównych zagadnień dla Berry'ego i współpracowników było rozróżnienie rdzeni symetrycznych M-M-M i niesymetrycznych M-M $\cdots$ M (Rys. 41c).^[138–140] Struktura rdzenia była powiązana z rodzajem centrum metalicznego, naturą ligandów mostkujących oraz ew. obecnością ligandów w pozycjach aksjalnych. Wykazano, że zwiększenie asymetrii w rdzeniu $[M_3]$ powodowało słabszą odwracalność procesów redoks, a co za tym idzie, słabszą delokalizację elektronów. Badania pozwoliły potem na efektywną syntezę kompleksów heterometalicznych M-M $\cdots$ M', gdzie silnie związana homometaliczna grupa $[M_2]$ pełniła rolę metaloliganda wobec M'.^[141–144]



Rys. 40. a) Schematyczne przedstawienie EMAC; b) kształty, symetrie i relatywny układ MO dla trójcentryowego EMAC;^[129] c) schematyczne przedstawienie EMACs z równocennymi (po lewej) i nierównocennymi (po prawej) centrami metalicznymi.

2.3. Podsumowanie przeglądu literatury

W ciągu ostatnich 60 lat wiązanie metal-metal przebyło drogę od fundamentalnej ciekawostki do układów intensywnie badanych pod kątem zastosowania w katalizie czy też chemii materiałów. Najbardziej intensywny rozwój tematyki wiązania M-M nastąpił w ostatnich dwóch dekad, gdzie oprócz charakteryzowanych wcześniej przez Cottona homobimetalicznych systemów typu *paddlewheel*, pojawiało się coraz więcej doniesień literaturowych na temat kompleksów heterobimetalicznych oraz klastrów zawierających trzy lub więcej centr metalicznych. Bliska kooperacja pomiędzy centrami metalicznymi umożliwia delokalizację elektronów wewnątrz rdzenia, przez co systemy multimetaliczne oparte na wiązaniu M-M wykazują właściwości nieosiągalne dla klasycznych monocentrycznych kompleksów. Kooperatywność centrów metalicznych znacząco zwiększa ich aktywność w procesach redoks, co jest szczególnie istotne w kontekście aktywacji małych cząsteczek i potencjalnych procesów katalitycznych. Co więcej, w przypadku wysokospinowej konfiguracji elektronowej, delokalizacja ładunku powoduje, że multimetaliczny rdzeń można traktować jako układ pojedynczego spinu, a wysoki stan spinowy utrzymuje się również w temperaturze pokojowej. W tym kontekście, warto wyróżnić kompleksy o rdzeniach zawierających centra Fe lub Co, które mają tendencję do obierania wysokospinowej konfiguracji elektronowej. Obecnie, badania ukierunkowane są w dużej mierze na heterometaliczne systemy o silnie spolaryzowanym wiązaniu M-M oraz na klastry o wielocentrowych rdzeniach, często o wysokiej symetrii. Z drugiej strony, wiele zagadnień wciąż pozostaje dużym wyzwaniem dla chemików, np. projektowanie niskowalencyjnych klastrów czy też multimetalicznych rdzeni o wysokich symetriach i dużej delokalizacji ładunku. Należy się zatem spodziewać dalszych intensywnych badań dotyczących natury wiązania M-M oraz wykorzystania jego właściwości w chemii stosowanej.

3. WYNIKI WŁASNE I DYSKUSJA

Prezentacja wyników własnych obejmuje trzy główne części. Pierwsza z nich dotyczy syntezy i charakteryzacji bimetalicznych kompleksów Fe i V stabilizowanych ligandami formamidynowymi. Otrzymane kompleksy scharakteryzowano przy użyciu szeregu technik pomiarowych (m.in. rentgenograficznych, elektrochemicznych, spektroskopii Mössbauera, pomiarów magnetycznych). W tej części pracy, otrzymane wyniki pozwoliły m. in. na nowe spojrzenie na chemię kompleksów diżelazowych, odmienne od prezentowanego w podręcznikach chemii koordynacyjnej i nieorganicznej. Ponadto, charakterystyka właściwości magnetycznych kompleksów diżelazowych wykazała ich potencjalne zastosowanie w magnetyzmie molekularnym.

Kolejna część pracy dotyczy badań reaktywności formamidynowych kompleksów Fe i V wobec małych cząsteczek, tj. CO₂, CS₂, N₂, O₂ i H₂O. Najobszerniej zbadano zachowanie tych kompleksów względem CO₂, gdzie porównano reaktywność kompleksów monocentrycznych i dwucentrowych. Produkty reakcji scharakteryzowano za pomocą badań rentgenostrukturalnych i spektroskopowych. Na podstawie otrzymanych produktów i przeglądu literatury, zaproponowano odpowiednie mechanizmy reakcji aktywacji małych cząsteczek.

Ostatnia część wyników własnych dotyczy syntezy i charakteryzacji kompleksów żelaza z multidentnymi ligandami bis(β -diketoiminowymi). Przede wszystkim, zaprezentowano tutaj nowy motyw strukturalny, niespotykany dotąd w literaturze – niskowalencyjne heksażelazowe klastry o bitetraedrycznych rdzeniach, opartych na wiązaniach metal-metal.

3.1. Synteza i charakterystyka formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II)

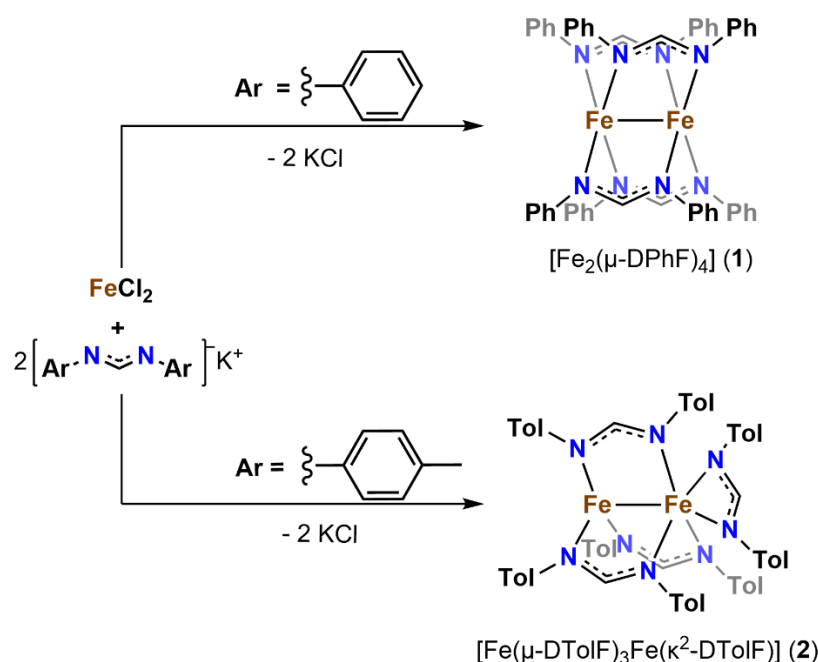
Idea pracy z bimetalicznymi formamidynowymi kompleksami typu *paddlewheel* bezpośrednio czerpie z dokonań Cottona i współpracowników oraz zakłada pewne rozwinięcie i uzupełnienie tych badań. W ubiegłym wieku scharakteryzowano szeroki zakres amidynowych kompleksów typu *paddlewheel*, obejmujący większość metali przejściowych.^[10] Niemniej jednak, zwraca uwagę stosunkowo mała liczba prac dotyczących reaktywności tych związków. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że zdecydowana większość kompleksów typu *paddlewheel* posiada symetrię D_{4h} i niskospinową konfigurację bimetalicznego rdzenia, co powoduje wysoką stabilność wiązania M-M i niską aktywność redoks nawet niskowalencyjnych centrów metalicznych. W odróżnieniu od zdecydowanej większości kompleksów metali przejściowych typu *paddlewheel*, diżelazowy kompleks [Fe₂(μ -DPhF)₄] (**1**) posiada niższą symetrię D_{2d}, a obliczenia DFT przewidywały wysokospinową konfigurację elektronową o S = 4, jednak do tej

pory wyraźnie brakowało charakterystyki fizykochemicznej właściwości związku **1**.^[31–33] Wysoki podstawowy stan spinowy i prawdopodobne słabe oddziaływanie Fe-Fe sugerowały wysoką aktywność kompleksu **1** wobec małych cząsteczek, stąd też w niniejszej pracy postanowiono podjąć badania dotyczące syntezy i reaktywności formamidynowych kompleksów diżelazowych. Wśród metali przejściowych 4 szeregu, tetragonalne formamidynowe kompleksy typu *paddlewheel* scharakteryzowano dla V, Cr, Fe, Co i Ni. W kontekście reaktywności, szczególnie interesujące wydają się również kompleksy diwanadowe, które pomimo silnego wiązania M-M (FBO = 3, 3.5), posiadają centra metaliczne na +II stopniu utlenienia, co sugeruje ich potencjalnie silną aktywność redoks.^[25–27] Dotychczasowe doniesienia literaturowe wskazują na silne właściwości redukujące centrów V(II) i V(III), które mogą ulegać wieloelektronowym procesom redoks, utleniając się do V(III), V(IV) i V(V). Ponadto, reaktywność niskowalencyjnych kompleksów wanadowych pozostaje w znaczącej mierze niezbadana, co spowodowało podjęcie tej tematyki w niniejszej pracy.

3.1.1. Synteza i charakterystyka formamidynowych kompleksów o rdzeniu $[\text{Fe}_2]^{4+}$

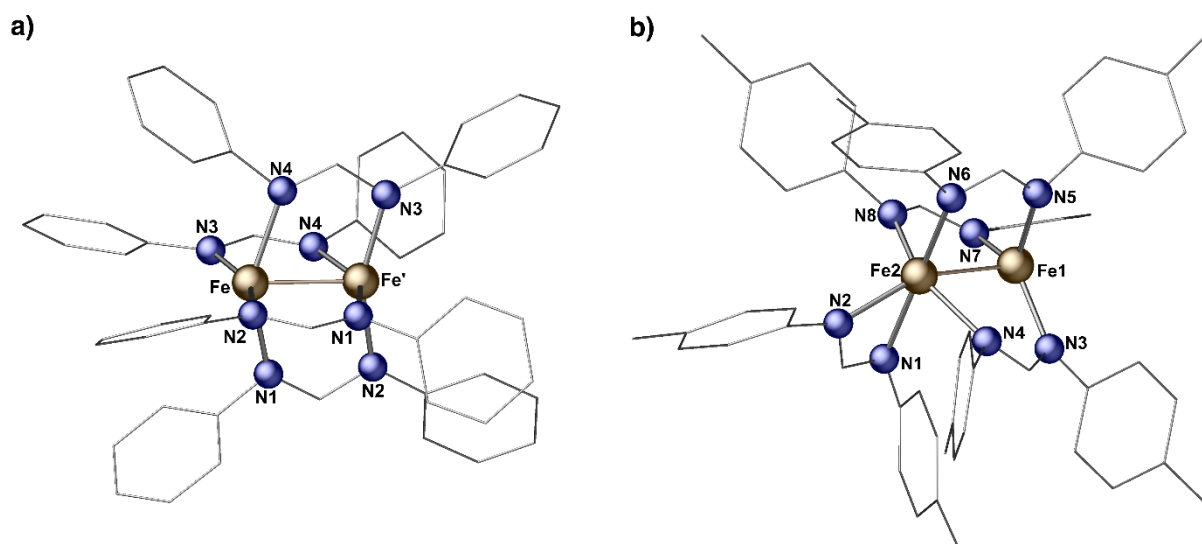
Synteza kompleksu **1** została opisana w latach 90-tych przez Cottona i składała się z dwóch etapów: reakcji addycji neutralnej formamidyny DPhFH do FeCl_2 i utworzeniu się prekursora $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{DPhFH})_2]$, a następnie jego deprotonacji przez BuLi, co ostatecznie prowadziło do powstania produktu docelowego.^[32] Wykorzystując doświadczenie zespołu macierzystego, zaprojektowano uproszczoną ścieżkę syntezy związku **1**, polegającą na reakcji metatezy pomiędzy FeCl_2 i ligandem N,N'-difeniloformamidynowym w formie soli potasowej DPhFK (Rys.42). Reakcję prowadzono w THF w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Czerwone monokryształy związku **1** otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego z wydajnością ok 65%.

Kompleks **1** wykazywał stosunkowo słabą rozpuszczalność w THF oraz był nierozpuszczalny m.in. w toluenie i benzenie, co mogłoby utrudnić późniejsze badania reaktywności. Z tego powodu, zdecydowano się na niewielką modyfikację liganda formamidynowego – w miejsce podstawnika fenyłowego przy atomach N, wprowadzono grupę p-toluenową, co miało ogromny wpływ na budowę otrzymanego kompleksu (*vide infra*). Sól potasową liganda N,N'-di(p-tolilo)formamidynowego (DTolFK) poddano opisanej powyżej procedurze metatezy z FeCl_2 . Powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu produktu reakcji w toluenie prowadziło do powstania czerwonych monokryształów kompleksu $[\text{Fe}(\mu\text{-DTolF})_3\text{Fe}(\kappa^2\text{-DTolF})]$ (**2**) z wydajnością ok. 75%.



Rys. 42. Synteza kompleksów 1 i 2.

W celu przedstawienia, w jakim stopniu subtelne zmiany w ligandzie formamidynowym wpływają na strukturę molekularną kompleksów diżelazowych, związki **1** i **2** zostaną omówione jednocześnie i porównywane. Prezentowane badania udokumentowano w 2022 w publikacji w renomowanym czasopiśmie *Chemistry – A European Journal*.^[34] Struktura molekularna kompleksu **1** została wcześniej opisana przez Cottona,^[32] lecz na potrzeby tej pracy scharakteryzowano ją ponownie za pomocą badań rentgenostrukturalnych. Struktura molekularna **1** może być opisana jako zdeformowany kompleks typu *paddlewheel*, posiadający rdzeń $[\text{Fe}_2]^{4+}$ i cztery mostkujące ligandy formamidynowe (Rys. 43a). Struktura wykazuje odstępstwo od typowej dla kompleksów typu *paddlewheel* symetrii D_{4h} do symetrii D_{2d} . Objawia się to przez przesunięcie par naprzeciwległych mostków formamidynowych w przeciwnych kierunkach wzdłuż osi Fe-Fe. W rezultacie, wiązania Fe-N nie są równe – można wyróżnić dwa dłuższe (ok. 2.17 Å) i dwa krótsze (ok. 2.01 Å), jak pokazano w Tabeli 1. Odległość Fe-Fe wynosi 2.458(1) Å, porównywalnie do innych kompleksów z udziałem wiązania Fe-Fe,^[21] a jednocześnie jest znacznie krótsza niż np. w karboksylanowych kompleksach diżelazowych typu *paddlewheel*, nie wykazujących znaczących interakcji Fe-Fe.^[145,146]



Rys. 43. Struktury molekularne kompleksów **1** (a) i **2** (b). Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

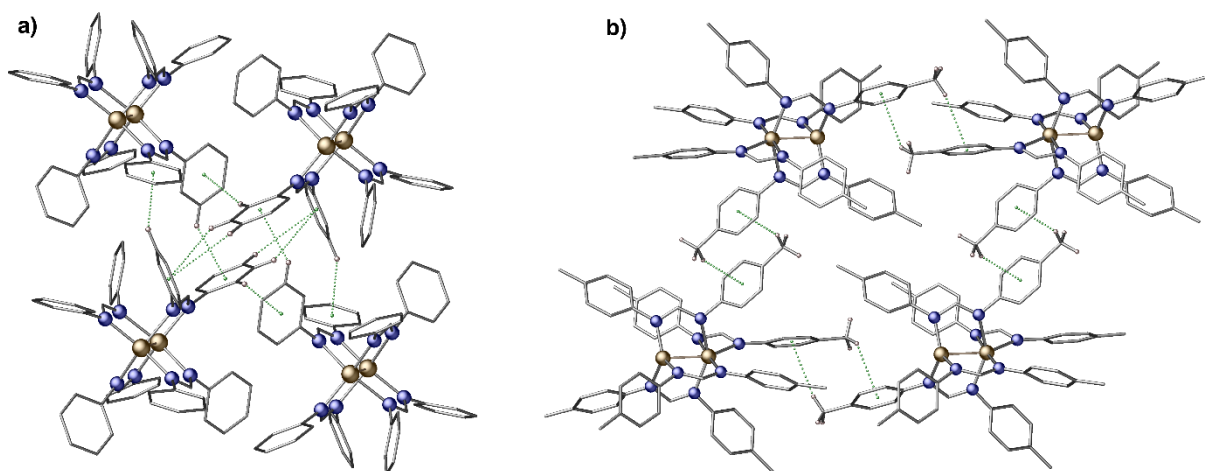
Tab. 1. Wybrane długości wiązań w kompleksach **1** i **2**.

1		2			
Fe1-Fe1'	2.458(1)	Fe1-Fe2	2.517(1)	Fe2-N2	2.159(2)
Fe1-N1	2.161(2)	Fe1-N3	1.957(2)	Fe2-N4	2.170(2)
Fe1-N2	2.011(2)	Fe1-N5	1.985(2)	Fe2-N6	2.133(2)
Fe1-N3	2.015(2)	Fe1-N7	1.972(2)	Fe2-N7	2.143(2)
Fe1-N4	2.170(2)	Fe2-N1	2.203(2)		

Kompleks **2** posiada niespotykaną wcześniej asymetryczną strukturę molekularną, zawierającą rdzeń $[\text{Fe}_2]^{4+}$, mostkowany trzema ligandami formamidynowymi (Rys. 43b). Czwarty ligand DPhF^- jest *quasi*-koplanarny do jednego z mostków i chelatuje centrum Fe2. W rezultacie, centra żelazowe są nierównocenne. Otoczenie Fe1 posiada przybliżoną geometrię sfery koordynacyjnej w kształcie bipiramidy trygonalnej, natomiast Fe2 wykazuje pseudooktaedryczną geometrię. Podobnie jak w przypadku struktury **1**, występują tu dłuższe i krótsze wiązania Fe-N: 1.95-1.99 Å i 2.13-2.20 Å (Tab. 1), jednakże w kompleksie **2** wszystkie krótsze wiązania Fe-N są zlokalizowane wokół czterokoordynacyjnego centrum Fe1. Wiązania C-N w grupach amidynowych są niemal równe (różnice długości do 0.02 Å), co świadczy o efektywnej dystrybucji ładunku wewnątrz grup N-C-N (obliczone ładunki Mullikena na atomach N mieszczą się w zakresie 0.25-0.29). Zatem, znacząco dłuższe wiązania Fe-N przy sześciokoordynacyjnym centrum Fe2 sugerują zrównoważoną dystrybucję ładunku. Zgadza się to z obliczeniami populacji Mullikena, według których ładunek na centrach Fe jest bardzo podobny i wynosi 0.60 dla Fe1 i 0.54 dla Fe2. Odległość Fe-Fe w strukturze **2** jest nieznacznie dłuższa niż w **1** i wynosi 2.517(1) Å, jednak również sugeruje występowanie znaczących oddziaływań Fe-Fe. Należy w tym miejscu podkreślić, że kompleks **2** to pierwszy dotychczas scharakteryzowany homobimetaliczny asymetryczny kompleks z symetrycznie zbudowanymi

ligandami. Bimetaliczne kompleksy o podobnej asymetrycznej geometrii zostały do tej pory zaobserwowane jedynie w układach heteroleptycznych, heterometalicznych lub dla ligandów mostkujących o różnych atomach donorowych.^[66,147,148]

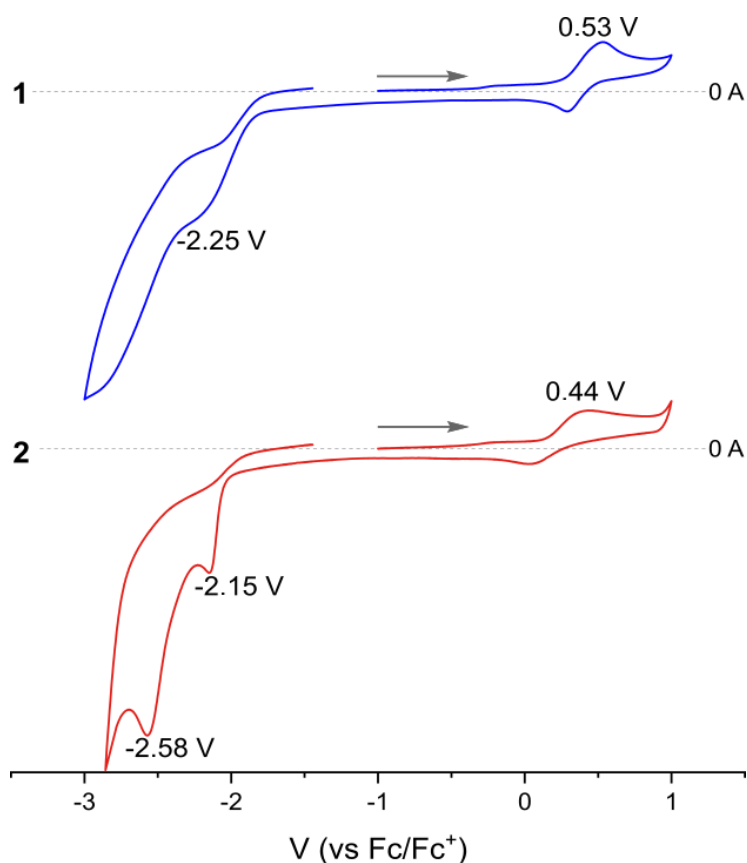
W celu wyjaśnienia różnic w budowie kompleksów **1** i **2**, w pierwszej kolejności przeprowadzono analizę ich upakowania w sieci krystalicznej. Kompleks **1** krystalizuje w grupie przestrzennej $C2/c$, a jego supramolekularne uporządkowanie jest determinowane przez system kooperatywnych międzycząsteczkowych oddziaływań $C-H\cdots\pi$ (Rys. 44a), które układają molekuly **1** w warstwy 2-D. Z kolei, kompleks **2** krystalizuje w grupie przestrzennej o znacznie mniejszej symetrii, $P-1$, a najistotniejsze oddziaływania niekowalencyjne są zlokalizowane pomiędzy antyrównoległymi grupami toliłowymi (Rys. 44b). Zatem, wprowadzenie podstawnika metylowego w pozycji *para* aromatycznego N-podstawnika miało decydujący wpływ na strukturę supramolekularną – jak powszechnie wiadomo, pierścienie fenyłowe opierają się na T-kształtnych oddziaływaniach $C-H\cdots\pi$, a grupy toliłowe preferują antyrównoległy π -stacking. Zatem, różnica w niekowalencyjnych oddziaływaniach aromatycznych N-podstawników mogła znacząco przyczynić się do zróżnicowania struktur **1** i **2** oraz do niespotykanej wcześniej geometrii kompleksu **2**.



Rys. 44. Struktura supramolekularna kompleksów **1** (a) i **2** (b). Wybrane atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

Kompleksy **1** i **2** zostały scharakteryzowane pod kątem właściwości redoks za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV). Jak pokazano na Rysunku 45, obydwa kompleksy wykazują jeden *quasi*-odwracalny proces utleniania (względem Fc^+/Fc) przy 0.53 (**1**) i 0.44 V (**2**). Prawdopodobnie odpowiada to usunięciu elektronu z wysokoenergetycznego orbitalu δ^* i uformowaniu się kationu $[Fe_2L_4]^+$.^[149] Słaba odwracalność procesu może być wytłumaczona przez nietrwałość tworzącego się kationu i jego rozpad m.in. do trischelatu $[FeL_3]$.^[150] Obydwa

kompleksy wykazują nieodwracalny proces redukcji przy -2.25 (**1**) i -2.15 V (**2**), który najprawdopodobniej odpowiada dysocjacji jednego z ligandów formamidynowych i utworzeniu się trygonalnego kompleksu typu *paddlewheel* $[\text{Fe}_2\text{L}_3]$ opartego na rdzeniu $[\text{Fe}_2]^{3+}$. Na woltamperogramie kompleksu **2** można zaobserwować również inny proces redukcji przy -2.58 V, jednak taki wzrost wartości natężenia prądu odnosi się do rozpadu ligandów formamidynowych. Podsumowując, obydwa kompleksy wykazują po jednym procesie utleniania i redukcji zlokalizowanym na rdzeniu $[\text{Fe}_2]$ przy zbliżonych potencjałach, co sugeruje podobne poziomy energetyczne zaangażowanych w procesy redoks orbitali. Niewielkie różnice w potencjałach redoks mogą wynikać z różnych symetrii obu związków. Asymetryczny kompleks **2** posiada stosunkowo dłuższe wiązania Fe-N od liganda chelatującego, przez co **2** może być bardziej „elastyczny” w potencjalnych przegrupowaniach wywołanych procesami przeniesienia elektronu.

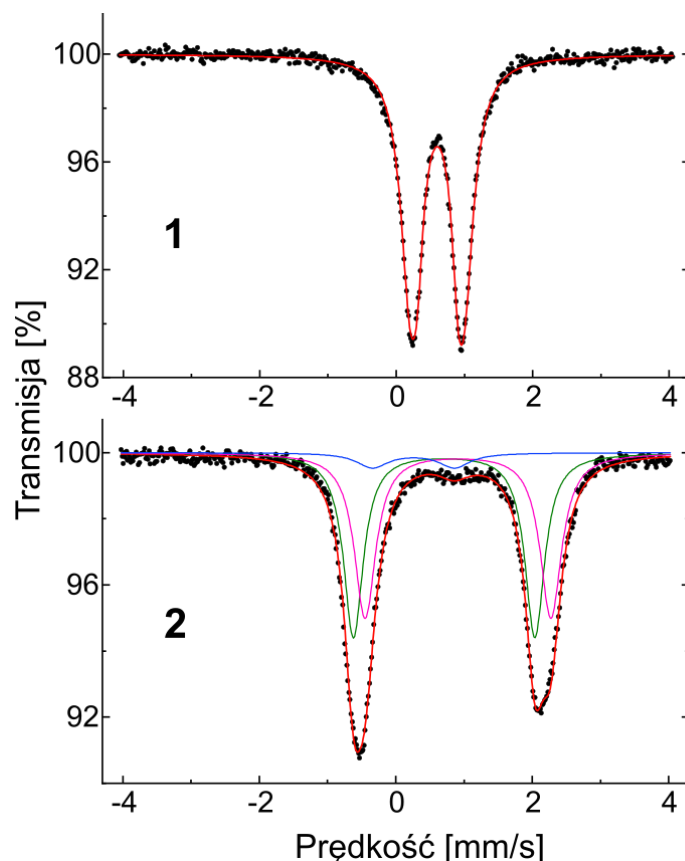


Rys. 45. Woltamperogramy dla kompleksu **1** (góra) i **2** (dół) względem Fc^+/Fc zmierzone w 0.1 M-roztworze $[\text{TBA}(\text{PF}_6)]/\text{THF}$ w temperaturze pokojowej; szybkość skanowania 0.1 V/s.

W celu dalszej charakteryzacji struktury elektronowej obydwu kompleksów, zmierzono widma spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w 78 K (Rys. 46). W widmie kompleksu **1** widoczny jest pojedynczy dublet kwadrupolowy ($\delta = 0.600$ mm/s, $|\Delta E_Q| = 0.786$ mm/s), co potwierdza równocенność centrów Fe. Stosunkowo niska wartość przesunięcia izomerycznego δ i wąskie

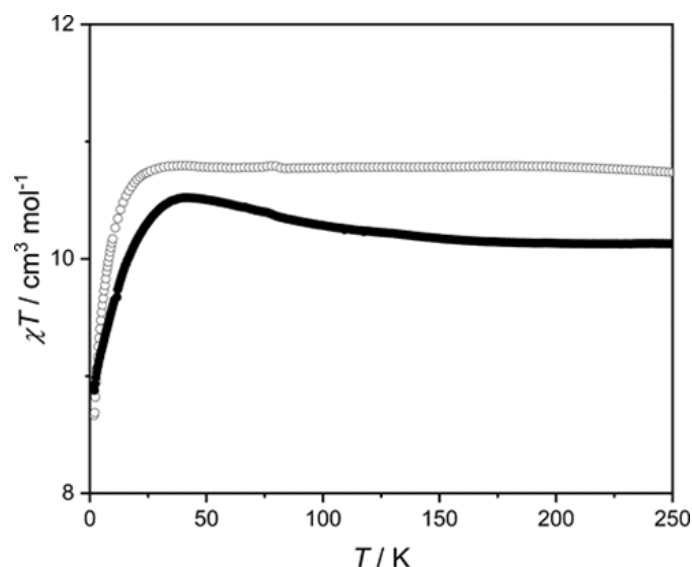
rozszczerzenie kwadrupolowe $|\Delta E_Q|$ są typowe raczej dla niskospinowych centrów Fe(II). Z drugiej strony, w literaturze można spotkać dużą różnorodność parametrów Mössbauera dla centrów Fe(II), których otoczenie elektronowe silnie zależy od natury ligandów i geometrii sfery koordynacyjnej. Co więcej, niektóre doniesienia literaturowe wskazują na możliwość stosunkowo niskich przesunięć izomerycznych dla wysokospinowych kompleksów diżelazowych wykazujących znaczące oddziaływania M-M, np. **T31-Fe** oraz tris(amidynoamidowy) kompleks $[\text{Fe}_2]^{4+}$ scharakteryzowany w grupie Lu cechują się niemal identycznymi parametrami δ jak **1**.^[63,76] Wąskie rozszczerzenie kwadrupolowe $|\Delta E_Q|$ może być wytłumaczone oddziaływaniami w polu krystalicznym jonów Fe(II).^[151]

W widmie kompleksu **2** widoczny jest szeroki niesymetryczny dublet kwadrupolowy, który według najlepszego dopasowania składa się z dwóch nakładających się sygnałów o porównywalnej intensywności. Dwa dublety kwadrupolowe zlokalizowane są przy $\delta = 0.709 \text{ mm/s}$, $|\Delta E_Q| = 2.658 \text{ mm/s}$ oraz $\delta = 0.912 \text{ mm/s}$, $|\Delta E_Q| = 2.724 \text{ mm/s}$, co jasno wskazuje na obecność dwóch wysokospinowych centrów Fe(II). Naturalnie, centra Fe nie mogą być równocenne z uwagi na różną sferę koordynacyjną, jednak widmo wskazuje na równomierny rozkład gęstości elektronowej między nimi. Koreponduje to ze znacząco dłuższymi wiązaniami Fe-N przy sześciokoordynacyjnym centrum Fe2. Porównując otrzymane widmo z widmem dla kompleksu **T31-Fe** o podobnej geometrii, można przypisać dublet przy $\delta = 0.912 \text{ mm/s}$ do czterokoordynacyjnego centrum Fe1, a dublet przy $\delta = 0.709 \text{ mm/s}$ do centrum Fe2. Tak duże zróżnicowanie parametrów widm kompleksów **1** i **2** należy wytłumaczyć przez różne otoczenie koordynacyjne poszczególnych centrów żelazowych. Dla kompleksów multiżelazowych, a zwłaszcza opartych na wiązaniu Fe-Fe, liczba opublikowanych widm spektroskopii Mössbauera jest niewielka, co komplikuje jednoznaczną analizę tych wyników.



Rys. 46. Widma spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w zerowym polu magnetycznym w 78 K dla kompleksów **1** i **2**. Czerwone linie odpowiadają całosciowemu dopasowaniu, W widmie poniżej niebieska linia odpowiada zanieczyszczeniu Fe(III) (5%). Parametry Mössbauera $\delta(|\delta E_Q|)$ są następujące: 0.600(0.786) mm/s dla **1** oraz 0.709(2.658) mm/s (zielona linia) i 0.912(2.724) (różowa linia) dla **2**.

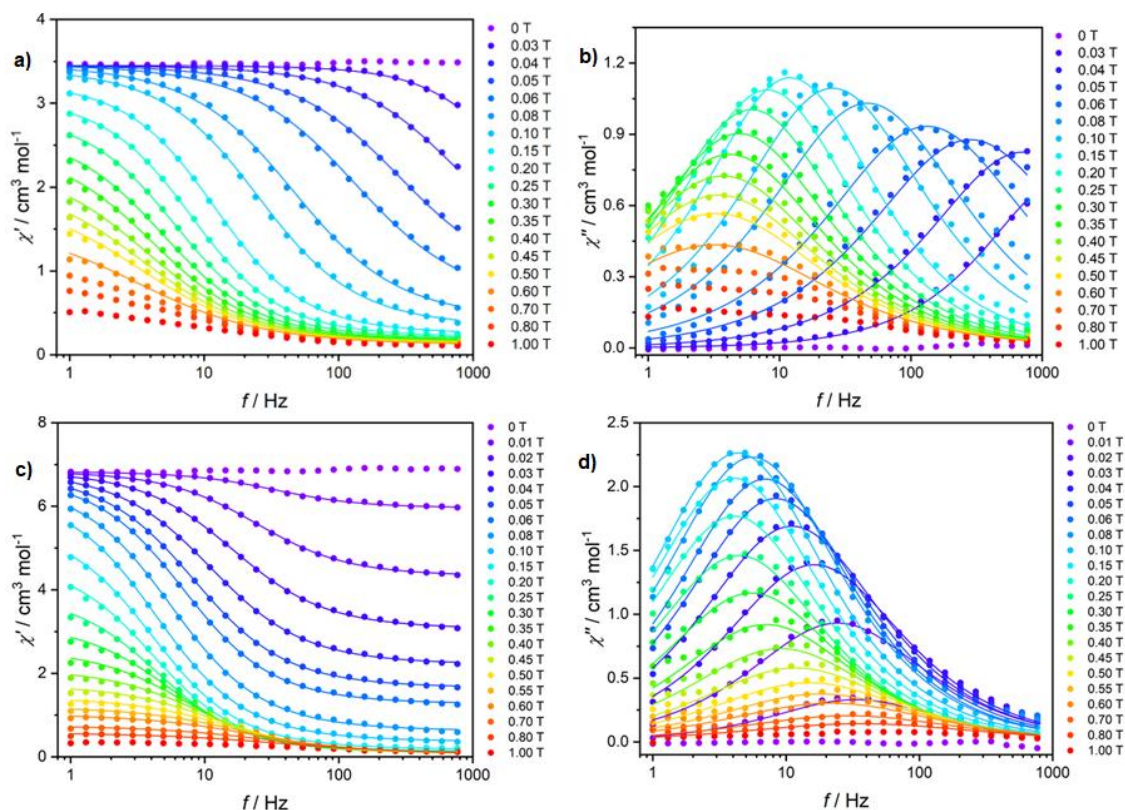
Wysoki stan spinowy kompleksów **1** i **2** został jednoznacznie potwierdzony przez pomiary magnetyczne. Badania były prowadzone na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w współpracy z dr hab. Dawidem Pinkowiczem. Wartości iloczynu podatności magnetycznej i temperatury χT wynosiły $10.1 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ dla **1** i $10.7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ dla **2** w 250 K (Rys. 47), co znacznie przekracza wartość $6.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ obliczoną dla dwóch nieoddziałujących centrów Fe(II) o współczynniku magnetogirycznym $g = 2.0$. Otrzymane wartości χT nieznacznie przekroczyły wartość $10.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ obliczoną dla $g = 2.0$ i $S = 4$, wskazując na podstawowy stan spinowy $S = 4$ dla **1** i **2**, trwały w zakresie temperatur 1.8-250 K. Obydwa kompleksy wykazują różny spadek zależności $\chi T(T)$ w niskich temperaturach (do 2K), co wynika ze znaczącej anizotropii magnetycznej. Ponadto, zależność $\chi T(T)$ dla **1** wykazuje płaskie maksimum przy 42 K – może to być rezultatem częściowego uporządkowania się kryształów wzdłuż łatwej osi magnetyzacji pomimo zamrożenia próbki w oleju parafinowym przed umieszczeniem jej w polu magnetycznym.



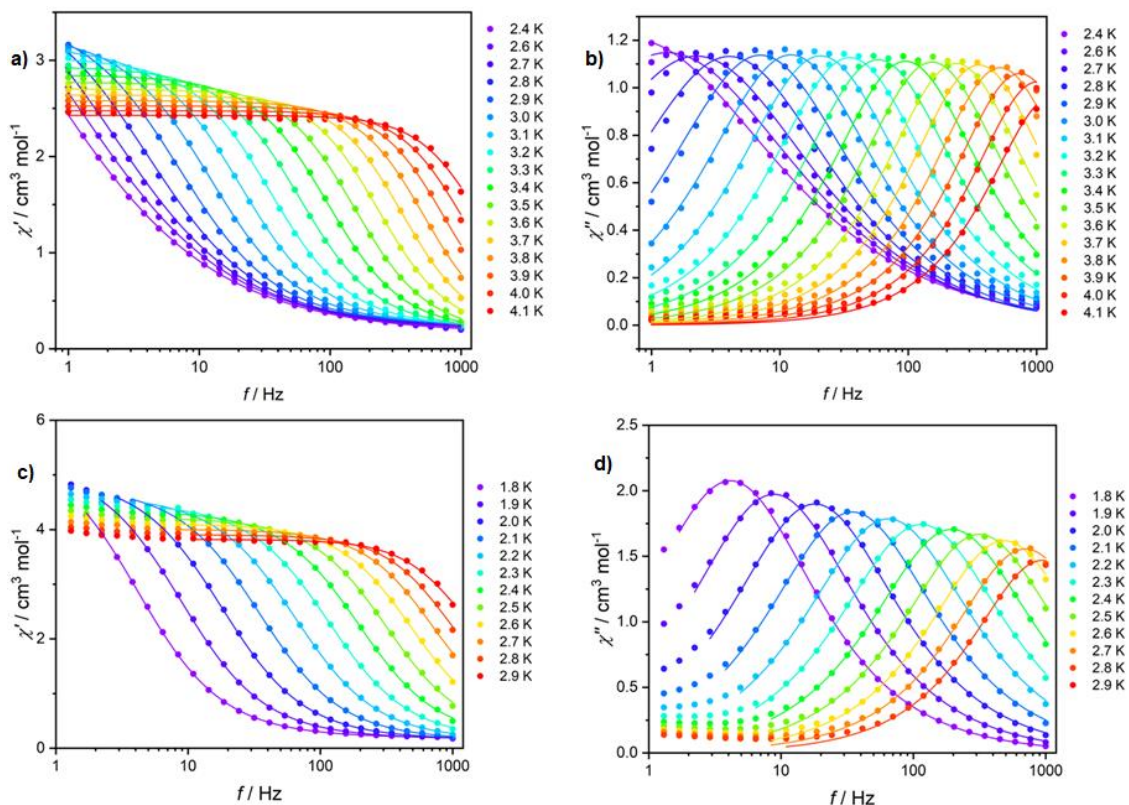
Rys. 47. Zależność $\chi T(T)$ dla **1** (pełne kółka) i **2** (puste kółka) w polu $H_{DC} = 0.1$ T.

Wysokospinowy stan podstawowy $S = 4$ i domniemana anizotropia przyczyniły się do dalszych badań magnetycznych kompleksów **1** i **2** pod kątem *Single-Molecule Magnets*. Przeprowadzono pomiary dynamicznej podatności magnetycznej dla obydwu kompleksów, jednak nie zauważono sygnałów *out-of-phase* przy zerowym polu DC – prawdopodobną przyczyną było szybkie kwantowe tunelowanie magnetyzacji (QTM). Efekt ten był efektywnie wygaszany podczas przyłożenia stałego pola magnetycznego DC, co prowadziło do obserwacji powolnej relaksacji magnetycznej kompleksów **1** i **2** (Rys. 48).

Sygnały zmiennoprądowej podatności magnetycznej zostały dopasowane przy użyciu ogólnego modelu Debye’a dla pojedynczego procesu relaksacji.^[152] Zwiększanie pola DC wydłużało czas relaksacji magnetycznej τ dla **2** do osiągnięcia wartości 0.15 T, gdy relaksacja była przyspieszana w związku z rozpoczęciem procesu relaksacji bezpośredniej. Z drugiej strony, zmiana pola magnetycznego z 0.15 do 1 T nie wydawała się znacząco przesuwac maksimów χ'' , prowadząc raczej do silnego poszerzenia sygnału. Niezmienność czasu relaksacji magnetycznej pod wpływem silnego pola magnetycznego > 0.45 T dla kompleksu **1** może oznaczać zjawisko *phonon bottle-neck*, który ogranicza wpływ relaksacji bezpośredniej i zapobiega skróceniu czasu relaksacji w wyższych polach magnetycznych. Zatem, termiczna zależność czasu relaksacji magnetycznej dla **1** i **2** została zbadana przy optymalnym polu DC równym 0.15 T (Rys. 49).

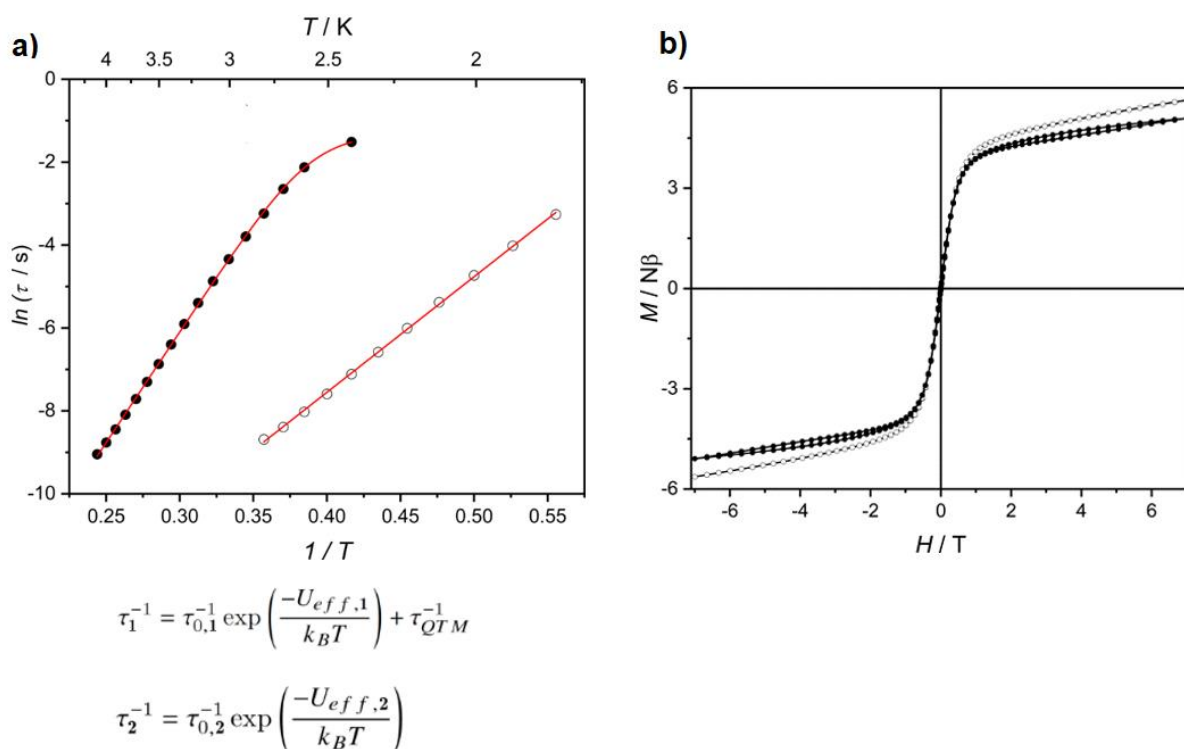


Rys. 48. Zależności częstotliwości od podatności magnetycznej *in-phase* (χ') i *out-of-phase* (χ'') dla kompleksów 1 (a,b) i 2 (c,d) zmierzone w temperaturze 1.8 K w zmiennym polu magnetycznym 0.0 – 1.0 T. Linie ciągłe obrazują najlepsze dopasowanie do modelu Debye'a.



Rys. 49. Zależności częstotliwości od podatności magnetycznej *in-phase* (χ') i *out-of-phase* (χ'') dla kompleksów 1 (a,b) i 2 (c,d) zmierzone w polu magnetycznym 0.15 T w zakresie temperatur 2.4 – 4.1 K (χ') i 1.8 – 2.9 K (χ''). Linie ciągłe obrazują najlepsze dopasowanie do modelu Debye'a.

Kompleks **1** spełniał prawo Arrheniusa z $\tau_0 = 2.4 \cdot 10^{-10}$ s i $U_{\text{eff}} = 53.5(2)$ K do temperatury 2.6 K, gdy to proces QTM zaczynał odpowiadać za relaksację magnetyczną (Rys. 50a). W rezultacie, kompleks **1** wykazywał „motylkową” pętlę histerezy magnetycznej przy 1.8 K (Rys. 50b), która pozostawała otwarta jedynie w zakresie pól 1-6 T, gdy proces QTM był tłumiony przez silne pole magnetyczne. Ten typ pętli histerezy jest zgodny z przewidywanym efektem *phonon bottle-neck* dla kompleksu **1**. Z kolei, relaksacja magnetyczna kompleksu **2** pod przyłożonym polem DC równym 0.15 T spełnia prawo Arrheniusa w badanym zakresie temperatur i może być w zupełności opisana jako mechanizm relaksacji Orbacha z $\tau_0 = 7.5(6) \cdot 10^{-9}$ s i $U_{\text{eff}} = 27.9(2)$ K. W tym przypadku stosunkowo niewielka wartość bariery magnetyzacji i wynikający z tego szybki proces relaksacji wyklucza występowanie magnetycznej pętli histerezy do 1.8 K (Rys. 50b).

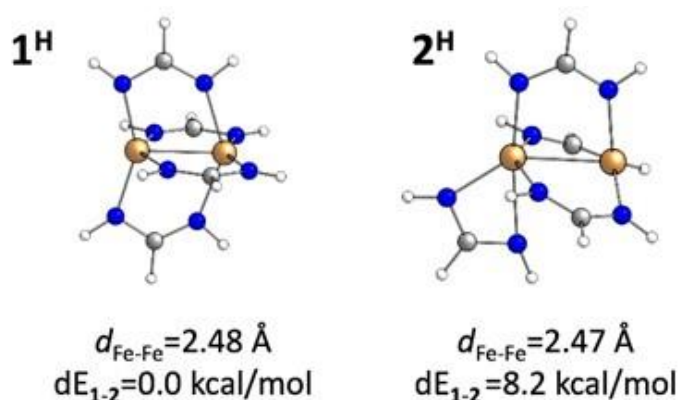


Rys. 50. a) Zależność Arrheniusa czasu relaksacji τ (logarytmicznie) od $1/T$ dla **1** (pełne kółka) i **2** (puste kółka) w polu $H_{\text{DC}} = 0.15$ T. Czerwone linie obrazują najlepsze dopasowanie do równań pod rysunkiem; b) zależności $M(H)$ dla **1** (pełne kółka) i **2** (puste kółka) dla $T = 1.8$ K.

Porównanie efektywnych barier odwrócenia magnetyzacji $U_{\text{eff}} = 53.5$ K dla **1** (symetria osiowa D_{2d}) z $U_{\text{eff}} = 27.9$ K dla asymetrycznego kompleksu **2** wskazuje, że silnie aksjalne kompleksy diżelazowe posiadają duży potencjał jako SMMs. Ewentualne przyszłe modyfikacje podobnych kompleksów do symetrii D_{4h} mogłyby zintensyfikować powolną relaksację magnetyczną, prowadząc do otwartej magnetycznej pętli histerezy nawet w zerowym polu magnetycznym.^[153] Inna obiecująca strategia zakłada projektowanie wielocentrowych klastrów

z udziałem wiązania Fe-Fe, jak pokazano w części literaturowej na przykładzie badań grupy Betleya.

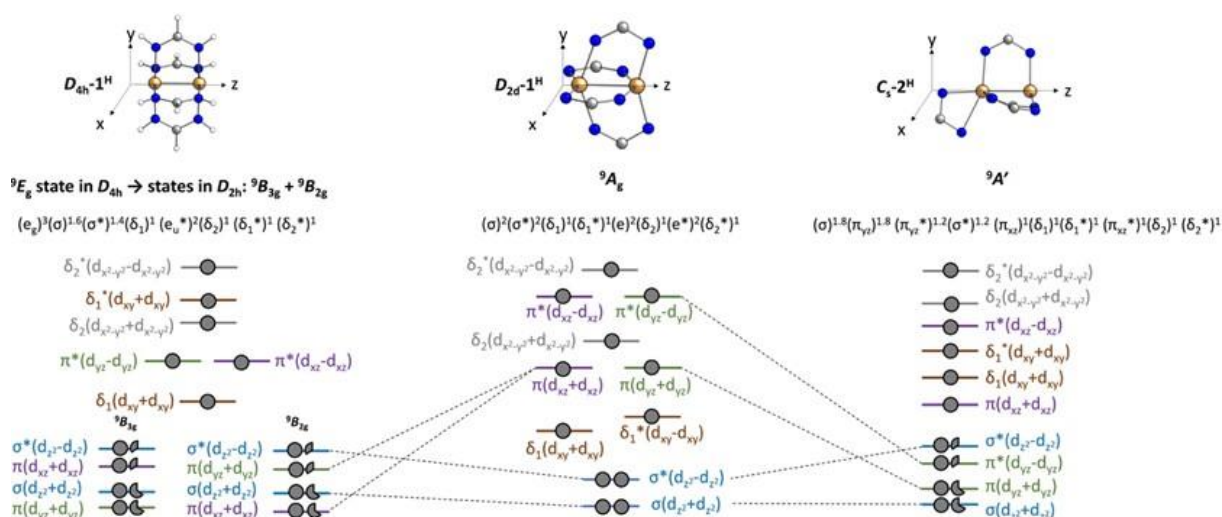
W ostatnim etapie badań, przeprowadzono obliczenia *ab-initio* w celu wyznaczenia konfiguracji elektronowych dla obydwu kompleksów. Badania były prowadzone we współpracy z dr hab. Adamem Kubasem z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk. Wykonane wstępne optymalizacje geometrii kompleksów **1** i **2** w fazie gazowej wykazały silną zależność odległości Fe-Fe od zastosowanego przybliżonego funkcjonału gęstości elektronowej, co zazwyczaj oznacza zmianę struktury elektronowej przy zmianie funkcjonału. Aby uniknąć tego problemu, w pierwszej kolejności wyznaczono geometrie układów modelowych **1^H** i **2^H** (Rys. 51), dla których możliwe jest zastosowanie dokładniejszych wieloreferencyjnych metod opartych na funkcjach falowych.



Rys. 51. Struktury kompleksów modelowych **1^H** i **2^H**, stanowiących podstawę przeprowadzonych obliczeń kwantowochemicznych. Na rysunku zaznaczono odległości Fe-Fe i różnice energii pomiędzy obydwoma formami, obliczonymi z zastosowaniem funkcjonału PBE0. Legenda: Fe – pomarańczowy, N – niebieski, C – szary, H – biały.

Według pracy Timmera i Berry’ego, odstępstwo kompleksu **1^H** od idealnej symetrii D_{4h} do D_{2d} jest spowodowane efektem Jahn-Tellera, tj. deformacja symetrii znosiła degenerację orbitali molekularnych π_{xz} i π_{yz} , a zmieniona geometria molekuly posiadała mniejszą energię i niezdegenerowaną konfigurację elektronową $\sigma^2 e^3 \delta^1 \delta^* 1 e^* 2 \sigma^* 1 \delta^1 \delta^* 1$.^[33] Przeprowadzone w ramach niniejszych badań wstępne obliczenia DFT (*vide infra* obliczenia stałych sprzężeń J) pokazały, że konfiguracja D_{2d} -**1^H** jest faworyzowana w przypadku zastosowania potencjałów GGA (*Generalised Gradient Approximation*), np. BP86.^[154] Z kolei, w przypadku uwzględnienia wymiany Hatree-Focka, najbardziej stabilną konfiguracją okazała się $\sigma^2 \sigma^* 2 \delta_1^1 \delta_1^* 1 e^2 \delta_2^2 e^* 2 \delta_2^* 1$. W celu wyznaczenia optymalnej konfiguracji i określenia zmian konfiguracji elektronowych w szeregu D_{4h} -**1^H** $\rightarrow$ D_{2d} -**1^H** $\rightarrow$ C_s -**2^H**, przeprowadzono bardzo dokładne obliczenia wieloreferencyjne. Zastosowano metodę MRAQCC (*Multi-Reference*

Average Quadratic Coupled-Cluster)^[155] bazującą na metodzie CASSCF (Complete Active-Space Self-Consistent Field)^[156], która uwzględnia degeneracje orbitalne i jednocześnie zapewnia zrównoważoną charakterystykę wybranych stanów spinowych. Diagram reprezentujący wysokospinowe orbitale naturalne i ich obsadzenie został przedstawiony na Rysunku 52. Niezdegenerowany stan podstawowy $D_{4h}\text{-}\mathbf{1}^H$ jest podwójnie zdegenerowanym stanem 9E_g , złożonym z dwóch komponentów B_{3g} i B_{2g} dla grupy D_{2h} użytej w obliczeniach. Niezdegenerowany stan 9A_g leży ok. 984 cm^{-1} powyżej 9E_g . Należy wtrącić, że poprawna konfiguracja elektronowa stanu 9E_g nie może być określona za pomocą metod jednoreferencyjnych, np. DFT. Deformacja $D_{4h}\text{-}\mathbf{1}^H \rightarrow D_{2d}\text{-}\mathbf{1}^H$ zwiększa energię orbitali π_{xz} i π_{yz} , powodując ich pojedyncze obsadzenie. Jednocześnie, obniżeniu ulega energia orbitalu σ^* , który zostaje podwójnie obsadzony. W rezultacie, niezdegenerowany stan 9A_g uzyskuje niższą energię niż stan 9E_g . Podczas zmiany symetrii z $D_{2d}\text{-}\mathbf{1}^H$ na $C_s\text{-}\mathbf{2}^H$, dochodzi do obniżenia energii orbitali π_{yz} i π_{yz}^* wskutek zmniejszenia się ich odpychania. Równocześnie, obecność aksjalnego atomu N zwiększa energię orbitalu σ^* . Na tej podstawie, można z wysokim prawdopodobieństwem przyporządkować konfigurację elektronową stanu podstawowego $\mathbf{1}^H$ i $\mathbf{2}^H$ jako, odpowiednio: $\sigma^2\sigma^{*2}\delta_1^1\delta_1^{*1}e^2\delta_2^1e^{*2}\delta_2^{*1}$ i $\sigma^{1.8}\pi_{yz}^{1.8}\pi_{yz}^{*1.2}\sigma^{*1.2}\pi_{xz}^1\delta_1^1\delta_1^{*1}\pi_{xz}^{*1}\delta_2^1\delta_2^{*1}$. Co istotne, obliczony rząd wiązania Fe-Fe (Mayer Bond Order)^[157] jest znacząco mniejszy od jedności i wynosi 0.15 dla $\mathbf{1}^H$ i 0.28 dla $\mathbf{2}^H$.



Rys. 52. Schematyczna reprezentacja naturalnych orbitali molekularnych (MRAQCC) uporządkowanych zgodnie z obsadzeniem dla $D_{4h}\text{-}\mathbf{1}^H$ (po lewej), $D_{2d}\text{-}\mathbf{1}^H$ (pośrodku) i $C_s\text{-}\mathbf{2}^H$ (po prawej). Linie przerywane umożliwiają analizę inwersji kolejności orbitali podczas zmian symetrii kompleksu. Szare kółka odpowiadają obsadzeniu przez elektrony – pełne kółko odpowiada jednemu elektronowi, podczas gdy wycięte odpowiada częściowej okupacji orbitalu.

Po wyznaczeniu struktur elektronowych dla 1^H i 2^H , zwrócono uwagę ku sprzężeniu elektronowemu pomiędzy dwoma centrami Fe. Zastosowano izotropowy hamiltonian Heisenberga-van Vlecka:

$$H_{HDvV} = -2J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B$$

gdzie J oznacza stałą sprzężenia wymiany, która jest dodatnia dla oddziaływań ferromagnetycznych i ujemna dla antyferromagnetycznych. $\mathbf{S}_A$ i $\mathbf{S}_B$ oznaczają lokalny spin sprzężonych centrów A i B.

Ekstrakcja wartości J z wieloreferencyjnych obliczeń jest stosunkowo prosta, jako że różnica energii pomiędzy stanami o multipletowości 9 i 1 powinna równać się $20J$. W obliczeniach DFT, stany niskospinowe są przybliżane za pomocą metod uwzględniających złamanie symetrii.^[158,159] Stąd, aby uzyskać poprawną wartość J , należy uwzględnić to przybliżenie. W niniejszych obliczeniach użyto formuły Yamaguchiego, która wykorzystuje energie obliczone dla układów wysokospinowych (E_{HS}) i złamanej symetrii (E_{BS}) wraz z wartościami oczekiwanymi spinu $\langle S^2 \rangle$:^[160]

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{LS}}$$

Wyznaczone stałe J za pomocą różnych metod zaprezentowano w Tabeli 2. Jako odniesienie należy traktować obliczenia MRAQCC. Dla struktury 2^H poszczególne metody dawały dodatnie wartości stałej J , jednakże z wysoką wariancją wyniku. Wartość odniesienia stanowi 139.8 cm^{-1} – podobne rezultaty otrzymano z wykorzystaniem funkcjonałów hybrydowych TPSSh^[161,162] i PBE0.^[163] Z kolei, stosując CASSCF i FIC-NEVPT2 (*Fully-Internally Contracted n-Electron Valence State Perturbation Theory*)^[164] uzyskano niższe wartości J , jednak nadal dodatnie. Sytuacja uległa zmianie dla 1^H , gdzie obliczenia MRAQCC prowadziły do niewielkiej dodatniej stałej $J = 15.1 \text{ cm}^{-1}$, a CASSCF i FIC-NEVPT2 dawały niewielkie ujemne wartości J (odpowiednio: -4.7 i -14.2 cm^{-1}). Pierwsze spojrzenie na metody DFT prowadziło do interesujących obserwacji – BP86 i TPSS były jedynymi funkcjonałami, które zapewniły dodatnie wartości J , chociaż znacznie większe niż wartość referencyjna. W wyniku zastosowania funkcjonałów hybrydowych, otrzymano wartości J o nieznacznie ujemnych wartościach. Należy zaznaczyć, że w obliczeniach bazujących na BP86 i TPSS uzyskano niepoprawne konfiguracje elektronowe, natomiast TPSSh i PBE0 operowały na konfiguracji referencyjnej $\sigma^2\sigma^{*2}\delta_1^1\delta_1^{*1}e^2\delta_2^1e^{*2}\delta_2^{*1}$.

Tab. 2. Wartości stałej sprzężenia J (cm^{-1}) dla kompleksów modelowych 1^{H} i 2^{H} , otrzymane różnymi metodami bazującymi na funkcjach falowych (1-3) i DFT (4-7).

Nr	Metoda	1^{H}	2^{H}
1	CASSCF*	-4.7	+34.8
2	FIC-NEVPT2*	-14.2	+64.9
3	MRAQCC*	+15.1	+139.8
4	BP86	+163.0	+288.3
5	TPSS	+90.2	+223.5
6	TPSSh	-48.2	+152.8
7	PBE0	-33.8	+109.8

*aktywna przestrzeń 12 elektronów dystrybuowana na 10 orbitali

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że żaden z testowanych funkcjonałów nie może jednocześnie zagwarantować poprawnej struktury elektronowej i dokładnych wartości stałej sprzężenia J . Wynika to m.in. z efektów korelacyjnych, które w obliczeniach DFT są wysoce zależne od zastosowanego potencjału korelacyjno-wymennego. Zatem, jakiegokolwiek obliczenia DFT dla kompleksów **1** i **2** należy traktować z odpowiednią ostrożnością. Należy podkreślić, że prezentowane obliczenia opierały się na geometriach uzyskanych na podstawie struktur krystalograficznych (z optymalizacją jedynie atomów H). Ponadto, preferowano funkcjonał, który zapewni konfigurację elektronową podobną do referencyjnej. Z tych powodów, zastosowano PBE0 do obliczeń na rzeczywistych strukturach **1** i **2**. Co więcej, ponieważ wysokospinowe funkcje falowe struktur 1^{H} i 2^{H} posiadały charakter jednoreferencyjny, wykorzystano metodę CEPA/1 (*Coupled Electron Pair Approximation Method*)^[165] w celu dokładniejszego oszacowania różnicy pomiędzy centrosymetrycznymi i niecentrosymetrycznymi strukturami modelowymi. W obliczeniach wykorzystano przybliżenie zlokalizowanych orbitali molekularnych dla par elektronowych (ang. LPNO – *Localised Pair Natural Orbitals*),^[166] co pozwala na znaczne skompresowanie przestrzeni orbitali wirtualnych i przyspieszenie obliczeń.

Jak wspomniano wcześniej, struktury modelowe zawierały ten sam uproszczony ligand w celu bezpośredniego porównania ich energii. Metody LPNO-CEPA/1 i DFT/PBE0 wskazywały na symetryczną strukturę 1^{H} jako najbardziej stabilną (różnice energii dE_{1-2} względem 2^{H} wynosiły, odpowiednio dla obydwu metod, 7.2 i 8.2 kcal/mol). W dalszej kolejności, przeprowadzono *Gedankenexperiment* (pol. eksperyment myślowy) na podstawie struktur eksperymentalnych: atomy H leżące w pozycji *para* pierścieni aromatycznych w strukturze **1** zamieniono na grupy metylowe. Podobnie, w strukturze **2** grupy metylowe zamieniono na atomy H. W kolejnym kroku, w wyniku optymalizacji zmodyfikowanych struktur, obliczono

różnicę energii kompleksów dE_{1-2} dla ligandów rzeczywistych. Z powodu dużych rozmiarów układów, obliczenia mogły być prowadzone jedynie na poziomie metod DFT. Obliczone wartości dE_{1-2} dla systemów niecentrosymetrycznych wynosiły 3.5 kcal/mol dla $DPhF^-$ i -1.6 kcal/mol dla $DTolF^-$. Zatem, niecentrosymetryczna struktura jest energetycznie korzystniejsza dla liganda $DTolF^-$, co zgadza się z wynikami eksperymentalnymi. Należy dodatkowo zauważyć zmniejszenie wielkości dE_{1-2} podczas przejścia z uproszczonych ligandów w strukturach modelowych 1^H i 2^H do rzeczywistych ligandów, co może być związane z wpływem uporządkowania supramolekularnego w sieci krystalicznej na geometrię kompleksów.

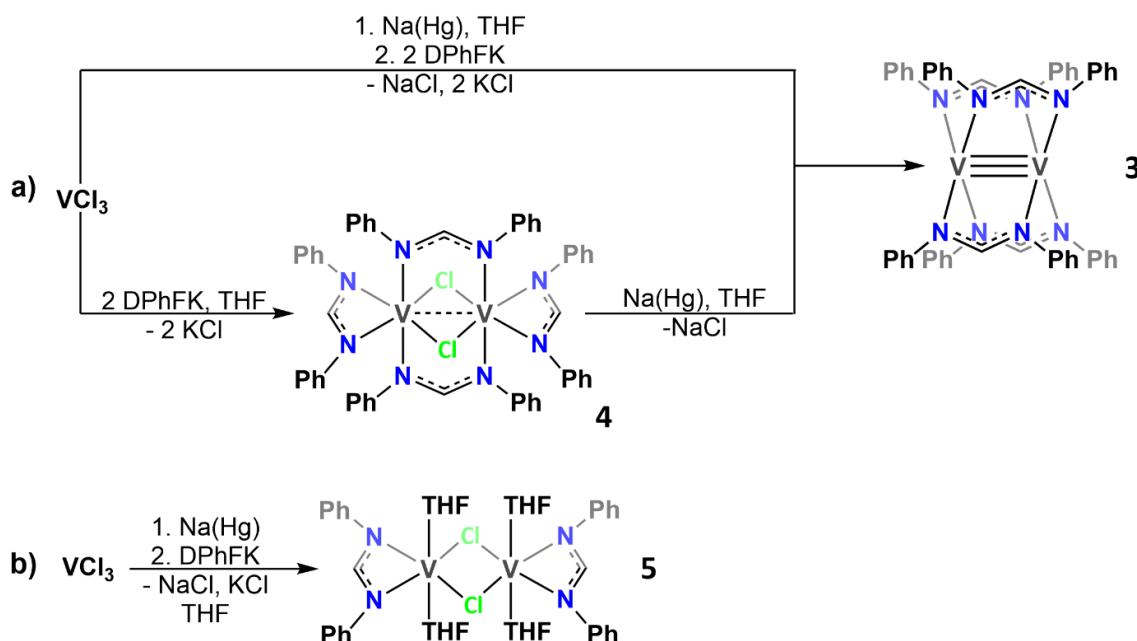
Obliczenia bezwzględnych potencjałów redoks można wykorzystać do potwierdzenia prawidłowości założonych konfiguracji elektronowych, jednak tego typu obliczenia są obarczone pewną dozą niepewności. Można jednak łatwo określić eksperymentalną różnicę potencjałów utleniania (0.09 V) i różnicę potencjałów redukcji (-0.1 V) między **1** a **2**. Obliczenia przeprowadzone z wykorzystaniem metody DFT/PBE0 doprowadziły do wyznaczenia różnicy potencjałów utleniania równej 0.13 V i potencjałów redukcji równej -0.05 V, przy założeniu konfiguracji elektronowej kompleksu **1** jako $\sigma^2\sigma^{*2}\delta_1^1\delta_1^{*1}e^2\delta_2^1e^{*2}\delta_2^{*1}$. W przypadku przyjęcia konfiguracji $\sigma^2e^3\delta_1^1\delta_1^{*1}e^{*2}\sigma^{*1}\delta_2^1\delta_2^{*1}$ (podanej wcześniej przez Timmera i Berry'ego), odpowiednie różnice potencjałów wynosiłyby -0.28 i 0.73 V. Rozbiega się to z wynikami eksperymentalnymi, ponieważ zmianie ulega nie tylko wielkość, ale też znak +/- . Zatem, z dużym prawdopodobieństwem wyznaczone w zaprezentowanych obliczeniach konfiguracje elektronowe można uznać za optymalne.

3.1.2. Synteza i charakterystyka kompleksów V(II) z ligandami $DPhF^-$ i $DTolF^-$.

W odróżnieniu od kompleksów diżelazowych, literaturowe N,N'-diaryloformamidynowe kompleksy V(II) posiadają strukturę typu *paddlewheel* o symetrii D_{4h} , niezależnie od rodzaju podstawnika aromatycznego.^[10,21] Zaproponowana przez Cottona ścieżka syntezy $[V_2(DPhF)]_4$ (**3**) zakłada w pierwszym etapie redukcję VCl_3 w THF za pomocą $NaEt_3BH$, a następnie dodanie soli litowej $DPhFLi$ do utworzonego *in situ* VCl_2 .^[25] W niniejszych badaniach, otrzymano kompleks **3** za pomocą dwóch efektywnych metod (Rys. 53a). Pierwsza z nich jest analogiczna do opisanej przez Cottona, a drobne modyfikacje to użycie $Na(Hg)$ (1% wag.) jako reduktora, liganda w formie soli potasowej $DPhFK$ i prowadzenie reakcji w temperaturze pokojowej. Alternatywna metoda polega na odwróceniu kolejności procesów redukcji i metatezy. W pierwszym etapie dodano $DPhFK$ (2 eq.) do zawiesiny VCl_3 w THF. Następnie, po usunięciu $NaCl$, do roztworu wprowadzono 1 eq. $Na(Hg)$. W obydwu metodach, kryształy kompleksu **3** otrzymywano przez wprowadzenie par pentanu do roztworu

poreakcyjnego z wydajnością podobną do literaturowej (40-50%), natomiast tożsamość produktu potwierdzano za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (PXRD).

W celu zbadania mechanizmu reakcji w nowo zaproponowanej ścieżce syntezy, podjęto starania scharakteryzowania produktu przejściowego w formie monokryształu, jednak wszelkie próby krystalizacji prowadziły do polikrystalicznego produktu, który zbadano metodą PXRD. Uzyskany dyfraktogram porównano z dyfraktogramami wygenerowanymi dla różnych N,N'-difeniloformamidynowych kompleksów znalezionych w bazie Cambridge Structural Database (CSD). Analiza porównawcza wskazała na pokrywanie się dyfraktogramów otrzymanego produktu i kompleksu tytanu(III) $[\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-DPhF})(\text{DPhF})]_2$, co wskazuje na izostrukturność obydwu związków.^[167] Można zatem wnioskować, że powstały produkt jest dimerycznym kompleksem V(III) o wzorze $[\text{V}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-DPhF})(\text{DPhF})]_2$ (**4**), w którym centra V połączone są dwoma mostkami chlorkowymi oraz dwoma formamidynowymi. Dodatkowo, centrum V jest chelatowane kolejnym ligandem formamidynowym. Zatem, dwuelektronowa redukcja **4** powoduje eliminację ligandów chlorkowych i utworzenie się kompleksu **3** (Rys. 53a).

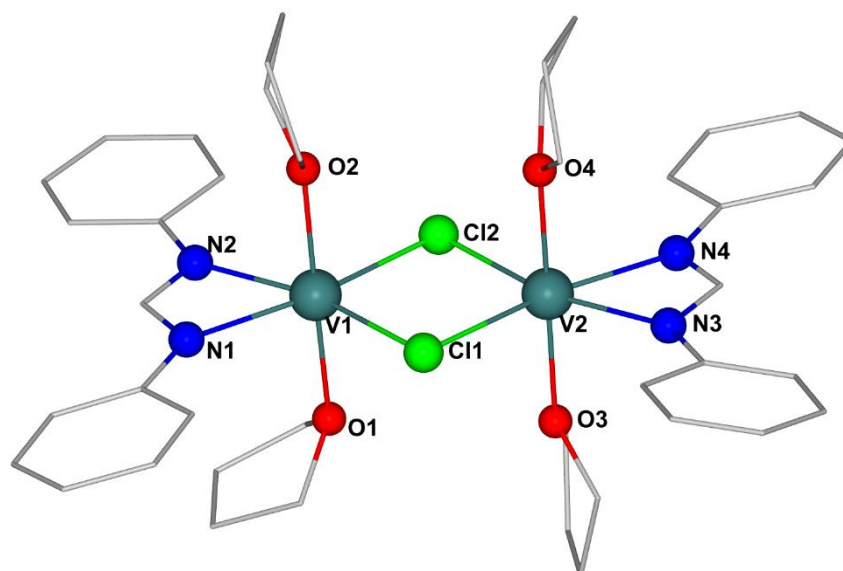


Rys. 53. Synteza diwanadowych kompleksów kompleksów 3-5.

Obecność ligandów halogenkowych często jest istotna w kontekście wykorzystania kompleksu w aktywacji małych cząsteczek. Redukcja prekursora zawierającego ligand Cl^- , Br^- czy I^- często prowadzi do otrzymania reaktywnego niskowalencyjnego kompleksu w formie *in situ*, który następnie może reagować np. z N_2 .^[168] Z tego powodu, przeprowadzono reakcję VCl_2 z DPhFK w stosunku 1:1 (Rys. 53b). Proces był dwuetapowy: najpierw otrzymano VCl_2

w formie *in-situ*, a następnie dodano sól potasową liganda DPhFK. Otrzymano w ten sposób kompleks $[V(\mu\text{-Cl})(\text{DPhF})(\text{THF})_2]_2$ (**5**), który wykrystalizowano przez wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego. Produkt scharakteryzowano za pomocą rentgenografii strukturalnej monokryształu.

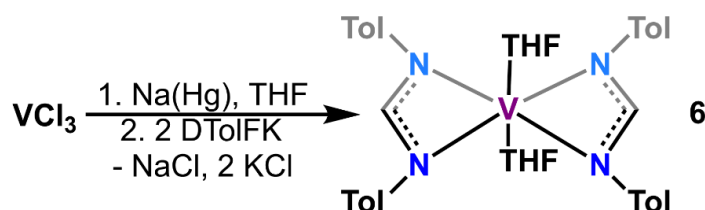
Strukturę molekularną kompleksu **5** można opisać jako dimeryczny kompleks V(II) o symetrii zbliżonej do D_{2h} , gdzie centra V są mostkowane dwoma μ -chlorkami, a każde z nich jest dodatkowo chelatowane przez ligand formamidynowy i solwatowane przez dwie molekuly THF (Rys. 54). Centra V posiadają geometrię sfery koordynacyjnej w kształcie zdeformowanego oktaedru, gdzie atomy N i Cl leżą w pozycjach ekwatorialnych, a atomy O z THF w pozycjach aksjalnych. Długości wiązań poszczególnych typów są bardzo podobne i wynoszą średnio: 2.487 Å dla V-Cl, 2.177 Å dla V-N i 2.147 dla V-O. Co istotne, odległość V-V wynosi aż 3.467(1) Å, co wyklucza jakiekolwiek bezpośrednie oddziaływania M-M.



Rys. 54. Struktura molekularna kompleksu **5**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Wybrane długości wiązań, odległości (Å) i wartości kątów($^{\circ}$): V1-N1 2.173(2), V1-N2 2.181(2), V1-O1 1.463(1), V1-O2 2.134(1), V1-Cl1 2.492(1), V1-Cl2 2.493(1), V1-V2 3.467(1), N1-V1-N2 61.36(1), N1-Cl1-V1 104.19(5), Cl1-V1-Cl2 91.32(3), N1-V1-O1 90.18(6), N1-V1-O2 88.66(6), V1-Cl1-V2 88.38(3).

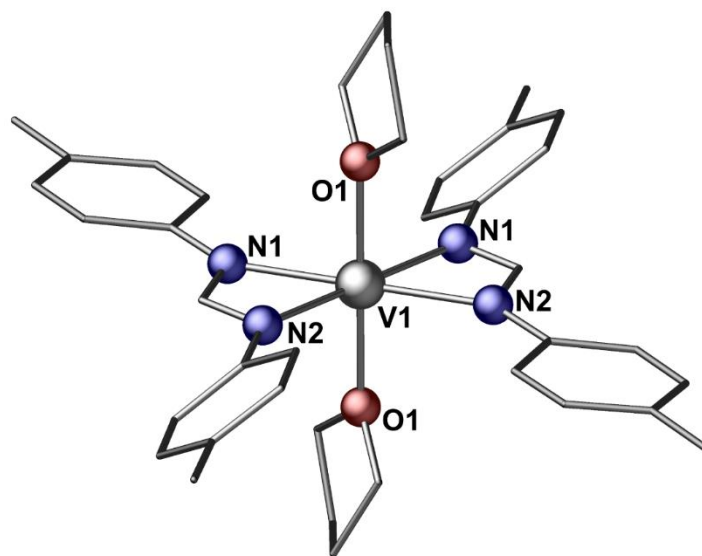
Kolejnym etapem było otrzymanie i charakteryzacja kompleksu V(II) z ligandem DTolF $^-$. Kompleks typu *paddlewheel* $[V_2(\text{DTolF})_4]$ został otrzymany przez Cottona analogicznie jak w przypadku związku **3**.^[27] W niniejszych badaniach, przeprowadzono reakcję zgodnie z zaproponowaną metodą I otrzymywania kompleksu **3**, tj. najpierw przeprowadzono redukcję $\text{VCl}_3 \rightarrow \text{VCl}_2$, a następnie dodano dwa równoważniki DTolF (Rys. 55). W wyniku, nie otrzymano jednak związku $[V_2(\text{DTolF})_4]$, ale monomeryczny kompleks $[V(\text{DPhF})_2(\text{THF})_2]$ (**6**).^[169] Różnica tożsamości produktów może wynikać z dwóch powodów:

i) zastosowania soli potasowej zamiast litowej; ii) prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, w odróżnieniu od metody Cottona. Warto jednak zauważyć, że po raz kolejny identyczna procedura syntetyczna prowadzi do otrzymania zupełnie innych typów kompleksów dla bardzo podobnych ligandów $DPhF^-$ i $DTolF^-$. Kompleks **6** uzyskano w formie monokryształów przez wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego i scharakteryzowano rentgenostrukturalnie.



Rys. 55. Synteza kompleksu **6**.

Struktura molekularna kompleksu **6** może być opisana jako monocentryczny bischelatowy formamidynowy kompleks V(II) o symetrii bliskiej D_{2h} , solwatowany przez dwie cząsteczki THF (Rys. 56). Oktaedryczna geometria centrum V jest zdeformowana w wyniku wąskiego kąta chwytu chelatującej grupy N-C-N ($61.2(1)^\circ$). Ligandy formamidynowe leżą w pozycjach ekwatorialnych, natomiast molekuly THF okupują pozycje aksjalne. Długości wiązań V-N wynoszą $2.193(1)$ i $1.195(1)$ Å, a V-O $2.135(1)$ Å.



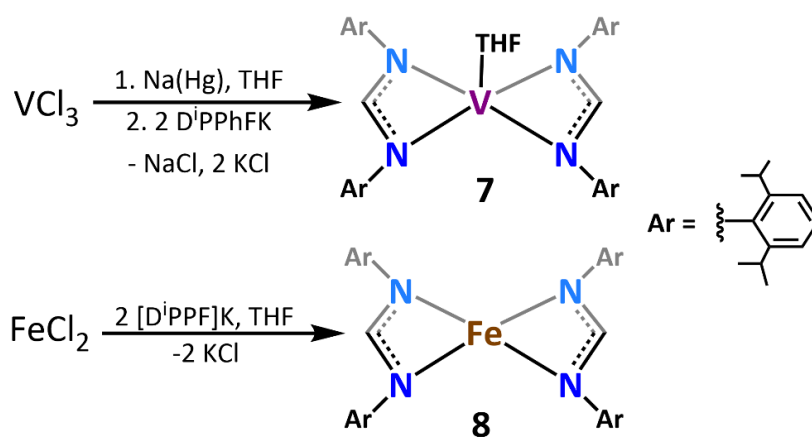
Rys. 56. Struktura molekularna kompleksu **6**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Wybrane długości wiązań (Å) i wartości kątów($^\circ$): V1-N1 $2.195(1)$, V1-N2 $2.193(1)$, V1-O1 $2.135(1)$, N1-V1-N2 $61.23(5)$, N1-V1-O1 $87.70(5)$, N2-V1-O1 $90.17(5)$.

3.1.3. Synteza i charakterystyka kompleksów Fe(II) i V(II) z ligandem D^iPPhF^- .

Jednym z założeń pracy było porównanie reaktywności jedno- i dwucentrycznych kompleksów Fe(II) i V(II). W celu otrzymania kompleksów monocentrycznych, zastosowano

zmodyfikowany ligand N,N'-di(2,6-diizopropylfenylo)formamidynowy (D^iPPhF^-), posiadający znaczną zawadę steryczną przy aromatycznych N-podstawnikach.

Synteza kompleksów $[V(D^iPPhF)_2(THF)]$ (**7**) i $[Fe(D^iPPhF)_2]$ (**8**) polegała na reakcji metatezy odpowiedniego prekursora MCl_2 z dwoma ekwiwalentami D^iPPhFK w THF w temperaturze pokojowej (Rys. 57).^[169] VCl_3 został wygenerowany, podobnie jak wcześniej, w formie *in situ* w rezultacie redukcji VCl_3 przez $Na(Hg)$ w THF. Monokryształy wanadowego kompleksu **7** otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego, natomiast monokryształy kompleksu **7** uzyskano przez oddestylowanie THF, rozpuszczanie osadu w toluenie i powolne wprowadzenie par heksanu do powstałego roztworu. Struktury **7** i **8** różnią się obecnością skoordynowanej cząsteczki THF, pomimo podobnych warunków syntezy. W przypadku kompleksu wanadowego **7**, podjęto próby usunięcia THF przez rekrytalizację z mieszaniny toluen/heksan czy też ogrzewanie w 100°C w wysokiej próżni, jednak działania nie odniosły zamierzonego skutku. Po raz kolejny świadczy to o silnym powinowactwie THF do centrum V(II), znacznie większym niż do Fe(II). Istotnie, krystalizacja kompleksu żelazowego z mieszaniny THF/pentan prowadziła do niezawierającego THF kompleksu **7**, jednak z mniejszą wydajnością.

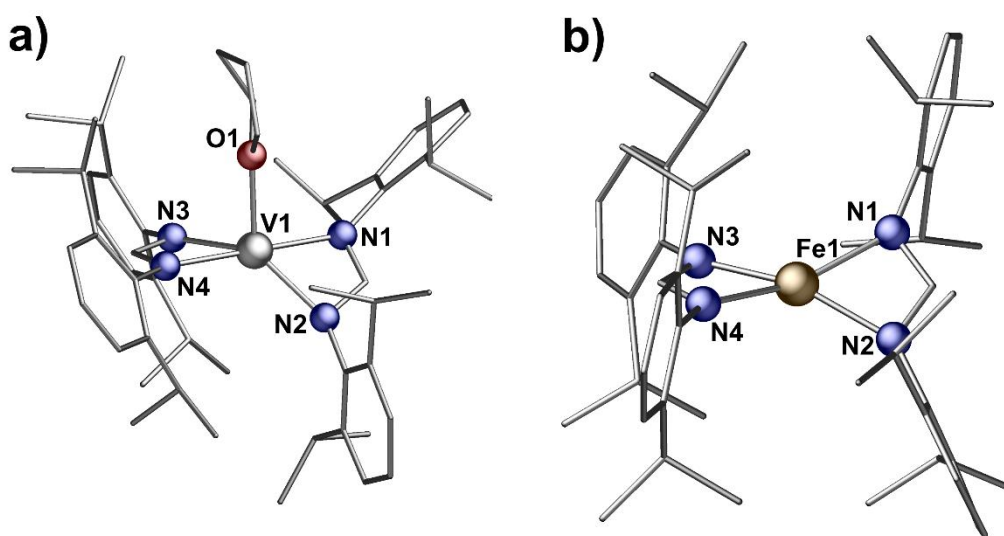


Rys. 57. Synteza kompleksów **7** i **8**.

Strukturę molekularną kompleksu **7** najlepiej scharakteryzować jako monocentryczny bischelatowy formamidynowy kompleks V(II), dodatkowo solwatowany przez jedną cząsteczkę THF (Rys. 58a). Trzy wiązania V-N1 (N1, N3, N4) leżą niemal w jednej płaszczyźnie i są podobnej długości (2.160-2.164 Å), podczas gdy czwarte wiązanie V1-N2 jest nieznacznie krótsze 2.133(1) Å i jest odchylone od tej płaszczyzny o ok. 51°. Cząsteczka THF jest skoordynowana prostopadle do płaszczyzny V1-N1-N3-N4 ($d_{V-O} = 2.124(1)$ Å), przez co

geometria pięciokoordynacyjnego centrum V1 przybiera kształt zdeformowanej bipiramidy trygonalnej.

Związek **8** krystalizuje jako monocentryczny bischelatowy formamidynowy kompleks V(II) (Rys. 58b). Wszystkie wiązania Fe-N są podobnej długości i mieszczą się w zakresie 2.034-2.054 Å. Kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez grupy N-C-N ligandów formamidynowych wynosi 39.7(6)°, przez co geometria sfery koordynacyjnej centrum Fe1 przybiera kształt mocno zdeformowanego płaskiego kwadratu.



Rys. 58. Struktury molekularne kompleksów **7** (a) i **8** (b). Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Wybrane długości wiązań (Å) i wartości kątów(°) dla **7**: V1-O1 2.124(1), V1-N1 2.160(1), V1-N2 2.133(1), V1-N3 2.164(1), V1-N4 2.163(1), N1-V1-N2 63.36(4), N3-V1-N4 62.37(4), O1-V1-N1 90.10(5), O1-V1-N2 126.97(5); dla **8**: Fe1-N1 2.054(6), Fe1-N2 2.034(5), Fe1-N3 2.047(6), Fe1-N4 2.044(6), N1-Fe1-N2 66.2(2), N3-Fe1-N4 66.0(2).

3.2. Reaktywność formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec małych cząsteczek

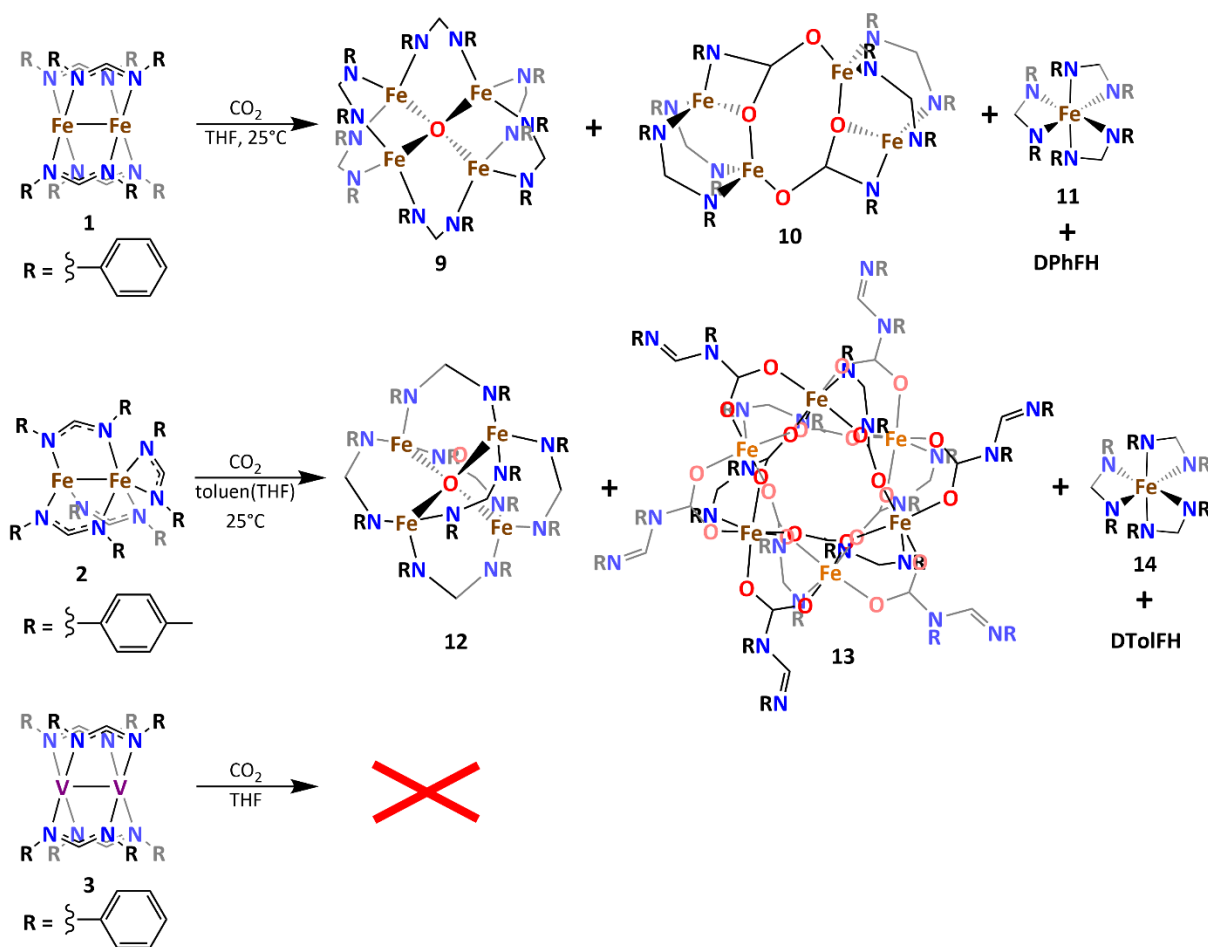
W przeglądzie literaturowym do niniejszej pracy wielokrotnie przytaczano przykłady reaktywności multimetalicznych kompleksów względem małych cząsteczek. Istotnie, kooperacja dwóch lub więcej centrów metalicznych przyczynia się do znacznego zwiększenia reaktywności kompleksów, a w wielu przypadkach jest wręcz niezbędna do przebiegu reakcji, co często jest nieosiągalne dla pojedynczego centrum metalicznego. Zastosowane w niniejszych badaniach ligandy amidynowe nie tylko wspierają tworzenie się wiązań M-M, ale stabilizują zarówno niskie, jak i wysokie stopnie utlenienia, co stwarza duże możliwości wykorzystania takich kompleksów w aktywacji małych cząsteczek. W opisywanych badaniach reaktywności, główny nacisk położono na reaktywność względem CO₂, potem CS₂, N₂, O₂ i H₂O.

3.2.1. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CO₂

Dwutlenek węgla jest najważniejszy węglowym blokiem budulcowym C-1 w Naturze i jednocześnie najbardziej rozprzestrzeniającym się gazem cieplarnianym. W kontekście walki z globalnym ociepleniem, zmniejszenie stężenia CO₂ jest podstawowym zadaniem współczesnej nauki. Wiele efektywnych strategii utylizacji CO₂ zakłada przekształcanie go w użyteczne produkty przy udziale metali przejściowych, w tym przez kompleksy żelaza. Zdecydowana większość badań dotyczy jednak niskowalencyjnych kompleksów Fe(I) czy Fe(0), które umożliwiają reakcje redoks. Jednoelektronowa redukcja prowadzi m.in. do szczawianów,^[170] natomiast dwuelektronowa skutkuje powstaniem karboksylanów (reduktywna dysproporcjonacja)^[171,172] czy też wychwyceniem atomu tlenu z CO₂ i uformowaniem się kompleksów oksometalicznych i CO.^[170,173] Kompleksy Fe(II) na ogół nie dysponują odpowiednim potencjałem redoks i aktywacja CO₂ w ich przypadku może przebiegać wskutek insercji CO₂ w wiązanie metal-atom donorowy^[169,174,175] lub proces redoks zlokalizowany na *non-innocent* ligandzie.^[176–178] Z drugiej strony, dotychczasowe badania obejmowały przeważnie kompleksy monocentryczne, podczas gdy reaktywność związków opartych na wiązaniach Fe-Fe wobec CO₂ pozostaje wciąż niezbadana. Z kolei, reaktywność kompleksów wanadu wciąż znajduje się na wczesnym etapie zaawansowania. Pierwsze doniesienia o reaktywności kompleksów V(II) i V(III) z CO₂ pojawiły się dopiero w 2017 roku za sprawą grupy Gambarotty. Centra V(II) i V(III) wykazywały wysoką aktywność redoks wobec CO₂, utleniając się do V(III) lub V(IV), natomiast CO₂ było przetwarzane do CO, organicznego estru i mrówczanu.^[179–181] Należy przypomnieć, że w części literaturowej niniejszej pracy wspomniano o reaktywności kompleksów opartych na wiązaniu M-M względem CO₂ oraz innych małych cząsteczek. Biorąc to wszystko pod uwagę, kompleksy **1-3** wydawały się obiecujące pod kątem potencjalnej aktywacji CO₂ oraz innych małych nieorganicznych molekuł.

Kompleksy diżelazowe **1** i **2** wykazywały stosunkowo dobrą rozpuszczalność w THF, jednakże kompleks **1** był niemal nierozpuszczalny w toluenie czy benzenie. Stąd, badania reaktywności **1** prowadzono jedynie w THF, a dla **2** reakcje prowadzono w toluenie i THF. Reaktywność **1** i **2** wobec CO₂ była badana w różnych temperaturach i przy różnych szybkościach dyfuzji CO₂ do roztworu, co miało decydujący wpływ na tożsamość powstających produktów i selektywność reakcji.

W pierwszej kolejności, zbadano zachowanie związków **1** i **2** wobec CO₂ w temperaturze pokojowej. W tym celu, po usunięciu wcześniejszej atmosfery argonu z roztworów **1** w THF i **2** w toluenie, do naczyń reakcyjnych z odpowiednimi roztworami wprowadzono atmosferę CO₂ przy intensywnym mieszaniu. Po około 15 minutach zauważono zmianę barwy pierwotnie żółtego roztworu związku **1** na ciemniejszą, która po ok. dwóch godzinach stopniowo przechodziła do intensywnie zielonej. W przypadku kompleksu **2**, barwa roztworu zmieniała się w podobnym czasie, od bordowej przez brunatną do ciemnozielonej. Gdy użyto THF jako rozpuszczalnika, reakcja kompleksu **2** z CO₂ miała podobny przebieg. W celu wyodrębnienia produktów, po zakończeniu reakcji przeprowadzono krystalizację przez wprowadzenie par heksanu do roztworów poreakcyjnych. W rezultacie, powstało kilka frakcji monokryształów, które poddano pomiarom rentgenostrukturalnym. Reakcje przebiegały nieselektywnie - w sumie, scharakteryzowano krystalograficznie po cztery produkty dla obydwu związków wyjściowych (Rys. 59). Dla **1** były to: kompleks okso-żelazowy [Fe₄(μ₄-O)(DPhF)₆] (**9**), tetrażelazowy kompleks [Fe₂(μ₂-DPhF)₂(μ₃-PhNCO₂)(THF)]₂ (**10**), tris(formamidynowy) kompleks Fe(III) [Fe(DPhF)₃] (**11**) oraz proligand DPhFH. Z kolei, dla **2** wyodrębniono: kompleks okso-żelazowy [Fe₄(μ₄-O)(DTolF)₆] (**12**), karbamidynowy heksamer [Fe(μ₂-DPhFCO₂)(μ₃-DPhFCO₂)]₆ (**13**), trischelatowy kompleks [Fe(DTolF)₃] (**14**), oraz proligand DTolFH. Co ciekawe, diwanadowy kompleks **3** nie wykazywał reaktywności wobec CO₂ w badanym zakresie temperatur (od -30 do 50°C). Reaktywność kompleksu **3** badano jedynie w THF z racji jego nierozpuszczalności w toluenie.



Rys. 59. Reaktywność kompleksów 1-3 wobec CO₂ w temperaturze 25°C.

Otrzymane rezultaty wskazują na istnienie kilku interesujących ścieżek reakcyjnych. W pierwszej kolejności, należy zwrócić uwagę na abstrakcję atomu tlenu z CO₂ i utworzenie się okso-kompleksów **9** i **12**. Jak wiadomo, rozerwanie wiązania C-O przebiega wskutek dwuelektronowej reakcji redoks, która może być źródłem trischelatowych kompleksów Fe(III) **11** i **14**, jednak nie można też wykluczyć redukcji zlokalizowanej na *non-innocent* ligandzie. Istotnie, produkt **10** powstał wskutek rozpadu wiązania C-N w grupie amidynowej i insercji CO₂ w wiązanie Fe-N. Z kolei, oligomeryczny kompleks **13** jest wynikiem insercji CO₂ w wiązanie Fe-N i agregacji trzech produktów pośrednich.

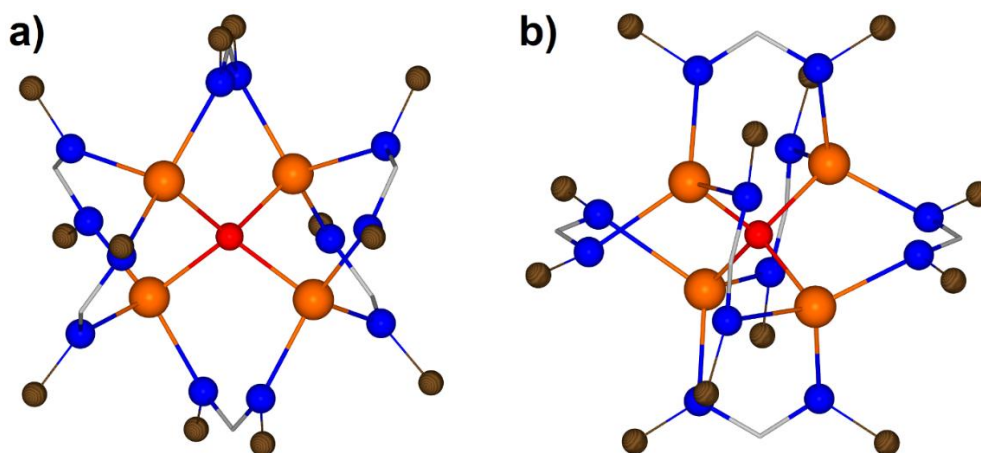
Mnogość otrzymanych produktów oznaczała konieczność optymalizacji procesu. W tym celu, przeprowadzono reakcje **1** i **2** z CO₂ w niższych temperaturach przy ciągłym mieszaniu, a następnie krystalizowano z mieszanin poreakcyjnych i określano tożsamość produktów na podstawie dyfraktometrii rentgenostrukturalnej monokryształu lub proszkowej. Zauważono, że w reakcjach prowadzonych w temperaturach od -30 do 0°C, jedynymi wykrystalizowanymi produktami są okso-kompleksy **9** i **12**. W wyniku ogrzania mieszaniny reakcyjnej powyżej 0°C, obserwowano pojawianie się trischelatowych kompleksów **11** i **14**. W przypadku związku

wyjściowego **1**, kompleks **9** otrzymywano selektywnie w temperaturach od -30 do 0°C , natomiast dla kompleksu wyjściowego **2** obserwowano jednoczesne powstawanie heksameru **13**, którego udział stopniowo rósł wraz ze zbliżaniem się do 0°C , a następnie do temperatury pokojowej. W kolejnym kroku, przeprowadzono optymalizację procesu poprzez kontrolę szybkości dyfuzji CO_2 do roztworu. W tym celu, wprowadzono atmosferę CO_2 w temperaturze pokojowej do roztworu **2** w naczyniu Schlenka, które nie zawierało elementu mieszającego. Po 24 godzinach, zauważono bardzo niewielki postęp reakcji kompleksu **1** z CO_2 . Z kolei, dla związku **2**, stwierdzono obecność dużej ilości żółtych kubicznych monokryształów, które zidentyfikowano jako kompleks **13**. Selektywna reakcja związku **2** z CO_2 przebiegała w toluenie, natomiast w przypadku użycia THF jako rozpuszczalnika, otrzymywano mieszaninę produktów **12** i **13**. Można zatem stwierdzić, że w temperaturze -30°C , reakcje **1** i **2** z CO_2 prowadzą selektywnie do kompleksów o wzorze ogólnym $[\text{Fe}_4\text{OL}_6]$, natomiast zminimalizowanie szybkości dyfuzji CO_2 do roztworu **2** w toluenie pozwala na selektywne wyodrębnienie kompleksu **13**. Poniżej zostanie przedstawiona charakterystyka strukturalna otrzymanych związków, natomiast szerszą dyskusję dotyczącą mechanizmu reakcji zawarto w dalszej części pracy, po przedstawieniu reakcji kompleksów **1** i **2** z CS_2 .

Kompleksy **9** i **12** wyodrębniono w formie beżowych monokryształów z mieszaniny THF/heksan. W przypadku kompleksu **12**, otrzymano monokryształy o słabej jakości, niepozwalającej na udokładnienie struktury. Z tego powodu, szczegółowa analiza odległości i kątów dla struktury **12** byłaby obciążona zbyt dużym błędem. Na podstawie zebranych danych, można jednak określić, że struktura molekularna kompleksu **12** posiada budowę typową dla kompleksów typu $[\text{M}^{\text{II}}_4\text{OL}_6]$, posiadających tzw. strukturę octanu berylu lub cynku (Rys. 60b). Kompleks **12** oparty jest na tetraedrycznym rdzeniu z centralnym atomem O i czterema atomami Fe w narożach. Otoczenie każdego z atomów Fe jest tetraedryczne – oprócz atomu O, w jego sferze koordynacyjnej znajdują się trzy atomy N. Rdzeń $[\text{Fe}_4\text{O}]$ otoczony jest sześcioma ligandami formamidynowymi, które mostkują po dwa atomy Fe tworzące krawędzie tetraedru. Celem zbadania ewentualnych różnic pomiędzy centrami żelazowymi, wykonano pomiar spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w temperaturze 78 K w zerowym polu. Widmo składa się tylko z jednego dubletu kwadrupolowego przy $\delta = 0.890$ mm/s i $|\Delta E_Q| = 1.480$ mm/s. Parametry są charakterystyczne dla wysokospinowych centrów Fe(II), a występowanie pojedynczego dubletu świadczy o bardzo przybliżonej strukturze elektronowej centrów Fe w kompleksie **12**.

Struktura molekularna związku **9** (Rys. 60a) została już wcześniej dokładnie opisana przez Cottona.^[182] Interesujący jest fakt, że kompleks **9** różni się strukturą molekularną od **12**, a co

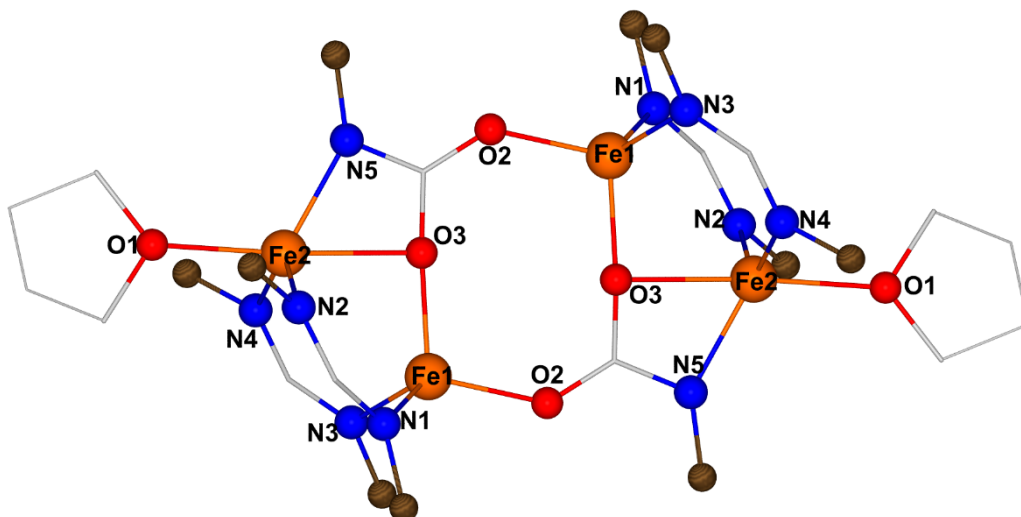
za tym idzie, od całej grupy kompleksów typu $[M_4OL_6]$. Struktura **9** oparta jest na tetraedrycznym rdzeniu $[M_4O]$, jednak w tym przypadku mostkujące amidyny nie są regularnie rozdyskrebowane – dwie krawędzie tetraedrycznego rdzenia są podwójnie mostkowane, a dwie pozostałe pojedynczo. Powoduje to obniżenie symetrii kompleksu do C_2 i znaczną deformację tetraedrycznego rdzenia $[Fe_4O]$, co najlepiej widać na przykładzie różnych odległości Fe-Fe, tworzących jego krawędzie – można wyróżnić dwie odległości krótkie (~ 2.85 Å), dwie średnie (~ 3.17 Å) i dwie długie (~ 3.50 Å).



Rys. 60. Struktury molekularne kompleksów **9** (a) i **12** (b). Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru, a N-podstawnik aromatyczny przedstawiono za pomocą teksturowanych brązowych kóelek. Legenda: Fe – pomarańczowy, N – niebieski, O – czerwony, C – szary.

Kompleks **10** wyodrębniono w formie ciemnożółtych kubicznych monokryształów, przy czym najbardziej selektywna i wydajna metoda krystalizacji polega na dodatku warstwy toluenu do roztworu poreakcyjnego w THF i umieszczeniu mieszaniny w temperaturze -30°C na kilka dni. Struktura molekularna związku **10** może być przedstawiona jako dimer o symetrii zbliżonej do C_{2h} , zawierający cztery centra Fe(II), połączone ze sobą mostkami formamidynowymi i karbaminianowymi (Rys. 61). Centrum Fe2 jest dodatkowo solwatowane przez molekulę THF. Struktura dimeru oparta jest na ośmioczłonowym pierścieniu $Fe1-CO_2-Fe1'-CO_2'$, którego atomy leżą w wyidealizowanej płaszczyźnie wraz z centrami Fe2. W obrębie każdego meru, centra Fe1 i Fe2 mostkowane są dwoma ligandami amidynowymi – można to traktować jako nienaruszony fragment $[Fe_2(\mu-L)_2]$ pozostały z kompleksu wyjściowego **1**. Warto również zauważyć znaczny wzrost odległości Fe1-Fe2 ($3.029(1)$ Å) w **10** w stosunku do **1**, przez o znaczące interakcje Fe-Fe są mało prawdopodobne. Centrum Fe1 obiera przybliżoną geometrię tetraedryczną, natomiast pięciokoordynacyjne centrum Fe2 posiada geometrię bipiramidy trygonalnej, gdzie pozycje ekwatorialne okupowane są przez atomy N, a pozycje aksjalne przez atomy O. Wiązanie Fe2-N5 ($2.052(2)$ Å), pochodzące z mostkującego karbaminianu, posiada zbliżoną długość do wiązań Fe-N przy mostkujących

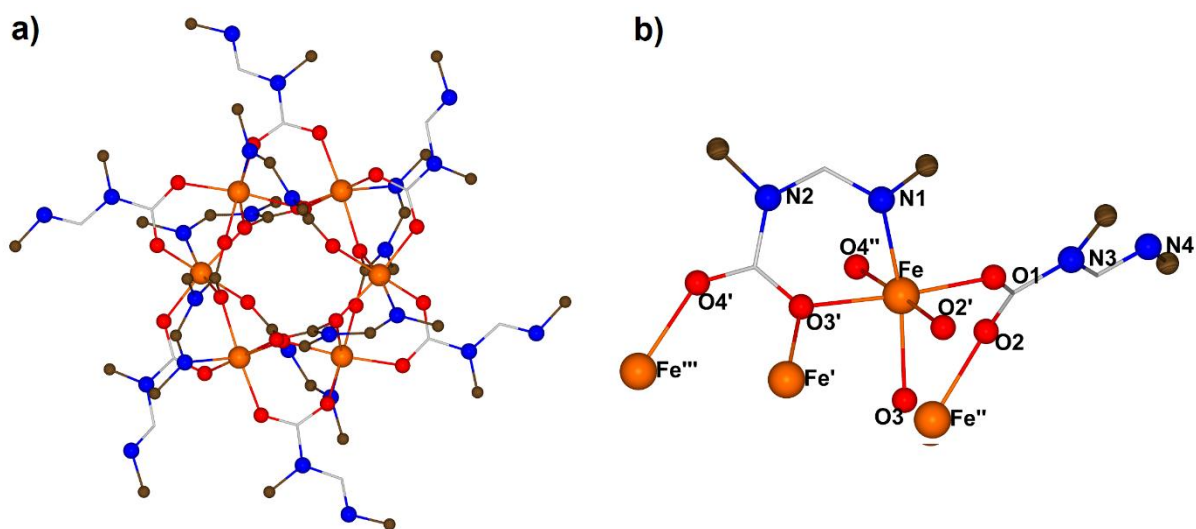
amidynach (zakres 2.03-2.10 Å). Z kolei, wiązania Fe-O są znacznie krótsze przy centrum Fe1 (średnio 1.97 Å) niż przy centrum Fe2, słabo związanym z atomem O3 ($d_{\text{Fe2-O3}}=2.251(2)$ Å). W kontekście aktywacji CO₂, najbardziej istotną kwestię stanowią łączące oba mery karbaminianowe mostki, które musiały powstać wskutek reakcji rozpadu wiązania C-N grupy amidynowej i insercji CO₂ w wiązanie Fe-N. Ugrupowanie karbaminowe mostkuje trzy atomy żelaza z dwóch merów w sposób $\mu_3-2\kappa^2(\text{N},\text{O}_3):1\kappa^1(\text{O}_3):1'\kappa^1(\text{O}_2)$. Wiązania C-O wewnątrz grupy karboksylowej są raczej podobnej długości (1.304(3) i 1.264(4) Å), co sugeruje równomierny rozkład ładunku. Dodatkowo, naturę grupy karboksylowej określono przy pomocy spektroskopii w podczerwieni. W otrzymanym widmie FTIR zauważono pasmo asymetrycznych drgań $\nu_{\text{C-O}}$ przy 1526 cm⁻¹ – stosunkowo duże przesunięcie pasma w prawą stronę widma może być wynikiem zauważalnych naprężeń kątowych grupy karboksylowej (kąt O-C-O = 121.7(2)°).^[183]



Rys. 61. Struktura molekularna kompleksu **10**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Podstawnik aromatyczny zaznaczono za pomocą brązowych teksturowanych kółek. Wybrane długości wiązań (Å): Fe1-N1 2.030(3), Fe1-N3 2.040(2), Fe2-N2 2.094(3), Fe2-N4 2.074(2), Fe2-N5 2.052(2), Fe2-O1 2.137(2), Fe2-O3 2.251(2), Fe1-O2 1.970(2), Fe1-O3 1.977(2), Fe1-O1 1.970(2).

Kompleks **13** otrzymano w formie żółtych kubicznych kryształów, przy czym najbardziej selektywną i wydajną metodą syntezy jest samorzutna krystalizacja przez powolną dyfuzję CO₂ do roztworu prekursora **2** w toluenie. Budowa kompleksu **13** jest wynikiem insercji CO₂ w wiązanie Fe-N w każdym ligandzie amidynowym i następującej po niej oligomeryzacji trzech diżelazowych jednostek. Struktura molekularna powstałego kompleksu może być opisana jako karbaminowy heksamer Fe(II) o symetrii S₆, przybierający formę metalogwiazdy (metalogkorony), przez której środek przechodzi sześciokrotna oś niewłaściwa (Rys. 62a). Dla czytelności, na Rysunku 62b wyszczególniono fragment molekuly obrazujący schemat połączeń centr Fe przez ligandy karbaminowe. Można zauważyć, że karbaminiany mostkują

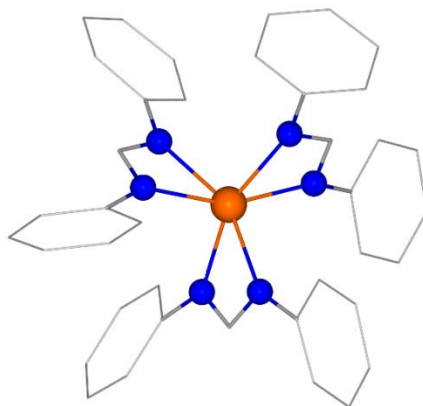
poszczególne centra Fe w sposób $\mu_3\text{-}1\kappa^2(\text{O}_3\text{N}):2\kappa^1(\text{O}_3):3\kappa^1(\text{O}_4)$ i $\mu_2\text{-}1\kappa^1(\text{O}_1):2\kappa^1(\text{O}_2)$. Dla obydwu modów koordynacyjnych, wiązania Fe-O mieszczą się w zakresie 2.05-2.16 Å. Z kolei, wiązania C-O w obydwu grupach karboksylowych różnią się maksymalnie o 0.034 Å, co świadczy o równomiernym rozłożeniu ładunku wewnątrz ugrupowań i jest typowe dla O,O'-mostkujących karboksylanów.^[183] Podobny charakter obydwu grup karboksylowych potwierdzono przez pomiar spektroskopii w podczerwieni. Zaobserwowano występowanie tylko jednego pasma pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających $\nu_{\text{C-O}}$ przy 1683 cm^{-1} , co sygnalizuje, że obydwa mody koordynacyjne mostkujących karboksylanów posiadają podobny charakter, jeżeli chodzi o rozkład ładunku. W związku z pokrywaniem się zakresów drgań wiązań C-O i C-N grupy amidynowej, pasma drgań symetrycznych $\nu_{\text{C-O}}$ są niemożliwe do jednoznacznego określenia. W celu przybliżenia otoczenia elektronowego centrum Fe, wykonano pomiar spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w 78K w zerowym polu. Widmo składa się z pojedynczego dubletu kwadrupolowego o $\delta = 1.187\text{ mm/s}$ i $|\Delta E_Q| = 1.514\text{ mm/s}$. Duża szerokość dubletu i wartość przesunięcia izomerycznego silnie sugerują istnienie wysokospinowego centrum Fe(II). Warto dodać, że opisany motyw strukturalny heksamerycznej gwiazdy opisano już w literaturze dla karboksylanów Fe(II) i Fe(III).^[184–187]



Rys. 62. a) Struktura molekularna kompleksu **13**. Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru, a N-podstawnik aromatyczny przedstawiono za pomocą teksturowanych brązowych kólek. b) Otoczenie koordynacyjne centrum żelazowego FeI i dwa rodzaje mostkowania przez ligandy karbaminowe. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°): O1 2.059(4), Fe-O2' 2.093(3), Fe-O3 2.152(4), Fe-O3' 2.097(4), Fe-O4'' 2.156(4), Fe-N1 2.177(5), N1-Fe-O3 163.8(2), O1-Fe-O2' 91.5(1), O2'-Fe-O3 96.9(1), O3'-Fe-O4'' 82.5(1).

Kompleksy tris(formamidynowe) Fe(III) **11** i **14** zostały już wcześniej scharakteryzowane przez Cottona.^[150] W niniejszych badaniach, ich tożsamość została potwierdzona przez pomiary dyfraktometrii proszkowej i porównanie otrzymanych dyfraktogramów z danymi literaturowymi. Obydwa związki mają identyczną budowę monocentrycznego kompleksu

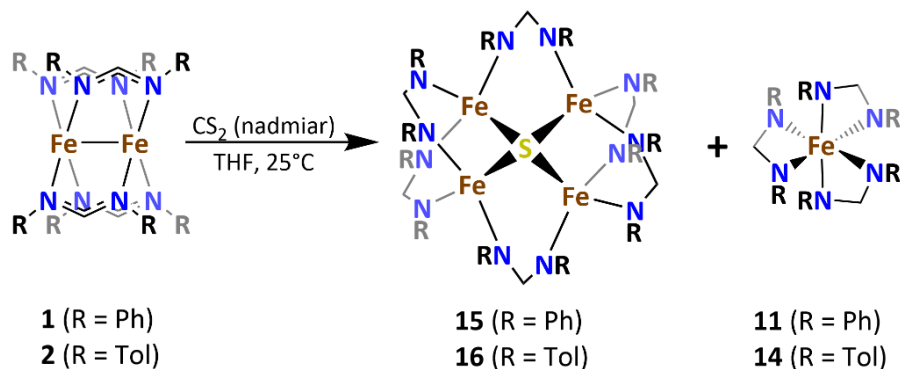
Fe(III), chelatowanego przez trzy ligandy formamidynowe (Rys. 63). Należy odnotować, że stopień utlenienia Fe równy +III świadczy o powstaniu kompleksu w wyniku procesu redoks zlokalizowanego na centrum metalicznym.



Rys. 63. Struktura molekularna kompleksu **11**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Legenda: Fe - pomarańczowy, N – niebieski, C – szary.

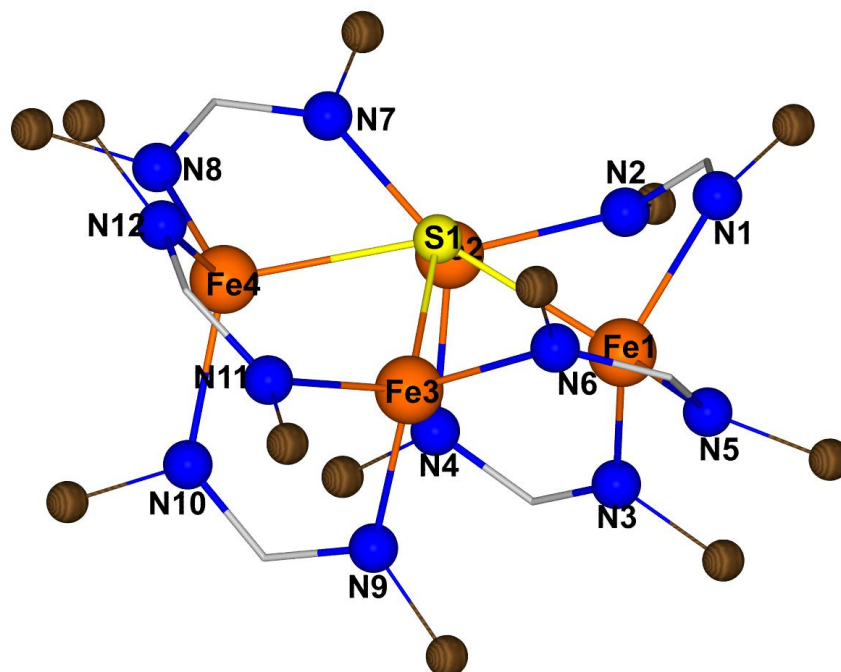
3.2.2. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CS₂

W celu lepszego zrozumienia mechanizmu reakcji, przeprowadzono badania reaktywności **1** i **2** z CS₂, analogiem dwutlenku węgla. W tym celu, do roztworów **1** w THF i **2** w toluenie, dodano stechiometryczną ilość CS₂ w temperaturze pokojowej. Po upływie doby, zabarwienie roztworów świadczyło o bardzo niewielkim postępie reakcji, zatem wprowadzono dziesięciokrotny nadmiar CS₂ i pozostawiono mieszaniny reakcyjne na 24 godziny, intensywnie mieszając. Po upływie tego czasu, zauważono zmianę zabarwienia roztworów na zielonobrazowy. Na drodze krystalizacji przez wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego, dla obydwu związków wyjściowych **1** i **2**, otrzymano tożsame produkty: tetrażelazowe kompleksy [Fe₄(μ₄-S)(DPhF)₆] (**15**) i [Fe₄(μ₄-S)(DTolF)₆] (**16**) oraz trischelaty Fe(III) **11** i **14** (Rys. 64). Zaobserwowano także obecność niewielkich ilości proligandów DPhFH i DTolFH.



Rys. 64. Reaktywność **1** i **2** wobec CS₂.

Kompleksy **15** i **16** wyizolowano w formie monokryształów, a ich budowę w cieple stałym określono na podstawie badań rentgenostrukturalnych. Z racji identycznej budowy rdzeni obydwu związków, omówiona będzie tutaj budowa tylko jednego z nich, kompleksu **15**. Wybrane odległości międzyatomowe i kąty przedstawiono w Tabeli 3. Strukturę molekularną **15** można opisać jako czterocentrowy kompleks Fe(II) o symetrii bliskiej C_2 i rdzeniu $[Fe_4S]$ otoczonym sześcioma mostkującymi ligandami formamidynowymi (Rys. 65). Układ wiązań jest pozornie podobny jak w okso-żelazowym kompleksie **9**, z tą różnicą, że budowa rdzenia $[Fe_4S]$ jest przestrzennie odmienna od $[Fe_4O]$. Atom siarki, z racji większych rozmiarów niż atom tlenu, nie obiera tetraedrycznej geometrii, ale jest wysunięty ponad wyidealizowaną płaszczyznę tworzoną przez cztery atomy Fe. Kąty Fe1-S1-Fe4 i Fe2-S1-Fe4, wynoszą odpowiednio, $137.16(5)^\circ$ i $130.42(5)^\circ$, przez co atom S posiada przybliżoną geometrię piramidy kwadratowej o podstawie tworzonej przez centra Fe, natomiast w pozycji aksjalnej znajdowałaby się wolna para elektronowa. Każde z centrów Fe przyjmuje mocno zdeformowaną geometrię tetraedryczną. Podobnie jak w strukturze kompleksu **9** (Rys. 60a), dwie równoległe pary centrów Fe są połączone przez dwa mostki, a dwie kolejne przez jeden mostek. Ułożenie przestrzenne ligandów w **15** jest jednak odmienne niż w **9** – cztery ugrupowania N-C-N ułożone są wokół wyidealizowanej płaszczyzny Fe1-Fe2-Fe3-Fe4 i skrócone wobec niej średnio o kąt 24° , natomiast dwa pozostałe odchylone są od tej płaszczyzny o kąt bliski prostemu. Wszystkie długości wiązań Fe-S w strukturze **15** leżą w zakresie 2.328-2.392 Å i są typowe dla odległości Fe(II)-S w licznych klastrach żelazowo-siarczkowych (zazwyczaj 2.29-2.39 Å).^[188] Długości wiązań Fe-N są podobne w obrębie całej struktury i mieszczą się w zakresie 2.03-2.10 Å. Z kolei, odległości Fe-Fe są wyraźnie krótsze pomiędzy centrami Fe dwukrotnie mostkowanymi przez ligandy amidynowe (2.820(1) i 2.915(1) Å) niż pomiędzy mostkowanymi jednokrotnie (3.094(1) i 3.444(1) Å). Odległości poniżej 3 Å wskazują na możliwość występowania słabych bezpośrednich interakcji M-M. Należy wspomnieć, że klastry żelazowo-siarczkowe występują powszechnie w Naturze jako kofaktory białkowe zaangażowane w różnorodne procesy katalityczne i transport elektronów,^[189,190] np. biologicznej konwersji diazotu do amoniaku przez enzymy nitrogenazy.^[191] Rdzenie klastrow żelazowo-siarczkowych, zarówno występujących naturalnie, jak i syntetycznych, złożone są w przeważającej większości z porównywalnych ilości atomów Fe i S. Scharakteryzowane w niniejszej pracy kompleksy **15** i **16** z motywem $[Fe_4S]^{6+}$ należą do nielicznych udokumentowanych krystalograficznie struktur o tym rdzeniu. Dotychczas, kompleksy oparte na fragmencie $[Fe_4S]$ występowały jedynie dla niskowalencyjnych związków karbonylkowych Fe(I).^[192]



Rys. 65. Struktura molekularna kompleksu **15**. Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru, a N-podstawnik aromatyczny przedstawiono za pomocą teksturowanych brązowych kółek.

Tab. 3. Wybrane długości wiązań, odległości (Å) i kąty (°) w kompleksach **15** i **16**. Dla długości wiązań Fe-N podano wartości maksymalne (max), minimalne (min) i średnie (avg). Numeracja atomów rdzenia kompleksu **16** jest analogiczna jak w **15**.

	15	16		15	16
Fe1-S1	2.392(1)	2.936(1)	Fe-N _{min}	2.031(3)	2.033(3)
Fe2-S1	2.348(1)	2.338(1)	Fe-N _{avg}	2.055	2.054
Fe3-S1	2.328(1)	2.349(1)	Fe-N _{max}	2.076(4)	2.074(3)
Fe4-S1	2.371(1)	2.379(1)	Fe1-S1-Fe4	137.16(5)	130.70(5)
Fe1-Fe2	2.915(1)	2.761(8)	Fe2-S1-Fe3	130.42(5)	120.23(4)
Fe2-Fe4	3.444(1)	3.132(1)	Fe1-S1-Fe2	75.90(4)	71.33(3)
Fe4-Fe3	2.820(1)	2.833(1)	Fe2-S1-Fe4	93.74(5)	83.19(4)
Fe3-Fe1	3.094(1)	3.166(1)	Fe4-S1-Fe3	73.73(4)	71.61(3)
			Fe3-S1-Fe1	81.87(4)	83.68(3)

3.2.3. Dyskusja nad mechanizmem reakcji aktywacji CO₂ i CS₂ przez kompleksy diżelazowe

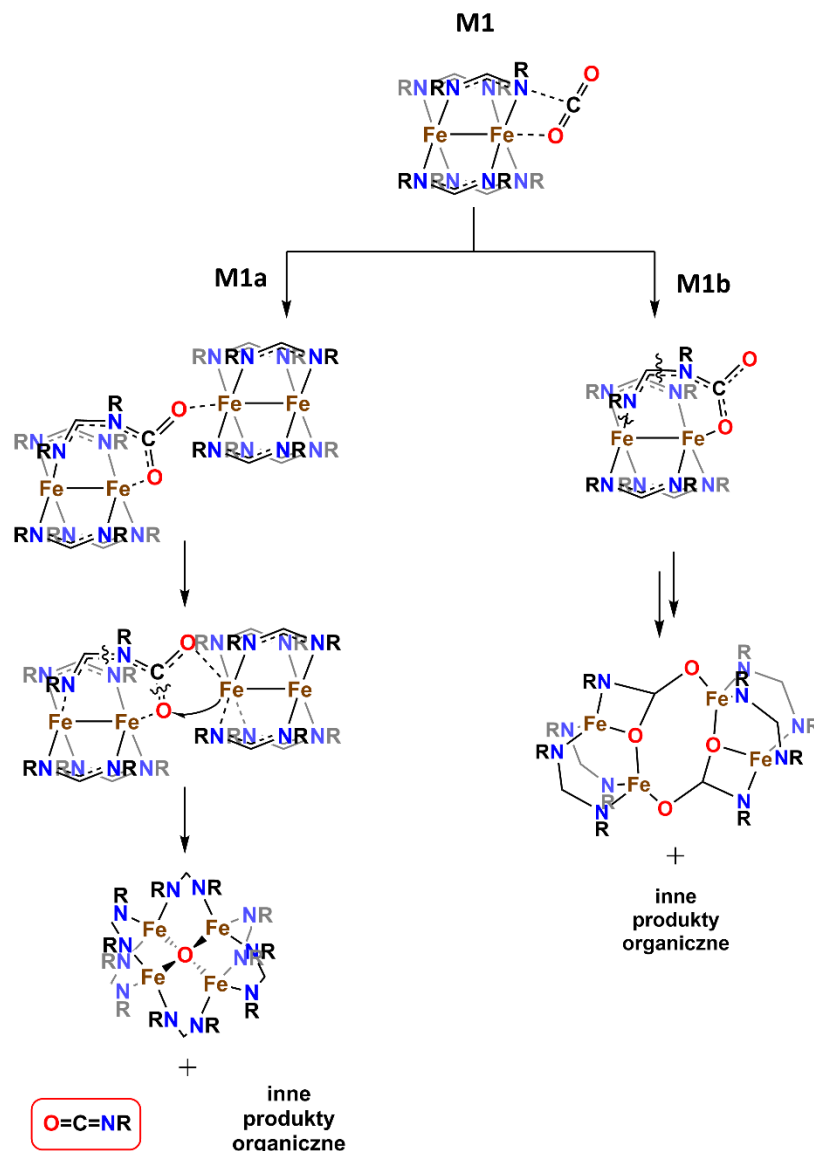
Przeprowadzone badania wykazały interesującą reaktywność diżelazowych kompleksów **1** i **2** z CO₂ w przeciwieństwie do inertnego diwanadowego **3**. Zazwyczaj centra V(II) są znacznie silniejszymi reduktorami niż Fe(II), jednak w tym przypadku pierwszą rzucającą się w oczy różnicą pomiędzy związkami **1-2** a **3** jest konfiguracja elektronowa. Kompleks diwanadowy jest niskospinowy, co pozwala na obsadzenie jedynie orbitali wiążących i istnienie silnego, formalnie trójkrotnego wiązania V-V, indukującego wysoką stabilność i inertność redoks kompleksu **3**. Z kolei, kompleksy diżelazowe cechują się wysokim stanem spinowym $S = 4$, a co za tym idzie, obsadzeniem orbitali antywiązących przez cztery elektrony i stosunkowo

słabym oddziaływaniem Fe-Fe. Można wnioskować, że wysokospinowa konfiguracja elektronowa powoduje niestabilność diżelazowych kompleksów typu *paddlewheel*, w przeciwieństwie do odpowiedników opartych na innych metalach przejściowych. Istotnie, kompleksy $[\text{Fe}_2\text{L}_4]$ odbiegają od idealnej symetrii D_{4h} do D_{2d} dla **1** oraz do osobliwej formy asymetrycznego kompleksu **2**. Zatem, znacznie zwiększa to zdolność **1** i **2** do różnorodnych reakcji, w których tworzą się bardziej stabilne produkty.

Najbardziej interesującą kwestię stanowi aktywność redoks kompleksów $[\text{Fe}_2]^{4+}$ wobec CO_2 . Jak wcześniej wspomniano, centra Fe(II) są redoks-inertne wobec CO_2 , jednak dostępna literatura dotyczy przeważnie badań reaktywności kompleksów monocentrycznych lub niewykazujących znaczących oddziaływań M-M. Z tej przyczyny, można stwierdzić, że w przypadku **1** i **2** czynnikiem determinującym reaktywność jest intramolekularna kooperatywność centrów Fe wewnątrz bimetalicznego rdzenia. Dodatkowo, większość otrzymanych produktów (kompleksy **9**, **10**, **12**, **14**) zawiera 4-6 centrów żelazowych, co świadczy o ich intermolekularnej kooperacji. Nieselektywność procesów i mnogość otrzymanych produktów znacznie utrudnia rzetelną analizę mechanistyczną, dlatego poniżej naszkicowano i wyjaśniono kilka możliwych ścieżek reakcji, opartych na różnych mechanizmach. W związku z tym, że w reakcjach **1** i **2** z CO_2 i CS_2 otrzymuje się produkty typu $[\text{Fe}_4\text{EL}_6]$ (E = O, S), przyjęto, że mechanizm transformacji $[\text{Fe}_2\text{L}_4] \rightarrow [\text{Fe}_4\text{EL}_6]$ jest podobny dla reakcji **1** i **2** z CO_2 i CS_2 . Szczegółową dyskusję przedstawiono na przykładzie reakcji **1** z CO_2 . Najważniejszą kwestią, którą pozostaje ustalić, jest zidentyfikowanie produktu zawierającego ugrupowanie -CO, powstałe po redukcji CO_2 i rozerwaniu jednego z wiązań C-O. Jak dotąd, nie udało się jednoznacznie stwierdzić obecności wolnego CO, jak też kompleksów czy cząstek organicznych zawierających fragment -CO, korzystając m. in. z chromatografii gazowej czy GC-MS. Mało prawdopodobne, aby atom tlenu w okso-kompleksach pochodził z innego źródła, tym bardziej, że w reakcjach z CS_2 uzyskano analogiczne produkty **15** i **16** typu $[\text{Fe}_4\text{SL}_6]$.

Pierwszy z zaproponowanych mechanizmów zakłada udział liganda formamidynowego w procesach redoks. Jak wykazał Cotton, ligandy amidynowe mają charakter *non-innocent* oraz, przy pośrednictwie centrum metalicznego, mogą uczestniczyć w szeregu reakcji, bazujących na rozpadzie wiązania C-N.^[193] W ich wyniku, dochodzi do różnych przegrupowań, obejmujących łączenie się fragmentów liganda w większe agregaty czy też reakcje z innymi cząstkami obecnymi w roztworze, a uzyskuje się kompleksy z tak utworzonymi nowymi ligandami lub produkty organiczne. Zaproponowany tutaj mechanizm **M1** (Rys. 66) zakłada

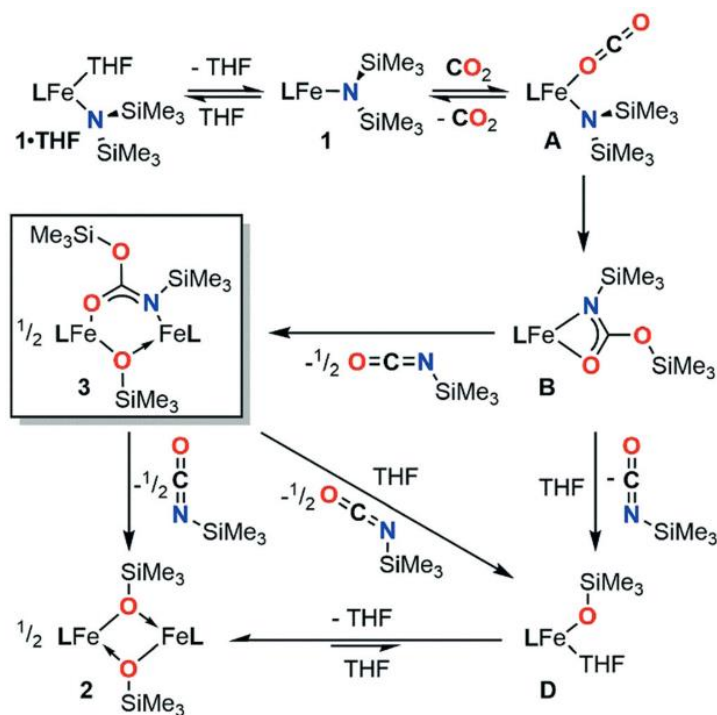
inicjację reakcji przez koordynację CO₂ atomem O przy jednym z centrów Fe. Następnie, nukleofilowy atom N oddziałuje z grupą karbonylową na zasadzie kwas-zasada Lewisa, powodując zgięcie cząsteczki CO₂. Biorąc pod uwagę, że końcowymi produktami są równocześnie **9-11**, w tym momencie możliwe są tu dwie ścieżki: (i) **M1a** zakładająca oddziaływanie drugiej cząsteczki **1** z powstałym produktem przejściowym, a następnie utworzenie okso-kompleksu **9**; (ii) **M1b** faworyzująca szybką redoks-aktywność grupy amidynowej, co uprzedza koordynację drugiej molekuly **1** i powoduje powstanie związku **10**.



Rys. 66. Proponowany mechanizm **M1** reakcji związku **1** z CO₂, prowadzący do kompleksów **9** i **10**.

W ścieżce **M1a**, po inicjalnej fiksacji CO₂, druga cząsteczka **1** koordynuje terminalny atom O z ugrupowania CO₂. Następnie, jak przedstawiono na schemacie, następuje kluczowe przegrupowanie, obejmujące m.in. przeniesienie elektronu z drugiej cząsteczki **1** na atom tlenu oraz rozerwanie wiązań C-O i C-N. W rezultacie, powstaje agregat dwóch cząsteczek,

zawierający wychwycony atom tlenu. Po kolejnych transformacjach, stabilizuje się wyodrębniony okso-kompleks **9**. Rozerwanie wiązania CO₂ musi wynikać z dwuelektronowej redukcji CO, a źródłem elektronów mogą tu być zarówno redoks-aktywne ligandy, jak i centra Fe(II) – sugeruje to występowanie trischelatowego kompleksu Fe(III) **11** wśród produktów reakcji. Należy zaznaczyć, że w procesie prowadzonym w temperaturze -30°C zaobserwowano jedynie związki **9** i **12**, przez co trudno jest jednoznacznie wytłumaczyć formowanie się trischelatów **11** i **14**, które pojawiają się w przypadku ogrzania mieszaniny reakcyjnej powyżej 0°C. Ich pojawianie się w wyższych temperaturach wynika prawdopodobnie z rozpadu nietrwałych termicznie produktów pośrednich. Ścieżka **M1a** zakłada inkorporację fragmentu CO w organicznym izocyjanianie, powstałym wskutek rozpadu redoks-aktywnego liganda amidynowego. Co istotne, ten mechanizm nawiązuje do badań opublikowanych przez grupę Hollanda, gdzie proces redukcji CO₂ przez silylamidowy kompleks Fe(II) przebiegał dzięki redoks-aktywnemu ligandowi (Rys. 67).^[178] Zaproponowany mechanizm zakładał redukcję CO₂ wskutek rozpadu wiązania N-Si w obrębie liganda, co prowadziło do wydzielenia się izocyjanianu oraz dimeru Fe(II) w formie μ-silokso-kompleksu. Stąd, przypuszczenie o powstawaniu izocyjanianu w ścieżce **M1a** wydaje się uzasadnione.

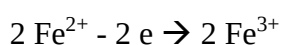
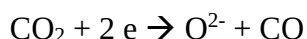


Rys. 67. Mechanizm redukcji CO₂ przez silylamidowy kompleks Fe(II).^[178]

Ścieżka **M1b** jednoznacznie opiera się na redoks-aktywności liganda formamidynowego i zakłada rozpad wiązania N-C w grupie amidynowej natychmiast po inicjalnej insercji CO₂. Przeniesienie elektronu z grupy N-C-N przebiega wystarczająco szybko, aby zapobiec

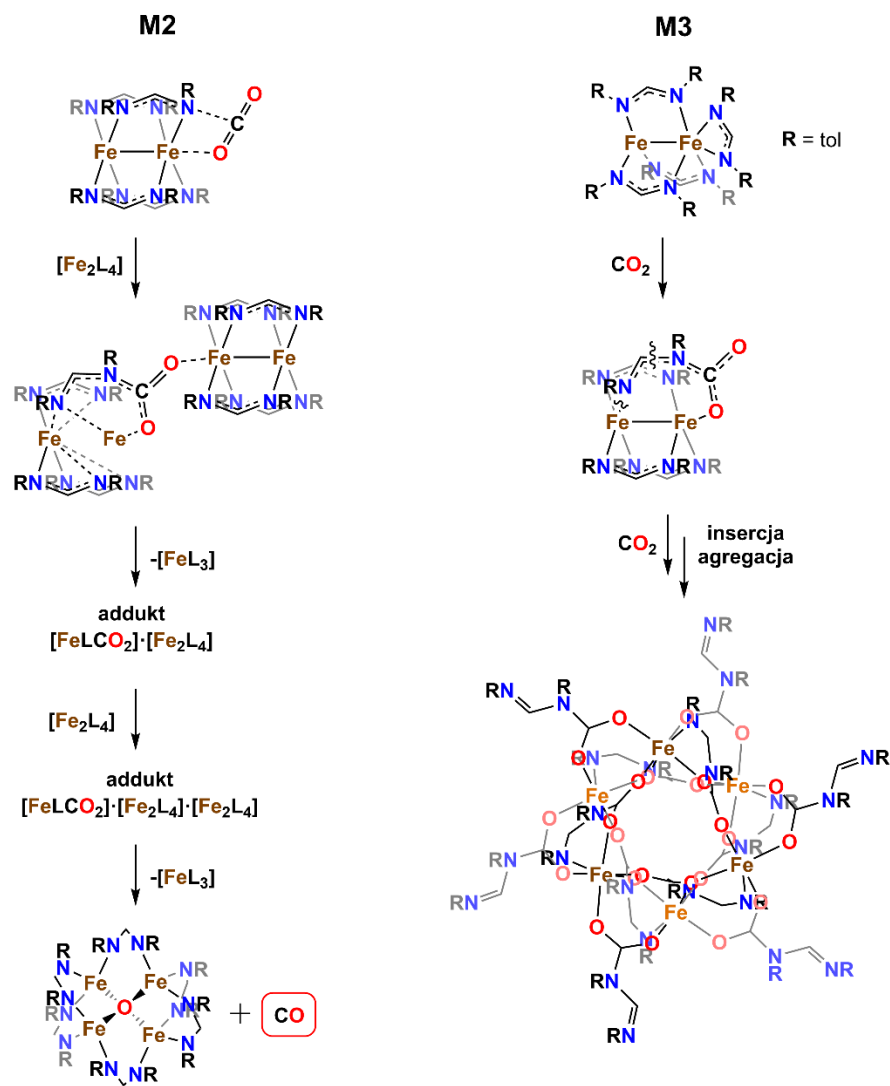
zbliżeniu się drugiej cząsteczki **1**. W tym przypadku, duża szybkość dyfuzji i podwyższona temperatura wydaje się sprzyjać tej ścieżce, gdyż zwiększa prawdopodobieństwo fiksacji cząsteczek CO₂ do poszczególnych molekuł kompleksów wyjściowych. Ostatecznie, po rozpadzie wiązania C-N i utworzeniu nietrwałych produktów pośrednich, dochodzi do agregacji dwóch diżelazowych form do finalnego produktu **10**.

Mechanizm **M2** opiera się na następującym spostrzeżeniu – przy założeniu inertyności liganda amidynowego, zgodny jest poniższy bilans masowy i elektronowy:



Mechanizm zakłada redukcję CO₂ do O²⁻ i CO, co jest często spotykane dla niskowalencyjnych kompleksów metali przejściowych.^[62,72,170,173,194] Z drugiej strony, w prezentowanych badaniach nie wykryto dotychczas obecności CO za pomocą technik chromatograficznych – przyczyną może być zbyt małe stężenie gazu lub uwięzienie CO jako część niezidentyfikowanego dotąd produktu. Podczas reakcji w temperaturze -30°C obserwuje się jedynie okso-kompleksy **9** i **12**. Brak obecności trischelatów Fe(III) **11** i **14** i poniżej 0°C pojawianie się ich w wyższych temperaturach może wynikać z rozpadu nietrwałych termodynamicznie produktów, które dodatkowo mogą inkorporować ugrupowanie -CO. Naturalnie, udział aż trzech bimetalicznych kompleksów w aktywacji jednej cząsteczki CO₂ wydaje się mało prawdopodobny, jednak poniżej zaproponowano, jak może przebiegać taki proces (mechanizm **M2**, Rys. 68). Inicjalny etap, podobnie jak w **M1a**, zakłada fiksację CO₂ przez kompleks **1** oraz podejście drugiej cząstki **1**, która oddziałuje z terminalnym atomem O. W tym przypadku, kolejne procesy nie przebiegają wskutek redoks-aktywności grupy N-C-N, ale przegrupowań kolejnych ligandów z mostkowania do chelatowania centrum Fe, na którym nie nastąpiła inicjalna koordynacja CO₂. Warto wspomnieć, że kompleks **2** posiada nietypową geometrię, gdzie jeden z ligandów chelatuje sześciokoordynacyjne centrum Fe. Można zatem zakładać, że w wyniku niestabilności amidynowych kompleksów [Fe₂L₄], chelatowanie centrów Fe przez ligandy amidynowe jest faworyzowane. Na tej podstawie, trischelatowe produkty Fe(III) **11** i **14** mogą pochodzić z przegrupowań, gdzie kompleks diżelazowy rozpada się na zasadzie chelatowania jednego z centrów przez kolejne trzy ligandy i oddysocjowanie powstałej formy [FeL₃]. Równocześnie, dochodzi też do przeniesienia elektronu z rozpadającego się rdzenia [Fe₂]⁴⁺ na CO₂. Powstały układ [FeOL]-[Fe₂L₄]-[CO₂] ulega kolejnym przegrupowaniom z udziałem trzeciej molekuły **1**, co ostatecznie prowadzi do

utworzenia się okso-kompleksu **9**, kolejnej cząsteczki trischelatu **11** i wolnego CO. Ostatni proponowany mechanizm, **M3**, występujący tylko dla związku wyjściowego **2**, jest stosunkowo najbardziej klarowny i polega na insercji CO₂ w wiązania Fe-N i agregacji trzech powstałych karbaminianów do kompleksu **13**. Naturalnie, mechanizm **M3** nie zakłada redoks-aktywności liganda amidynowego oraz procesów przeniesienia elektronu angażujących centra Fe.



Rys. 68. Proponowane mechanizmy **M2** i **M3** reakcji **1** i **2** z CO₂.

Należy oczywiście być świadomym, że zaproponowane mechanizmy zawierają pewną dozę spekulacji i uproszczeń. Zaangażowanie tak wielu centrów żelazowych w jednej reakcji musi przebiegać przez wiele form pośrednich, a ich dokładne określenie nie jest możliwe na tym etapie badań. Bardzo użyteczne byłyby tu obliczenia kwantowochemiczne, jednak, według zasięgniętej wiedzy, udział wielu wysokospinowych centrów Fe utrudnia, a nawet uniemożliwia, rzetelne przeprowadzenie takich obliczeń. Konieczne są zatem badania kinetyki reakcji, które będą prowadzone za pomocą systemu monitorowania reakcji w czasie rzeczywistym React-IR.

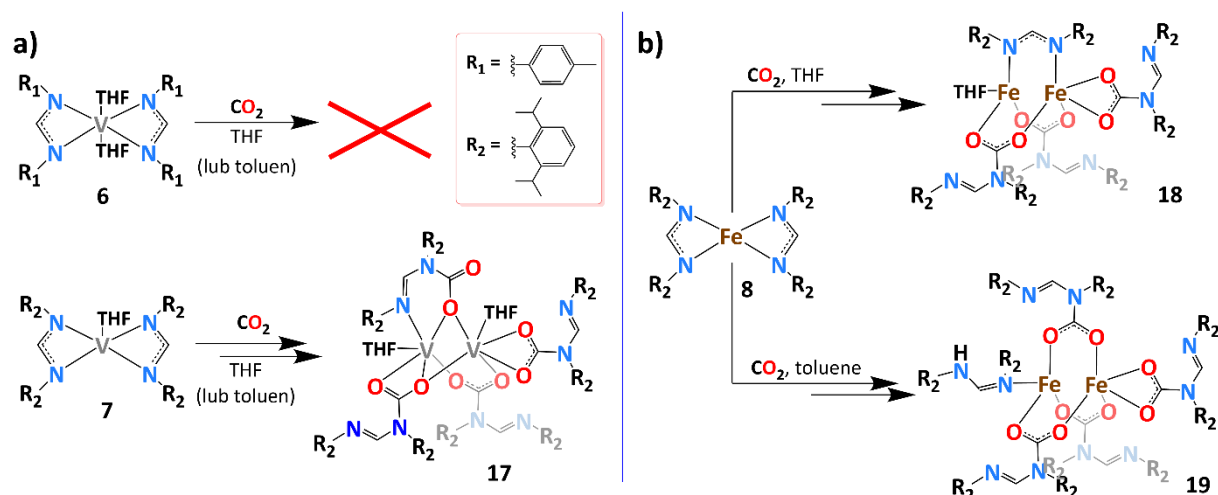
3.2.4. Reaktywność monocentrycznych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec CO₂

W celu porównania aktywności kompleksów wielocentrycznych i jednocentrycznych, przeprowadzono badania reaktywności CO₂ wobec monocentrycznych bischelatowych kompleksów V(II) i Fe(II) **6-8**. Jak wcześniej wspomniano, dotychczas nie raportowano o aktywności redoks centrów Fe(II) wobec CO₂, zatem nie oczekiwano tutaj redukcji cząsteczki CO₂. Z kolei, silne właściwości redukujące centrów V(II), podparte ostatnimi badaniami aktywacji CO₂ na kompleksach wanadu w grupie Gambarotty,^[179–181] sugerowały wysokie prawdopodobieństwo redukcji CO₂ zlokalizowanej na centrum V. Prezentowane poniżej badania opublikowano w 2022 roku w specjalistycznym czasopiśmie *Dalton Transactions*.

Reaktywność kompleksów **6-8** wobec CO₂ była badana w temperaturze pokojowej. Biorąc pod uwagę dobrą rozpuszczalność kompleksów w organicznych rozpuszczalnikach i potencjalny wpływ donorowości rozpuszczalnika, reakcje prowadzono w THF oraz w toluenie (Rys. 69a).^[169] Podczas ekspozycji sześciokoordynacyjnego kompleksu V(II) na atmosferę CO₂ nie zauważono żadnych zmian, zarówno w THF, jak i w toluenie. Jak wcześniej wspomniano, cząsteczka THF wykazuje silne powinowactwo do wanadu, zatem wysycenie koordynacyjne centrum V(II) uniemożliwiało fiksację CO₂. Z kolei, wystawienie roztworu kompleksu **7** w THF na atmosferę CO₂ powodowało natychmiastową zmianę barwy roztworu z zielonej na fioletową. Zatem, niewysycenie centrum koordynacyjnego jest konieczne, aby zaszła koordynacja cząsteczki CO₂. Reakcja w toluenie dawała identyczny rezultat. Krystalizacja z mieszaniny THF-pentan prowadziła do powstania prostokątnych fioletowych kryształów karbaminowego kompleksu $[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)(\text{THF})\text{V}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_3\text{V}(\text{THF})]$ (**17**), który prawdopodobnie był wynikiem całkowitej N-karboksylacji wiązania V-N i jednoczesnej agregacji nietrwałych mononuklearnych bis(karbamidynianów). Analiza ładunków ligandów wskazywała, że obydwa centra wanadowe pozostały na +II stopniu utlenienia, zatem nie doszło do reakcji redoks zlokalizowanej na centrum metalicznym. W jednej z publikacji dotyczących reaktywności CO₂, Gambarotta zaznaczył, że insercja CO₂ jest nieunikniona dla silnie nukleofilowych ligandów nawet dla niskowalencyjnych centrów metalicznych,^[180] co zostało udowodnione w niniejszych badaniach.

Wystawienie roztworu kompleksu Fe(II) **8** w THF na atmosferę CO₂ powodowało natychmiastową zmianę barwy roztworu z jasnozielonej na beżową. Krystalizacja z mieszaniny THF/heksan prowadziła do powstania beżowych kryształów heteroleptycznego kompleksu Fe(II) $[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)\text{Fe}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_2(\text{DiPPhF})\text{Fe}(\text{THF})]$ (**18**), zawierającego trzy

ligandy karbaminowe i jeden nienaruszony formamidynowy (Rys. 69b). Co istotne, analogiczna reakcja w toluenie skutkowała powstaniem innego produktu – kompleksu $[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)\text{Fe}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_3\text{Fe}(\text{DiPPhFH})]$ (**19**), wyizolowanego z mieszaniny toluen/heksan. Binuklearny kompleks **19** zawierał trzy mostkujące ligandy karbaminowe, jeden chelatujący oraz neutralną cząsteczkę proliganda D^iPPhFH skoordynowaną do jednego z centrów Fe.



Rys. 69. Reaktywność kompleksów **6-8** wobec CO_2 .

Otrzymane wyniki wskazują, że reaktywność monocentrycznych bis(formamidynowych) kompleksów Fe(II) i V(II) jest kontrolowana przez dwa czynniki: (i) wysycenie koordynacyjne centrum metalicznego; (ii) charakter rozpuszczalnika – obecność donorowego rozpuszczalnika osłabia efektywność aktywacji CO_2 . Można racjonalnie założyć, że w obydwu przypadkach, inicjalna insercja cząsteczki CO_2 w wiązanie Fe-N przebiega w podobny sposób i prowadzi do utworzenia nietrwałych kompleksów karbaminowo-amidynowych. Powstałe produkty przejściowe przypuszczalnie posiadają mniejszą zawadę steryczną przy centrum metalicznym, co prowadzi do formowania się dwucentrowych agregatów, które uczestniczą w kolejnych procesach insercji CO_2 . W przypadku kompleksu **18**, konkurencja o koordynację na centrum Fe(II) pomiędzy cząsteczkami THF i CO_2 utrudnia proces insercji, prowadząc do prawdopodobnego utworzenia się agregatu z przejściowych bis(karbaminianu) i mono(karbaminianu). W rozpuszczalniku niekoordynującym, toluenie, zachodzi całkowita N-karboksylacja wiązania Fe-N, a powstały produkt **19** zawiera cztery ligandy karbaminowe. Neutralny proligand D^iPPhFH skoordynowany terminalnie do jednego z centrów Fe, najprawdopodobniej jest wynikiem reakcji ubocznych.

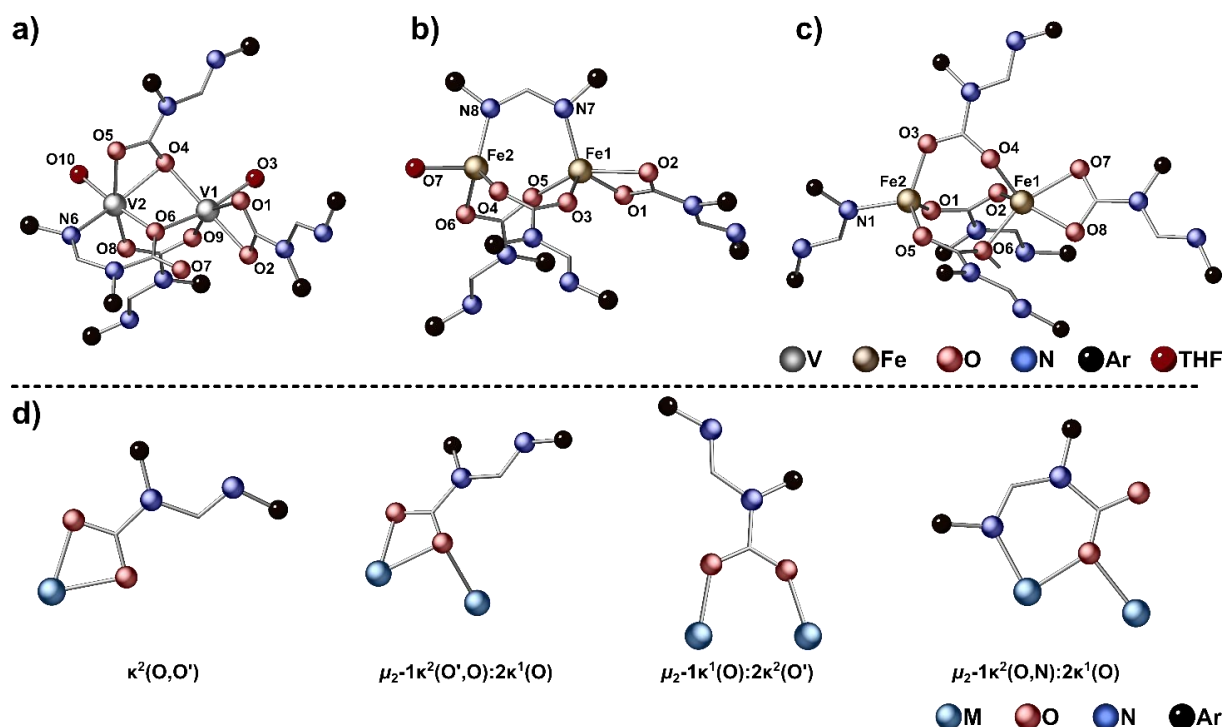
Kompleksy **17-19** zostały scharakteryzowane za pomocą rentgenografii strukturalnej monokryształu. W Tabeli 4 przedstawiono wybrane długości wiązań i wartości kątów.

Struktura molekularna kompleksu **17** może być przybliżona jako asymetryczny dwucentrowy karbaminian V(II), powstały wskutek insercji CO₂ pomiędzy wiązania V-N prekursora **7** (Rys. 70a). Obydwa centra wanadowe są dodatkowo koordynowane przez cząsteczkę THF i przybierają geometrie sfery koordynacyjnej w kształcie zdeformowanego oktaedru, różniące się kompozycją: centrum V1 otacza sześć atomów O, natomiast centrum V2 koordynuje pięć atomów O i jeden N. Wynika to z unikalnej różnorodności sposobów koordynacji strukturalnie identycznego anionu karbaminowego D¹PPhFCO₂⁻, który występuje w modach O,O'-chelatującym $\kappa^2(\text{O},\text{O}')$ oraz mostkujących $\mu_2-\kappa^2(\text{O},\text{O}'):\kappa^1(\text{O})$, $\mu_2-\kappa^1(\text{O}):\kappa^1(\text{O}')$ i $\mu_2-\kappa^2(\text{O},\text{N}):\kappa^1(\text{O})$, jak pokazano na Rysunku 70d. W obrębie ligandów skoordynowanych w sposób $\kappa^2(\text{O},\text{O}')$ i $\mu_2-\kappa^1(\text{O}):\kappa^1(\text{O}')$, obydwa atomy O są równoważne i tworzą podobne wiązania C-O o długościach w zakresie 1.255-1.265 Å. Z kolei, w przypadku modu $\mu_2-\kappa^2(\text{O},\text{O}'):\kappa^1(\text{O})$, atomy O są odmiennie skoordynowane do centrów V(II), co znacznie rozróżnia długości wiązań C-O (1.247(4) vs 1.291(4) Å). W $\mu_2-\kappa^2(\text{O},\text{N}):\kappa^1(\text{O})$ -mostkującym ligandzie, jedynie jeden atom O z grupy karboksylowej koordynuje centra metaliczne, powodując duże zróżnicowanie pomiędzy długościami wiązań C-O (mostkujące 1.287(4), terminalne 1.216(4) Å) – sugeruje to istnienie zlokalizowanego wiązania podwójnego C-O. Wiazania V-O w kompleksie **17** leżą w zakresie 2.064-2.214 Å – najkrótsze odpowiadają $\mu_2-\kappa^2(\text{O},\text{N}):\kappa^1(\text{O})$ - i $\kappa^2(\text{O},\text{O}')$ -skoordynowanym ligandom, a najdłuższe odnosi się do μ_2 -mostkującego atomu O4 (mod $\mu_2-\kappa^2(\text{O},\text{O}'):\kappa^1(\text{O})$). Istnienie zlokalizowanego podwójnego wiązania C-O potwierdza widmo FTIR kompleksu **17**, zawierające silne pasmo przy 1717 cm⁻¹, które można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym $\nu_{\text{C-O}}$ z monodentnej grupy karboksylowej.^[183] Pozostałe pasma asymetrycznych drgań $\nu_{\text{C-O}}$ leżą w zakresie 1664-1559 cm⁻¹ i pokrywają się z drganiami C-N z grup amidynowych.

Dwucentrowy kompleks **18** został uformowany wskutek reakcji dwóch molekuł **8** i trzech cząsteczek CO₂, więc jego struktura molekularna zawiera trzy ligandy karbaminowe i jeden amidynowy (Rys. 70b). Obydwa centra Fe(II) są mostkowane przez dwa ligandy karbaminowe i jeden amidynowy, a dodatkowy O,O'-chelatujący anion karbaminowy i cząsteczka THF są skoordynowane w pozycjach aksjalnych, różnicując centra metaliczne. Centrum Fe1 jest pięciokoordynacyjne i przybiera geometrię sfery koordynacyjnej pomiędzy bipiramidą trygonalną a piramidą tetragonalną, angażując cztery atomy O i jeden atom N. Z kolei, centrum Fe2 posiada przybliżone tetraedryczne otoczenie koordynacyjne, zawierające trzy atomy O i jeden N. Wiazania pomiędzy metalami a atomami donorowymi są wyraźnie krótsze przy

czterokoordynacyjnym centrum Fe2 ($d_{\text{Fe-O}} = 1.986\text{--}2.090 \text{ \AA}$, $d_{\text{Fe-N}} = 1.993(2) \text{ \AA}$) niż przy pięciokoordynacyjnym Fe1 ($d_{\text{Fe-O}} = 2.046\text{--}2.273 \text{ \AA}$, $d_{\text{Fe-N}} = 2.065(2) \text{ \AA}$).

Struktura molekularna dwucentrowego kompleksu Fe(II) **19** przypomina zaobserwowaną dla **18** i zawiera trzy mostkujące karbaminiany, czwarty chelatujący centrum Fe1 i dodatkowo neutralną cząsteczkę DⁱPPhFH koordynującą centrum Fe2 (Rys. 70c). Występujący tu terminalny sposób koordynacji $\kappa^1(\text{N})\text{-D}^i\text{PPhFH}$ jest powszechny dla neutralnych amidyn w kompleksach metali.^[195–197] Centra Fe posiadają odmienne otoczenie koordynacyjne: Fe1 bliskie bipiramidzie trygonalnej, Fe2 bliskie tetraedrowi. Wiązania Fe-O w ligandach mostkujących są jedynie nieznacznie krótsze przy czterokoordynacyjnym centrum Fe2 niż przy pięciokoordynacyjnym Fe1 ($1.992\text{--}2.001 \text{ \AA}$ vs $2.007\text{--}2.056 \text{ \AA}$), natomiast najdłuższe wiązania Fe-O odnotowano dla liganda O,O'-chelatuującego centrum Fe1 ($2.072(2)$ i $2.171(2) \text{ \AA}$). W sumie, wszystkie wiązania Fe-O i Fe-N w kompleksach **18** i **19** są zgodne z zaobserwowanymi dla innych karbaminowych i amidynowych kompleksów Fe(II).^[10,34,198] W przypadku kompleksów **18** i **19**, analiza widm FTIR jest znacznie utrudniona z powodu nakładania się pasm pochodzących od drgań wiązań C-O i C-N w zakresie $1665\text{--}1544 \text{ cm}^{-1}$.

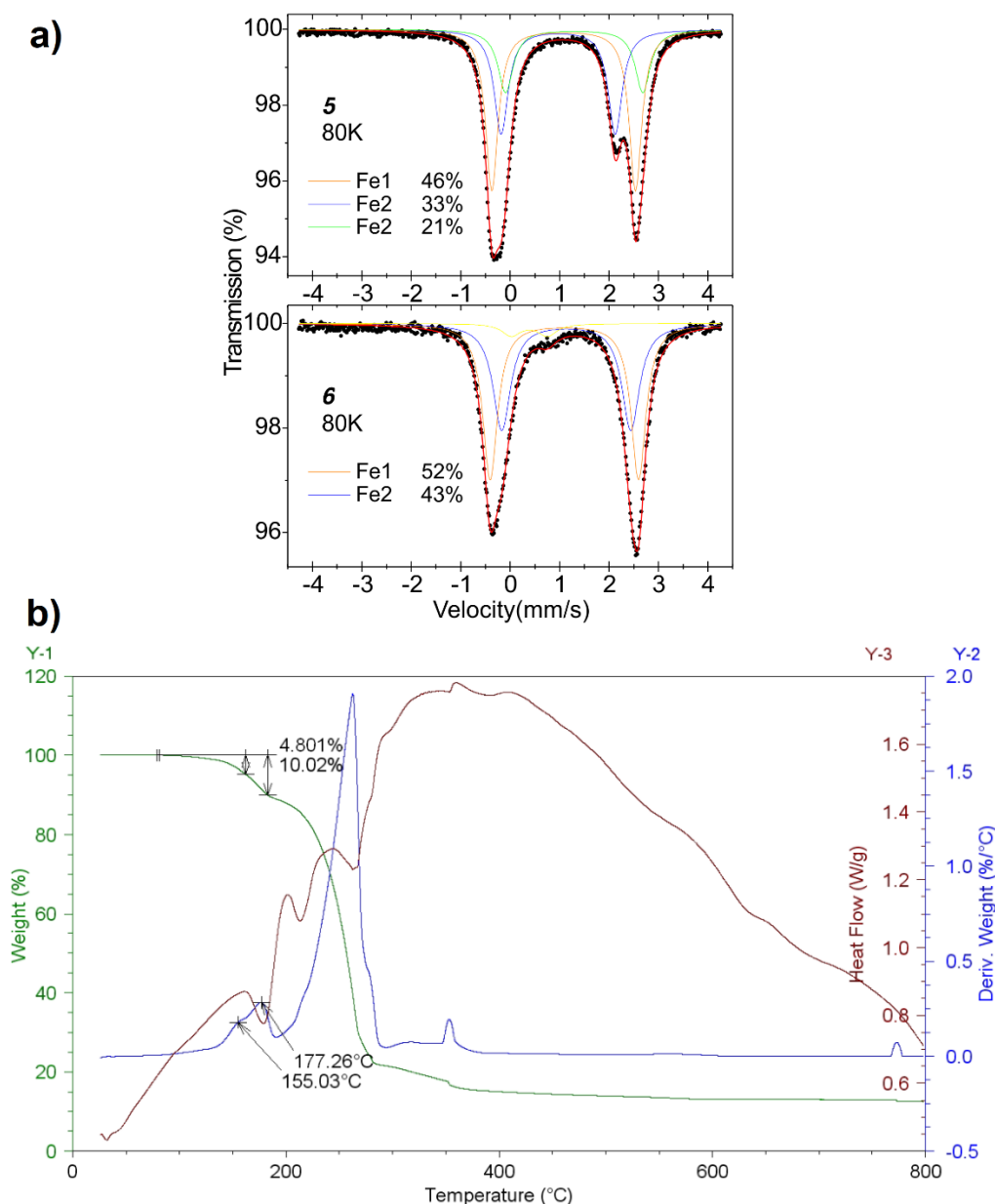


Rys. 70. Struktury molekularne kompleksów **17** (a), **18** (b) i **19** (c) oraz mody koordynacyjne liganda karbaminowego występujące w kompleksie **17** (d) Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru, a N-podstawnik aromatyczny przedstawiono za pomocą czarnych kółek.

Tab. 4. Wybrane długości wiązań w kompleksach **1** i **2**.

17		18		19	
V1-O1	2.168(2)	Fe1-O1	2.046(2)	Fe1-O2	2.007(2)
V1-O2	2.126(2)	Fe1-O2	2.273(2)	Fe1-O4	2.024(2)
V1-O3	2.177(2)	Fe1-O3	2.047(2)	Fe1-O6	2.056(2)
V1-O4	2.203(2)	Fe1-O5	2.111(2)	Fe1-O7	2.171(2)
V1-O6	2.146(2)	Fe1-N7	2.065(3)	Fe1-O8	2.072(2)
V1-O9	2.087(2)	Fe2-O4	1.986(2)	Fe2-O1	1.996(2)
V2-O4	2.214(2)	Fe2-O6	2.0227(19)	Fe2-O3	1.992(2)
V2-O5	2.153(2)	Fe2-O7	2.090(2)	Fe2-O5	2.006(2)
V2-O8	2.093(2)	Fe2-N8	1.993(2)	Fe2-N1	2.069(2)
V2-N6	2.102(3)				
V1-O4-V2	90.61(8)				
V1-O6-V2	96.45(8)				

W celu poszerzenia wiedzy odnośnie otoczenia elektronowego diżelazowych kompleksów **18** i **19**, wykonano pomiary spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w 80 K w zerowym polu (Rys. 71a). Kompleks **18** posiada dwa nierównocenne centra żelazowe, zatem początkowo podjęto próby dopasowania widma za pomocą dwóch dubletów kwadrupolowych, jednak dla uzyskanych danych udział obydwu składowych byłby daleki od stosunku 1:1. Otrzymane widmo jest najlepiej przedstawione za pomocą trzech komponentów o δ w zakresie 1.08-1.40 mm/s i $|\Delta E_Q|$ pomiędzy 2.3-2.9 mm/s. Wyznaczone parametry są typowe dla wysokospinowych centrów Fe(II). Obecność trzech komponentów może być wytłumaczona istnieniem dwóch form kompleksu **18** w mierzonej próbce – THF koordynujący centrum Fe2 mógł częściowo oddysocjować podczas osuszania próbki na próżni. W celu potwierdzenia tej hipotezy, przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TGA) związku **18** (Rys. 71b). Pomiar wykazał utratę 4.8% masy w temperaturach 140-155°C, co stanowi podobny udział masowy do cząsteczki THF (4.1%) w związku **18**. Kolejny ubytek masy (5.2%) w zakresie 155-190°C może być skorelowany z częściowym uwolnieniem CO₂. Przyjmując założenie o częściowej dysocjacji THF za prawidłowe, dublet przy $\delta = 1.19$ mm/s ($|\Delta E_Q| = 2.90$ mm/s) może być przypisany do pięciokoordynacyjnego centrum Fe1 (46% udziału), a dwa dublety przy $\delta = 1.08$ mm/s ($|\Delta E_Q| = 2.30$ mm/s) i $\delta = 1.40$ mm/s ($|\Delta E_Q| = 2.77$ mm/s) odpowiadają centrum Fe2, z ligandem THF oraz bez (sumarycznie 54% udziału). Dla związku **19**, widmo Mössbauera jest najlepiej dopasowane przez dwa dublety o $\delta = 1.21$ mm/s ($|\Delta E_Q| = 3.00$ mm/s) i $\delta = 1.24$ mm/s ($|\Delta E_Q| = 2.61$ mm/s), co jasno wskazuje na obecność dwóch wysokospinowych centrów Fe(II) i potwierdza obecność neutralnej formamidyny przy centrum Fe2. Obydwa pięciokoordynacyjne centra Fe w kompleksach **18** i **19** mają podobne otoczenie koordynacyjne, więc, przez analogię, dublet przy $\delta = 1.21$ mm/s w widmie **19** można przypisać centrum Fe1. W wyniku, zamiana jednego atomu O na N podnosi δ o 0.02 mm/s i $|\Delta E_Q|$ o 0.1 mm/s.



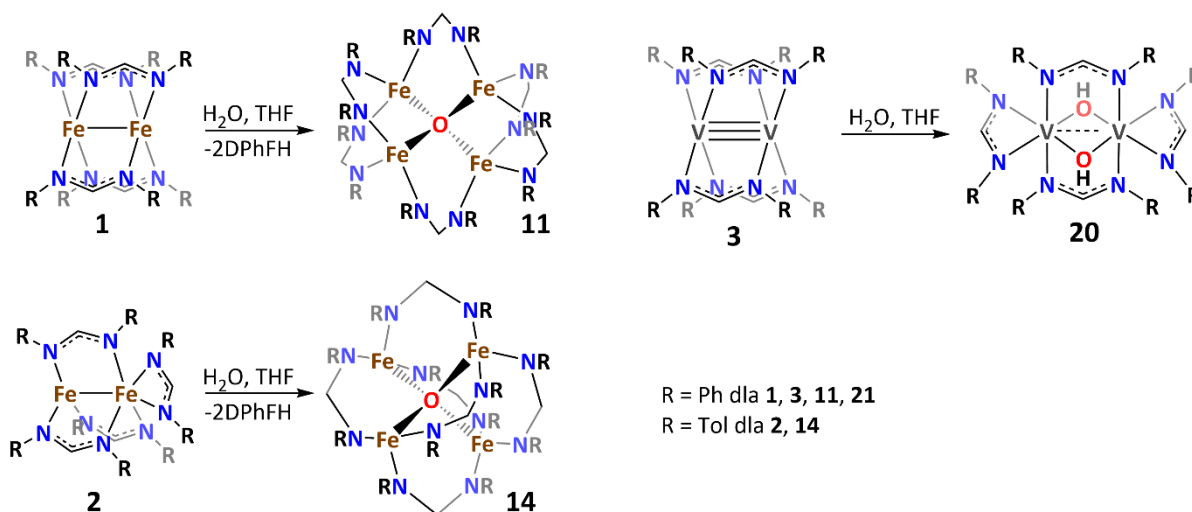
Rys. 71. a) Widma spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe dla kompleksów **18** i **19** w 80 K. Parametry Mössbauera $\delta(|\Delta E_Q|)$ w mm/s są następujące – dla **18**: 1.19(2.90) (pomarańczowa linia), 1.08(2.30) (niebieski), 1.40(2.77) (zielony); dla **19**: 1.21(3.00) (pomarańczowy), 1.24(2.61) (niebieski). Żółta linia na dolnym wykresie przy 0.50(073) odpowiada zanieczyszczeniu próbki związkami Fe(III). b) Dane i wykres pomiaru TGA związku **18** w zakresie temperatur 25-800 °C. Zielone oznaczenia odnoszą się do utraty masy (%), bordowe do przepływu ciepła (W/g), a niebieskie do pierwszej pochodnej utraty masy (%/°C).

3.2.5. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec H_2O

Otrzymane okso-kompleksy **9** i **12** w reakcjach z CO_2 skłaniały do opracowania możliwości ich selektywnej syntezy drogą kontrolowanej hydrolizy. Istotnie, w jednej z prac Cotton wspominał, że obecność wody podczas syntezy kompleksu **1** przez deprotonację $[\text{FeCl}_2(\text{DArF})_2]$ (DArF – N,N'-diaryloformamidyna) metylolitem powoduje niepożądaną hydrolizę i powstanie μ_4 -okso-żelazowego kompleksu **9**. Należy wspomnieć, że kontrolowana

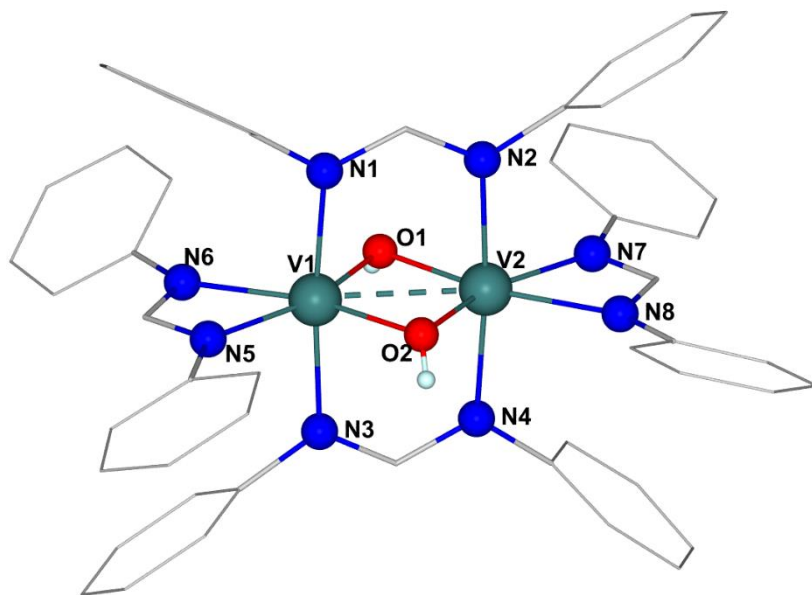
hydroliza jest najbardziej powszechną ścieżką syntezy kompleksów typu $[M_4OL_6]$ zawierających ligandy m.in. karboksylowe czy amidowe.^[199,200]

Reakcja kompleksów diżelazowych **1** i **2** z H_2O przebiegała w THF w temperaturze pokojowej w stosunku stechiometrycznym 2:1. Samorzutna krystalizacja w roztworze poreakcyjnym (dla **2**) lub z mieszaniny THF/heksan (dla **1**) skutkowała powstaniem ciemnożółtych osadów w formie drobnokrystalicznych proszków, które zidentyfikowano za pomocą dyfraktometrii proszkowej jako spodziewane okso-kompleksy **9** i **12** (Rys. 72). Reakcje przebiegały w wydajności bliskiej 100%, a drugimi produktami były neutralne formamidy DPhFH i DTolFH. Przeprowadzono również hydrolizę diwanadowego kompleksu **3** w identycznych warunkach. W tym przypadku, szczególnie interesujące byłoby otrzymanie produktu typu $[V_4OL_6]$, ponieważ podobne kompleksy są często wykorzystywane do budowy materiałów typu MOF, a docelowy motyw strukturalny dotychczas nie został scharakteryzowany dla wanadu. W przeciwieństwie do kompleksów diżelazowych, kontrolowana hydroliza związku **3** nie prowadziła do produktu typu $[M_4OL_6]$, ale kompleksu $[V(\mu-OH)(\mu-DPhF)(DPhF)]_2$ (**20**), który został wyodrębniony w formie monokryształu z mieszaniny THF/heksan i zidentyfikowany na podstawie rentgenografii strukturalnej. Otrzymany kompleks **20** zawiera dodatkowe mostki hydroksylowe – na podstawie ładunków ligandów, można określić stopień utlenienia centrum V jako +III. Zatem, hydroliza prekursora **3** powoduje utleniającą addycję, gdzie następuje przeniesienie jednego elektronu z centrum V(II) na koordynującą cząsteczkę H_2O . Można przypuszczać, że następnie dochodzi do homolizy wiązania O-H i wydzielenia H_2 po parowaniu się rodników, natomiast powstała grupa -OH mostkuje centra metaliczne.



Rys. 72. Kontrolowana hydroliza kompleksów **1**-**3**.

Struktura molekularna kompleksu **20** może być opisana jako dimeryczny kompleks V(III) o symetrii bliskiej D_{2h} , w którym centra metaliczne mostkowane są dwiema grupami hydroksylowymi, dwoma ligandami formamidynowymi, a każde centrum V jest dodatkowo chelatowane przez $DPhF^-$ (Rys. 73). Należy zauważyć, że w stosunku do prekursora **3**, fragment $[V_2(\mu-DPhF)_2]$ został zachowany, a różnice polegają na przegrupowaniu kolejnych dwóch mostkujących ligandów amidynowych do chelatujących, których miejsce zajęły grupy $\mu-OH$. Co więcej, analogiczną budowę posiada wcześniej scharakteryzowany kompleks **4**. Centra wanadowe w związku **20** posiadają otoczenie koordynacyjne w postaci zdeformowanego oktaedru, który angażuje cztery atomy N i dwa atomy O. Odległość V-V jest stosunkowo krótka (2.532(1) Å), sugerując możliwość istnienia znaczących oddziaływań międzymetalicznych. Umożliwia to efektywny kąt chwytu mostkujących amidyn – kąt N1-V1-N3 jest bliski półpełnemu (173.9(1)°). Długości wiązań V-N są bardzo podobne zarówno dla chelatujących i mostkujących ligandów i mieszczą się w wąskim przedziale 2.07-2.11 Å. Wiązania V-O leżą w zakresie 1.96-2.00 Å, co jest całkowicie zgodne z analogicznymi odległościami w innych kompleksach V(III) zawierających ugrupowanie $[V(\mu-OH)_2]_2$.^[179,180,201]



Rys. 73. Struktura molekularna kompleksu **20**. Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru związane z węglem. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°): V1-V2 2.532(1), V1-N1 2.080(3), V1-N3 2.093(3), V1-N5 2.095(3), V1-N6 2.079(3), V1-O1 1.965(3), V1-O2 1.992(3), N5-V1-N6 63.6(1), O1-V1-O2 100.3(1), O1-V1-N6 97.3(1), N1-V1-N3 173.9(1), V1-O1-V2 79.0(1).

3.2.6. Reaktywność binuklearnych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec N₂

Część literaturowa zawiera liczne przykłady aktywacji N₂ na niskowalencyjnych kompleksach z udziałem wiązania M-M. Kompleksy Fe(II) nie dysponują potencjałem redoks wystarczającym do aktywacji N₂, jednak wysoki stan spinowy **1** i **2**, a także zaobserwowana redoks-aktywność wobec CO₂ zachęcała do przetestowania ich reaktywności wobec diazotu. Z kolei, kompleksy V(II) są odpowiednio silnymi reduktorami, aby aktywować N₂ – wystarczy tu przytoczyć badania zespołu Gambarotty dotyczące redukcji diazotu na amidynowych kompleksach V(II).^[29] Dodatkowo, terminalne wolne miejsca koordynacyjne, którymi dysponują kompleksy **1-3** powinny umożliwiać fiksację cząsteczki N₂.

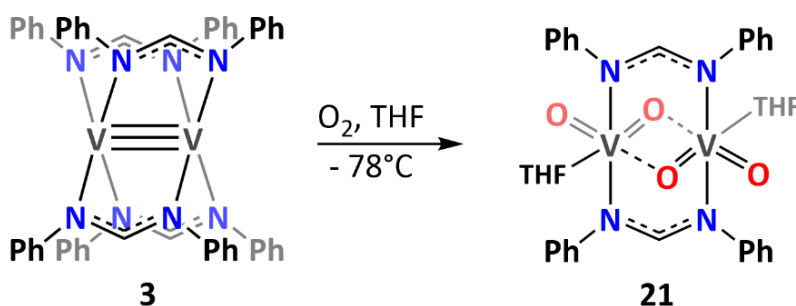
Podczas badań, kompleksy diżelazowe **1-2** i diwanadowy **3** nie wykazywały reaktywności wobec N₂ w szerokim zakresie temperatur (od -30 do 60°C) oraz przy zwiększonym ciśnieniu N₂ do 10 bar. Wszystkie reakcje wykonywano w THF (z racji rozpuszczalności), a dla **2** także w toluenie. W przypadku kompleksów diżelazowych, przyczyną musiał być niewystarczający potencjał redoks, który nie pozwalał na redukcję N₂ bez udziału dodatkowego reduktora. Z kolei, w przypadku kompleksu wanadu **3** pewną przeszkodą mógł być donorowy rozpuszczalnik THF, jednak należy też zaznaczyć, że trójkrotne wiązanie V-V może w znaczący sposób podnosić stabilność kompleksu i powodować jego inertność redoks.

3.2.7. Reaktywność kompleksu [V₂(DPhF)₄] wobec O₂

Aktywacja O₂ przez kompleksy metali jest fundamentalnym procesem w procesach konwersji energii w Naturze. Z tego powodu, badania dotyczące mechanizmów aktywacji O₂ na modelowych kompleksach mogą dostarczyć wiedzę potrzebną do projektowania procesów biomimetycznych.^[202]

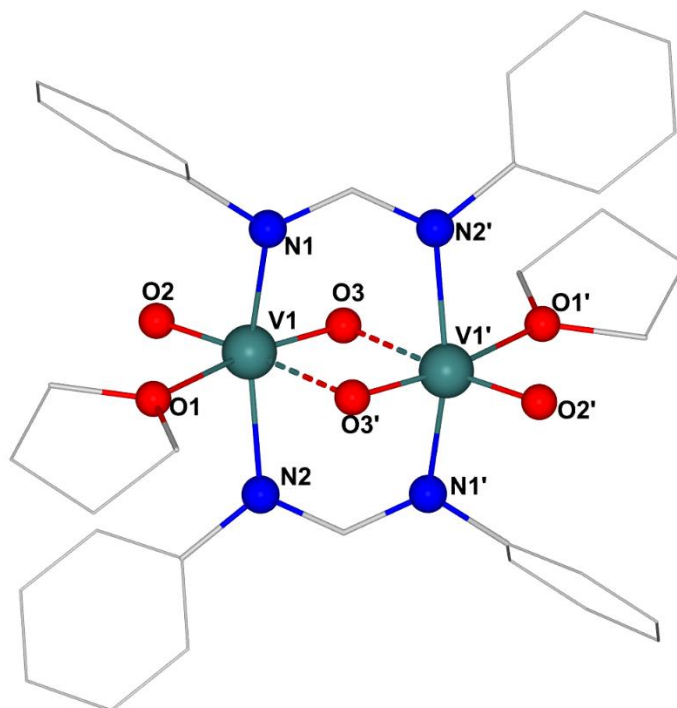
W przypadku reakcji kompleksów **1** i **2** z O₂ w temperaturach -78 i -30°C otrzymano mieszaninę produktów, niemożliwą do racjonalnego rozdzielania i scharakteryzowania. Z kolei, roztwór kompleksu **3** w THF po wprowadzeniu tlenu w -30°C zmieniał barwę z ciemnofioletowej przez zieloną na pomarańczową. Krystalizacja z mieszaniny THF/heksan doprowadziła do powstania dwóch produktów: zielonego amorficznego osadu oraz pomarańczowych monokryształów, które poddano badaniom rentgenostrukturalnym i zidentyfikowano jako kompleks [VO(μ-O)(DPhF)(THF)]₂ (**21**, Rys. 74). W jednej z prac, Cotton wspominał o reaktywności amidynowych diwanadowych kompleksów typu [V₂L₄] wobec O₂, która prowadziła do okso-wanadowych produktów [VOL₂]₂ i [VOL₂], jednak nie

rozwinęto ich charakterystyki.^[28] Otrzymany produkt **21** zawiera dwie pary atomów tlenu w formie anionów O^{2-} , zatem doszło do dwóch czteroelektronowych redukcji molekuly O_2 . W związku z tym, że w kompleksie **21** istnienie centr $V(V)$ wynika z trzelektronowego utlenienia $V(II) \rightarrow V(V)$, istnieją dwie możliwości zbilansowania równania redoks: (i) przeniesienie elektronu z *non-innocent* formamidynowego liganda; (ii) udział kolejnej cząsteczki **3** w procesie aktywacji jako źródło elektronu.



Rys. 74. Reaktywność kompleksu **3** wobec O_2 .

Otrzymany kompleks **21** krystalizuje w formie dimeru $V(II)$ o symetrii zbliżonej do C_{2h} , mostkowanego dwoma ligandami formamidynowymi oraz zawierającego po dwa ligandy tlenkowe i jedną cząsteczkę THF przy każdym centrum metalicznym (Rys. 75). Należy zauważyć, że, wyłączając pewne zmiany odległości międzyatomowych i kąty, fragment $[V_2(\mu-DPhF)_2]$ pozostał nienaruszony w stosunku do związku wyjściowego **3**. Odległość między centrami V wynosi 2.837(1) Å, co oznacza wzrost aż o ok. 0.86 Å w stosunku do prekursora **3**. W rezultacie, kąt N1-V1-N2 znacznie odbiega od 180° i wynosi $158.7(1)^\circ$. Geometria sfery koordynacyjnej centrum V przybiera formę zdeformowanego oktaedru z atomami N leżącymi w pozycjach aksjalnych i atomami O w pozycjach ekwatorialnych. Wiązania V-N i C-N są niemal identycznej długości (odpowiednio średnio 2.079 i 1.327 Å), sygnalizując równomierną donację mostkującej grupy NCN do obu centrów. Wiązania V1-O2 i V1-O3 są stosunkowo krótkie (1.620(3) i 1.673(2) Å), a większa długość V1-O3 wynika ze słabego oddziaływania mostkującego atomu O3 z drugim centrum metalicznym V1' ($d_{V1'-O3} = 2.137(3)$ Å). Odległości wiązań V-O w zakresie 1.6-1.7 Å są w pełni zgodnie z innymi opisanymi w literaturze bis(okso)-kompleksami $V(V)$ zawierającymi motyw $[VO(\mu-O)]_2$.^[203–206] W kontekście mechanizmu reakcji powstawania związku **21**, należy zauważyć, że krótsze wiązania V-O leżą w pozycjach *cis*, co może sugerować aktywację cząsteczki O_2 zlokalizowaną na jednym centrum metalicznym.



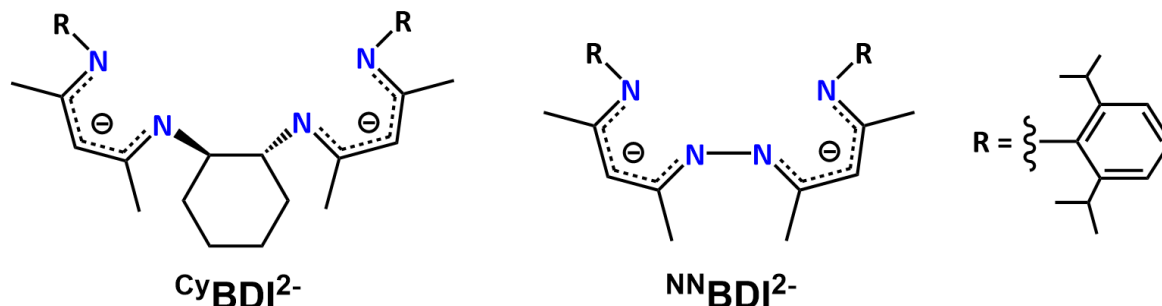
Rys. 75. Struktura molekularna kompleksu **21**. Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°): V1-O1 2.210(2), V1-O2 1.620(3), V1-O3 1.673(2), V1-O3' 2.137(3), V1-N1 2.074(3), V1-N2 2.084(3), O1-V1-O2 88.0(1), O2-V1-O3 106.7(1), O3-V1-O3' 84.5(1), N1-V1-N2 158.7(1), V1-O3-V1' 95.5(1).

3.3. Synteza i charakterystyka wielocentrowych bis(β -diketoiminowych) kompleksów żelaza

Ligandy β -diketoiminowe (oznaczenie BDI, NacNac) są powszechnie stosowane w celu stabilizacji różnych jonów metali ze wszystkich bloków układu okresowego i na różnych stopniach utlenienia.^[207] Ich użyteczność wynika po części z możliwości izolacji koordynacyjnie niewysyconych, reaktywnych kompleksów, które następnie są z powodzeniem stosowane w różnorodnych reakcjach. Dodatkowo, β -diketoiminy występują nie tylko jako ligandy stabilizujące, ale mogą również aktywnie uczestniczyć w reakcjach redoks.

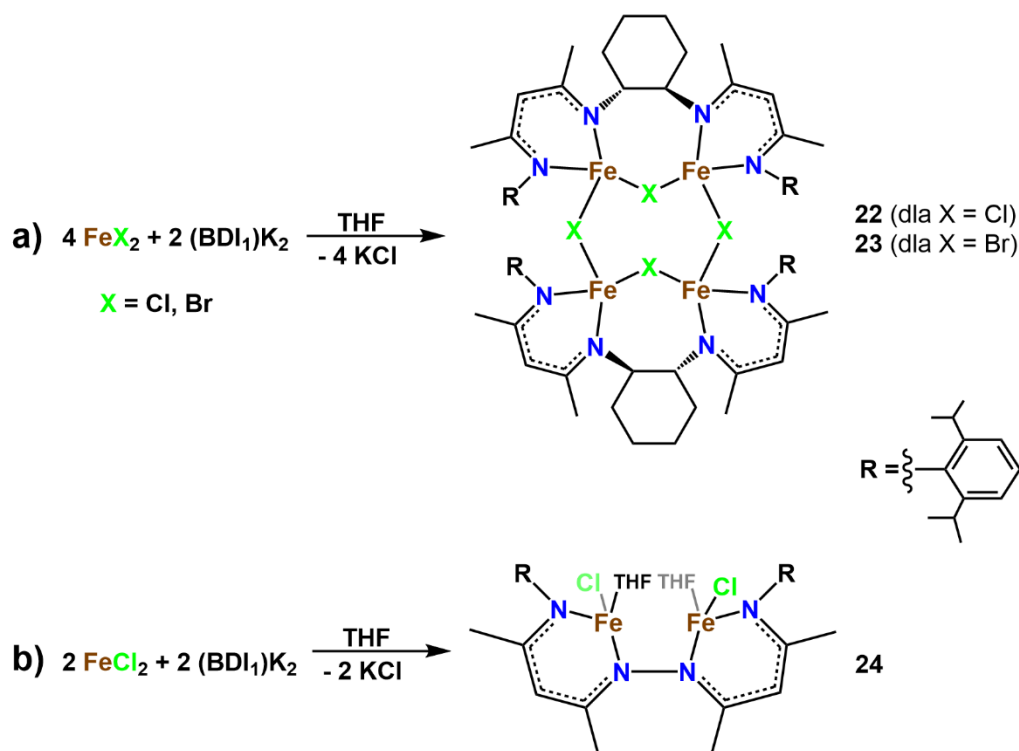
Omawiana część wyników własnych czerpie bezpośrednio z dokonań grupy Hollanda, gdzie ligandy BDI były stosowane w stabilizacji niskowalencyjnych kompleksów Fe(I), używanych do aktywacji N_2 .^[168] W niniejszych badaniach, aby zmaksymalizować kooperatywność pomiędzy centrami metalicznymi, zastosowano rozbudowane ligandy bis(β -diketoiminowe), zawierające dwa bidentne ugrupowania BDI. Obecnie, możliwości konfiguracji takich ligandów ze względu na łącznik pomiędzy dwiema grupami BDI, są dość duże,^[208] natomiast w prezentowanych badaniach wybrano dwa układy, które potencjalnie umożliwiają bliskie kontakty pomiędzy centrami metalicznymi i występowanie wiązań M-M (Rys. 76). Ligand $^{Cy}BDI^{2-}$ posiada łącznik 1,2-trans-cykloheksylowy pomiędzy grupami BDI,

natomiast w ligandzie $^{NN}BDI^{2-}$ w miejscu łącznika występuje bezpośrednie wiązanie N-N. Ligandy stosowano, podobnie jak w przypadku amidynowych, w formie soli potasowych.



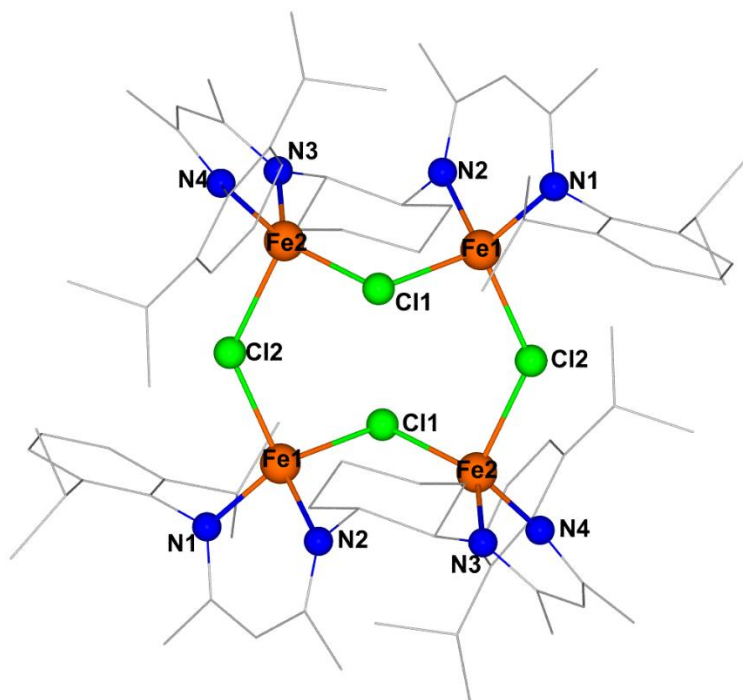
Rys. 76. Ligandy bis(β -diketoimionowe) zastosowane do syntezy kompleksów żelazowych.

W pierwszej kolejności, przeprowadzono syntezę kompleksu Fe(II) z ligandem $CyBDI^{2-}$ (Rys. 77a). W tym celu, przeprowadzono reakcję $FeCl_2$ z solą potasową $(CyBDI)K_2$ w stosunku 2:1 w THF. Po okresie doby, rozpuszczalnik usunięto, całość ekstrahowano w gorącym toluenie i przesączono. Krystalizacja z mieszaniny toluen/heksan prowadziła do otrzymania pomarańczowych monokryształów, które zidentyfikowano za pomocą rentgenografii strukturalnej jako kompleks $[Fe_2(\mu-Cl)_2(CyBDI)]_2$ (**22**). Następnie, przeprowadzono analogiczną reakcję metatezy z $FeBr_2$. Procedura oczyszczania i krystalizacji prowadziła do otrzymania polikrystalicznego produktu, który poddano badaniom dyfraktometrii proszkowej. Otrzymany dyfraktogram pokrywał się z wygenerowanym dla **22**, zatem można stwierdzić, że otrzymano izostrukturny kompleks mostkowany bromkami, $[Fe_2(\mu-Br)_2(CyBDI)]_2$ (**23**). Identyčzną procedurę syntetyczną zastosowano w przypadku liganda $^{NN}BDI^{2-}$, z wyłączeniem ekstrakcji toluenem (Rys. 77b). Produkt reakcji wyodrębniono na drodze krystalizacji przez powolne wprowadzenie par heksanu do zatężonego roztworu poreakcyjnego w THF. Otrzymane monokryształy zidentyfikowano za pomocą badań rentgenostrukturnych jako $[Fe_2Cl_2(^{NN}BDI)(THF)_2]$ (**24**).



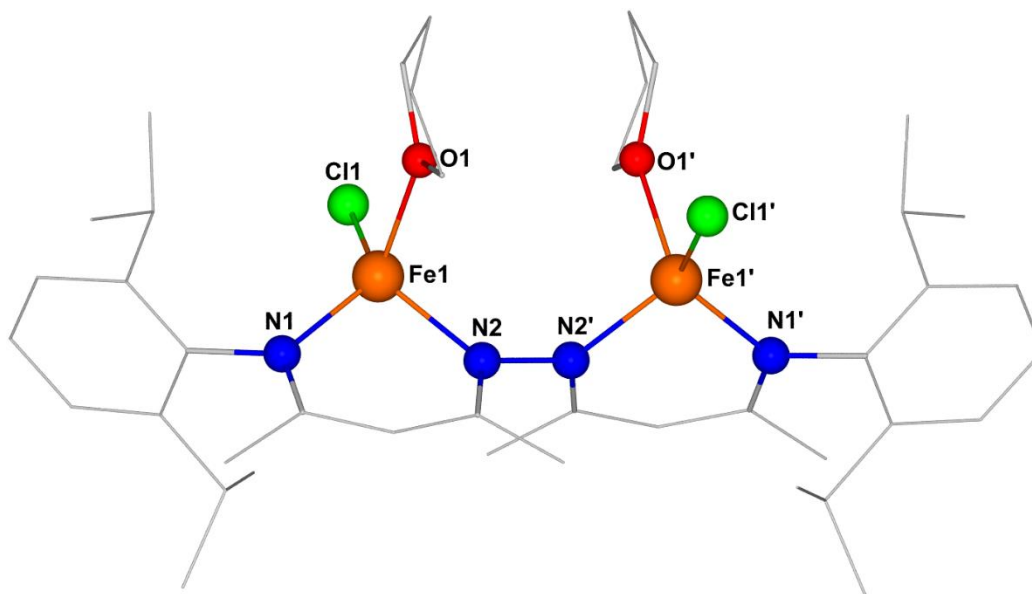
Rys. 77. Synteza kompleksów Fe(II) 22-24 z ligandami $^{\text{Cy}}\text{BDI}^{2-}$ i $^{\text{NN}}\text{BDI}^{2-}$.

Kompleks **22** krystalizuje w formie dimeru o symetrii C_i , zawierającego w sumie cztery centra Fe(II), cztery mostki $\mu\text{-Cl}$ i dwa aniony $^{\text{Cy}}\text{BDI}^{2-}$ (Rys. 78). Rdzeń struktury stanowi ośmioczłonowy pierścień $[\text{Fe}(\mu\text{-Cl})]_4$ złożony z atomów żelaza mostkowanych chlorkami. Centra żelazowe leżą w jednej płaszczyźnie, natomiast położenie atomów Cl jest odmienne. Mostki $\mu\text{-Cl}_2$ łączące obydwa mery leżą w płaszczyźnie atomów Fe, natomiast mostki $\mu\text{-Cl}_1$ są odchylone od wspomnianej płaszczyzny o kąt dwuścienny ok. 72° (między płaszczyznami Fe1-Cl1-Fe2 oraz Fe1-Cl2-Fe2) i skierowane ku centrum symetrii. Ligandy $^{\text{Cy}}\text{BDI}^{2-}$ chelatują centra Fe1 i Fe2 w obydwu swoich miejscach wiążących, tworząc tym samym mostek między nimi z wykorzystaniem grupy cykloheksylowej, która to jest skierowana przestrzennie ku środkowi symetrii kompleksu i stanowi częściową protekcję steryczną pierścienia $[\text{Fe}(\mu\text{-Cl})]_4$. Wiązania Fe-N mieszczą się w wąskim zakresie 1.99-2.02 Å, natomiast wiązania Fe-Cl różnią się – położone wewnątrz meru są wyraźnie krótsze (2.277(2) i 2.233(2) Å) od wiązań łączących obydwa mery (2.334(1) Å i 2.429(1) Å). W obrębie kompleksu **22**, odległości Fe-Fe przekraczają 3.6 Å, co jednoznacznie wyklucza oddziaływania M-M.



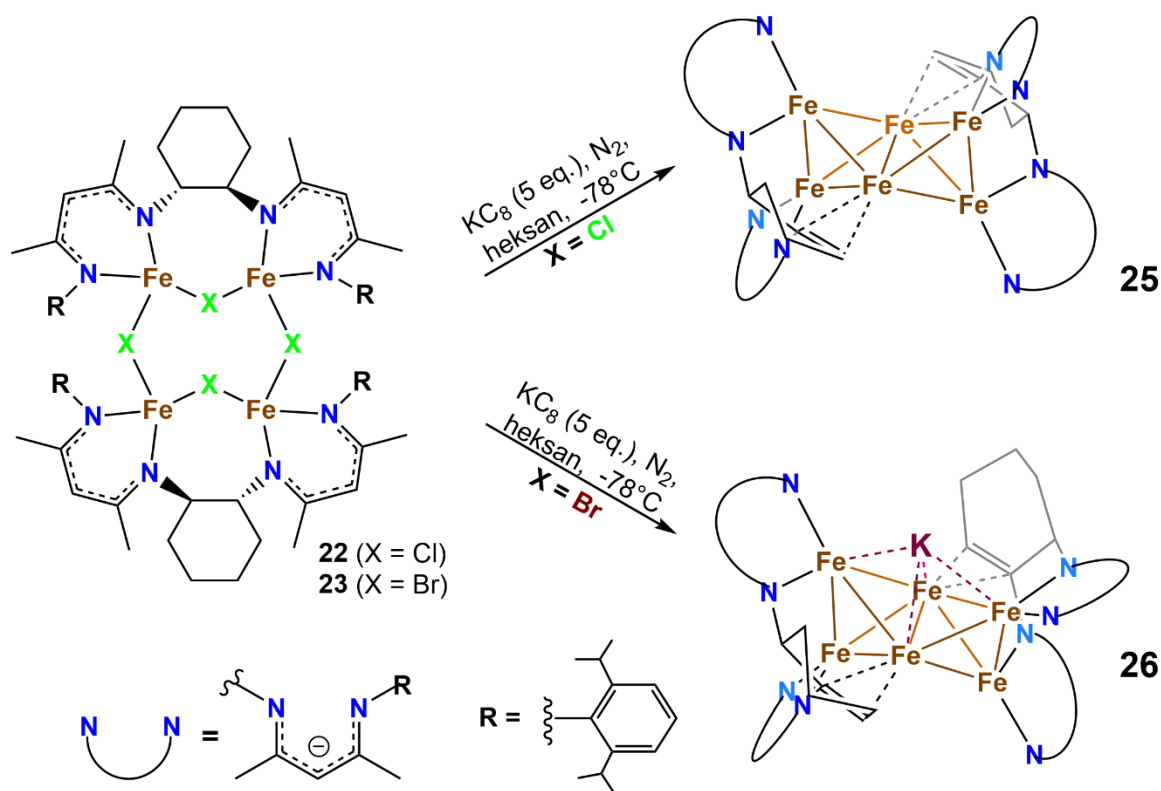
Rys. 78. Struktura molekularna kompleksu **22**. Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°): Fe1-Cl1 2.276(1), Fe1-Cl2 2.333(1), Fe2-Cl1 2.231(1), Fe2-Cl2 2.2423(1), Fe1-N1 1.990(2), Fe1-N2 1.999(2), Fe2-N3 2.003(2), Fe2-N4 2.015(2), Fe1-Cl1-Fe2 106.9(1), Fe1-Cl2-Fe2 132.0(1).

W odróżnieniu od związków **22** i **23**, kompleks **24** krystalizuje w formie monomeru o symetrii C_2 , w którego skład wchodzi dwa tetraedryczne centra Fe(II), każde chelatowane przez jedną grupę BDI liganda $^{NN}BDI^{2-}$ oraz koordynowane przez terminalny chlorek i cząsteczkę THF (Rys. 79). W literaturze, znane są kompleksy z ligandem $^{NN}BDI^{2-}$ o podobnej budowie, jednak nie scharakteryzowano dotychczas żadnego zawierającego centra metali przejściowych, a jedynie metaloorganiczne kompleksy metali grup głównych.^[208] Wiązanie N-N w kompleksie **24** wynosi 1.440(1) Å, czyli o ponad 0.5 Å więcej niż w proligandzie $^{NN}BDIH_2$.^[209] Wiązanie Fe1-N2, leżące w sąsiedztwie wiązania N-N, jest minimalnie dłuższe niż Fe-N1 (2.009(2) vs 2.005(2) Å). Należy wspomnieć, że płaszczyzny chelatujących grup BDI są wobec siebie skręcone o kąt bliski 90° (kąt torsyjny Fe1-N1-N1'-Fe1' równy 93.3(2)°). Tym samym, zmniejsza to zawadę steryczną przy centrach Fe i może być istotne w kontekście późniejszej reaktywności kompleksu **24**, uwzględniając dodatkowo potencjalną labilność koordynujących molekuł THF.



Rys. 79. Struktura molekularna kompleksu **24**. Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°): Fe1-N1 2.005(2), Fe1-N2 2.009(2), Fe1-Cl1 2.243(1), Fe1-O1 1.119(2), N2-N2' 1.440(1), Fe1-N2-N2'-Fe1' 92.3(2).

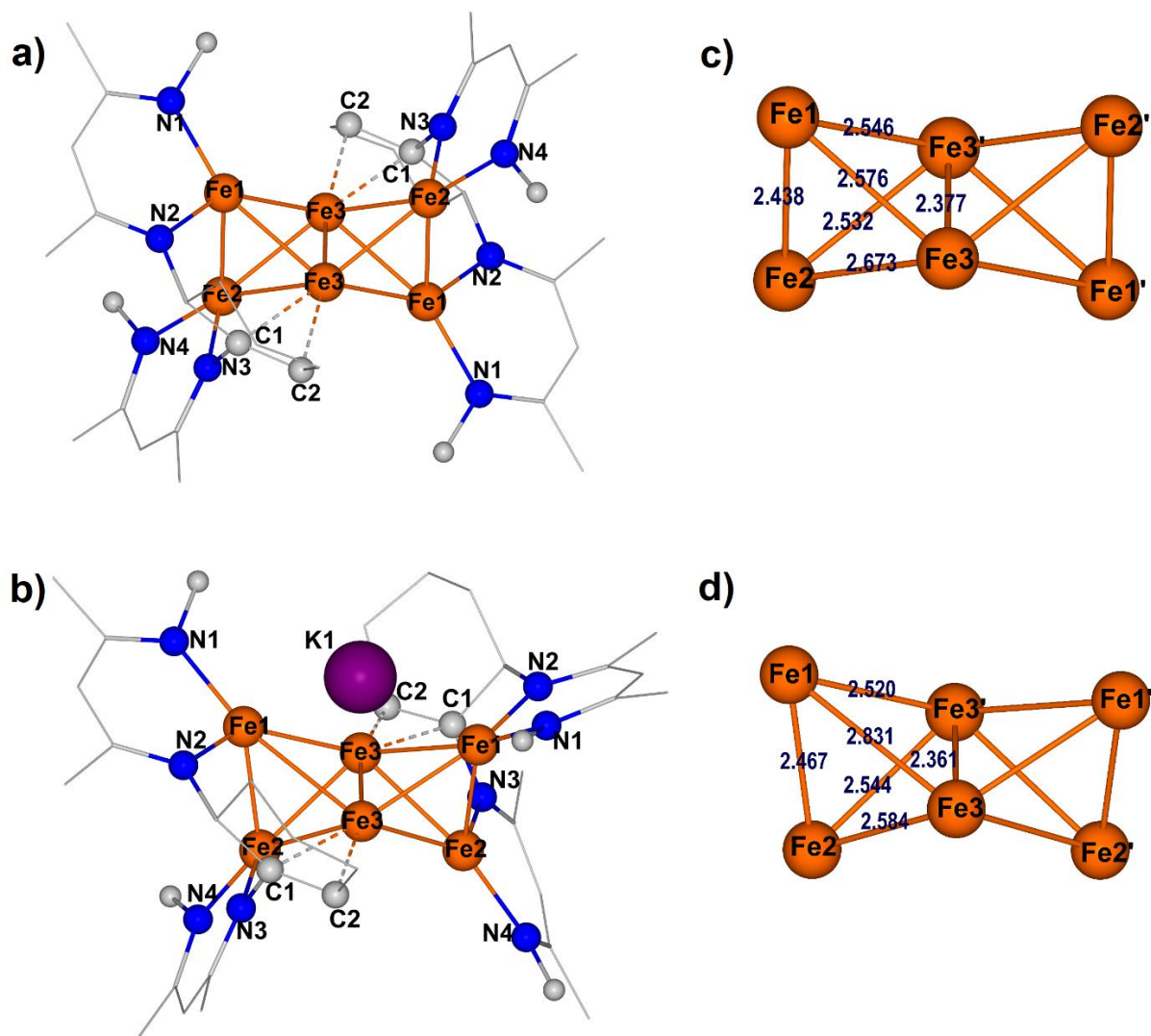
Kompleksy **22** i **23** otrzymano w celu ich późniejszej redukcji do niskowalencyjnych układów zawierających centra Fe(I), które wykazywałyby potencjalną aktywność np. wobec N_2 . W celu zrealizowania założeń, przeprowadzono redukcję obydwu izostrukuralnych kompleksów za pomocą KC_8 (25% nadmiaru w stosunku do centrów Fe(II)) w heksanie, w atmosferze N_2 , zaczynając od temperatury $-78^\circ C$ przy ciągłym mieszaniu (Rys. 80). Po ok. 4 godzinach, powoli ogrzano roztwory do temperatury pokojowej i pozostawiono na 12 godzin. Zauważono zmianę barwy roztworów z pomarańczowej na ciemnoczerwoną oraz powstanie niewielkiego lustra metalicznego. W rezultacie krystalizacji z zatężonego roztworu poreakcyjnego w $-30^\circ C$, otrzymano ciemnoczerwone kryształy, które poddano badaniom rentgenografii strukturalnej i zidentyfikowano jako heksażelazowe klastry $[Fe_6(CyBDI)_2]$ (**25**) i $K[Fe_6(CyBDI)_2]$ (**26**). Nie stwierdzono obecności innych produktów reakcji. Należy przyznać, że wynik jest dość zaskakujący, a kompleksy o podobnej budowie nie zostały dotychczas scharakteryzowane.



Rys. 80. Synteza heksażelazowych klastrów **25** i **26**.

Struktura molekularna kompleksów **25** i **26** (Rys. 81ab) oparta jest na heksażelazowych rdzeniach (Rys. 81cd), stabilizowanych przez dwa ligandy bis(β -diketoiminowe). Wybrane parametry geometryczne przedstawiono w Tabeli 5. Kompleks **25** przyjmuje symetrię C_i , natomiast w kompleksie **26** inkorporowany atom K powoduje brak środka inwersji, a cała struktura posiada symetrię C_2 . W pierwszej kolejności, omówiona zostanie struktura rdzeni $[\text{Fe}_6]$. Analiza ładunków ligandów i przeciwjonu K^+ wskazuje, że rdzenie metaliczne występują na bardzo niskim stopniu utlenienia $[\text{Fe}_6]^{4+}$ dla **25** i $[\text{Fe}_6]^{3+}$ dla **26**. Heksażelazowe rdzenie przyjmują unikalną geometrię bitetraedru połączonego krawędziami – zgodnie z wiedzą autora pracy, w dostępnej literaturze nie istnieją kompleksy o podobnych rdzeniach metalicznych. Można jednak przybliżyć strukturę rdzenia jako dwa zespolone trójkąty $[\text{Fe}_3]$, dzięki czemu występuje nawiązanie do rdzeni $[\text{Fe}_3]$, obecnych w karbonylach i kompleksach metaloorganicznych^[18,210] czy też omówionych w części literaturowej kompleksach heksaamidowych **T82-86**. Zawarte w rdzeniu kompleksów **25** i **26** tetraedry $[\text{Fe}_4]$ wykazują pewne odstępstwo od idealnej geometrii – kąty w trójkątnych ścianach leżą w zakresie $54.2\text{--}65.9^\circ$ dla **25** i $51.9\text{--}70.9^\circ$ dla **26**, natomiast kąty dwuścienne odbiegają od idealnego 70.53° i mieszczą się w przedziale $62.8\text{--}77.4^\circ$ dla **25** oraz $60.9\text{--}83.0^\circ$ dla **26**. Parametry geometryczne wyraźnie pokazują większą deformację rdzenia w strukturze **26** – wynika to z bliskiej obecności atomu potasu, co rotuje obydwa tetraedry $[\text{Fe}_4]$ wzdłuż osi Fe3-Fe3' w przeciwną stronę do

atomu K. Odległości Fe-Fe w obydwu kompleksach są stosunkowo krótkie – mieszczą się w zakresie 2.661-2.831 Å i wynoszą średnio 2.523 Å dla **25** oraz 2.551 Å w **26**, co sugeruje występowanie znaczących oddziaływań M-M w obrębie całego rdzenia [Fe₆]. Najkrótsze wiązania (2.377(1) dla **25** i 2.361(1) Å dla **26**) są tożsame z krawędzią łączącą dwa tetraedry Fe₃-Fe₃'. Warto zaznaczyć, że inkorporowany atom K w **26** leży bardzo blisko atomów Fe (2.479(1) i 2.618(1) Å względem, odpowiednio, Fe1 i Fe3), co wskazuje na możliwość oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy kationem potasu a niskowalencyjnym rdzeniem. Przechodząc do omówienia całych struktur molekularnych heksażelazowych klastrów, należy zaznaczyć, że poszczególne centra Fe w kompleksie różnią się otoczeniem koordynacyjnym. Leżące na zewnętrznych ścianach bitetraedru Fe1 i Fe2, chelatowane przez ugrupowanie BDI, są pięciokoordynacyjne, uwzględniając oddziaływania z innymi centrami żelazowymi. Z kolei, leżące wewnątrz bitetraedru siedmiokoordynacyjne centra Fe3, oprócz wiązań z pięcioma innymi atomami żelaza, zawierają w swojej sferze koordynacyjnej dwa atomy C pierścienia cykloheksylowego. Analiza długości wiązań C-C w pierścieniu wykazała, że potencjalnie donujące wiązanie C1-C2 jest wyraźnie krótsze od pozostałych (1.384(4) vs 1.522 Å dla **25** i 1.408(6) vs 1.523 Å dla **26**), co silnie sugeruje istnienie podwójnego wiązania C-C. Na hybrydyzację sp² wskazuje również położenie wiązania C1-C2 niemal w jednej płaszczyźnie z sąsiadującymi atomami węgla (odpowiednie kąty torsyjne wynoszą ~7° dla **25** i ~3° dla **26**). Ponadto, odległości C1-C2 w **25** i **26** są tożsame z donorowo-akceptorowym wiązaniem π w olefinowych kompleksach Fe(I) i Fe(0), natomiast odległości Fe3-C1 i Fe3-C2 (2.153-154 Å dla obydwu kompleksów) są o ok. 0.1 Å dłuższe od danych literaturowych.^[211–214] Może to wynikać z dużej liczby koordynacyjnej centrów Fe3. Z kolei, długości wiązań Fe-N w obrębie chelatowanych centrów są zróżnicowane w obu klastrach i leżą w zakresie 1.95-2.04 Å. Warto jeszcze odnotować odmienną rotację przestrzenną łączników cykloheksylowych, wynikającą z różnic w symetrii kompleksów. W przypadku struktury **25** grupy cykloheksylowe położone są naprzeciwległe względem środka symetrii, natomiast w **26** są skierowane ku atomowi K. Co ciekawe, przeciwjon K⁺ w **26** nie wykazuje oddziaływań z aromatycznymi N-podstawnikami (nieukazane na rysunku ze względów przejrzystości). Jak wcześniej wspomniano, w najbliższym sąsiedztwie K leżą jedynie atomy Fe, co dodatkowo wskazuje na stabilizację kationu przez bogaty w elektrony niskowalencyjny rdzeń [Fe₆]³⁺.



Rys. 81. Struktura molekularna kompleksów 25 (a) i 26 (b) oraz ich rdzenie metaliczne (c, d) z zaznaczonymi odległościami Fe-Fe. Dla przejrzystości, pominięto atomy wodoru, a aromatyczne N-podstawniki przedstawiono za pomocą brązowych teksturowanych kółek.

Tab. 5. Wybrane długości wiązań, odległości i kąty w kompleksach 25 i 26.

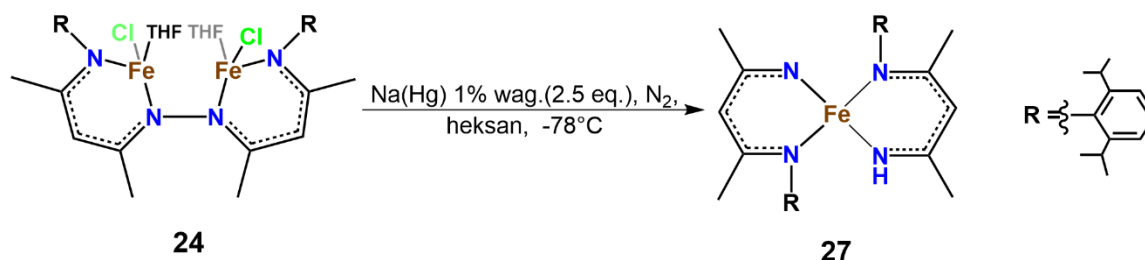
	25	26		25	26
Fe1-Fe2	2.467(1)	2.467(1)	Fe1-Fe2-Fe3	60.32(2)	68.14(2)
Fe2-Fe3	2.584(1)	2.584(1)	Fe1-Fe3-Fe2	55.33(2)	57.98(2)
Fe3-Fe1	2.831(1)	2.831(1)	Fe2-Fe1-Fe3	64.35(2)	57.88(2)
Fe1-Fe3'	2.520(1)	2.520(1)	Fe1-Fe3-Fe3'	61.72(2)	57.21(2)
Fe2-Fe3'	2.544(1)	2.544(1)	Fe1-Fe3'-Fe3	62.98(2)	70.81(3)
Fe3-Fe3'	2.361(1)	2.361(1)	Fe3-Fe1-Fe3'	55.30(2)	51.97(2)
Fe1-N1	2.014(3)	2.034(5)	Fe2-Fe3-Fe3'	59.84(2)	61.72(2)
Fe1-N2	1.998(3)	2.001(4)	Fe2-Fe3'-Fe3	65.89(2)	63.44(3)
Fe2-N3	1.952(3)	1.958(3)	Fe3-Fe2-Fe3'	54.27(2)	54.84(2)
Fe2-N4	2.030(3)	2.031(3)	Fe1-Fe2-Fe3'	61.60(2)	60.36(2)
C1-C2	1.385(4)	1.409(6)	Fe1-Fe3'-Fe2	57.39(2)	58.32(2)
C1-Fe3-C2	37.5(1)	38.5(2)	Fe2-Fe1-Fe3'	61.01(2)	61.32(2)
Fe1-K1		2.618(1)			
Fe3-K1		2.479(1)			

Otrzymane wyniki można uznać za zaskakujące i bardzo interesujące ze względu na nietypowe struktury 25 i 26. Z drugiej strony, synteza przedstawionych klastrów jest bardzo

wymagająca i obecnie trwają prace nad optymalizacją procesu ich otrzymywania. Dużą przeszkodą w dalszych badaniach jest identyfikacja kompleksów jedynie na podstawie rentgenografii strukturalnej. Nietypowa struktura heksażelazowych kompleksów wymaga dalszej charakteryzacji spektroskopowej i fizykochemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem określenia stopnia utlenienia całego rdzenia $[\text{Fe}_6]$, rozkładu ładunku pomiędzy poszczególnymi centrami Fe, sprzężeń spinowych między nimi, a także badań właściwości magnetycznych, potencjałów redoks i reaktywności klastrów. Na tym etapie badań, mechanizm powstawania klastrów jest trudny do określenia, jednak należy zwrócić uwagę na dwa następujące fakty: i) utworzenie się wiązania podwójnego C-C; ii) obydwa kompleksy otrzymano w atmosferze N_2 , natomiast próby przeprowadzone w atmosferze argonu kończyły się niepowodzeniem. Silnie sugeruje to β -eliminację atomów wodoru, które mogły wejść w strukturę innych produktów, niewykluczone że razem z N_2 . Z kolei, obecność lustra metalicznego po zakończeniu reakcji wskazuje na redukcję jonów Fe(II) do metalicznego żelaza, które mogło zostać inkorporowane przez nietrwałe produkty przejściowe Fe(I) typu $[\text{Fe}_2(\text{CyBDI})]$, co w kolejnych etapach prowadziłoby do powstawania klastrów $[\text{Fe}_6]$. Niewątpliwie, obecność dwóch dodatkowych, nieskoordynowanych przez grupy BDI, atomów Fe w otrzymanych klastrach wynika z rozpadu kompleksów wyjściowych, przez co można spodziewać się innych produktów reakcji. Nie można też wykluczyć redoks-aktywności β -diketoimin i częściowego rozpadu liganda CyBDI^2 . Różnica w otrzymanych produktach **25** i **26** wynikała z zastosowania innych ligandów μ -halogenkowych w prekursorach **22** (Cl) i **23** (Br), ale nie można wykluczać, że kompleksy **25** i **26** mogą być produktami równoległymi podczas jednej reakcji.

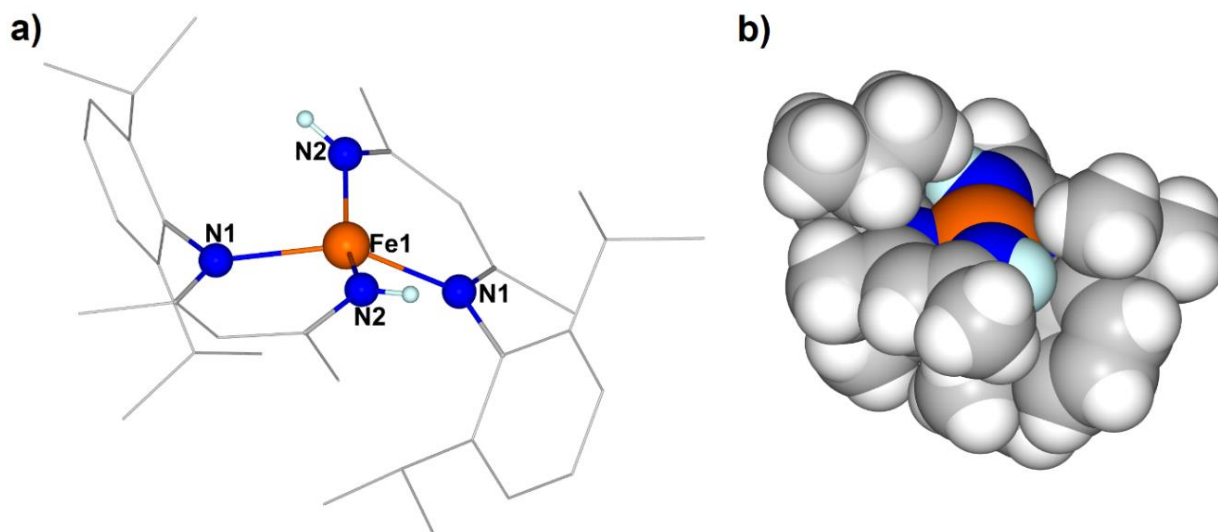
Podobnie jak dla kompleksów z CyBDI^{2-} , podjęto próbę aktywacji N_2 dla kompleksu **24** stabilizowanego ligandem NNBDI^{2-} . Reakcję prowadzono z wykorzystaniem reduktora Na(Hg) (25% nadmiaru w stosunku do centrów Fe(II)) w heksanie, w atmosferze czystego N_2 , startując od temperatury -78°C , a następnie powoli ogrzewając mieszaninę do temperatury pokojowej (Rys. 82). Późniejsza krystalizacja z zatężonego roztworu poreakcyjnego powodowała pojawienie się czerwonych monokryształów, które zidentyfikowano rentgenograficznie jako bischelatowy kompleks $[\text{Fe}(\text{HBDI})_2]$ (**27**, HBDI - ligand β -diketoiminowy z N-podstawnikami -H oraz Dipp). Oznacza to, że redukcji uległo wiązanie N-N liganda NNBDI , co pociągnęło za sobą abstrakcję protonu ze środowiska reakcji przez atom N, a w rezultacie uformował się monocentryczny kompleks **27**, zawierający obie części rozerwanego liganda NNBDI^{2-} . Wynik pokazuje, że pojedyncze wiązanie N-N jest podatne na redukcję i rozerwanie przez nietrwałe centrum Fe(I), tworzące się podczas procesu. Redukcja pojedynczego wiązania

N-N jest tu bardziej uprzywilejowana niż ewentualna koordynacja i aktywacja N_2 , przez co ligand $^{NN}BDI^{2-}$ nie jest odpowiednim kandydatem do stabilizacji centrów metalicznych na niskim stopniu utlenienia.



Rys. 82. Reakcja kompleksu **24** w atmosferze N_2 , prowadząca do kompleksu **27**.

Struktura molekularną kompleksu **27** posiada symetrię C_2 i zawiera centrum Fe(II) oraz dwa chelatujące ligandy $^HBDI^-$ (Rys. 83a). Warto jednak zaznaczyć, że centrum Fe nie przyjmuje spodziewanej geometrii bliskiej tetraedrycznej, jak np. w przypadku innych bischelatowych kompleksów Mn, Fe i Co z podobnym β -diketoiminowym ligandem $N(2,6-^iPr_2C_6H_3)C(Ph)CHC(^tBu)NH$.^[215] Wynika to z różnic w zabudowie sterycznej C-podstawników R w grupie $ArN-CR-C-CR-NH$ (Me w **27** vs tBu i Ph w przytoczonych przykładach literaturowych). W kompleksie **27** chelatujące płaszczyzny BDI są skręcone wobec siebie o kąt ok. 50° , natomiast w kompleksach z ligandem $N(2,6-^iPr_2C_6H_3)C(Ph)CHC(^tBu)NH$ o $13-15^\circ$ więcej. W rezultacie, centrum Fe(II) w **27** jest mocno odsłonięte sterycznie (na Rysunku 83b zilustrowano sfery van der Waalsa), przez co może przejawiać łatwość koordynacji małych cząsteczek i zwiększoną reaktywność. Długości wiązań Fe-N wynoszą: $d_{Fe1-N1} = 2.061(2) \text{ \AA}$ i $d_{Fe1-N2} = 1.993(2) \text{ \AA}$ – stosunkowo duża różnica ok. $0.07 \text{ \AA}$ wynika z większej elektronodorowości podstawnika -H przy krótszym wiązaniu Fe-N.



Rys. 83. Struktura molekularna kompleksu **27** (a) oraz jej przedstawienie w postaci sfer van der Waalsa (b). Pominięto atomy H związane z C. Wybrane długości wiązań ($\text{\AA}$): Fe1-N1 1.993(2), Fe1-N2 2.061(2).

4. PODSUMOWANIE

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej były badania dotyczące syntezy i charakteryzacji wielocentrowych kompleksów żelaza i wanadu, stabilizowanych wybranymi bidentymi N,N-ligandami, oraz reaktywność tych związków względem małych cząsteczek, tj. CO₂, CS₂, O₂ i H₂O. Szczególną uwagę zwrócono na kompleksy z udziałem wiązania Fe-Fe, których natura została obszernie scharakteryzowana za pomocą różnorodnych technik eksperymentalnych w połączeniu z obliczeniami teoretycznymi.

W pierwszej części pracy, przeprowadzono systematyczne badania dotyczące otrzymywania i charakterystyki formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II), których naturę modulowano za pomocą różnych czynników sterycznych i elektronowych. Scharakteryzowano strukturalnie serię nowych kompleksów Fe(II) i V(II), cechujących się różnorodną budową w zależności od dobranego N-podstawnika w ligandzie formamidynowym. Najbardziej interesujący wynik otrzymano w wyniku subtelnej modyfikacji aromatycznego N-podstawnika w ligandzie formamidynowym, zmieniając grupę fenyłową na p-tolilową. W rezultacie, scharakteryzowano pierwszy homobimetaliczny kompleks Fe(II) z bidentnymi symetrycznymi ligandami, który odznaczał się nietypową asymetryczną geometrią, wyróżniającą się na tle powszechnie występujących kompleksów typu *paddlewheel*. W celu wyjaśnienia różnorodności strukturalnej pomiędzy otrzymanymi kompleksami diżelazowymi, przeprowadzono obszerną charakterystykę ich właściwości metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi. Badania obejmowały pomiary magnetyczne, elektrochemiczne, spektroskopię Mössbauera oraz analizę oddziaływań supramolekularnych. Połączone badania eksperymentalne i obliczeniowe doprowadziły do określenia nowych konfiguracji elektronowych dla kompleksów diżelazowych. Na uwagę zasługuje termicznie trwałe wysokospinowy stan podstawowy $S = 4$ zaobserwowany dla obydwu kompleksów, co wyróżnia je na tle niskospinowych odpowiedników opartych na innych metalach przejściowych. Ponadto, badane związki [Fe₂(μ-DTolF)₄] i [Fe(μ-DTolF)₃Fe(κ²-DTolF)] wykazują powolną relaksację magnetyczną, przez co można rozważać silnie aksjalne kompleksy z udziałem wiązania Fe-Fe jako efektywne *Single-Molecule Magnets*.

Druga część rozprawy dotyczy reaktywności otrzymanych formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II) wobec małych cząsteczek. Najwięcej uwagi poświęcono badaniom nad aktywacją CO₂, w ramach których porównano reaktywność kompleksów monocentrycznych i binuklearnych. W przypadku monocentrycznych kompleksów V(II) i Fe(II), zaobserwowano insercję CO₂ w wiązanie metal-N, skutkującą tworzeniem się dwucentrowych karbaminianów.

Należy podkreślić, że centra V(II) posiadają właściwości silnie redukujące, natomiast w opisanym przypadku dowiedziono, że silna nukleofilowość N,N-ligandów powoduje natychmiastową insercję cząsteczki CO₂ w wiązanie metal-N, zapobiegając procesowi redoks. W przypadku kompleksów diżelazowych, charakter otrzymanych produktów wskazywał na istnienie kilku równoległych ścieżek reakcji, wliczając w to dwuelektronową redukcję cząsteczki CO₂ połączonej z abstrakcją tlenu przez kooperujące centra żelazowe. Warto zaznaczyć, że dotychczas centra Fe(II) były uznawane za redoks-inertne wobec CO₂. Proces redoks został zaobserwowany również w wyniku reakcji kompleksów diżelazowych z analogiem dwutlenku węgla, CS₂. We wszystkich przypadkach otrzymano produkty o podobnych rdzeniach [Fe₄E] (E = O, S). Najprawdopodobniej, reaktywność redoks była uwarunkowana przez wysokospinową konfigurację elektronową kompleksów wyjściowych oraz wiązanie Fe-Fe, co maksymalizowało kooperację centr metalicznych, zarówno na poziomie inter-, jak i intramolekularnym. W ramach tej części badań, scharakteryzowano strukturalnie sześć nowych wielocentrowych kompleksów oraz zaproponowano odpowiednie mechanizmy reakcji. Wyjściowe kompleksy bimetaliczne poddano również kontrolowanym reakcjom z H₂O i O₂, otrzymując nowe okso- i hydrokso-kompleksy. Wyniki badań pokazują różnorodną reaktywność związków wyjściowych wobec małych cząsteczek, w zależności od geometrii i stanu spinowego kompleksu.

Trzecia część rozprawy doktorskiej dotyczy chemii wielocentrowych kompleksów żelazowych stabilizowanych wybranymi ligandami bis(β-diketoiminowymi). W ramach badań, otrzymano trzy nowe kompleksy Fe(II) w celu ich późniejszej redukcji do niskowalencyjnych układów Fe(I), które potencjalnie mogłyby wykazywać wysoką reaktywność wobec N₂ i CO₂. Najbardziej interesujący wynik otrzymano wskutek redukcji kompleksów Fe(II) stabilizowanych ligandem bis(β-diketoiminowym) zawierającym łącznik 1,2-cykloheksylowy, tj. scharakteryzowano strukturalnie niskowalencyjne heksażelazowe klastry o bitetraedrycznych rdzeniach, opartych na wiązaniach Fe-Fe. W tym przypadku, należy wyróżnić oryginalną budowę produktów, ponieważ podobne motywy strukturalne nie zostały dotychczas scharakteryzowane w literaturze. Co więcej, warto zwrócić uwagę na nietypową ścieżkę syntezy klastrów, która opiera się zarówno na jedno-, jak i dwuelektronowej redukcji centrów Fe(II) do Fe(I) i Fe(0), a następnie tworzeniu się wiązań metal-metal. Ponadto, podczas procesu nastąpiła β-eliminacja wodoru z wiązania C-C, a powstałe ugrupowanie olefinowe uczestniczy w stabilizacji rdzenia [Fe₆]. Dodatkowo, wykazano również różnicę w stabilności niskowalencyjnych kompleksów żelaza z zastosowanymi ligandami bis(β-diketoiminowymi),

Podsumowanie

w zależności od jednostki łączącej dwie grupy β -diketoiminowe. Otrzymane wyniki stanowią podstawę do dalszej charakteryzacji otrzymanych kompleksów oraz badania ich potencjalnie interesujących właściwości fizykochemicznych i reaktywności.

Podsumowując, przedstawione badania poszerzają wiedzę o chemii wielocentrowych kompleksów żelazowych, włączając w to ich struktury elektronowe, właściwości redoks i reaktywność. Zaprezentowane rezultaty wprowadzają nowatorskie elementy w postaci charakteryzacji pierwszego asymetrycznego kompleksu homobimetalicznego z symetrycznymi bidentnymi ligandami, unikalnych heksażelazowych klastrów o bitetraedrycznym rdzeniu i redoks-reaktywności kompleksów Fe(II) wobec CO₂, wspieranej przez wiązanie Fe-Fe. Wyniki badań pokazują potencjał kompleksów zawierających wiązanie metal-metal jako efektywnych reagentów w procesach redoks, co w przyszłości może przyczynić się do racjonalnego projektowania nowych układów reakcyjnych i katalitycznych.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. Uwagi ogólne.

Wszystkie reakcje prowadzono z zastosowaniem standardowej techniki Schlenka, w atmosferze argonu, azotu lub dwutlenku węgla o czystości 5.0-6.0 (z wyłączeniem reakcji z O₂) lub w komorze rękawicowej MBraun UniLab Plus (O₂ < 0.1 ppm, H₂O < 0.1 ppm). Reakcje prowadzono w naczyniach Schlenka o pojemności 25-150 ml wyposażonych w magnetyczny element mieszający. W reakcjach stosowano odpowiednio przygotowane bezwodne, odtlenione rozpuszczalniki: THF, toluen, heksan, pentan. Rozpuszczalniki i reagenty transportowano za pomocą szczelnych strzykawek i stalowych igieł bądź kaniuli. Do chłodzenia naczyń reakcyjnych stosowano zewnętrzne łaźnie chłodzące CO₂(stały)-izopropanol. Proligand DPhFH pozyskano z Sigma Aldrich, natomiast proligandy DTolFH, DiPPhFH, ^{Cy}BDIH₂ i ^{NN}BDIH₂ otrzymano zgodnie z procedurami literaturowymi.^[216,217] Sole potasowe ligandów przygotowano przez równomolową reakcję proligandów z KHMDs (bis(trimetylosililo)amidek potasu) w heksanie. Sita molekularne 3 i 4 Å do osuszania rozpuszczalników aktywowano w temperaturze > 300°C pod próżnią < 1·10⁻³ bar przez min. 12 godzin.

5.2. Związki wyjściowe i odczynniki.

Rozpuszczalniki: THF, toluen, heksan, pentan (czystość HPLC > 99%, J. T. Baker) oczyszczono przy użyciu systemu MBraun SPS, a następnie przechowywano nad sitami molekularnymi 3 lub 4 Å. Benzen i (czystość HPLC > 99%, J. T. Baker) oczyszczono przez destylację z nad stopu Na/K. Do syntez ligandów używano rozpuszczalników cz.d.a. z POCH (izopropanol, metanol, THF, toluen, DMF, DCM, Et₂O, heksan; cz.d.a.). Sita molekularne pozyskano z Sigma Aldrich.

Odczynniki: N,N'-difenyloformamidyna (Sigma Aldrich), p-toluidyna (Sigma Aldrich), 2,6-diizopropylaanilina (Sigma Aldrich), ortomrówczan trimetylu (Sigma Aldrich), [Et₃O][BF₄] (Sigma Aldrich), acetyloaceton (abcr), diizopropylaanilina (Sigma Aldrich), montmorylonit (Sigma Aldrich), Et₃N (Sigma Aldrich), trans-cykloheksano-1,2-diamina (Sigma Aldrich), kwas octowy (POCH), KHMDs (Sigma Aldrich), FeCl₂ (Alfa Aesar), FeBr₂ (Alfa Aesar), VCl₃ (abcr), KC₈ (abcr), Na(Hg) 20% (abcr), Hg (Sigma Aldrich), H₂O (Milli-Q Direct Water Purification System), Ar (Messer), N₂ (Messer), CO₂ (Air Products).

5.3. Aparatura i metodologia

Badania rentgenostrukturalne monokryształów

Pomiary rentgenostrukturalne monokryształów były wykonywane w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk przez dr inż. Iwonę Justyniak. Monokryształy mierzonych związków były selekcionowane w nujolu lub smarze N (Apiezon), umieszczane na nylonowych pętelkach, które były montowane na dyfraktometrze w strumieniu zimnego azotu. Dane rentgenowskie były zbierane w temperaturze 100(2) K z użyciem dyfraktometru SuperNova Agilent wykorzystującego grafitowe monochromatyczne promieniowanie lampy MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Dane były przetwarzane z wykorzystaniem oprogramowania CrysAlisPro.^[218] Struktury rozwiązywano metodami bezpośrednimi korzystając z oprogramowania SHELXL97.^[219] Wszystkie atomy, oprócz atomów wodoru, udokładniono za pomocą parametrów przemieszczenia izotropowego. Atomy wodoru dodano do modelu strukturalnego w wyidealizowanych geometrycznie współrzędnych i udokładniono jako atomy przemieszczające się (ang. *riding atoms*).

Dyfraktometria proszkowa

Pomiary prowadzono z użyciem dyfraktometru PANalytical Empyrean wyposażonego w lampę miedziową (Cu K α). Kompleksy wrażliwe na powietrze zamykano w kapilarach w atmosferze argonu. Pomiary wykonywano w trybie reflektancji.

Spektroskopia FTIR-ATR

Pomiary wykonywano na spektrometrze Bruker TENSOR II. Próbkę wrażliwą na powietrze mierzono pod osłoną nujolu.

Spektroskopia Mössbauera ⁵⁷Fe

Część pomiarów była wykonywana przez dr inż. Jana Żukrowskiego w Akademickim Centrum Nanomateriałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Widma były mierzone w 78 K na konwencjonalnym spektrometrze ze stałym przyspieszeniem z użyciem źródła ⁵⁷Co(Rh) przechowywanego w temperaturze pokojowej. Promieniowanie gamma 14.4 keV wykrywano za pomocą proporcjonalnego licznika. Gęstość powierzchniowa absorbera w próbce wynosiła ok. 10 mg/cm². Widma były dopasowywane metodą najmniejszych kwadratów.

Część pomiarów była wykonywana przez dr inż. Artura Błachowskiego na Uniwersytecie Pedagogicznym w Krakowie. Pomiary przeprowadzono w 80 K w trybie transmisyjnym z zastosowaniem spektrometru RENON MsAa-4 wyposażonego w proporcjonalny detektor LND wypełniony kryptonem. Do kalibracji prędkości przesuwania źródła zastosowano interferometr oparty na laserze He-Ne. Jako źródło wykorzystano $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ wykonane przez RITVERC GmbH. Niską temperaturę utrzymywano za pomocą kriostatu SVT-400 (Janis Research). Gęstość powierzchniowa absorbera w próbce wynosiła ok. 10 mg/cm². Podczas dopasowywania widma użyto oprogramowania MOSGRAF.

Parametry nadsubtelne δ i $|\Delta E|$: δ odpowiada przesunięciu izomerycznemu komponentu w odniesieniu do źródła $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ w temperaturze pokojowej; rozszczepienie kwadrupolowe $\Delta E = \frac{1}{2}(c/E_\gamma)eQ_eV_{zz}(1+\eta^2/3)^{1/2}$, gdzie V_{zz} – główny komponent tensora pola elektrycznego, c – prędkość światła w próżni, E_γ – energia przejścia Mössbauerskiego, e – ładunek elementarny elektronu, Q_e – elektryczny moment kwadrupolowy jądra ^{57}Fe w stanie wzbudzonym, η – parametr asymetrii gradientu pola elektrycznego.

Spektroskopia UV-VIS

Pomiary wykonywano na spektrometrze Shimadzu UV-2600 w standardowej kuwecie kwarcowej (Hellma) z drogą wiązki 10 mm.

Spektroskopia NMR

Pomiary przeprowadzono na spektrometrach Varian Mercury (400 MHz) i Bruker (300 MHz) w temperaturze pokojowej.

Pomiary magnetyczne

Pomiary AC i DC były przeprowadzone przez mgr Michała Magotta z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na magnetometrze Quantum Design MPMS-3 Evercool. Próbkę proszkową umieszczano w atmosferze argonu w szklanej rurce z niewielką ilością oleju parafinowego i zamykano pod próżnią. Uwzględniono korektę podatności magnetycznej dla wkładu diamagnetycznego oleju i próbki. Molarna podatność magnetyczna była badana w polu 0.1 T w zakresie temperatur 2-250 K (poniżej punktu krzepnięcia oleju parafinowego). Zależność magnetyzacji od przyłożonego pola mierzono w temperaturze 1.8 K w zakresie od -7 do 7 T. Dane AC zebrano w zakresie częstotliwości 1-1000 Hz.

Pomiary elektrochemiczne

Pomiary woltamperometrii cyklicznej (CV) przeprowadzono w atmosferze argonu w roztworze TBA/THF (0.1 M) z użyciem systemu trzelektrodowego: elektroda pracująca ze szklanego węgla (średnica 0.2 mm), przeciwelektroda drut Pt, elektroda odniesienia drut Ag. Prędkość skanowania wynosiła 0.1 V/s, stężenie mierzonych próbek 1 mM. Potencjał wyznaczono w odniesieniu do pary Fc/Fc^+ : $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = E(\text{Ag}) - 0.55 \text{ V}$.

Analiza elementarna

Pomiary wykonywano z użyciem systemu UNICUBE (Elementar Analysensysteme GmbH).

Analiza termograwimetryczna

Badania wykonywano na aparacie TA Instruments Q600 w atmosferze argonu z szybkością ogrzewania $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Obliczenia kwantowo-chemiczne

Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały przeprowadzone przez dr hab. Adama Kubasa z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk. Obliczenia prowadzono z wykorzystaniem programu ORCA 5.0.^[220] Przy optymalizacji geometrii stosowano teorię funkcyjną gęstości (DFT) z funkcjonalem BP86 rozszerzonym o poprawki dyspersyjne D3BJ, o ile nie zaznaczono inaczej.^[221,222] Obliczenia całek kulombowskich wykonano korzystając z przybliżenia RI (ang. *resolution-of-identity*).^[223] Podczas całości badań, stosowano bazę Def2-TZVP wraz z odpowiednimi pomocniczymi bazami. Obliczenia wieloreferencyjne wykonano zachowując ograniczenia symetrii. Dla $D_{4h}\text{-}1^H$ i $D_{2h}\text{-}1^H$ obliczenia prowadzono przyjmując grupę punktową D_{2h} , ale oznaczenia na Rysunku 52 pochodzą z grupy punktowej D_{4h} . Obliczenia dla 2^H przeprowadzono obierając symetrię C_s . We wszystkich przypadkach zoptymalizowano funkcję falową CASSCF przez uśrednienie najniższych stanów energetycznych każdej reprezentacji nieprzywiedlnej o $S = 0$ i $S = 4$. Przestrzeń aktywną zdefiniowano dla 12 elektronów dystrybuowanych na 10 orbitali. Obliczenia MRAQCC przeprowadzono w dwóch etapach: i) obliczenia wykorzystujące orbitale CASSCF jako odniesienie; ii) funkcja falowa MRAQCC była następnie używana w kolejnych obliczeniach MRAQCC.

5.4. Preparatyka

Synteza formamidynowych kompleksów Fe(II) i V(II)

Synteza kompleksu [Fe₂(DPhF)₄] (1). Roztwór DPhFK (1 mmol) w 3 ml THF dodano do zawiesiny FeCl₂ (0.5 mmol) w 10 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, usunięto powstały KCl przez sączenie. Kryształy kompleksu **1** barwy czerwonej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do zatężonego roztworu poreakcyjnego w THF. Wydajność wynosiła 65%. Analiza elementarna (%), obliczono dla C₅₂H₄₄N₈Fe₂: C 69.97, H. 4.97, N 12.55; zmierzono: C 69.63, H. 5.10, N 12.09. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1573(m), 1548(s), 1484(s), 1324(s), 1225(s), 1205(s), 979(m), 935(m), 770(s), 753(s), 699(vs), 692(vs), 635(m), 520(m), 496(m). UV-VIS (THF), λ_{max} , nm: 802, 1175. Mössbauer ⁵⁷Fe, $\delta(|\Delta E_Q|)$, mm/s: 0.600(0.786).

Synteza kompleksu [Fe₂(DTolF)₄] (2). Roztwór DTolFK (1 mmol) w 3 ml THF dodano do zawiesiny FeCl₂ (0.5 mmol) w 10 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, usunięto powstały KCl przez sączenie, a THF oddestylowano na próżni. Pozostałość rozpuszczono w 5 ml toluenu. Kryształy kompleksu **2** barwy ciemnoczerwonej otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu produktu poreakcyjnego w toluenie. Wydajność wynosiła 77%. Analiza elementarna (%), obliczono dla C₆₀H₆₀N₈Fe₂: C 71.72, H 6.02, N 11.15; zmierzono: C 72.20, H 6.23, N 10.80. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1548(s), 1501(vs), 1330(m), 1313(m), 1304(m), 1278(m), 1208(m), 977(m), 940(m), 811(s), 402(m). UV-VIS (THF), λ_{max} , nm: 817, 1204. Mössbauer ⁵⁷Fe, $\delta(|\Delta E_Q|)$, mm/s: 0.709(2.658), 0.912(2.724).

Synteza kompleksu [V₂(DPhF)₄] (3). Metoda I: Do naczynia zawierającego 0.5 mmol VCl₃ w 10 ml THF dodano 0.55 mol Na/Hg (1% wag.) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, dodano roztwór DPhFK (1 mmol) w 3 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 6 godzin. Powstały KCl, NaCl i rtęć usunięto przez sączenie. Kryształy kompleksu **3** barwy fioletowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF. Wydajność wynosiła 40%. Metoda II: Do naczynia zawierającego 0.5 mmol VCl₃ w 10 ml THF dodano roztwór DPhFK (1 mmol) w 2 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Powstały KCl usunięto przez sączenie. Następnie, dodano 0.55 mol Na/Hg (1% wag.) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Powstały NaCl i rtęć usunięto przez sączenie. Kryształy kompleksu **3** barwy fioletowej otrzymano przez wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF. W obu metodach, tożsamość kompleksu potwierdzano za pomocą

PXRD. Analiza elementarna (%), obliczono dla $C_{52}H_{44}N_8V_2$: C 70.74, H 5.02, N 12.69; zmierzono: C 71.10, H 5.22, N 12.38.

Synteza kompleksu $[V(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-DPhF})(DPhF)]_2$ (4). Do naczynia zawierającego 0.5 mmol VCl_3 w 10 ml THF dodano roztwór DPhFK (1 mmol) w 3 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Powstały KCl usunięto przez sączenie. Kryształy kompleksu **4** barwy fioletowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 60%). Tożsamość kompleksu zidentyfikowano za pomocą PXRD i porównanie dyfraktogramów.

Synteza kompleksu $[V(\mu\text{-Cl})(DPhF)(THF)_2]_2$ (5). Do naczynia zawierającego 0.5 mmol VCl_3 w 10 ml THF dodano 0.55 mol Na/Hg (1% wag.) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, dodano roztwór DPhFK (0.5 mmol) w 3 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 6 godzin. Powstały KCl, NaCl i rtęć usunięto przez sączenie. Kryształy kompleksu **5** barwy fioletowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 40%). Analiza elementarna (%), obliczono dla $C_{42}H_{54}N_4Cl_2O_4V_2$: C 59.23, H 6.39, N 6.58; zmierzono: C 59.41, H 6.50, N 6.42. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1515(s), 1481(s), 1480(s), 1329(w), 1273(s), 1222(s), 1173(w), 1066(m), 1044(m), 993(w), 911(m), 890(m), 758(vs), 692(s), 607(w), 520(m), 484(w).

Synteza kompleksu $[V(DTolF)_2(THF)_2]$ (6). Do naczynia zawierającego 0.5 mmol VCl_3 w 10 ml THF dodano 0.55 mol Na/Hg (1% wag.) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, dodano roztwór DTolFK (1 mmol) w 3 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 6 godzin. Powstały KCl, NaCl i rtęć usunięto przez sączenie. Kryształy kompleksu **6** barwy fioletowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 40%). Analiza elementarna (%), obliczono dla $C_{38}H_{46}N_4O_2V$: C 71.12, H 7.23, N 8.73; zmierzono: C 71.55, H 7.60, N 8.47. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2953(w), 1568(w), 1531(vs), 1503(vs), 1457(s), 1308(m), 1283(vs), 1221(s), 1214(s), 1174(m), 1109(m), 1044(m), 919(w), 888(m), 818(vs), 810(s), 803(s), (m), 491(m).

Synteza kompleksu $[V(DiPPhF)_2(THF)]$ (7). Do naczynia zawierającego 0.5 mmol VCl_3 w 10 ml THF dodano 0.55 mol Na/Hg (1% wag.) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, dodano roztwór DiPPhFK (1 mmol) w 3 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 6 godzin. Powstały KCl, NaCl i rtęć usunięto przez sączenie. Kryształy kompleksu **7** barwy zielonej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 40%). Analiza elementarna (%),

$C_{54}H_{78}N_4OV$: C 76.29, H 9.25, N 6.59; zmierzono: C 76.50, H 8.92, N 6.25. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2957(s), 1518(vs), 1456(s), 1435(s), 1381(m), 1360(m), 1319(m), 1265(s), 1250(m), 1265(m), 1189(m), 799(m), 764(m), 756(vs), 424(m).

Synteza kompleksu $[\text{Fe}(\text{DiPPhF})_2]$ (8**).** Roztwór DiPPhFK (1 mmol) w 3 ml THF dodano do zawiesiny FeCl_2 (0.5 mmol) w 5 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, usunięto powstały KCl przez sączenie, a THF oddestylowano na próżni. Pozostałość rozpuszczono w 5 ml toluenu. Kryształy kompleksu **8** barwy jasnozielonej otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do toluenowego roztworu poreakcyjnego (wydajność ok. 75%). Analiza elementarna (%), obliczono dla $C_{50}H_{70}N_4\text{Fe}$: C 76.70, H 9.01, N 7.16; zmierzono: C 76.50, H 8.92, N 7.25. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2955(s), 1511(vs), 1471(m), 1463(s), 1456(s), 1447(m), 1438(s), 1381(m), 1360(m), 1322(s), 1258(s), 1226(s), 1193(s), 1180(m), 933(m), 799(s), 767(m), 756(vs).

Badania reaktywności kompleksów 1-3 i 6-8 wobec małych cząsteczek

Reakcja kompleksu $[\text{Fe}_2(\text{DPhF})_4]$ (1**) z CO_2 .** Kryształy kompleksu **1** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO_2 (1 atm).

Reakcja w 25°C : Po wprowadzeniu atmosfery CO_2 do naczynia Schlenka zawierającego roztwór **1** w THF, reakcję prowadzono przez 4 godziny, ciągle mieszając. Zaobserwowano stopniową zmianę barwy roztworu z żółtej do intensywnie zielonej. Po tym czasie, roztwór zatężono i przeprowadzono krystalizację przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego. Po 3 dniach zaobserwowano równoczesne powstawanie monokryształów kompleksów $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})(\text{DPhF})_6]$ (**9**) barwy żółtobrazowej, $[\text{Fe}(\text{DPhF})_3]$ (**11**) barwy ciemnozielonej i bezbarwne proliganda DPhFH, które zidentyfikowano rentgenograficznie. W przypadku krystalizacji z roztworu poreakcyjnego przez naniesienie warstwy toluenu na przesączony roztwór poreakcyjny i pozostawienie mieszaniny w -30°C , po tygodniu otrzymano ciemnożółte kryształy kompleksu $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-DPhF})_2(\mu_3\text{-PhNCO}_2)(\text{THF})]_2$ (**10**) z wydajnością ok. 35%. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$ dla **10**: 1555(s), 1526(s), 1485(vs), 1445(m), 1366(s), 1172(w), 1083(w), 1063(w), 996(2), 927(m), 878(w), 782(w), 759(s), 731(s), 694(vs), 647(m), 616(w), 531(w), 520(w), 499(m), 465(m), 411(m).

Reakcja w -30°C : Po wprowadzeniu atmosfery CO_2 do naczynia Schlenka zawierającego roztwór **1** w THF, reakcję prowadzono przez 4 godziny, ciągle mieszając. Zaobserwowano stopniową zmianę barwy roztworu z żółtej do czerwono-brązowej. Po tym czasie, utrzymując

temperaturę -30°C , roztwór zatężono, i przeprowadzono krystalizację przez naniesienie warstwy heksanu na przesączony roztwór poreakcyjny i pozostawienie mieszaniny w temperaturze -30°C . Po 2 dniach, otrzymano żółtobrazowe monokryształy kompleksu $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})(\text{DPhF})_6]$ (**9**) z wydajnością ok. 40%.

Reakcja kompleksu $[\text{Fe}_2(\text{DTolF})_4]$ (2**) z CO_2 .** Kryształy kompleksu **2** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml toluenu (lub THF) i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający, jeśli nie napisano inaczej. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*) i wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO_2 (1 atm).

Reakcja w 25°C : Po wprowadzeniu atmosfery CO_2 do naczynia Schlenka zawierającego roztwór **2** w toluenie lub w THF, reakcję prowadzono przez 4 godziny, ciągle mieszając. Zaobserwowano stopniową zmianę barwy roztworu z czerwonej do intensywnie zielonej. Po tym czasie, roztwór zatężono i przeprowadzono krystalizację przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego. Po 3 dniach zaobserwowano równoczesne powstawanie monokryształów kompleksów $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})(\text{DTolF})_6]$ (**12**) barwy ciemnożółtej, $[\text{Fe}(\text{DTolF})_3]$ (**14**) barwy ciemnozielonej, bezbarwne proliganda DTolFH oraz żółtego polikrystalicznego proszku, który potem zidentyfikowano jako $[\text{Fe}(\mu_2\text{-DPhFCO}_2)(\mu_3\text{-DPhFCO}_2)]_6$ (**13**).

Reakcja w 25°C przez powolną dyfuzję: Naczynie reakcyjne nie było wyposażone w magnetyczny element mieszający. Po wprowadzeniu atmosfery CO_2 do naczynia Schlenka zawierającego roztwór **2** w toluenie, pozostawiono reakcję w temperaturze pokojowej na 24 godziny, aby umożliwić powolną dyfuzję CO_2 do roztworu. Następnego dnia, zaobserwowano zmianę barwy roztworu z ciemnoczerwonej na żółtą oraz dużą ilość kubicznych żółtych monokryształów, które później zidentyfikowano rentgenostrukturalnie jako $[\text{Fe}(\mu_2\text{-DPhFCO}_2)(\mu_3\text{-DPhFCO}_2)]_6$ (**13**). Analiza elementarna (%), $\text{C}_{192}\text{H}_{180}\text{N}_{24}\text{O}_{24}\text{Fe}_6$: C 65.09, H 5.12, N 9.49; zmierzono: C 65.38, H 5.07, N 9.19. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1684(vs), 1636(s), 1603(m), 1507(s), 1375(s), 1360(s), 1323(vs), 1304(s), 1292(s), 1256(s), 1211(m), 1178(m), 1158(s), 812(s), 782(s), 759(m), 728(s), 688(m), 606(m), 542(m), 514(m). Mössbauer ^{57}Fe , $\delta(|\Delta E_Q|)$, mm/s: 1.187(1.514).

Reakcja w -30°C : Po wprowadzeniu atmosfery CO_2 do naczynia Schlenka zawierającego roztwór **2** w toluenie, reakcję prowadzono przez 4 godziny, ciągle mieszając. Zaobserwowano stopniową zmianę barwy roztworu z czerwonej do żółtobrazowej. Następnie, utrzymując temperaturę -30°C , roztwór zatężono, i krystalizowano przez naniesienie warstwy heksanu na przesącz poreakcyjny i pozostawienie mieszaniny w temperaturze -30°C . Po 3 dniach, otrzymano żółte monokryształy kompleksu $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})(\text{DTolF})_6]$ (**12**) z wydajnością 45%.

Reakcja kompleksu $[V_2(DPhF)_4]$ (3**) z CO_2 .** Kryształy kompleksu **3** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO_2 (1 atm) w temperaturze pokojowej, ciągle mieszając. Po upływie doby, ciemnofioletowa barwa roztworu reakcyjnego nie zmieniała się. Po tym czasie, zatężono roztwór i krystalizowano przez wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego, uzyskując związek wyjściowy **3** z wydajnością ok. 80%.

Reakcja kompleksu $[Fe_2(DPhF)_4]$ (1**) z CS_2 .** Kryształy kompleksu **1** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Na linii Schlenka, za pomocą strzykawki miarowej, dodano uprzednio przygotowany 1-molowy roztwór CS_2 w THF (2 mmol CS_2). Po upływie doby, zaobserwowano zmianę barwy roztworu z żółtej na zielonobrazową. Po tym czasie, roztwór zatężono i przeprowadzono krystalizację przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego. Po 3 dniach zaobserwowano równoczesne powstawanie monokryształów kompleksów $[Fe_4(\mu_4-S)(DPhF)_6]$ (**15**) barwy żółtobrazowej, $[Fe(DPhF)_3]$ (**11**) i proliganda DPhFH, które zidentyfikowano rentgenograficznie. Analiza elementarna (%), obliczono dla $C_{78}H_{66}N_{12}SFe_4$: C 65.66, H 4.66, N 11.78, S 2.25; zmierzono: C 66.32, H 4.77, N 12.00, S 2.55. FTIR $\nu(cm^{-1})$ dla **15**: 3055(w), 3025(w), 1539(vs), 1482(vs), 1336(s), 1213(vs), 1174(m), 1152(w), 1071(w), 1025(w), 981(m), 927(m), 820(w), 770(m), 754(s), 693(vs), 641(m), 616(w), 580(m), 527(m), 402(m).

Reakcja kompleksu $[Fe_2(DTolF)_4]$ (2**) z CS_2 .** Kryształy kompleksu **2** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml toluenu i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Na linii Schlenka, za pomocą strzykawki miarowej, dodano uprzednio przygotowany 1-molowy roztwór CS_2 w THF (2 mmol CS_2). Po upływie doby, zaobserwowano zmianę barwy roztworu z żółtej na zielonobrazową. Po tym czasie, roztwór zatężono i przeprowadzono krystalizację przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego. Po 3 dniach zaobserwowano równoczesne powstawanie monokryształów kompleksów $[Fe_4(\mu_4-S)(DTolF)_6]$ (**16**) barwy żółtobrazowej, $[Fe(DTolF)_3]$ (**11**) i proliganda DTolFH, które zidentyfikowano rentgenograficznie. Analiza elementarna (%), $C_{90}H_{90}N_{12}SFe_4$: C 67.76, H 5.69, N 10.54, S 2.01; zmierzono: C 68.64, H 5.44, N 10.83, S 1.88. FTIR $\nu(cm^{-1})$ dla **16**: 3020(w), 1544(s), 1501(vs), 1461(s), 1330(s), 1209(s), 1108(w), 988(m), 927(w), 811(s), 731(m), 712(m), 581(w), 515(m), 504(m), 466(m), 454(m), 418(m).

Reakcja kompleksu $[V(\text{DiPPhF})_2(\text{THF})_2]$ (6**) z CO_2 .** Kryształy kompleksu **6** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF (lub toluenu) i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO_2 (1 atm) w temperaturze pokojowej, ciągle mieszając. Po upływie doby, ciemnofioletowa barwa roztworu reakcyjnego nie zmieniała się. Po tym czasie, zatężono roztwór i krystalizowano przez wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego, uzyskując związek wyjściowy **6** z wydajnością ok. 85%.

Synteza kompleksu $[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)(\text{THF})V(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_3V(\text{THF})]$ (17**).** Kryształy kompleksu $[V(\text{DiPPhF})_2(\text{THF})]$ **7** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF (lub toluenu) i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO_2 (1 atm) w temperaturze pokojowej, intensywnie mieszając. Po około 3 minutach barwa roztworu zmieniła się z zielonej na różową. Monokryształy kompleksu **7** barwy fioletowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 75%). Analiza elementarna (%), obliczono dla $\text{C}_{112}\text{H}_{156}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{V}_2$: C 76.61, H 8.48, N 5.97; zmierzono: C 76.90, H 8.71, N 5.57. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2959(s), 1717(s), 1662(m), 1616(s), 1584(m), 1569(s), 1462(m), 1444(m), 1398(m), 1389(m), 1362(s), 1336(m), 1317(m), 1290(s), 1260(m), 1232(s), 1209(m), 1152(m), 804(s), 792(m), 756(s), 732(m), 437(m).

Synteza kompleksu $[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)\text{Fe}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_2(\mu\text{-DiPPhF})\text{Fe}(\text{THF})]$ (18**).** Kryształy kompleksu $[\text{Fe}(\text{DiPPhF})_2]$ **8** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO_2 (1 atm) w temperaturze pokojowej, intensywnie mieszając. Po około 3 minutach barwa roztworu zmieniła się z jasnozielonej na beżową. Monokryształy kompleksu **18** barwy jasnobieżowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 85%). Analiza elementarna (%), obliczono dla $\text{C}_{107}\text{H}_{148}\text{N}_8\text{O}_7\text{Fe}_2$: C 72.56, H 8.48, N 6.33; zmierzono: C 72.00, H 8.02, N 6.79. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2959(s), 1655(m), 1647(m), 1610(vs), 1615(s), 1585(m, br), 1457(m), 1426(m), 1380(vs), 1360(vs), 1322(m), 1287(s), 1256(m), 1233(s), 1156(s), 1097(m), 860(m), 805(s), 795(s), 776(m), 754(s), 736(s), 727(s), 697(m), 669(m), 560(m). Mössbauer ^{57}Fe , $\delta(|\Delta E_Q|)$, mm/s: 1.19(2.90), 1.08(2.30), 1.40(2.77).

Synteza kompleksu $[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)\text{Fe}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_3\text{Fe}(\kappa^1\text{-DiPPhF})]$ (19**).** Kryształy kompleksu $[\text{Fe}(\text{DiPPhF})_2]$ **8** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml toluenu i umieszczono w

naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego CO₂ (1 atm) w temperaturze pokojowej, intensywnie mieszając. Po około 3 minutach barwa roztworu zmieniła się z jasnozielonej na beżową. Monokryształy kompleksu **19** barwy jasnobieżowej otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 60%). Analiza elementarna (%), obliczono dla C₁₂₉H₁₇₆N₁₀O₈Fe₂: C 73.48, H 8.51, N 6.64; zmierzono: C 73.63, H 8.15, N 6.29. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2959(s), 1652(m), 1652(m), 1627(s), 1615(s), 1622(s), 1616(m), 1598(m), 1585(m), 1457(vs), 1405(m), 1377(vs), 1353(s), 1321(m), 1311(m), 1288(s), 1255(m), 1232(vs), 1202(m), 1180(m), 1157(m), 1058(m), 809(s), 800(s), 754(vs), 732(s), 726(s), 700(m), 570(m). Mössbauer ⁵⁷Fe, $\delta(|\Delta E_Q|)$, mm/s: 1.21(3.00), 1.24(2.61).

Reakcja kompleksów 1-3 z N₂ – procedura ogólna. Kryształy odpowiedniego kompleksu (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml odpowiedniego rozpuszczalnika (THF dla **1** i **3**, toluen dla **2**) i umieszczono w naczyniach Schlenka zaopatrzonych w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*), po czym wystawiono roztwór na atmosferę czystego N₂ w temperaturze pokojowej, intensywnie mieszając. W ciągu doby od rozpoczęcia reakcji nie zauważono żadnych zmian. We wszystkich przypadkach krystalizacje powodowały powstawanie kryształów kompleksu wyjściowego z wydajnością ponad 70%.

Synteza kompleksu [Fe₄(μ₄-O)(DPhF)₆] (9**) przez hydrolizę.** Kryształy kompleksu [Fe₂(DPhF)₄] (**1**) (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Następnie dodano 0.1-molowy roztwór H₂O/THF (1 ml) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Zaobserwowano zmianę barwy roztworu z żółtej na żółtobrazową. Kryształy kompleksu **9** otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do zatężonego roztworu poreakcyjnego w THF (wydajność ok. 90%) i oczyszczono z DPhFH przez kilkukrotne przemycie heksanem. Tożsamość kompleksu zweryfikowano za pomocą PXRD.

Synteza kompleksu [Fe₄(μ₄-O)(DTolF)₆] (12**) przez hydrolizę.** Kryształy kompleksu [Fe₂(DTolF)₄] (**2**) (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Następnie dodano 0.1-molowy roztwór H₂O/THF (1 ml) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Zaobserwowano zmianę barwy roztworu z czerwonej na ciemnożółtą oraz wydzielenie się dużej ilości żółtego, polikrystalicznego proszku, który zidentyfikowano przez PXRD jako kompleks **12** (wydajność ok. 90%). Analiza elementarna (%), obliczono dla C₉₀H₉₀N₁₂OFe₄: C

68.45, H 5.74, N 10.64; zmierzono: C 68.22, H 5.75, N 10.85. FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1541(s), 1501(vs), 1316(s), 1214(s), 1107(w), 979(m), 931(w), 811(s), 710(w), 516(s), 467(m), 454(m), 420(m). Mössbauer ^{57}Fe , $\delta(|\Delta E_Q|)$, mm/s: 0.890 (1.480).

Synteza kompleksu $[\text{V}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-DPhF})(\text{DPhF})]_2$ (20). Kryształy kompleksu $[\text{V}_2(\text{DPhF})_4]$ (3) (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Następnie dodano 0.1-molowy roztwór $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (0.4 ml) i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Fioletowe monokryształy kompleksu **20** barwy odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych otrzymano przez powolne wprowadzenie par pentanu do roztworu poreakcyjnego (wydajność ok. 60%). Analogiczna reakcja w proporcjach $3:\text{H}_2\text{O}$ 2:1 prowadziła do tego samego produktu z wydajnością mniejszą o połowę. Analiza elementarna (%), obliczono dla $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2\text{V}_2$: C 68.12, H 5.06, N 12.22; zmierzono: C 67.75, H 4.97, N 11.94.

Reakcja kompleksu $[\text{V}_2(\text{DPhF})_4]$ (3) z O_2 . Kryształy kompleksu **3** (0.2 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF i umieszczono w naczyniu Schlenka zaopatrzonym w magnetyczny element mieszający. Argon usunięto techniką wymrażania (*freeze-pump thaw*). W temperaturze -30°C wprowadzono atmosferę czystego i osuszonego tlenu, przy ciągłym mieszaniu. Po ok. 2 godzinach barwa roztworu zmieniła się z fioletowej na pomarańczową. Roztwór zatężono, zalano warstwą heksanu i pozostawiono w temperaturze -30°C . Po 3 dniach, zaobserwowano wydzielenie się zielonego amorficznego proszku oraz pomarańczowych monokryształów, które zidentyfikowano rentgenostrukturalnie jako $[\text{VO}(\mu\text{-O})(\text{DPhF})(\text{THF})]_2$ (**21**).

Reakcja kompleksów $[\text{Fe}_2(\text{DPhF})_4]$ (1) i $[\text{Fe}_2(\text{DTolF})_4]$ z O_2 . Zastosowano identyczną procedurę, jak opisano powyżej, przeprowadzając reakcję w temperaturach -78 i -30°C . W obu przypadkach otrzymano mieszaninę produktów niemożliwą do rozdzielenia.

Synteza bis(β -diketoiminowych) kompleksów Fe(II)

Synteza kompleksów $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CyBDI})]_2$ (22), i $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CyBDI})]_2$ (23) $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{NNBDI})(\text{THF})]$ (24). Kompleksy **22-24** otrzymano według identycznej procedury. Roztwór CyBDIK_2 lub NNBDIK_2 (1 mmol) w 5 ml THF dodano do zawiesiny 0.5 mmol FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) w 10 ml THF i pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24 godziny. Następnie, usunięto powstały osad KX przez sączenie, a THF oddestylowano na próżni. Pozostałość rozpuszczono w 10 ml toluenu, ogrzano mieszaninę do 110°C i przesączono na gorąco. Pomarańczowe kryształy kompleksów **22** i **23** otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do toluenowego roztworu poreakcyjnego. Wydajność wynosiła 70-80%.

Kompleks 22. Analiza elementarna (%), obliczono $C_{80}H_{116}N_8Cl_4Fe_4$: C 61.79, H 7.52, N 7.21; zmierzono: C 61.33, H 7.22, N 7.47; FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1512(s), 1436(s), 1366(vs), 1318(vs), 1263(s), 1187(m), 1091(m), 1017(m), 938(w), 891(w), 854(w), 794(m), 759(s), 750(m), 727(s), 711(w), 693(m), 633(w), 463(m), 435(w).

Kompleks 23. Analiza elementarna (%), obliczono $C_{80}H_{116}N_8Br_4Fe_4$: C 55.45, H 6.75, N 6.47; zmierzono: C 55.88, H 7.07, N 6.20; FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1511(m), 1438(s), 1366(vs), 1318(vs), 1263(m), 1185(m), 1088(m), 1055(w), 1017(m), 939(w), 891(w), 853(w), 794(m), 758(s), 750(m), 727(s), 693(m), 632(w), 463(m), 433(w).

Kompleks 24. Analiza elementarna (%), obliczono $C_{42}H_{64}N_4Cl_2Fe_2$: C 62.46, H 7.99, N 6.95; zmierzono: C 62.08, H 7.88, N 6.95; FTIR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3059(w), 1514(m), 1462(s), 1436(s), 1366(vs), 1316(vs), 1287(m), 1252(s), 1186(m), 1103(w), 1053(m), 1017(m), 919(m), 853(m), 795(s), 758(s), 710(w), 662(w), 524(w), 436(m).

Synteza kompleksów $[Fe_6(CyBDI)]_2$ (25) i $K[Fe_6(CyBDI)]_2$ (26). Kompleksy 25 i 26 otrzymano za pomocą identycznej procedury syntetycznej z kompleksów wyjściowych 22→25 i 23→26. W temperaturze -78°C w atmosferze czystego N_2 , do naczynia Schlenka zawierającego nadmiar KC_8 (0.5 mmol, tj. K:Fe = 1.25:1) wprowadzono zawiesinę 22 lub 23 (0.1 mmol) w 30 ml heksanu, uprzednio ochłodzoną do temperatury -78°C . Reakcję prowadzono przy ciągłym mieszaniu przez 4 godziny w obniżonej temperaturze, następnie powoli ogrzano do temperatury pokojowej i pozostawiono na 12 godzin. Po tym czasie, zauważono zmianę barwy roztworu z pomarańczowej na ciemnoczerwoną i wytworzenie się śladów lustra metalicznego na dnie naczynia. Substancje stałe usunięto przez filtrację, klarowny roztwór zatężono i pozostawiono w temperaturze -30°C celem krystalizacji. Po dwóch tygodniach zauważono powstawanie ciemnoczerwonych monokryształów (wydajność ok. 20%), które zidentyfikowano jako 25 i 26 metodą rentgenografii strukturalnej.

Synteza kompleksu $[Fe(HBDI)]_2$ (27). W temperaturze -78°C w atmosferze N_2 , do naczynia Schlenka zawierającego KC_8 (0.25 mmol) wprowadzono zawiesinę 22 lub 23 (0.1 mmol) w 30 ml heksanu, uprzednio ochłodzoną do temperatury -78°C . Reakcję prowadzono przy ciągłym mieszaniu przez 4 godziny w obniżonej temperaturze, następnie powoli ogrzano do temperatury pokojowej i pozostawiono na 12 godzin. Po tym czasie, zauważono zmianę barwy roztworu z pomarańczowej na czerwoną. Substancje stałe usunięto przez filtrację, heksan oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 5 ml toluenu. Czerwone monokryształy kompleksu 27 odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych otrzymano przez powolne wprowadzenie par heksanu do toluenowego roztworu poreakcyjnego przez ok. tydzień (wydajność ok. 35%).

5.5. Dane krystalograficzne.

związek	[Fe ₂ (μ-DPhF) ₄] (1)	[Fe(μ-DTolF) ₃ Fe(κ ² -DTolF)] (2)	[V(μ-Cl)(DPhF)(THF) ₂] ₂ (5)•THF
wzór	C ₅₂ H ₄₄ N ₈ Fe ₂	C ₆₀ H ₆₀ N ₈ Fe ₂	C ₄₂ H ₅₄ N ₄ Cl ₂ O ₄ V ₂ •C ₄ H ₈ O
masa cząsteczkowa	892.65	1004.86	923.77
układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	C2/c	P-1	P2 ₁ /n
a (Å)	26.8871(15)	10.619(5)	11.236(5)
b (Å)	9.9971(3)	14.512(5)	19.514(5)
c (Å)	17.9981(8)	18.605(5)	22.606(5)
α (°)	90	112.558(5)	90
β (°)	114.616(6)	92.511(5)	91.928(5)
γ (°)	90	98.322(5)	90
V (Å ³)	4398.1(4)	2604.3(17)	4954(3)
Z	4	2	4
F(000)	1856	1056	1944
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.348	1.281	1.239
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.706	0.604	0.530
zakres kąta θ (°)	3.052-25.999	2.172-27.000	2.899-26.499
ilość refleksów zebranych	9462	20071	26943
ilość refleksów niezależnych	4322 [R(int)=0.0252]	11200 [R(int)=0.0261]	10246 [R(int)=0.0262]
ilość danych/więzów/parametrów	4322/0/280	11200/0/639	10246/0.532
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.0585, wR2=0.1308	R1=0.0470, wR2=0.0945	R1=0.0495, wR2=0.1050
wskaźnik rozbieżności R ([I>2σ(I)])	R1=0.0477, wR2=0.1219	R1=0.0370, wR2=0.0881	R1=0.0405, wR2=0.092
współczynnik dopasowania (GooF)	1.054	1.038	1.031
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	1.446/-0.521	+0.607/-0.422	+1.002/-0.621

związek	[V(DTolF) ₂ (THF) ₂] (6)	[V(D ⁱ PPhF) ₂ (THF)] (7)	[Fe(D ⁱ PPhF) ₂] (8)
wzór	C ₃₈ H ₄₆ N ₄ O ₂ V	C ₅₄ H ₇₈ N ₄ O ₂ V	C ₅₀ H ₇₀ N ₄ Fe
masa cząsteczkowa	641.73	850.19	782.95
układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁
a (Å)	9.479(5)	15.2867(3)	12.2223(8)
b (Å)	12.620(5)	14.7719(2)	16.0549(9)
c (Å)	15.960(5)	25.4469(4)	12.3894(9)
α (°)	108.573	90	90
β (°)	92.537	107.502(2)	107.628(7)
γ (°)	107.338	90	90
V (Å ³)	1707.0(12)	5480.24(17)	2317.0(3)
Z	2	4	2
F(000)	682	1846	848
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.249	1.0304	1.122
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.329	0.218	0.361
zakres kąta θ (°)	2.278-26.994	2.170-26.497	2.411-26.999
ilość refleksów zebranych	14375	49808	11640
ilość refleksów niezależnych	7335 [R(int)=0.0220]	11308	7617 [R(int)=0.0324]
ilość danych/więzów/parametrów	7355/0/412	11308/0/557	7617/19/516
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refl.)	R1=0.0462, wR2=0.0926	R1=0.0461, wR2=0.1218	R1=0.0730, wR2=0.1759
wskaźnik rozbieżności R ([I>2σ(I)])	R1=0.0376, wR2=0.0867	R1=0.0388, wR2=0.1132	R1=0.0674, wR2=0.1686
współczynnik dopasowania (GooF)	1.039	0.8625	1.034
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	+0.436/-0.303	+0.552/-0.310	+1.493/-0.718

związek	[Fe₄(μ₄-O)(DPhF)₆] (9)•THF	[Fe₂(μ₂-DPhF)₂ (μ₃-PhNCO₂)(THF)]₂ (10)•2Tol	[Fe₄(μ₄-O)(DTolF)₆] (12)*
wzór	C ₇₈ H ₆₆ N ₁₂ OFe ₄ •C ₄ H ₈ O	C ₇₅ H ₆₈ N ₁₀ O ₆ Fe ₄ •2(C ₇ H ₈)	C ₉₀ H ₉₀ N ₁₂ OFe ₄
masa cząsteczkowa	14182.94	1274.6	1579.13
układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	trygonalny
grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> -1	<i>R</i> -3
a (Å)	20.4548(3)	12.863	24.4338(13)
b (Å)	14.0235(2)	14.108	24.4338(13)
c (Å)	25.9093(5)	14.706	11.2242(9)
α (°)	90	97.386(5)	90
β (°)	106.598(2)	112.135(5)	90
γ (°)	90	110.890(5)	120
V (Å ³)	7122.4(2)	2200.4(14)	5803.2(8)
Z	4	2	3
F(000)	3080	924	2478
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.383	1.374	1.356
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.856	1.338	0.792
zakres kąta θ (°)	2.535-26.997	2.577-29.131	2.646-28.280
ilość refleksów zebranych	29435	19172	4510
ilość refleksów niezależnych	14375 [R(int)=0.0205]	10171 [R(int)=0.0229]	2643 [R(int)=0.0415]
ilość danych/więzów/parametrów	14375/0/902	10171/0/591	2643/148/170
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.0527, wR2=0.0967	R1=0.0613, wR2=0.1246	R1=0.1825, wR2=0.2732
wskaźnik rozbieżności R ([I>2σ(I)])	R1=0.0390, wR2=0.0898	R1=0.0433, wR2=0.1152	R1=0.1355, wR2=0.2559
współczynnik dopasowania (GooF)	1.037	1.071	1.264
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	+0.950/-0.770	+0.909/-0.546	+0.363/-0.466

*Pomimo licznych prób krystalizacji, nie udało się otrzymać monokryształów o odpowiedniej jakości do badań rentgenostrukturalnych.

związek	[Fe(μ_2-DPhFCO₂)(μ_3-DPhFCO₂)₆] (13)	[Fe₄(μ_4-S)(DPhF)₆] (15)•THF	[Fe₄(μ_4-S)(DTolF)₆] (16)
wzór	C ₁₉₂ H ₁₈₀ N ₂₄ O ₂₄ Fe ₆	C ₇₈ H ₆₆ N ₁₂ SFe ₄ •C ₄ H ₈ O	C ₉₀ H ₉₀ N ₁₂ SFe ₄
masa cząsteczkowa	3542.69	1499.00	1595.21
układ krystalograficzny	trygonalny	trójskośny	trójskośny
grupa przestrzenna	R-3	P-1	P-1
a (Å)	25.3390(12)	10.296(5)	13.8133(7)
b (Å)	25.3390(12)	13.262(5)	18.4875(11)
c (Å)	24.863(3)	27.823(5)	22.8902(13)
α (°)	90	84.157(5)	105.746(5)
β (°)	90	89.572(5)	95.044(4)
γ (°)	120	75.421(5)	106.070(5)
V (Å ³)	13825(2)	3657(2)	5321.7(5)
Z	3	2	2
F(000)	5544	1556	1668
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.277	1.361	0.996
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.532	0.861	0.594
zakres kąta θ (°)	2.589-25.342	2.056-25.499	2.174-28.096
ilość refleksów zebranych	9163	26594	29290
ilość refleksów niezależnych	5590 [R(int)=0.0360]	13615 [R(int)=0.0453]	16990 [R(int)=0.0706]
ilość danych/więzów/parametrów	5590/0/374	13615/0/901	16990/0/977
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.1154, wR2=0.2094	R1=0.0813, wR2=0.1335	R1=0.0940, wR2=0.1137
wskaźnik rozbieżności R ([I>2 σ (I)])	R1=0.0701, wR2=0.1757	R1=0.0630, wR2=0.1259	R1=0.0501, wR2=0.1056
współczynnik dopasowania (GooF)	1.045	1.079	0.778
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	+1.331/-0.496	+0.601/-0.666	+0.519/-0.432

związek	$[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)(\text{THF})\text{V}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_3\text{V}(\text{THF})]$ (17)	$[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)\text{Fe}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_2(\mu\text{-DiPPhF})\text{Fe}(\text{THF})]$ (18)•Tol	$[(\kappa^2\text{-DiPPhFCO}_2)\text{Fe}(\mu\text{-DiPPhFCO}_2)_3\text{Fe}(\kappa^1\text{-DiPPhF})]$ (19)
wzór	$2(\text{C}_{112}\text{H}_{156}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{V}_2) \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$	$2(\text{C}_{107}\text{H}_{148}\text{N}_8\text{O}_7\text{Fe}_2) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_{129}\text{H}_{176}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Fe}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{14})$
masa cząsteczkowa	3824.78	3632.18	2278.94
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	15.3254(4)	14.00932(15)	21.550(5)
b (Å)	48.4643(15)	64.6462(8)	29.745(5)
c (Å)	15.4889(2)	25.1469(3)	22.858(5)
α (°)	90	90	90.000(5)
β (°)	90.021(2)	92.0129(11)	92.430(5)
γ (°)	90	90	90.000(5)
V (Å ³)	11504.1(5)	22760.2(5)	14639(5)
Z	2	4	4
F(000)	4124	7832	4944
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.104	1.060	1.034
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.219	0.307	0.251
zakres kąta θ (°)	2.479-26.499	2.350-28.249	2.410-26.500
ilość refleksów zebranych	25402	96823	256608
ilość refleksów niezależnych	18423 [R(int) = 0.0285]	50059 [R(int) = 0.0405]	30281 [R(int) = 0.0577]
ilość danych/więzów/parametrów	18423/36/1305	50059/87/2387	30281/92/1494
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.0723, wR2=0.1644	R1=0.0755, wR2=0.1411	R1=0.0736, wR2=0.1356
wskaźnik rozbieżności R ([I>2 σ (I)])	R1=0.0930, wR2=0.1759	R1=0.0965, wR2=0.1490	R1=0.0516, wR2=0.1198
współczynnik dopasowania (GooF)	1.108	1.072	1.0676
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	+0.621/-0.452	+0.824/-0.857	+0.600/-0.659

związek	$[V(\mu-OH)(\mu-DPhF)(DPhF)]_2$ (20)•THF	$[VO(\mu-O)(DPhF)(THF)]_2$ (21)	$[Fe_2(\mu-Cl)_2(CyBDI)]_2$ (22)
wzór	$C_{52}H_{46}N_8O_2V_2 \cdot C_4H_8O$	$C_{34}H_{38}N_4O_6V_2$	$C_{80}H_{116}N_8Cl_4Fe_4$
masa cząsteczkowa	988.95	700.56	1555.00
układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny	trójskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> -1
a (Å)	11.6712(6)	8.751(5)	11.7242(6)
b (Å)	12.2730(3)	11.653(5)	13.7803(6)
c (Å)	18.1109(6)	15.645(5)	15.2869(7)
α (°)	103.148(3)	90.000(5)	112.008(4)
β (°)	96.851(4)	102.125(5)	102.657(4)
γ (°)	102.145(3)	90.000(5)	99.561(4)
V (Å ³)	2431.31(17)	1559.8(12)	2148.43(19)
Z	2	2	1
F(000)	1032	728	824
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.351	1.492	1.202
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.439	0.652	0.829
zakres kąta θ (°)	2.326-25.999	2.954-26.499	3.000-26.500
ilość refleksów zebranych	37188	6914	16946
ilość refleksów niezależnych	9542 [R(int) = 0.0696]	3224 [R(int)=0.0335]	8909 [R(int)=0.0185]
ilość danych/więzów/parametrów	9542/0/630	3224/0/208	8909/0/445
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.0829, wR2=0.1817	R1=0.0726, wR2=0.1509	R1=0.0583, wR2=0.1347
wskaźnik rozbieżności R ([I>2 σ (I)])	R1=0.0680, wR2=0.1718	R1=0.0547, wR2=0.1404	R1=0.0522, wR2=0.1304
współczynnik dopasowania (GooF)	1.092	1.055	1.045
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	+0.740/-0.395	+0.577/-0.403	+1.051/-0.888

związek	[Fe ₂ Cl ₂ (^{NN} BDI)(THF) ₂] (24)	[Fe ₆ (CyBDI)] ₂ (25)•C ₆ H ₁₄	K[Fe ₆ (CyBDI)] ₂ (26)
wzór	C ₄₂ H ₆₄ N ₄ O ₂ Cl ₂ Fe ₂	C ₈₆ H ₁₂₆ Fe ₆ N ₈	C ₈₀ H ₁₁₂ N ₈ Fe ₆ K ₁
masa cząsteczkowa	839.57	803.52	803.52
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	C2/c	P2 ₁ /n	C2/c
a (Å)	29.7370(10)	13.7092(2)	16.4178(2)
b (Å)	9.6590(3)	20.6787(4)	26.5372(4)
c (Å)	15.4690(5)	14.3407(3)	20.2228(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	101.6290(10)	90.866(2)	90.6990(10)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	4352.0(2)	4064.96(13)	8810.1(2)
Z	4	4	10
F(000)	1784	1708	3292
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.281	1.313	1.176
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.827	1.091	1.050
zakres kąta θ (°)	2.221-27.487	2.467-26.498	2.475-26.500
ilość refleksów zebranych	8912	16402	35900
ilość refleksów niezależnych	4914 [R(int)=0.0331]	8404 [R(int)=0.0259]	9117 [R(int)=0.0409]
ilość danych/więzów/parametrów	4914/39/260	8404/0/464	9117/78/471
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.0632, wR2=0.1047	R1=0.0609, wR2=0.1350	R1=0.0644, wR2=0.1387
wskaźnik rozbieżności R ([I>2σ(I)])	R1=0.0485, wR2=0.0982	R1=0.0470, wR2=0.1241	R1=0.0518, wR2=0.1315
współczynnik dopasowania (GooF)	1.060	1.099	1.040
elektronowa gęstość resztkowa (e/Å ³)	+0.554/-0.378	+0.88/-0.60	+1.007/-0.962

związek	[Fe(^H BDI) ₂] (27)
wzór	C ₃₄ H ₄₈ N ₄ Fe
masa cząsteczkowa	568.81
układ krystalograficzny	jednoskośny
grupa przestrzenna	I2/a
a (Å)	12.4627(5)
b (Å)	11.1534(5)
c (Å)	23.1829(11)
α (°)	90
β (°)	100.556(4)
γ (°)	90
V (Å ³)	3167.9(2)
Z	4
F(000)	1224
gęstość obliczona (g/cm ³)	1.192
liniowy współczynnik absorpcji (mm ⁻¹)	0.504
zakres kąta θ (°)	2.469-26.997
ilość refleksów zebranych	6728
ilość refleksów niezależnych	3405 [R(int)=0.0343]
ilość danych/więzów/parametrów	3405/0/183
wskaźnik rozbieżności R (wszystkie refleksy)	R1=0.0601 wR2=0.1047
wskaźnik rozbieżności R ([I>2σ(I)])	R1=0.0462 wR2=0.0958
współczynnik dopasowania (GooF)	1.092
elektronowa gęstość reszkowa (e/Å ³)	+0.624/-0.321

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Werner, *Neuere Anschauungen Auf Dem Gebiete Der Anorganischen Chemie*, F. Vieweg Und Sohn, Braunschweig, **1905**.
- [2] L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1750–1751.
- [3] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, 145, 1305–1307.
- [4] J. F. Berry, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 7577–7581.
- [5] I. G. Powers, C. Uyeda, *ACS Catal.* **2017**, 7, 936–958.
- [6] P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 28–126.
- [7] Paul A. Lindahl, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, 106, 172–178.
- [8] C. T. Campbell, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1712–1719.
- [9] M. Köberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6834.
- [10] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Springer, New York, **2005**.
- [11] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3532–3554.
- [12] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754–1757.
- [13] C. Weetman, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1941–1954.
- [14] J. Campos, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 4, 696–702.
- [15] J. A. Chipman, J. F. Berry, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2409–2447.
- [16] R. J. Eisenhart, L. J. Clouston, C. C. Lu, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2885–2894.
- [17] C.-S. Cao, Y. Shi, H. Xu, B. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 365, 122–144.
- [18] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, CRC Press, London, **2017**.
- [19] R. Poli, H. D. Mui, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 65–77.
- [20] J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3242–3247.
- [21] R. H. Duncan Lyngdoh, H. F. Schaefer, R. B. King, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 11626–11706.
- [22] J. E. McGrady, in *Molecular Metal-Metal Bonds* (Ed.: S.T. Liddle), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, pp. 1–22.
- [23] C. M. Zall, D. Zhrebetskyy, A. L. Dzubak, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 728–736.
- [24] C. M. Zall, L. J. Clouston, V. G. Young, K. Ding, H. J. Kim, D. Zhrebetskyy, Y.-S. Chen, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9216–9228.
- [25] F. A. Cotton, E. A. Hillard, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6063–6070.
- [26] F. A. Cotton, E. A. Hillard, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2026–2027.
- [27] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 737–738.
- [28] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2881–2885.
- [29] P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7417–7418.
- [30] S. Hao, P. Berno, R. K. Minhas, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 244, 37–49.
- [31] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 224, 5–9.
- [32] F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 277–282.
- [33] G. H. Timmer, J. F. Berry, *C. R. Chim.* **2012**, 15, 192–201.
- [34] K. Korona, M. Terlecki, I. Justyniak, M. Magott, J. Żukrowski, A. Kornowicz, D. Pinkowicz, A. Kubas, J. Lewinski, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, DOI 10.1002/chem.202200620.
- [35] J. P. Krogman, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5115.
- [36] F. Albert Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 219, 7–10.
- [37] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 269–275.
- [38] F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 249, 9–11.

- [39] F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 283–289.
- [40] Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7250–7253.
- [41] M. H. Chisholm, N. J. Patmore, in *Molecular Metal-Metal Bonds* (Ed.: S.T. Liddle), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, pp. 139–174.
- [42] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, 310, 844–847.
- [43] R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fetting, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11277–11290.
- [44] C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9933–9936.
- [45] A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7246–7249.
- [46] Y.-L. Huang, D.-Y. Lu, H.-C. Yu, J.-S. K. Yu, C.-W. Hsu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7781–7785.
- [47] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 1149–1152.
- [48] A. Noor, T. Bauer, T. K. Todorova, B. Weber, L. Gagliardi, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9825–9832.
- [49] K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14162–14163.
- [50] M. Brynda, L. Gagliardi, P.-O. Widmark, P. P. Power, B. O. Roos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3804–3807.
- [51] C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7335–7345.
- [52] G. Merino, K. J. Donald, J. S. D'Acchioli, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15295–15302.
- [53] L.-C. Wu, C.-W. Hsu, Y.-C. Chuang, G.-H. Lee, Y.-C. Tsai, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 12602–12615.
- [54] A. Noor, S. Qayyum, T. Bauer, S. Schwarz, B. Weber, R. Kempe, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13127–13130.
- [55] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 322–325.
- [56] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [57] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7406–7410.
- [58] C. Jones, C. Schulten, L. Fohlmeister, A. Stasch, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. Kohl, M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1294–1303.
- [59] L. Fohlmeister, S. Liu, C. Schulten, B. Moubaraki, A. Stasch, J. D. Cashion, K. S. Murray, L. Gagliardi, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8294–8298.
- [60] D.-Y. Lu, J.-S. K. Yu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7611–7615.
- [61] R. P. Rose, C. Jones, C. Schulten, S. Aldridge, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8477–8480.
- [62] L. Fohlmeister, C. Jones, *Aust. J. Chem.* **2014**, 67, 1011–1016.
- [63] S. Kuppaswamy, M. W. Bezpalko, T. M. Powers, M. M. Turnbull, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8225–8240.
- [64] I. Thapa, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, S. V. Kulangara, R. Chevalier, *Organometallics* **2010**, 29, 4080–4089.
- [65] I. Thapa, S. Gambarotta, I. Korobkov, M. Murugesu, P. Budzelaar, *Organometallics* **2012**, 31, 486–494.
- [66] S. Kuppaswamy, T. M. Powers, B. M. Johnson, M. W. Bezpalko, C. K. Brozek, B. M. Foxman, L. A. Berben, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4802–4811.

- [67] R. Mathialagan, S. Kuppaswamy, A. T. De Denko, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 701–706.
- [68] S. Kuppaswamy, T. M. Powers, J. P. Krogman, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3557.
- [69] S. Kuppaswamy, M. W. Bezpalko, T. M. Powers, M. J. T. Wilding, C. K. Brozek, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1617.
- [70] B. P. Greenwood, S. I. Forman, G. T. Rowe, C.-H. Chen, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6251–6260.
- [71] B. P. Greenwood, G. T. Rowe, C.-H. Chen, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 44–45.
- [72] J. P. Krogman, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14582–14585.
- [73] S. L. Marquard, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6018–6021.
- [74] W. Zhou, S. L. Marquard, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Organometallics* **2013**, 32, 1766–1772.
- [75] H. Zhang, G. P. Hatzis, C. E. Moore, D. A. Dickie, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 9516–9520.
- [76] S. J. Tereniak, R. K. Carlson, L. J. Clouston, V. G. Young, E. Bill, R. Maurice, Y.-S. Chen, H. J. Kim, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1842–1855.
- [77] R. J. Eisenhart, R. K. Carlson, L. J. Clouston, V. G. Young, Y.-S. Chen, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 11330–11338.
- [78] L. J. Clouston, R. B. Siedschlag, P. A. Rudd, N. Planas, S. Hu, A. D. Miller, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13142–13148.
- [79] P. A. Rudd, S. Liu, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4449–4452.
- [80] R. J. Eisenhart, P. A. Rudd, N. Planas, D. W. Boyce, R. K. Carlson, W. B. Tolman, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7579–7592.
- [81] D. L. Miller, R. B. Siedschlag, L. J. Clouston, V. G. Young, Y.-S. Chen, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9725–9735.
- [82] J. T. Moore, S. Chatterjee, M. Tarrago, L. J. Clouston, S. Sproules, E. Bill, V. Bernales, L. Gagliardi, S. Ye, K. M. Lancaster, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6199–6214.
- [83] L. J. Clouston, V. Bernales, R. K. Carlson, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2015**.
- [84] R. B. Siedschlag, V. Bernales, K. D. Vogiatzis, N. Planas, L. J. Clouston, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4638–4641.
- [85] J. R. Prat, C. A. Gaggioli, R. C. Cammarota, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 14251–14262.
- [86] P. A. Rudd, S. Liu, L. Gagliardi, V. G. Young, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20724–20727.
- [87] P. A. Rudd, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 3898–3906.
- [88] M. J. Dorantes, J. T. Moore, E. Bill, B. Mienert, C. C. Lu, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 11030–11033.
- [89] R. C. Cammarota, M. V. Vollmer, J. Xie, J. Ye, J. C. Linehan, S. A. Burgess, A. M. Appel, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14244–14250.
- [90] J. Ye, R. C. Cammarota, J. Xie, M. V. Vollmer, D. G. Truhlar, C. J. Cramer, C. C. Lu, L. Gagliardi, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4955–4968.
- [91] M. V. Vollmer, R. C. Cammarota, C. C. Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 2140–2145.
- [92] Q. Wang, S. H. Brooks, T. Liu, N. C. Tomson, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2839–2853.
- [93] S. Zhang, Q. Wang, L. M. Thierer, A. B. Weberg, M. R. Gau, P. J. Carroll, N. C. Tomson, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 12234–12244.

- [94] T. Liu, M. R. Gau, N. C. Tomson, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8142–8146.
- [95] A. Z. Spentzos, M. R. Gau, P. J. Carroll, N. C. Tomson, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9675–9678.
- [96] S. Zhang, P. Cui, T. Liu, Q. Wang, T. J. Longo, L. M. Thierer, B. C. Manor, M. R. Gau, P. J. Carroll, G. C. Papaefthymiou, N. C. Tomson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15215–15219.
- [97] P. Cui, Q. Wang, S. P. McCollom, B. C. Manor, P. J. Carroll, N. C. Tomson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15979–15983.
- [98] A. Klose, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9123–9135.
- [99] C. R. Hess, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3703–3706.
- [100] M. J. Behlen, Y.-Y. Zhou, T. J. Steiman, S. Pal, D. R. Hartline, M. Zeller, C. Uyeda, *Dalton-Trans.* **2017**, *46*, 5493–5497.
- [101] T. J. Steiman, C. Uyeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6104–6110.
- [102] L. M. Aguirre Quintana, Y. Yang, A. Ramanathan, N. Jiang, J. Bacsá, L. Maron, H. S. La Pierre, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6664–6667.
- [103] R. A. Lewis, S. Morochnik, A. Chapovetsky, G. Wu, T. W. Hayton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12772–12775.
- [104] G. T. Kent, A. W. Cook, P. L. Damon, R. A. Lewis, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4996–5004.
- [105] Y. Sunada, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *469*, 214673.
- [106] Q. Zhao, T. A. Betley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 709–712.
- [107] E. V. Eames, T. D. Harris, T. A. Betley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 407–415.
- [108] T. M. Powers, A. R. Fout, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3336–3338.
- [109] R. Hernández Sánchez, A. K. Bartholomew, T. M. Powers, G. Ménard, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2235–2243.
- [110] A. R. Fout, Q. Zhao, D. J. Xiao, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16750–16753.
- [111] A. R. Fout, D. J. Xiao, Q. Zhao, T. D. Harris, E. R. King, E. V. Eames, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10290–10299.
- [112] A. K. Bartholomew, C. E. Juda, J. N. Nessralla, B. Lin, S. G. Wang, Y.-S. Chen, T. A. Betley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5687–5691.
- [113] T. M. Powers, N. X. Gu, A. R. Fout, A. M. Baldwin, R. Hernández Sánchez, D. M. Alfonso, Y.-S. Chen, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14448–14458.
- [114] E. V. Eames, R. Hernández Sánchez, T. A. Betley, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5006–5012.
- [115] T. M. Powers, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12289–12296.
- [116] D. Toniolo, R. Scopelliti, I. Zivkovic, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7301–7305.
- [117] Q. Zhao, T. D. Harris, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8293–8306.
- [118] R. Hernández Sánchez, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11126–11143.
- [119] R. Hernández Sánchez, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13949–13956.
- [120] R. H. Sánchez, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16792–16806.
- [121] T. D. Harris, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13852–13855.
- [122] R. H. Sánchez, A. M. Willis, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12009–12013.
- [123] P. Cui, H.-S. Hu, B. Zhao, J. T. Miller, P. Cheng, J. Li, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6331.
- [124] H.-C. Hu, H.-S. Hu, B. Zhao, P. Cui, P. Cheng, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11681–11685.
- [125] H.-C. Hu, B. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16702–16707.
- [126] A. W. Cook, J. D. Bocarsly, R. A. Lewis, A. J. Touchton, S. Morochnik, T. W. Hayton, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4753–4757.
- [127] S. Vaddypally, S. K. Kondaveeti, J. H. Roudebush, R. J. Cava, M. J. Zdilla, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1061–1063.

- [128] S. Vaddypally, D. J. Jovinelli, I. G. McKendry, M. J. Zdilla, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3733–3737.
- [129] J. F. Berry, in *Metal-Metal Bonding* (Ed.: G. Parkin), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 1–28.
- [130] A. Cornia, L. Rigamonti, S. Boccedi, R. Clérac, M. Rouzières, L. Sorace, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15191–15194.
- [131] J. H. Christian, D. W. Brogden, J. K. Bindra, J. S. Kinyon, J. van Tol, J. Wang, J. F. Berry, N. S. Dalal, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6376–6383.
- [132] A. Cornia, A.-L. Barra, V. Bulicanu, R. Clérac, M. Cortijo, E. A. Hillard, R. Galavotti, A. Lunghi, A. Nicolini, M. Rouzières, L. Sorace, F. Totti, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 1763–1777.
- [133] A. Nicolini, M. Affronte, D. J. SantaLucia, M. Borsari, B. Cahier, M. Caleffi, A. Ranieri, J. F. Berry, A. Cornia, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 7571–7589.
- [134] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **2002**, 417, 725–729.
- [135] M. Mitsumi, H. Ueda, K. Furukawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14102–14104.
- [136] T. Ting, L. Hsu, M. Huang, E. Horng, H. Lu, C. Hsu, C. Jiang, B. Jin, S. Peng, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15734–15738.
- [137] P.-J. Chen, M. Sigrist, E.-C. Horng, G.-M. Lin, G.-H. Lee, C. Chen, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4673–4676.
- [138] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, K. Kirschbaum, C. A. Murillo, A. A. Pinkerton, A. J. Schultz, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6226–6236.
- [139] J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, B. K. Roberts, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7082–7096.
- [140] J. F. Berry, F. A. Cotton, C. S. Fewox, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Trans.* **2004**, 2297.
- [141] M. Nippe, J. F. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12684–12685.
- [142] M. Nippe, J. Wang, E. Bill, H. Hope, N. S. Dalal, J. F. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14261–14272.
- [143] M. Nippe, Y. Turov, J. F. Berry, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10592–10599.
- [144] M. Nippe, E. Bill, J. F. Berry, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7650–7661.
- [145] D. Lee, J. D. Bois, D. Petasis, M. P. Hendrich, C. Krebs, B. H. Huynh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9893–9894.
- [146] F. A. Chavez, R. Y. N. Ho, M. Pink, V. G. Young, Jr., S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, H. Andres, E. Münck, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 149–152.
- [147] S. Kuppaswamy, B. G. Cooper, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, T. M. Powers, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1866–1873.
- [148] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17399–17401.
- [149] D. Lee, C. Krebs, B. H. Huynh, M. P. Hendrich, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5000–5001.
- [150] F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 242, 31–42.
- [151] F. Varret, *J. Phys. Colloques* **1976**, 37, C6-437-C6-456.
- [152] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2011**.
- [153] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 2431–2453.
- [154] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [155] P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 481–488.
- [156] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Sigbahn, *Chem. Phys.* **1980**, 48, 157–173.
- [157] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. R. Ireland, J. Rothery, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2095–2108.
- [158] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 33, 330–335.
- [159] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737–5743.

- [160] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, in *Applied Quantum Chemistry* (Eds.: V. H. Smith, H. F. Schaefer, K. Morokuma), Springer Netherlands, Dordrecht, **1986**, pp. 155–184.
- [161] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [162] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [163] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [164] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [165] W. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *5*, 341–348.
- [166] A. Hansen, D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214102.
- [167] F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1337–1341.
- [168] S. M. Bhutto, P. L. Holland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1861–1869.
- [169] K. Korona, A. Kornowicz, I. Justyniak, M. Terlecki, A. Błachowski, J. Lewiński, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 16557–16564.
- [170] C. T. Saouma, C. C. Lu, M. W. Day, J. C. Peters, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4042–4051.
- [171] O. R. Allen, S. J. Dalgarno, L. D. Field, *Organometallics* **2008**, *27*, 3328–3330.
- [172] P. M. Jurd, H. L. Li, M. Bhadbhade, L. D. Field, *Organometallics* **2020**, *39*, 2011–2018.
- [173] A. R. Sadique, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 784–786.
- [174] L. D. Field, W. J. Shaw, P. Turner, *Chem. Commun.* **2002**, 46–47.
- [175] H. Gehring, R. Metzinger, B. Braun, C. Herwig, S. Harder, K. Ray, C. Limberg, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2989–2996.
- [176] Z. Thammavongsy, T. Seda, L. N. Zakharov, W. Kaminsky, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9168–9170.
- [177] C. C. Mokhtarzadeh, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10894–10899.
- [178] D. L. J. Broere, B. Q. Mercado, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6507–6511.
- [179] C. J. Viasus, N. P. Alderman, S. Licciulli, I. Korobkov, S. Gambarotta, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17269–17278.
- [180] C. J. Viasus, N. P. Alderman, B. Gabidullin, S. Gambarotta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10928–10932.
- [181] C. J. Viasus, B. Gabidullin, S. Gambarotta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14887–14890.
- [182] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 91–102.
- [183] E. G. Palacios, G. Juárez-López, A. J. Monhemius, *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 139–148.
- [184] S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3337–3348.
- [185] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, L. Labella, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1555–1556.
- [186] T. C. Berto, M. B. Hoffman, Y. Murata, K. B. Landenberger, E. E. Alp, J. Zhao, N. Lehnert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16714–16717.
- [187] D. Li, M.-L. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *415*, 132–137.
- [188] P. Venkateswara Rao, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 527–560.
- [189] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- [190] R. Lill, *Nature* **2009**, *460*, 831–838.
- [191] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041–4062.
- [192] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274.
- [193] F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, X. Wang, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1177–1191.
- [194] A. F. R. Kilpatrick, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2769–2771.

- [195] F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1994**, *13*, 815–823.
- [196] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537.
- [197] Y. Yamaguchi, K. Ogata, K. Kobayashi, T. Ito, *Bull. Cegm. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 303–309.
- [198] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857–3898.
- [199] D. Prochowicz, K. Sokołowski, J. Lewiński, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 112–126.
- [200] J. A. Garden, S. D. Pike, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3638–3662.
- [201] C. Brouca-Cabarrecq, A. Mohanu, P. Millet, J. C. Trombe, *J. of Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2575–2583.
- [202] X.-P. Zhang, A. Chandra, Y.-M. Lee, R. Cao, K. Ray, W. Nam, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4804–4811.
- [203] G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4669–4675.
- [204] C. A. Duncan, E. P. Copeland, I. A. Kahwa, A. Quick, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 917–920.
- [205] I. Correia, J. Costa Pessoa, M. T. Duarte, R. T. Henriques, M. F. M. Piedade, L. F. Veiros, T. Jakusch, T. Kiss, Á. Dörnyei, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2301–2317.
- [206] Y. Abe, A. Iyoda, K. Seto, A. Moriguchi, T. Tanase, H. Yokoyama, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2148–2157.
- [207] C. Camp, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14462–14498.
- [208] R. Kretschmer, *Chem. Eur. J.* **2019**, chem.201903442.
- [209] D. F. -J. Piesik, R. Stadler, S. Range, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3569–3576.
- [210] V. Lavallo, R. H. Grubbs, *Science* **2009**, *326*, 559–562.
- [211] F. R. Hartley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 596–606.
- [212] U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 831–833.
- [213] Y. Yu, J. M. Smith, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5742–5751.
- [214] S. C. Bart, E. J. Hawrelak, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2005**, *24*, 5518–5527.
- [215] S. Yuan, S. Bai, H. Tong, X. Wei, D. Liu, W.-H. Sun, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 215–223.
- [216] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5182–5197.
- [217] W. Bury, A. M. Walczak, M. K. Leszczyński, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15031–15037.
- [218] Agilent, *CrysAlis PRO*, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, **2014**.
- [219] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [220] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [221] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [222] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [223] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.