

**INSTITUTUL DE CHIMIE
AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 546.30-32:678.86(043.3)

CHIȘCA DIANA

**SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE POLIMERILOR
COORDINATIVI AI Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) CU LIGANZI
CARBOXILICI ȘI PIRIDINICI**

141.01-CHIMIE ANORGANICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2017

Teza a fost elaborată în cadrul Laboratoarelor: Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie și Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski” al Institutului de Fizică Aplicată ale Academiei de Științe a Moldovei

Conducător științific	COROPCEANU Eduard, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Institutul de Chimie al A.Ș.M.
Consultant științific	FONARI Marina, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Fizică Aplicată al A.Ș.M.
Referenți oficiali	PUI Aurel, doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași (România). BULIMESTRU Ion, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

Componența Consiliului Științific Specializat:

1. BULHAC Ion, **președinte**, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător.
2. COCU Maria, **secretar științific**, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător.
3. GULEA Aurelian, academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar.
4. VEREJAN Ana, doctor în științe chimice, conferențiar universitar.
5. BOUROȘ Pavlina, doctor în științe chimice, conferențiar universitar.
6. UNGUR Nikon, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător.

Susținerea va avea loc la 22 septembrie 2017, ora 14.00 în ședința Consiliului științific specializat D 05.141.01-03 din cadrul Institutului de Chimie al A.Ș.M., str. Academiei 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică a Academiei de Științe a Moldovei și la pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul științific a fost expediat la 14 august 2017.

Secretar științific

al Consiliului Științific Specializat,
dr. în științe chimice, conf. cer.



Cocu Maria

Conducător științific

dr. în științe chimice, conf. univ.



Coropceanu Eduard

Consultant științific

dr. în științe chimice, conf. cer.



Fonari Marina

Autor



Chișca Diana

© Chișca Diana, 2017

REPERE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Compușii coordinativi, inclusiv carcasele metalorganice, prezintă interes deosebit datorită aplicațiilor practice ale acestora în diverse domenii precum electronică și electrotehnică în calitate de generatori de oxizi complecși utilizați în producerea semiconductoarelor, pentru lărgirea sortimentului de pigmenți ceramici, în procese catalitice omogene și eterogene, adsorbția gazelor, obținerea suporturilor fizice pentru stocarea și prelucrarea informației și transportarea medicamentelor.

În prezent cercetările sunt orientate spre proiectarea dirijată și construirea polimerilor coordinativi cu liganzi micști, cum ar fi blocurile de construcție formate din liganzi de tip bipyridinici și policarboxilat. Alegerea acestor liganzi se explică prin faptul că liganzii de tip bipyridină se leagă ca ligand bidentat, iar cei policarboxilici pot avea formă anionică sau protonată, ca rezultat, generând diverse moduri de coordinare la metal. Această strategie este utilizată pentru obținerea rețelelor rigide care pot fi aplicate în adsorbția gazelor și cataliza eterogenă. De exemplu, creșterea necontrolată a conținutului de CO₂ în atmosferă prezintă o problemă ce ar putea fi soluționată prin adsorbția fizică a CO₂ în rețele cristaline. În acest sens, un rol important îl are utilizarea liganzilor ce conțin grupe funcționale cu caracter bazic, care sunt favorabile pentru fixarea moleculelor de CO₂.

Polimerii coordinativi (PC) care își păstrează cristalinitatea în rezultatul reacțiilor de schimb dintre anionii sau cationii oaspeți, reacțiilor de substituție la centrul metalic, prin transformare monocristal în monocristal MC-MC (în engleză „single-crystal-to-single-crystal” (SC-SC)), prezintă o nouă clasă de materiale care pot fi considerate recipiente moleculare. Astfel de reacții sunt importante pentru cataliza eterogenă și pot fi utilizate pentru obținerea sistemelor îmbunătățite de adsorbție a gazelor. Luând în considerare aplicabilitatea pe larg a PC în diferite domenii de activitate umană, este foarte important de a găsi metode optime de sinteză a polimerilor coordinativi cu proprietăți preconizate.

Scopul tezei constă în obținerea polimerilor coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi piridinici și carboxilat, studiul lor cu diferite metode fizico-chimice, precum și identificarea potențialului aplicativ. Pentru realizarea scopului s-au stabilit următoarele **obiective**:

- identificarea unor liganzi ce prezintă interes pentru asamblarea compușilor coordinativi de tip polimeric cu compoziție, arhitectură și proprietăți noi;
- elaborarea strategiei și realizarea sintezei compușilor coordinativi ai Co(II) în baza unor liganzi bipyridinici de tip punte;
- obținerea polimerilor coordinativi ai Co(II), Zn(II) și Cd(II) cu acizi carboxilici și liganzi piridinici;
- asamblarea combinațiilor complexe ale Cu(II) cu liganzi piridincarboxilat;
- caracterizarea complecșilor obținuți utilizând diferite metode de cercetare fizico-chimice;

- evidențierea unor proprietăți utile ale compușilor complecși sintetizați.

Metodologia cercetării științifice. Sinteza compușilor coordinativi descriși în această lucrare s-a realizat prin utilizarea metodelor solvothermală, ultrasonare și evaporare lentă. Pentru determinarea compoziției și structurii combinațiilor complexe obținute au fost utilizate metode contemporane de cercetare precum: analiza elementală, spectroscopia IR (infraroșu), difracția razelor X pe monocristal și pe pulbere, analiza termică combinată (TG-DTG-DTA-termogravimetrică- termică derivată- termică diferențială), adsorbția gazelor (azot) la 77 K, analiza magnetochimică, testări microbiologice, analiza luminescentă, analiza mecanică.

Noutatea și originalitatea științifică constă în obținerea prin diferite metode cunoscute și perfecționate a 36 compuși coordinativi noi. S-a demonstrat că natura solventului, temperatura, pH-ul, concentrația reactanților, constituie factori importanți și chiar determinanți în obținerea combinațiilor complexe. Seria de compuși ai Co(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi similari a fost supusă analizei termice, din care s-au determinat domeniile de stabilitate termică a lor. Pentru prima dată au fost studiate microstructura și proprietățile mecanice ale unui cristal din clasa de compuși sintetizați. S-au obținut patru compuși desolvați în urma încălzirii în vacuum a acestora cu restructurarea rețelei cristaline a compușilor solvatați. Au fost studiate transformările MC-MC induse termic și confirmate prin determinarea structurii cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal. Au fost evidențiate proprietățile adsorbitive, magnetice, luminescente, mecanice, precum și cele biologice pentru combinațiile complexe obținute.

Problema științifică soluționată. Au fost stabilite procedee optime de obținere a polimerilor coordinativi poroși care conțin cavități intermoleculare în care pot fi înglobate molecule mici, obținuți prin combinarea cationilor metalelor tranziționale Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi dicarboxilat aromatici și alifatici, mono- și bipyridinici.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Importanța teoretică a lucrării constă în elaborarea schemelor de sinteză și obținerea combinațiilor complexe noi ale Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II). Rezultatele experimentale spectroscopice, studiului cu raze X, măsurătorilor magnetice permit lărgirea cunoștințelor despre această clasă de compuși. Prin studiul termogravimetric a fost determinată stabilitatea termică a unor rețelele cristaline. Transformările MC-MC ale polimerilor studiați au avut loc cu păstrarea carcasi polimerice principale sau cu o schimbare în poliedrele de coordinare ale metalelor.

Importanța aplicativă constă în: sinteza compușilor izostructurali ai Co(II), Zn(II) și Cd(II), obținuți prin diversificarea metalelor și a liganzilor axiali și studierea influenței naturii metalului asupra proprietăților fizico-chimice ale complexului; evidențierea influenței liganzilor și a solventului *dmf* asupra proprietăților luminescente ale compușilor Cd(II) și Zn(II); studierea proprietăților microbiologice ale unor compuși ai Co(II), Zn(II), Cd(II) și Cu(II) cu stabilirea activității antimicrobiene a acestora.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere: Au fost elaborate schemele de sinteză ale polimerilor coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) în baza liganzilor piridinici și carboxilat. Ca rezultat s-au obținut 36 combinații complexe noi și s-a determinat structura lor cristalină prin metoda difracției razelor X pe monocristal. Au fost efectuate măsurători care au permis determinarea proprietăților adsorbitive, termice, magnetice, biologice și luminescente, evidențiind importanța compușilor studiați.

Implementarea rezultatelor științifice. S-a demonstrat reversibilitatea procesului de evacuare și înglobare a moleculelor de solvent (*dmf*, apă) în rețeaua cristalină, fără distrugerea carcasi polimerice, ceea ce face ca astfel de rețele să fie atractive pentru aplicații cum ar fi adsorbția CO₂ și a altor molecule polare.

Aprobarea rezultatelor științifice. Conținutul lucrării a fost comunicat și discutat în cadrul a 13 conferințe științifice naționale și internaționale: The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference (Călimănești-Căciulata, România, 2012); The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chișinău, Moldova, 2014); 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chișinău, Moldova, 2014); Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători (Chișinău, Moldova, 2014, 2015); Conferința Internațională, Ediția XVIII „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry” (Chișinău, Moldova, 2015); 8th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics. (Chișinău, Moldova, 2016).

Publicațiile la tema tezei. Rezultatele prezentate în lucrare au constituit obiectul a 19 lucrări științifice, dintre care 2 articole în revista națională, categoria A, *Chemistry Journal of Moldova* și categoria B *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 6 articole în reviste internaționale cu impact factor, cum sunt *Acta Crystallographica Section E*; *Crystal Growth & Design*; *CrystEngComm*; *Journal of Molecular Structure* și 11 teze ale comunicărilor științifice. Trei lucrări științifice publicate sunt de un singur autor.

Volumul și structura tezei. Teza constă din: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 191 surse, patru anexe, 124 pagini de text, 69 figuri și 9 tabele.

Cuvinte-cheie: polimer coordinativ, liganzi carboxilici și piridinici, spectroscopie IR, difracția razelor X, analiză termică, adsorbție, luminiscentă, magnetism, microbiologie.

Liganzii utilizați în sinteza compușilor coordinativi sunt: 4,4'-dipiridil (*dpi*), 4,4'-dipiridiletan (*dpe*), 4,4'-dipiridilpropan (*dpp*), 4,4'-dipiridilsulfură (*dps*), acid malonic (*H₂mal*), acid succinic (*H₂suc*), acid adipic (*H₂adi*), acid 1,4-benzendicarboxilic (*H₂bdc*), nicotinamidă (*nia*), izonicotinamidă (*izo-nia*), tionicotinamidă (*S-nia*), pirazincarboxamidă (*pca*), acid piridin-2-carboxilic (*Hpica*).

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt descrise actualitatea, importanța problemei abordate, scopul și obiectivele tezei, noutatea științifică a rezultatelor, problema științifică importantă soluționată, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor, publicațiile la tema tezei și sumarul capitolelor tezei.

1. PROIECTAREA ȘI OBTINEREA POLIMERILOR COORDINATIVI ÎN BAZA LIGANZILOR PIRIDINICI ȘI CARBOXILAT CU METALE TRANZIȚIONALE. METODE DE SINTEZĂ ȘI PROPRIETĂȚI

Acest capitol include trecerea în revistă a literaturii de specialitate privind stadiul cercetărilor din domeniul polimerilor coordinativi. Capitolul începe cu unele detalii despre apariția polimerilor coordinativi poroși și descrierea metodelor de sinteză precum metoda solvotermală, ultrasonarea, iradierea cu microunde, electrochimică, mecanochimică și sinteza *in situ*. Capitolul continue cu descrierea compușilor coordinativi ce conțin liganzi carboxilici și piridinici, precum și liganzi piridin-carboxilici, modul de coordinare a acestora, metodele de sinteză și potențialele domenii de utilizare. În continuare sunt prezentate unele exemple de aplicații ale polimerilor coordinativi cu liganzi dicarboxilici și piridinici precum și concluziile respective.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

În acest capitol sunt descrise metodele de sinteză și izolare a compușilor coordinativi, rezultatele analizei elementale, metodologia de stabilire a compoziției, structurii, precum și descrierea informativă a utilajului. Majoritatea compușilor au fost obținuți prin metoda clasică, în fază lichidă prin amestecarea soluțiilor separate de sare și ligand în raport diferit. Au fost utilizate amestecurile de solvenți precum: $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}:\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$. Compușii **11** și **30** au fost obținuți prin ultrasonarea amestecului de reacție la temperatura de 60 °C, iar compușii **8**, **13**, **15** și **20** au fost obținuți în fază solidă ca rezultat al eliminării solvenților *dmf*, H_2O din rețeaua cristalină prin încălzire în vacuum la temperatura de 105 °C (**8**, **13**, **15**) și 170 °C (**20**). În capitolul dat sunt prezentate metodele de caracterizare utilizate în cadrul acestei teze și la sfârșit sunt prezentate concluziile.

3. POLIMERI COORDINATIVI AI Co(II) CU LIGANZI CARBOXILAT ȘI PIRIDINICI. STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

3.1. Polimeri coordinativi în baza Co(II) cu liganzi monocarboxilat

În acest subcapitol sunt prezentați cinci PC obținuți ca rezultat al interacțiunii acetatului și trifluoracetatului de Co(II) cu diferiți liganzi piridinici (*dpi*, *dps*, *dpe* și *dpp*); de asemenea sunt descrise comportamentul liganzilor, structura și proprietățile compușilor finali [1] (Figura 1).

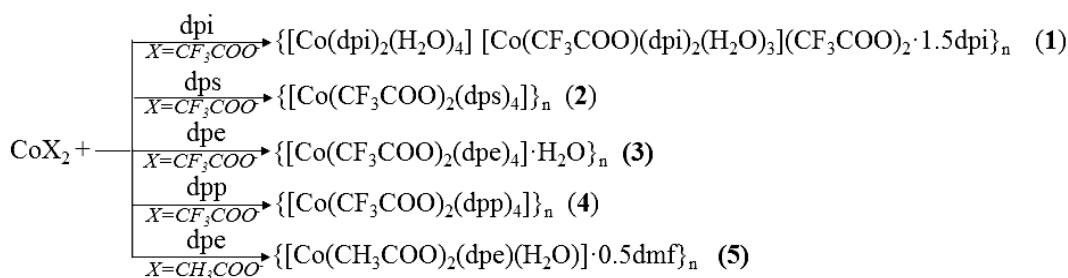


Fig. 1. Schema de sinteză a compușilor Co(II) cu liganzi dipiridinici.

Prezența ionilor carboxilat în complexii **1-5**, precum și modul de coordinare a lor, este determinată de frecvențele caracteristice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ și de diferențele $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ prezentate în Tabelul 1. Din datele obținute putem concluziona că anionul CF_3COO^- coordonează monodentat la ionul Co^{2+} , iar anionul CH_3COO^- - atât monodentat, cât și bidentat [2, 3]. Pentru concretizarea modului de coordinare a ligandului și a structurii a fost utilizată difracția razelor X pe monocristal.

Tabelul 1. Date din spectrele IR ale compușilor **1-5**.

Benzi caracteristice	ν, cm^{-1}				
	Compusul complex				
	1	2	3	4	5
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1659	1671	1652	1684	1671, 1562
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1441	1447	1434	1426	1408
$\Delta\nu$	218	224	218	258	263, 154

Compușii **1-3** reprezintă lanțuri polimerice 1D cu poliedrele de coordinare ale metalului formate din setul de atomi N_2O_4 (**1**) și N_4O_2 (**2**, **3**). Extinderea structurilor în compușii **1-3** are loc prin intermediul liganzilor *dpi*, *dps* și *dpe* care acționează ca punte și unesc atomii de Co(II) asemănători. Distanțele $\text{Co} \cdots \text{Co}$ de-a lungul liganzilor *dpi*, *dps* și *dpe* sunt egale cu 11,443(1) (**1**), 10,049(4) (**2**) și 10,028(3) Å în **3**.

Similar compușilor **2** și **3**, în compusul **4**, fiecare ion Co^{2+} are poliedrul de coordinare N_4O_2 compus din patru molecule de *dpp* cristalografic independente ce formează un pătrat distorsionat cu distanțele $\text{Co}-\text{N}$ în intervalul 2,132(8)–2,203(7) Å. Atomii de oxigen a doi anioni CF_3COO^- completează geometria octaedrică ocupând pozițiile axiale (distanțele $\text{Co}-\text{O}$ fiind cuprinse în intervalul 2,065(6)–2,121(7) Å), acționând în mod monodentat ca și în compușii **1**, **2**, și **3**. Ligandul *dpp* are funcția de punte între Co^{2+} , la fiecare ion metalic coordonând câte patru liganzi *dpp*, astfel formându-se o rețea de tip grilă-pătratică (Figura 2, a).

În compusul **5** poliedrul de coordinare al ionului de Co(II) reprezintă un octaedru distorsionat cu setul de atomi donori N_2O_4 generat de patru atomi de oxigen în plan ecuatorial și doi atomi de azot în poziții axiale. Din cei trei anioni acetat coordinați, unul coordonează monodentat, în timp ce ceilalți doi - bidentat, manifestându-se ca punte și ca rezultat extind structura în direcția paralelă axei c. Extinderea structurii de-a lungul axei a se realizează prin intermediul ligandului punte *dpe*,

care unește cationii vecini de Co(II), ca urmare formând o rețea 2D (Figura 2, b). Distanța Co···Co de-a lungul anionului acetat este 5,145(6) Å, iar de-a lungul ligandului *dpe* – 13,617(1) Å.

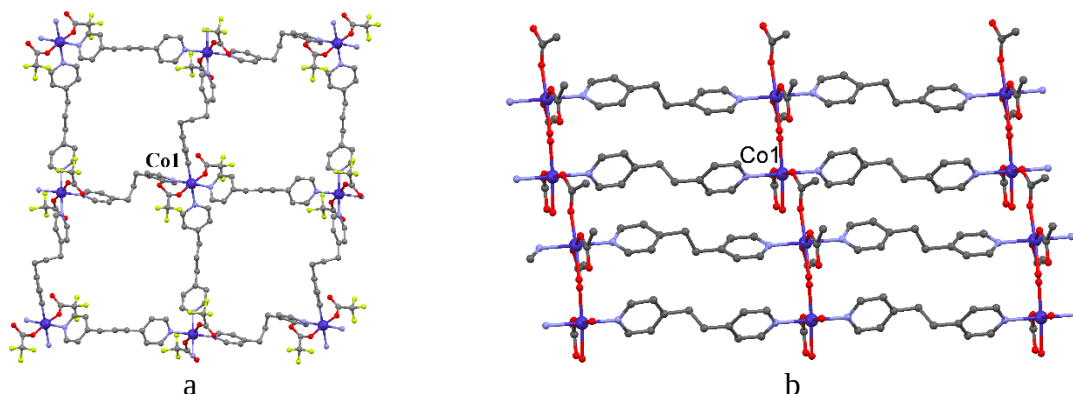


Fig. 2. Fragmente ale rețelelor 2D în 4 (a) și 5 (b).

Proprietățile magnetice ale compuşilor **4** și **5** au fost studiate în intervalul de temperaturi 2,0 - 290 K la 0,1 T. Ambii compuși manifestă comportament similar: momentul magnetic efectiv la temperatura 290 K are valoarea de 5,07 μ_B pentru compusul **4** și 5,00 μ_B pentru compusul **5**, ceea ce corespunde prezenței ionilor de Co(II) spin înalt ($S=3/2$) (4,30 – 5,20 μ_B) magnetic izolați. Odată cu scăderea temperaturii momentul magnetic scade până la 4,02 μ_B în **4** și 3,82 μ_B în **5** la 2 K, ceea ce indică un comportament caracteristic ionilor de Co(II) magnetic izolați. Magnetizarea molară a ambilor compuși ajunge la $\sim 2,3 N_A \mu_B$ la un câmp extern de 5 T prezintă o saturație în corelație cu prezența ionilor de Co(II) spin înalt ($S = 3/2$). Rezultatele fitării datelor indică o valoare pozitivă pentru interacțiunile intermoleculare, ce poate fi asociată cu prezența unor interacțiuni antiiferomagnetice slabe ($J_{ex} \sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$) între ionii de Co(II) spin înalt ($S=3/2$) [4, 5].

Numărul limitat de studii privind proprietățile mecanice ale materialelor metalorganice polimerice ne-a încurajat să studiem microstructura și anizotropia proprietăților mecanice ale compusului stratificat **5**. Pentru determinarea formei, dimensiunilor și morfologiei cristalelor a fost

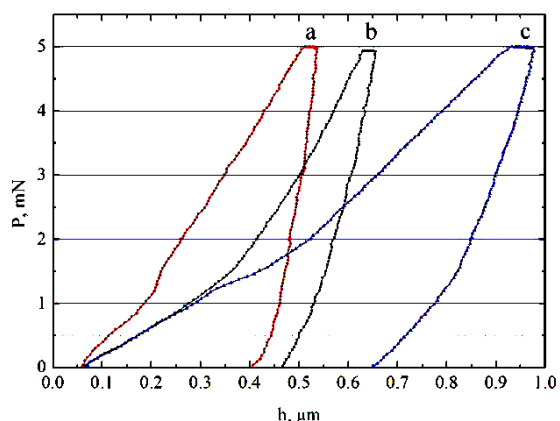


Fig. 3. Curbele ($P-h$) obținute în rezultatul NI cristalului **5** pentru trei plane, (001) – (a), (100) – (b), (010) – (c).

utilizată microscopia optică. Caracteristicile de rezistență (modulul Young E și duritatea H) au fost determinate cu ajutorul dispozitivului de nanoindentare (NI).

Pentru a estima anizotropia mecanică a materialului stratificat **5** au fost indentate trei fațete: (001), (100) și (010). În acest scop a fost aleasă proba cu un singur domeniu, pentru care indexarea fețelor a fost realizată prin metoda difracției razelor X. Curbele $P-h$, obținute în rezultatul a trei măsurători, sunt prezentate în

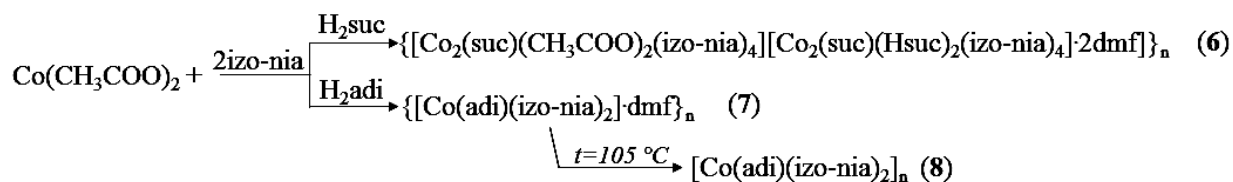
Figura 3. Forma curbei este netedă, cu vibrații ușoare pentru toate planele pe partea de încărcare și pe cea de descărcare. O penetrare netedă a indenterului are loc la $P > 1,5$ mN, fapt ce indică o deplasare omogenă a materialului sub acțiunea încărcăturii în creștere. Deplasarea cea mai semnificativă a avut loc în cazul deformării în planul (010), care a contribuit la scăderea parametrilor mecanici. Planul (001) este cel mai dur cu valorile maxime E și H : 13,07 GPa și respectiv 0,73 GPa. Planul (010) este mai puțin dur: $E=4,92$ GPa, $H=0,24$ GPa. Rezultatele obținute reprezintă dovezi convingătoare că, din punct de vedere al proprietăților mecanice, o importanță deosebită o are orientarea cristalului dominată de straturile metalorganice și interacțiunile de tip van der Waals și π - π [6, 7].

3.2. Combinații complexe polimerice 1D, 2D și 3D ale Co(II) cu liganzi dicarboxilat și derivați ai nicotinamidei

Combinații complexe polimerice 1D ale Co(II)

Pe lângă rețelele carboxilice cunoscute, o mare varietate de polimeri coordinativi ai Co(II) reprezintă sisteme mixte ce combină grupele funcționale carboxilică și piridinică într-o singură moleculă precum acidul nicotinic și derivații săi sau sisteme ce conțin ambele tipuri de liganzi.

Interacțiunile din sistemul $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - acid succinic/adipic - *izo-nia*, în amestec de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}:\text{H}_2\text{O}$, au condus la obținerea a doi polimeri coordinativi 1D, **6** și **7**, cu compoziția:



În spectrele IR ale compușilor **6**, **7** și ale ligandului *izo-nia* benzile corespunzătoare vibrațiilor $\nu(\text{NH}_2)$ asimetrice și simetrice se atestă în regiunile: 3304, 3168 cm^{-1} în **6**, 3299, 3169 cm^{-1} în **7** și 3366, 3181 cm^{-1} în spectrul ligandului, iar vibrațiile de deformare $\delta(\text{NH}_2)$ – în regiunea 1622 cm^{-1} în spectrul ligandului, 1671 cm^{-1} în **6** și 1631 cm^{-1} în **7**. Vibrațiile inelului piridinic se înregistrează la 1551, 1219 și 994 cm^{-1} în spectrul ligandului, iar în combinațiile complexe - în regiunile 1228 și 948 cm^{-1} în **6** și 1229 și 932 cm^{-1} în **7**. Prezența ionilor carboxilat în complexii **6** și **7** este confirmată de frecvențele caracteristice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ înregistrate la 1599, 1556 și 1394 cm^{-1} în **6** și 1596, 1554 și 1392 cm^{-1} în **7**.

Compușii **6** și **7** cristalizează în grupul spațial $P-1$ a singoniei triclinice. PC **6** constă din două tipuri de lanțuri neutre 1D: $[\text{Co}_2(\text{suc})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{izo-nia})_4]_n$ și $[\text{Co}_2(\text{suc})(\text{Hsuc})_2(\text{izo-nia})_4] \cdot 2\text{dmf}]_n$, iar PC **7** – dintr-un singur lanț 1D. În ambii compuși câte doi ioni de Co(II) sunt legați în unitatea centrosimetrică binucleară $[\text{Co}_2(\text{R-COO})_2]$ prin intermediul a doi anioni

carboxilat coordinați în mod bidentat-punte, distanțele $\text{Co}\cdots\text{Co}$ în lanțurile PC **6** sunt egale cu 4,046(1) și 8,896(1) Å pentru Co(1); 4,075(1), 8,805(1) Å pentru Co(2) și 4,0332(3) Å în **7**. Atât în lanțurile compusului **6**, cât și în **7** (Figura 4, a), ionul de Co(II) adoptă configurație octaedrală distorsionată cu setul de atomi donori N_2O_4 de la trei grupe carboxilice în plan ecuatorial și doi atomi de azot piridinici ai ligandului *izo-nia* în poziții axiale. Extinderea structurii în două configurații polimerice, în cazul compusului **7**, are loc prin al doilea anion carboxilat al ligandului adipat cu distanța dintre ionii de Co(II) egală cu 6,6466(4) Å. Această structură este remarcabilă prin faptul că moleculele de *dmf* nu sunt dezordonate în cristal, dar și prin participarea acestora la formarea a două legături de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$, care le fixează în rețea (Figura 4, b).

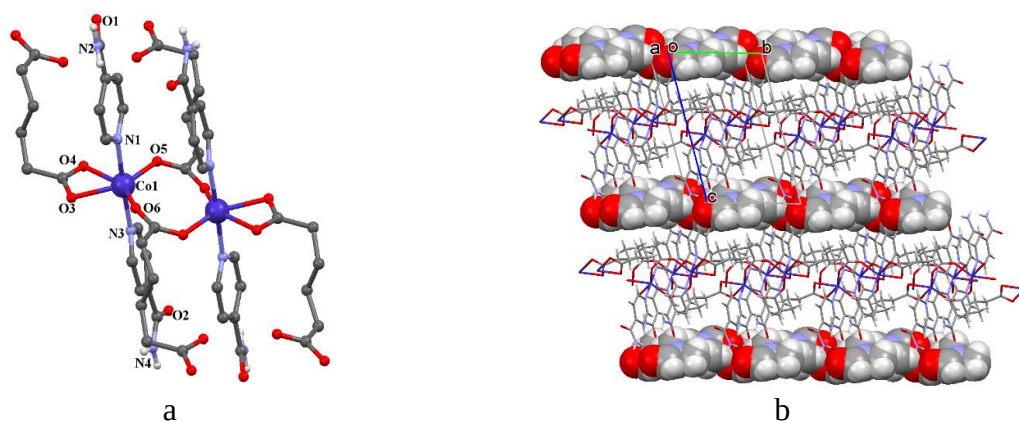


Fig. 4. a) Structura unității binucleare $[\text{Co}_2(\text{COO})_2]$ în **7** cu numerotarea parțială a atomilor.
b) Împachetarea în cristal cu moleculele de *dmf* incluse în rețeaua cristalină.

Rezultatul încălzirii în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 105 °C a compusului **7** a condus la eliminarea moleculelor de *dmf* din rețeaua cristalină, proces însoțit de o transformare MC-MC. Ca rezultat a fost obținut compusul $[\text{Co}(\text{adi})(\text{iso-nia})_2]_n$ (**8**), structura căruia a fost confirmată prin difracția razelor X pe monocristal și pulbere. Prin compararea parametrilor celulei elementare a compușilor **7** și **8** se observă că în compusul **8** celula elementară rămâne triclinică cu o alungire nesemnificativă de-a lungul direcțiilor *a* și *b* și o micșorare în direcția *c*. Micșorarea totală a volumului celulei elementare cuprinde 215,44 Å³ sau 19 % din volumul celulei inițiale, valoare aproape identică celei calculate în programul Mercury pentru **7** (210,66 Å³ sau 18,2%). În compusul **8** locul moleculelor de *dmf* eliminate din **7** este ocupat de ligandul *izo-nia* din cel mai apropiat strat, care formează legături de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$ și permite împachetarea componentelor cristalului și lipsa golurilor. Cristalul compusului **8** a fost lăsat în *dmf* pentru 24 ore, ca rezultat a avut loc o transformare reversibilă a sistemului [8], deoarece parametrii compusului **7a** au devenit asemănători cu cei ai compusului **7**, fapt confirmat prin difracția razelor X pe monocristal.

Combinatii complexe polimerice 2D și 3D ale Co(II)

Prin sinteza convențională din sistemele Co(II) - acid dicarboxilic – ligand piridinic, au fost obținuți PC 2D (**9-13**, **16**) și 3D (**14-15**) cu compozițiile reprezentate în Figura 5. PC **9**, **10**, **12** și

16 au fost obținuți prin metoda clasică în amestec de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}:\text{H}_2\text{O}$ în raport de volum diferit, iar compusul **11** a fost obținut prin ultrasonare la încălzire. PC **14** a fost obținut din filtratul compusului **12**, iar compușii **13** și **15** au fost obținuți ca rezultat al încălzirii în vacuum la temperatura de 105 °C timp de 4 ore a PC **12** și **14**.

În spectrele IR ale compușilor **9-12** au fost identificate benzile caracteristice oscilațiilor asimetrice și simetrice ale grupei $\nu(\text{NH}_2)$ în următoarele regiuni: 3365, 3177 cm^{-1} în **9**, 3340, 3174 cm^{-1} în **10**, 3192, 3112 cm^{-1} în **11** și 3314, 3204 cm^{-1} în **12**. Prezența anionilor carboxilat în complexii **9-12** este determinată de frecvențele caracteristice $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ înregistrate în regiunile: 1599, 1548 și 1440, 1416, 1384 cm^{-1} în **9**, 1578 și 1383 cm^{-1} în **10**, 1562 și 1449, 1406, 1384 cm^{-1} în **11**, 1611, 1655 și 1379, 1437 cm^{-1} în **12**. Vibrațiile de deformare ale grupelor $\delta(\text{C-H})$ se observă în domeniul $\sim 694\text{-}899\text{ cm}^{-1}$ în toți compușii.

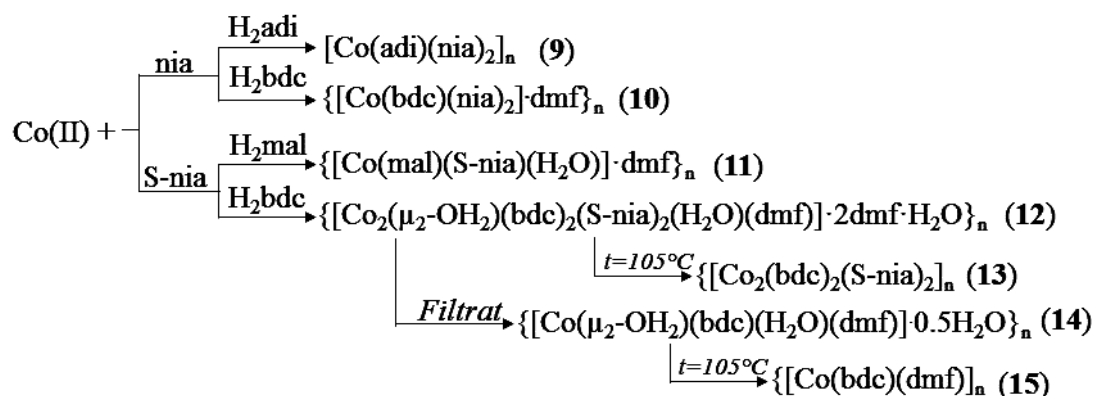


Fig. 5. Schema de sinteză a compușilor Co(II) cu liganzii piridinici și dicarboxilat.

În compușii **9** și **10** ionul de cobalt are poliedrul de coordinare octaedral distorsionat N_2O_4 , format din patru atomi de oxigen a trei liganzi *adi/bdc* în plan ecuatorial și doi atomi de azot a doi liganzi neutri *nia*. Fiecare dintre cei doi ioni de Co(II), din ambii compuși sunt legați în unitatea binucleară $[\text{Co}_2(\text{R-COO})_2]$ prin două grupe carboxilice coordonate bidentat-punte. În **9** ligandul *adi* prezintă două moduri de coordinare: *sin, sin*-bidentat-punte în interiorul unității binucleare și *bis*-monodentat între ele. Distanțele $\text{Co}\cdots\text{Co}$ sunt egale cu 4,025(1) Å în cluster și 8,873(9) Å de-a lungul ligandului *adi*. Specific acestei rețele 2D (**9**) este aranjarea practic paralelă a moleculelor de *nia* în planul mediu al straturilor coordinative. Suprapunerea straturilor are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$ ceea ce împiedică pătrunderea solventului în rețeaua cristalină. Comparativ cu **9**, în **10** liganzii axiali *nia* unesc straturile adiacente între ele, iar în rezultatul unirii a trei straturi vecine se formează o rețea 3D. Împachetarea în cristal a acestora are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$ cu participarea tuturor grupelor donore NH_2 , fapt ce îngreunează eliminarea moleculelor de solvent din rețeaua cristalină.

Compusul $\{[\text{Co}(\text{mal})(\text{S-nia})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{dmf}\}_n$ (**11**) se cristalizează în grupul spațial necentrosimetric $\text{Pna}2_1$ al singoniei ortorombice reprezintă un polimer coordinativ 2D cu *S-nia*

în calitate de ligand terminal (Figura 6, a). Ionul de Co(II) adoptă geometrie octaedrică NO_5 ce cuprinde un ligand *S-nia* și o moleculă de apă ce ocupă două poziții axiale în poliedrul de coordi-

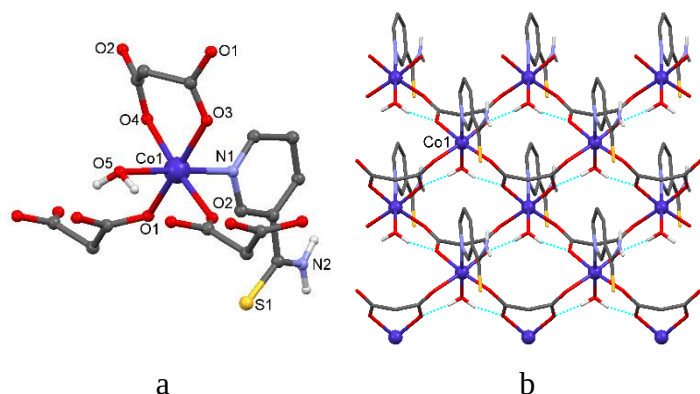


Fig. 6. a) Poliedrul de coordinare al ionului de Co(II) în **11**. b) Fragment al rețelei 2D în **11**.

nare al ionului de Co(II) și trei anioni malonat coordinați în mod *bis-bidentat* punte. Fiecare anion malonat unește trei cationi de metal în planul ecuatorial, distanțele Co-O fiind în intervalul 2,059(7) – 2,097(6) Å, generând astfel o rețea 2D. Celulele rombice din rețeaua coordinativă sunt parțial închise de două legături de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$ de la moleculele de

de apă coordonate (Figura 6, b). Moleculele dezordonate de *dmf* incluse între straturi sunt fixate prin intermediul legăturii de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{S}$ cu ligandul *S-nia*.

Compusul **12** cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 al singoniei triclinice și prezintă o structură stratificată, având la bază clusterul metalic binuclear $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{RCOO})_2]$ ca unitate principală de construcție. Unitatea binucleară conține doi cationi de Co(II) distincți, ambii având poliedrul de coordinare NO_5 -octaedral distorsionat (Figura 7, a). Puntea triplă dintre centrele metalice este formată de doi anioni carboxilat coordinați în modul *sin, sin*-bidentat punte și o moleculă de apă. Poliedrul de coordinare al ionului de Co(1) cuprinde atomii de oxigen a doi anioni bdc^{2-} coordinați *bis-bidentat* punte, doi atomi de oxigen a două molecule de apă, un atom de oxigen al unei molecule de *dmf* și un atom de azot al ligandului *S-nia*.

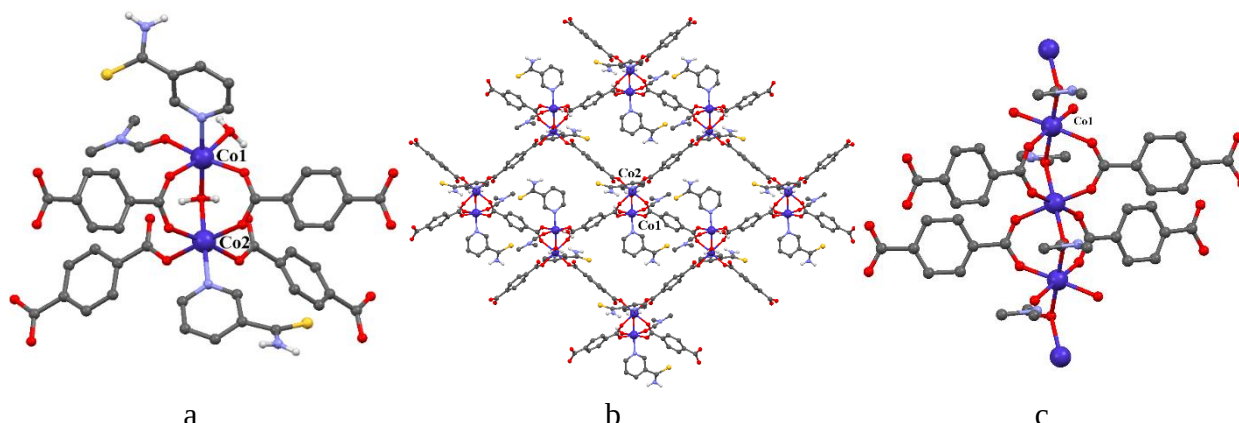


Fig. 7. a) Structura unității binucleare a Co(II) în **12**. b) Fragment al rețelei 2D în **12**, c) Fragment al lanțului coordinativ în **15**.

La ionul de Co(2) coordonează patru anioni bdc^{2-} (doi *bis-bidentat* punte și doi *bis-monodentat*), molecula de apă punte, și ligandul *S-nia* prin atomul de azot. Distanța $\text{Co}\cdots\text{Co}$ în interiorul unității principale de construcție este 3,579(5) Å. Rețeaua 2D se formează prin interme-

diul punților bdc^{2-} care formează celule rombice (Figura 7, b).

Prin încălzirea în vacuum la temperatura 105 °C timp de 4 ore a compusului **12** se formează compusul desolvatat $[Co(bdc)(S-nia)]_n$ (**13**). Transformarea MC-MC pentru aceste cristale este însoțită de o schimbare a culorii din roz în albastru închis. Această transformare [9] implică o schimbare în poliedrul de coordinare al metalului din NO_5 în NO_4 și înlocuirea moleculelor de solvent cu molecule de ligand mai puțin volatile. Compusul **13**, la fel ca și **12**, cristalizează în grupul spațial $P-1$ a singoniei triclinice, însă volumul celulei elementare este mai mic cu $\approx 10\%$ în comparație cu cel al compusului **12** ($2124 \text{ \AA}^3$ în **13**, $2333 \text{ \AA}^3$ în **12**). Spre deosebire de **12**, compusul **13** este format din două straturi identice din punct de vedere chimic, dar neechivalente cristalografic. Fiecare ion de Co(II) este coordinat de patru atomi de oxigen a patru radicali bdc^{2-} coordinați bidentat-punte și un atom de azot al ligandului *S-nia* în poziție axială. Distanțele $Co \cdots Co$ în unitatea binucleară sunt egale cu 2,784 și 2,735 Å. Ca urmare, în cristalul compusului **13** rețeaua 2D se păstrează, dar structura ei se modifică. Cristalul compusului **13** a fost lăsat să stea în metanol pentru o zi la temperatura camerei, ca urmare s-a observat o schimbare de culoare din albastru la **13** în roz **13a**. Cristalinitatea compusului **13a** s-a păstrat, însă cristalul și-a pierdut din calitate și nu a fost posibilă determinarea structurii, ci doar a parametrilor celulei elementare, ca rezultat observându-se o creștere a volumului celulei elementare cu $\approx 39\%$ în comparație cu **13** și cu $\approx 27\%$ în comparație cu **12**.

Din filtratul obținut la sinteza compusului 2D (**12**), peste 7 zile a fost obținut PC 3D cu compoziția $\{[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)(H_2O)(dmf)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (**14**). Rețeaua 3D este formată din lanțurile ionilor de Co(II) separate prin molecule de apă care au rol de punte (Figura 7, c). Distanța $Co(1) \cdots Co(2)$ de-a lungul moleculelor de apă este 3,979(4) Å. Anionii bdc^{2-} , ce coordonează în mod *bis-monodentat*, extind structura în două direcții. Cel de-al doilea atom de oxigen al fiecărui anion carboxilat, coordonat la ionii de metal, participă la formarea legăturilor de hidrogen $OH \cdots H$ împreună cu moleculele de apă punte. Poliedrele de coordinare a celor doi ioni de Co(II) cristalografic diferiți sunt completate cu două molecule de *dmf* sau două molecule de apă.

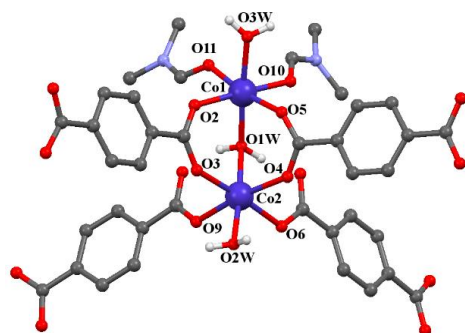


Fig. 8. Poliedrele de coordinare ale ionilor de Co(II) în **16** cu numerotarea parțială a atomilor.

Prin încălzirea în vacuum la temperatura 105 °C timp de 4 ore a compusului **14** [10] se formează compusul $[Co(bdc)(dmf)]_n$ (**15**) cunoscut în literatură ca MOF-71 [11, 12]. Ca rezultat a eliminării solventului are loc reconstruirea rețelei 3D; toți ionii de Co(II) devin cristalografic echivalenți, iar liganzii bdc^{2-} și *dmf* își schimbă modul de coordinare de la monodentat la bidentat punte, distanța $Co \cdots Co$

de-a lungul moleculelor de *dmf* punte descrește, constituind 3,620 Å.

Compusul **16** cristalizează în grupul spațial non-centrosimetric $P2_1$ al singoniei monoclinice și prezintă o rețea 2D având la bază clusterul binuclear $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{R-COO})_2]$ ca unitate principală de construcție. Unitatea binucleară conține doi cationi de Co(II) cristalografic diferiți, ambii având poliedrul octaedric O_6 . Cele două centre metalice Co(II) sunt unite prin doi anioni bdc^{2-} coordinați în mod bidentat și o moleculă de apă (Figura 8). Straturile adiacente sunt unite prin legături de hidrogen într-o rețea 3D, antrenând și moleculele de solvent din sfera exterioară.

3.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor Co(II)

Comportamentul termic al compușilor Co(II)

Pe curbele TG ale compușilor **6**, **7** și **10** nu se observă eliminarea solventului din structura inițială, aceasta explicându-se prin efectuarea analizelor după procesul de degazare, pe parcursul căruia au avut loc pierderile respective. Etapele descompunerii termice pentru compușii **6**, **7**, **10-12** și **16** sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Rezultatele analizei termice a polimerilor coordinativi

PC	Intervalul de temperaturi °C	DTG max °C	DTA max °C	Efectul termic	Pierdere de masă găsită/calc.	Efectul
6	200-268	258	260	endo	27,30/27,72	-2CO ₂
	268-400	338	352/386	exo	52,18/50,28	<i>izo-nia</i>
7	176-231	209	209	endo	16,50/17,30	-2HCONH ₂
	231-270	-	-	-	16,70/16,92	-2CO ₂
10	195-260	228/248	-	-	20,75/19,27	-2HCONH ₂
	260-365	309	358	endo	18,80/18,84	-2CO ₂
11	20-132	50	-	-	4,18/4,61	-H ₂ O
	132-170	156	159	endo	21,02/19,64	- <i>dmf</i>
	170-220	201	-	-	24,00/22,54	-2CO ₂
	220-602	547	544	exo	26,20/28,46	- <i>S-nia</i>
12	34-77	-	-	-	1,80/1,81	-H ₂ O
	77-169	128	131	endo	26,00/25,55	-3 <i>dmf</i> , -H ₂ O
	169-176	-	-	-	1,70/1,80	-H ₂ O
	176-232	189	204	exo	13,90/14,05	- <i>S-nia</i>
	231-405	297/364	304	endo	16,90/17,67	-4CO ₂
16	20-60	41	41	endo	5,28/5,23	-2H ₂ O
	60-125	89	89	endo	17,90/18,60	- <i>dmf</i> , -3H ₂ O
	125-274	244	-	-	14,40/12,90	-2CO ₂

Descompunerea termică a compușilor **11**, **12** și **16** începe cu eliminarea apei din sfera externă, procesul fiind însoțit de un efect endoterm. Eliminarea moleculelor de apă din sfera internă a compușilor **12** și **16** are loc la temperaturi mai mari de 100 °C. Moleculele de *dmf* din compușii **11**, **12** și **16** sunt eliminate în intervalul de temperaturi 104-170 °C, iar procesul de

decarboxilare pentru toți compușii are loc în intervalul de temperaturi 200-405 °C în dependență de modul de coordinare al anionilor carboxilat. Degradarea oxidativă a restului organic are loc la temperaturi mai mari de 250 °C, procesul fiind puternic exoterm. Reziduul obținut corespunde oxidului de cobalt CoO.

Proprietăți magnetice ale unor compuși ai Co(II)

Comportamentul magnetic al polimerului coordinativ 1D **7** și ale rețelelor coordinative 2D **10-12** și **13** a fost investigat în intervalul de temperaturi 1,9 - 300 K. Variația produsului $\chi_m T$ în funcție de temperatură pentru compușii **7**, **10-12** scade semnificativ odată cu scăderea temperaturii (Tabelul 3, Figura 9). Valoarea susceptibilității magnetice la 295 K este mult mai mare decât valoarea calculată: $1,88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($S=3/2$ și $g=2,0$) pentru un ion de Co(II) spin înalt, fapt explicat prin contribuția orbitală a ionului de Co(II) [13]. Descreșterea susceptibilității magnetice la temperaturi joase are la origine mai multe efecte magnetice precum: fenomenul de cuplaj spin-orbită caracteristic ionilor de Co(II) spin înalt (d^7 , $S=3/2$), scindarea nivelelor energetice în absența câmpului magnetic (*zero-field splitting*) și interacțiunile antiferomagnetice în unitatea binucleară $[\text{Co}_2(\text{R-COO})_2]$. Prezența interacțiunilor antiferomagnetice slabe pentru compușii **7**, **10** și **11** este confirmată prin valoarea constantei Weiss (θ) (Tabelul 3), determinată din valoarea inversă a susceptibilității magnetice în funcție de temperatură. Fitarea datelor obținute în cazul compusului **12** bazată pe valorile constantei Curie: $C = 3,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $g = 2,7$, $|D/k| = 58(4) \text{ K}$, parametrul de scindare a nivelelor energetice în câmp zero și $J/k = -4,5(1) \text{ K}$, relevă prezența interacțiunilor antiferomagnetice slabe comparabile cu cele cunoscute pentru alți compuși din literatură [14]. În comparație cu **12**, compusul **13** manifestă proprietăți magnetice diferite. La temperatura camerei, valoarea $\chi_m T$ este $5,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ și descrește continuu odată cu scăderea temperaturii. Acest comportament magnetic, mult diferit de cel așteptat, ar putea fi determinat de instabilitatea în timp a probei analizate.

Tabelul 3. Valorile produsului $\chi_m T$ și a θ pentru compușii **7**, **10-12**.

T, K χ , $\text{cm}^3 \text{ K/mol}$	300 K	1,9 K	θ , K
Compusul 7	3,19	0,9	-15,8
Compusul 10	2,97	0,35	-33
Compusul 11	3,38	1,3	-24,2
Compusul 12	6,8	0,4	-

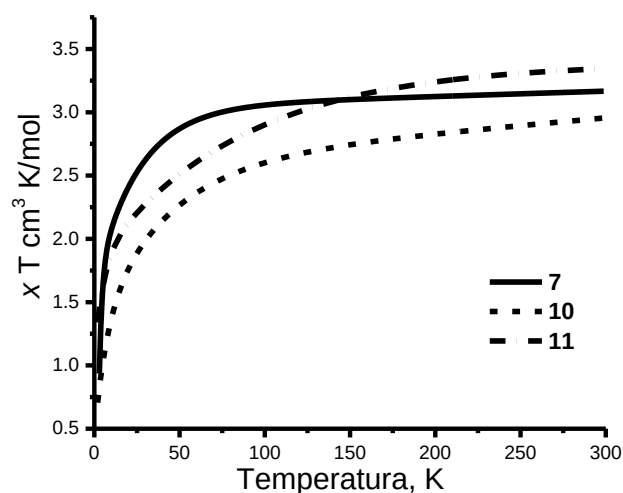


Fig.9. Dependența de T a produsului χT .

Proprietăți adsorbitive

Pentru evaluarea parametrilor de adsorbție a unor compuși reprezentativi, au fost măsurate izotermele de adsorbție a azotului la 77 K din care a fost calculată suprafața specifică și volumul porilor. Compușii **6**, **7**, **10**, **11** și **12** conțin molecule de *dmf* în rețeaua cristalină. În **6** și **10** moleculele de *dmf* sunt prinse în cavitățile rețelei 3D, formate prin legăturile de hidrogen, pe când în **7**, **11** și **12**, acestea sunt incluse în spațiul dintre straturi. Toți compușii studiați au o suprafață specifică joasă, cuprinsă între 9 și 58 m²/g. Toate izotermele au inele de histereză largi până în domeniul presiunilor relative joase. Constanta BET pentru compușii **6**, **7**, **9** și **12** este mică, fapt datorat afinității reduse a adsorbatului față de adsorbant. Influența ligandului asupra parametrilor de structură relevă din analiza comparativă a perechilor de compuși **7-9** și **9-10**, care diferă prin substituția *izo-nia* cu *nia* și *adi* cu *bdc*, respectiv. Substituția ligandului *izo-nia* prin *nia* duce la o micșorare nesemnificativă a suprafeței specifice de la 22,84 până la 17,80 m²/g; la fel se constată o modificare neînsemnată a volumului și razei efective a porilor. Un efect mai pronunțat al substituției ligandului se observă pentru compușii **9** și **10**: înlocuirea *adi* prin *bdc* duce la o micșorare a suprafeței specifice de la 17,80 până la 9,12 m²/g, ceea ce se explică prin efectul steric al ligandului. Distribuția volumului porilor în funcție de rază indică prezența mezoporiilor pentru toți compușii, totodată volumul acestor pori fiind relativ mic. Prezența porilor într-un domeniu îngust face posibilă utilizarea acestor compuși pentru adsorbția selectivă a moleculelor comparabile cu dimensiunile porilor.

4. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II), Cd(II) și Cu(II) CU LIGANZI CARBOXILAT ȘI PIRIDINICI. STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

4.1. Combinații complexe polimerice ale Zn(II) și Cd(II)

Combinații complexe polimerice 1D ale Zn(II) și Cd(II)

În acest capitol sunt prezentați 5 PC ai Cd(II) și Zn(II) cu diferiți liganzi dicarboxilat și piridinici (Figura 10). Compușii **17-19** și **21** au fost obținuți ca rezultat al interacțiunii Cd(BF₄)₂·6H₂O sau Zn(CH₃COO)₂·2H₂O cu liganzii piridinici *izo-nia/pca* și acizii *H₂bdc*, *H₂suc* și *H₂adi* în amestec de CH₃OH:*dmf* (**17-19**) sau CH₃OH:*dmf*:H₂O (**21**) în raport de volum diferit, prin agitare la încălzire a mediului reactant timp de 15-30 min.

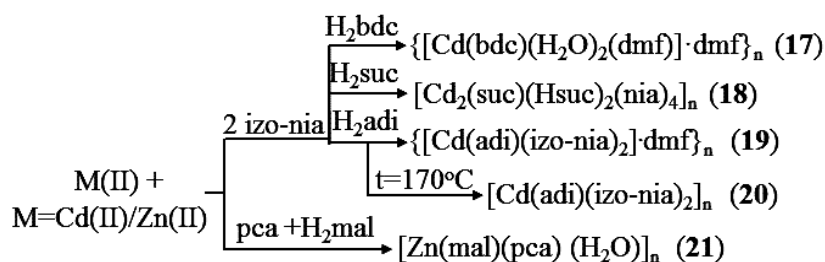


Fig. 10. Schema de sinteză a compușilor 1D ai Cd(II) și Zn(II).

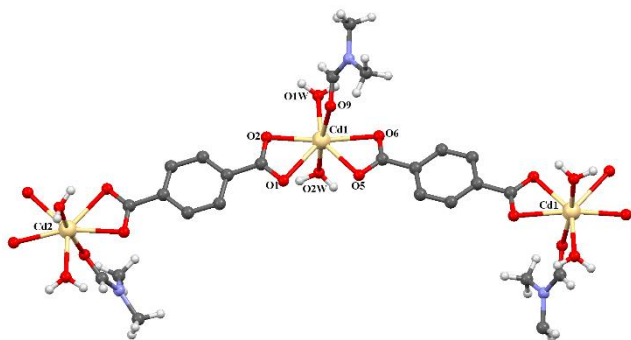
Monocristalele obținute după evaporarea la temperatura camerei a soluțiilor erau incolore. Compusul **20** a fost obținut ca rezultat al eliminării solventului în vacuum la temperatura 170 °C.

În spectrele IR ale compușilor **17-21** se observă vibrațiile de alungire pentru $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ și $\nu_s(\text{COO}^-)$, fapt ce confirmă prezența liganzilor carboxilat în complecși (Tabelul 4). Diferențele $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ ne vorbesc despre modul de coordonare bidentat a grupelor COO^- în compușii **17-20** și bidentat și monodentat în **21** [2]. Prezența liganzilor piridinici se atestă prin vibrațiile de alungire ale grupelor NH_2 .

Tabelul 4. Date din spectrele IR ale compușilor **17-21**.

Nr.	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{NH}_2)$
	cm^{-1}					
17	1560, 1501	1372	188, 129	-	-	3138
18	1550	1388	162	2975	2969	3167
19	1581, 1554	1416	138, 165	2942	2934	3182
20	1551, 1536	1404	147, 132	2946	2870	3170
21	1603, 1580	1402	201, 178	2989	2902	3135

În compusul **1D (17)** doi ioni de Cd(II) , cristalografic independenți, sunt uniți prin anionii bdc^{2-} coordinați bis-bidentat chelat, ce servesc ca punte și formează lanțuri liniare (Figura 11). Poliedrele de coordonare ale ionilor Cd(II) sunt identice și reprezintă bipiramide pentagonale ce conțin patru atomi de oxigen a doi anioni bdc^{2-} , un atom de oxigen al unei molecule de *dmf* și doi atomi de oxigen a două molecule de apă. Fiecare moleculă de *dmf* din sfera exterioară, împreună cu moleculele de apă, contribuie la formarea legăturilor de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$ între două lanțuri vecine și formează o rețea 2D. Atât în lanțurile compusului **18**, cât și în cele din **19**, fiecare ion de



În compusul **21** configurația octaedrică NO_5 este alcătuită din doi anioni malonat, o moleculă de *pca* neutră coordată chelat prin atomul de N pirazinic și atomul de O carbonilic și o moleculă de apă (Figura 12, b). Anionul malonat, cu funcție de punte, coordinează bidentat chelat și monodentat, unind centre metalice succesive în lanțuri 1D de tip zigzag iar distanța $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ în plan ecuatorial egală cu 5,426(6) Å. Prin intermediul legăturilor de hidrogen are loc formarea unei rețele supramoleculare 3D.

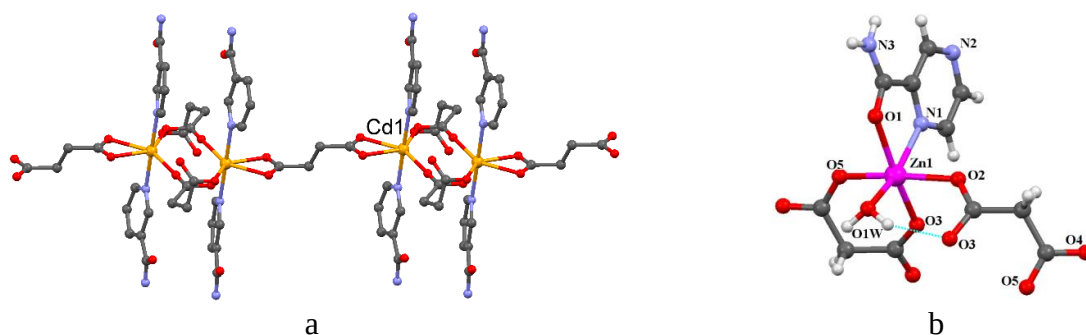


Fig. 12. a) Fragment al lanțului polimeric 1D în **18**;
b) Poliedrul de coordonare al metalului în **21**.

Combinatii complexe polimerice 2D ale Zn(II) și Cd(II)

Combinatiile complexe 2D ale Zn(II) și Cd(II) au fost obținute din sistemele tetrafluoroborat de Zn(II)/Cd(II) - acid dicarboxilic - ligand piridinic în amestec de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ (**22**, **23**, **25**, **26** și **28**) și $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}:\text{H}_2\text{O}$ (**24**, **27** și **29**) prin agitare cu încălzire în vas deschis a substanțelor reactante conform schemei prezentate în Figura 13.

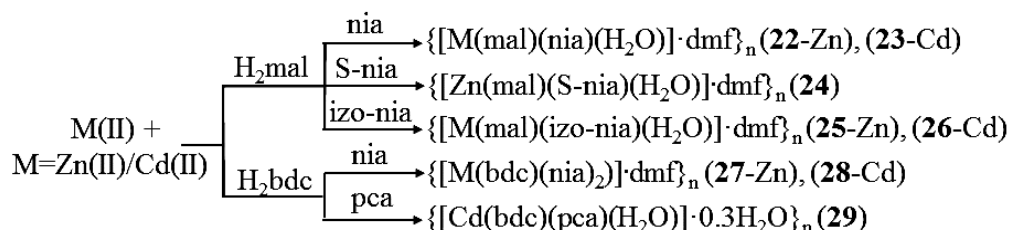


Fig. 13. Schema de sinteză a compușilor 2D ai Cd(II) și Zn(II) cu liganzi piridinici și dicarboxilat.

Benzile intense și largi din spectrele IR, identificate în regiunile 1578-1500 și 1392-1342 cm^{-1} în toți compușii sunt atribuite vibrațiilor de valență asimetrice și simetrice ale anionilor carboxilat. Diferențele $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ sunt egale cu 178, 216 cm^{-1} în **22**, 172, 210 cm^{-1} în **23**; 129, 225, 160, 206 cm^{-1} în **24**; 188, 225, 198, 161 cm^{-1} în **25**; 156, 208, 165, 217 cm^{-1} în **26**; 198, 185 cm^{-1} în **27**; 194 în **28** și 185 cm^{-1} în **29** ceea ce ne indică despre modul bidentat și monodentat de coordonare al anionului malonat în compușii **22-26** și bidentat al anionului bdc^{2-} în **27-29**. Prezența grupelor CH_2 în compușii **22-26** este confirmată prin vibrațiile de alungire din regiunile 2989-2907 cm^{-1} . Oscilațiile de deformare ale $\delta(\text{CH})$ alifatic și aromatice sunt prezente

la $\sim 978\text{-}687\text{ cm}^{-1}$.

Compușii **22-24** sunt izostructurali cu compusul cobaltului $\{[\text{Co}(\text{mal})(\text{S-}nia)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{dmf}\}_n$ (**11**). Ca urmare, toți compușii reprezintă polimeri coordinativi 2D cu *nia* (**22, 23**) sau *S-nia* (**24**) în calitate de liganzi terminali, ce coordonează la atomul de metal în mod monodentat prin intermediul azotului piridinic. Compușii **27, 28** cu compoziția $\{[\text{M}(\text{bdc})(nia)_2]\cdot\text{dmf}\}_n$ sunt izostructurali între ei și cu analogul Co(II) - $\{[\text{Co}(\text{bdc})(nia)_2]\cdot\text{dmf}\}_n$ (**10**).

În compusul $\{[\text{Cd}(\text{bdc})(pca)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**29**) fiecare ion de Cd(II) adoptă geometrie pentagonal-bipiramidală NO_6 , iar poliedrul de coordinare al ionului de metal conține atomi de O de la doi anioni bdc^{2-} coordinați chelat și un atom de azot pirazinic al ligandului *pca* și o moleculă de apă care ocupă poziția axială în poliedrul de coordinare. Straturile adiacente și moleculele de solvent din sfera exterioară sunt unite prin legături de hidrogen $\text{NH}\cdots\text{O}$ și $\text{OH}\cdots\text{O}$ și contribuie la formarea unei rețele 2D.

4.2. Combinații complexe polimerice ale Cu(II)

În acest subcapitol sunt descriși șapte compuși coordinativi ai Cu(II) dintre care: doi compuși binucleari, trei polimeri 1D și doi - 2D, formulele moleculare a căroră sunt prezentate în Figura 14. Compusul **30** a fost obținut prin tratarea în baie cu ultrasunet a amestecului de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, *izo-nia* și acid piridin-2,5-dicarboxilic (2,5 *H₂pdc*) în amestec de CH_3OH și *dms*o, iar compușii **31-35** au fost preparați prin metoda clasică și anume: agitare la temperatură în amestec de solvenți precum $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ sau $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}:\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{Cu}(\text{BF}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în cazul compusului **33**, cu liganzii *izo-nia*, *pca* sau *Hpic* și diferiți acizi dicarboxilici. Pentru compușii **30-33** și **35, 36** au fost înregistrate spectrele IR în care se observă prezența liganzilor utilizați în sinteză prin vibrațiile inelului piridinic, grupei NH_2 și a grupelor carboxilice.

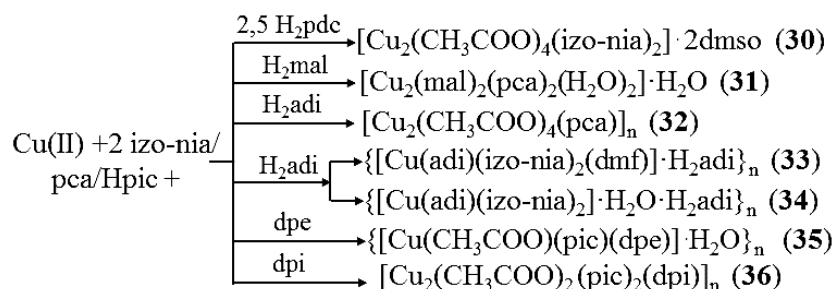


Fig. 14. Schema de sinteză a compușilor Cu(II) cu liganzi piridinici și carboxilat.

Compusul **30** reprezintă un compus binuclear în care unitatea centrosimetrică binucleară constă din doi ioni de Cu(II) uniți prin patru punți acetat situate în planul ecuatorial al metalului cu distanțele $\text{Cu}\cdots\text{O}$ variind de la 1,970(3) până la 1,980(3) Å, iar ligandul *izo-nia* ocupă pozițiile axiale și este coordonat prin intermediul atomului de azot cu distanța 2,175(4) Å. Distanța $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ în unitatea binucleară este 2,626(1) Å.

Ligandul mixt *pca* poate coordina diferit la ionul de metal, fapt observat în compușii **31** și **32**. În compusul **31** (Figura 15, a) moleculele de *pca* sunt coordonate în mod bidentat chelat la ionul de metal, iar în polimerul 1D $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{pca})]_n$ (**32**) – bidentat punte (Figura 15, b). Poliedrul de coordinare al ionului de metal în **31** este format din setul de atomi donori NO_5 , iar în **32** ionul de Cu(1) are înconjurarea O_5 , iar Cu(2) - NO_4 , datorită modului diferit de coordinare a ligandului *pca*.

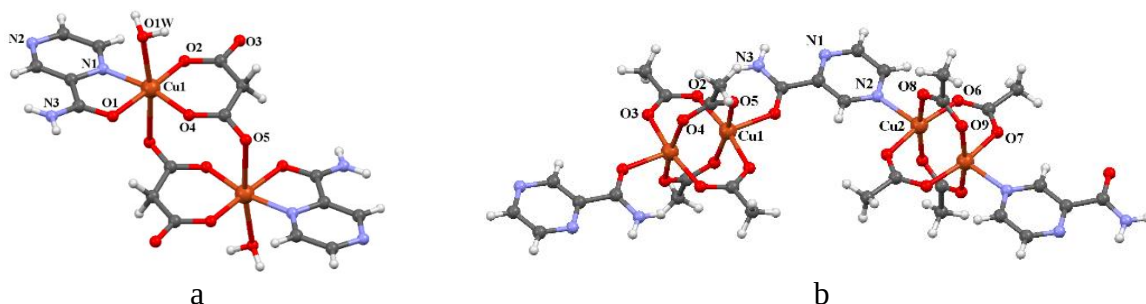


Fig. 15. a) Entitățile binucleare $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{pca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ din **31**; b) Poliedrele de coordinare ale ionilor de Cu(II) în **32** cu numerotarea parțială a atomilor.

În rezultatul interacțiunii $\text{Cu}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *izo-nia* și *H₂adi* în amestec de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$, odată cu modificarea temperaturii de reacție și a cantității de solvent, au fost obținuți polimerul 1D $\{[\text{Cu}(\text{adi})(\text{izo-nia})_2(\text{dmf})] \cdot \text{H}_2\text{adi}\}_n$ (**33**) și 2D $\{[\text{Cu}(\text{adi})(\text{izo-nia})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{adi}\}_n$ (**34**). Ionii de Cu(II) adoptă configurație octaedrică distorsionată în **33** și pătrat-piramidală în **34**. În PC **33** anionul adi^{2-} coordonează monodentat și chelat la doi ioni de metal, iar în **34** monodentat și bidentat punte între ionii de Cu(II). În ambii compuși ligandul *izo-nia* ocupă pozițiile axiale din poliedrele de coordinare ale ionilor de metal și coordonează monodentat prin atomul de N piridinic.

În rezultatul reacției dintre acetatul de Cu(II), acidul picolinic și liganzii bipyridinici *dpe* și *dpi* s-au format polimerii 1D $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{pic})_2(\text{dpe})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**35**) și 2D $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{pic})_2(\text{dpi})]_n$ (**36**). Compusul **35** conține 6 ioni de Cu(II) cristalografic independenți în unitatea asimetrică. Fiecare ion de Cu(II) are poliedrul de coordinare format din setul de atomi N_3O_2 , iar ligandul *dpe* este coordonat bidentat și contribuie la formarea lanțurilor 1D sub formă de zigzag. Comparativ cu compusul **35**, în **36** ionul de Cu(II) adoptă configurație octaedrică, iar liganzii *dpi* și *pic* sunt coordinați *exo*-dentat-punte și contribuie la formarea rețelei 2D.

4.3. Proprietăți fizico-chimice a compușilor Zn(II), Cd(II) și Cu(II)

Comportamentul termic al compușilor Zn(II), Cd(II) și Cu(II)

Procesul de descompunere termică a compușilor Zn(II), Cd(II) și Cu(II) decurge similar cu cel al compușilor Co(II). Analiza termică a fost efectuată prin înregistrarea simultană a temperaturii, DTA, TG și DTG în funcție de timp la o viteză programată de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$,

în intervalul de temperaturi 20-1020 °C, în atmosferă de aer. Etapele descompunerii termice sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Rezultatele analizei termice a polimerilor coordinativi.

Compusul coordinativ	Intervalul de temperatură, °C	DTG max, °C	DTA max, °C	Efectul termic	Pierdere de masă găsită/calc., %	Efectul
17	45-115	70	70	endo	18,87/19,82	-H ₂ O, <i>dmf</i>
	115-145	-	-	endo	4,06/3,92	-H ₂ O
	145-370	227	-	-	15,60/15,93	- <i>dmf</i>
19	167-225	214	219	endo	14,02/12,72	-2 <i>dmf</i>
	225-278	-			15,32/15,30	-2CO ₂
21	181-252	230	230	endo	33,63/34,35	-H ₂ O, -2CO ₂
	252-315	268	-	-	14,47/14,58	-HCONH ₂
22	70-129	128	128	endo	4,57/4,72	-H ₂ O
	129-191	147	-	-	19,62/19,16	- <i>dmf</i>
	195-222	204	201	endo	12,30/11,84	-HCONH ₂
	223-290	258	258	endo	23,94/23,10	-2CO ₂
24	80-142	126	122	endo	18,01/18,39	- <i>dmf</i>
	142-205	163	-	-	27,65/26,70	-H ₂ O, -2CO ₂
25	80-196	123	123	endo	22,14/23,88	-H ₂ O,
	196-233	150	-	-	12,02/11,81	-HCONH ₂
	233-324	278	278	endo	23,26/23,10	-2CO ₂
26	82-172	116, 144	120	endo	21,14/21,26	-H ₂ O, - <i>dmf</i>
	191-217	205	201	endo	11,96/10,52	-HCONH ₂
	232-290	271	271	endo	20,63/20,57	-2CO ₂
30	165-193	188	188	endo	20,91/20,52	-2 <i>dmso</i>
	193-231	215	215	endo	30,00/30,89	-4CH ₃ COO ⁻
	231-284	238	-	-	11,30/11,78	-2 HCONH ₂

Proprietăți luminescente

În acest paragraf sunt descrise proprietățile luminescente ale PC ai Cd(II) (**17-19**) și Zn(II) (**22, 24** și **25**) precum și a produșilor obținuți în urma evacuării moleculelor de solvent. În Figura 16 sunt prezentate spectrele de luminescență obținute pentru polimerii coordinativi ai Cd(II) (**17-19**) și Zn(II) (**22, 24, 25**). Din spectre se observă că toți compușii studiați prezintă luminescență în domeniul vizibil. Pentru compușii **17-19** se observă luminescență în domeniul 550-620 nm, iar compușii **22, 24** și **25** posedă luminescență pronunțată în intervalul 420-620 nm, ceea ce indică interacțiuni puternice ligand-ligand. Deoarece maximurile de luminescență ale tuturor spectrelor se află în intervale relativ înguste: 2,5–2,8 eV pentru compușii Cd(II) și 2,5–3,3 eV pentru compușii Zn(II), se poate presupune că luminescența este cauzată de tranzițiile $\pi-\pi^*$ în liganzi.

Compușii **17** și **19** au fost supuși desorbției în vacuum, cu scopul de a elimina solventul, după care au fost măsurate spectrele de luminescență și comparate cu cele ale compușilor inițiali. Ca rezultat, s-a observat că eliminarea moleculei de solvent *dmf* din cristal poate intensifica

esențial intensitatea luminescenței PC 1D (**17**) și (**19**). Datorită emisiilor fluorescente ale acestor compuși, ei pot fi utili ca materiale potențiale fotosensibile.

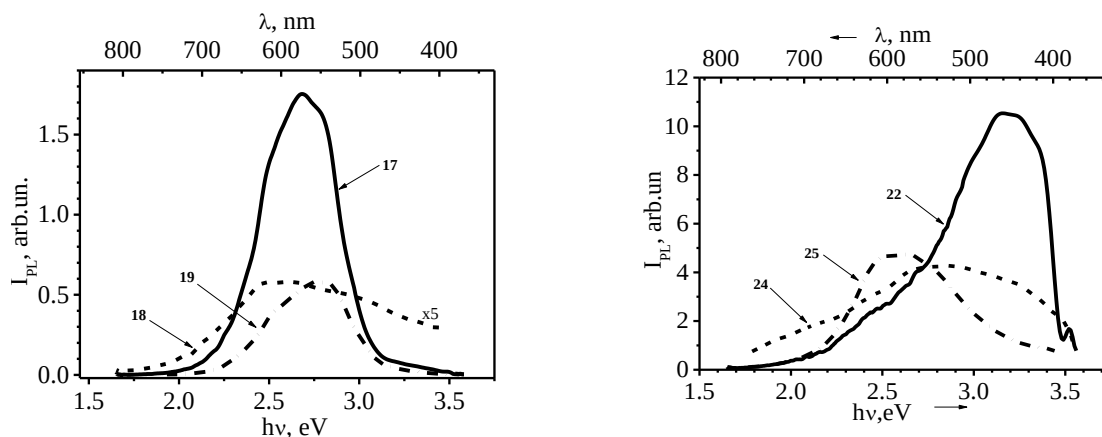


Fig. 16. Spectrele luminescenței compușilor Cd(II) și Zn(II), $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm.

4.4. Testări microbiologice ale compușilor Co(II), Zn(II), Cd(II) și Cu(II)

Compușii coordinativi ai metalelor de tranziție cu acizi carboxilici aromatici sunt studiați de mai mult timp datorită activității lor biologice. Activitatea antiinflamatoare și antibacteriană a compușilor carboxilici pe bază de metal, de obicei, este mai mare decât a acizilor înșiși. Ținând cont de aceste considerente, au fost selectați pentru testările microbiologice compușii izostructurali ai Co(II) **7** și Cd(II) **19**, Co(II) **10** și Zn(II) **27**, precum și compusul Cu(II) – **31** cu liganzi dicarboxilat și piridinici.

Proprietățile biologice ale compușilor coordinativi **7**, **10**, **19**, **27** și **31** au fost determinate pentru o serie de tulpini standarde de microorganisme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și fungii *Candida albicans*. Rezultatele testărilor microbiologice ale compușilor studiați pe aceste culturi au permis identificarea activității acestora și stabilirea influenței ionului de metal. Dintre probele studiate, compusul cuprului **31** și compușii cobaltului **7** și **10** manifestă cea mai pronunțată activitate; probele **31** și **7** evidențiindu-se atât prin efect bactericid, cât și fungicid. PC al cadmiului **19**, care este izostructural cu cel al cobaltului **7**, prezintă o activitate mai redusă față de bacteria Gram-negativă *E.coli*, totodată manifestă efect fungicid mai accentuat, comparativ cu proba **7**. În perechea compușilor izostructurali ai cobaltului **10** și zincului **27** se atestă un comportament diferit a probelor în raport cu culturile biologice studiate: compusul zincului posedă activitate sporită față de *E.coli*, totodată nu prezintă activitate antifungică.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI PRACTICE

Problema științifică soluționată constă în stabilirea condițiilor de sinteză și obținerea polimerilor coordinativi poroși, prin combinarea cationilor metalelor tranziționale Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi dicarboxilat aromatici și alifatici, mono- și bipiridinici care conțin cavități intermoleculare în care pot fi înglobate molecule mici.

Generalizând rezultatele obținute putem concluziona următoarele:

1. Au fost utilizate diverse metode de sinteză care au permis obținerea a **36** compuși coordinativi noi ai Co(II) [1, 8-10], Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu diferiți acizi dicarboxilici, liganzi piridinici, precum și cu liganzi piridincarboxilat. Utilizând metodele analitice de cercetare - spectroscopia IR, difracția razelor X pe monocristal și pulbere, analiza termică combinată, adsorbția gazelor, magnetochimia și luminescența, au fost studiate proprietățile fizico-chimice și particularitățile structurale ale compuşilor sintetizați.
2. S-au sintetizat compuși cu structură diferită: 2 compuși coordinativi binucleari și 34 polimeri coordinativi, dintre care 14 polimeri 1D, 18 - 2D și 2 - 3D.
3. S-a constatat că în combinațiile complexe ce conțin liganzi piridinici precum: *nia*, *izo-nia* și *S-nia*, și liganzi dicarboxilici, ligandul piridinic ocupă pozițiile axiale și cel carboxilat servește ca punte, iar grupele amido- contribuie la formarea legăturilor de hidrogen prin intermediul cărora se formează structuri supramoleculare stabile, care asigură reținerea moleculelor de *dmf* și apă [8-10].
4. Comportamentul termic a 14 compuși coordinativi a scos în evidență relația structură-proprietăți termice, inclusiv în seriile de compuși izostructurali. S-a constatat că efectul ligandului se resimte într-o măsură mai mare, comparativ cu cel al metalului, influența metalului fiind una minoră [8].
5. Studiul magnetic al compuşilor **4**, **5**, **8** și **10-13** indică prezența interacțiunilor de schimb antiferomagnetice slabe între centrele paramagnetice [8, 9].
6. Au fost determinate proprietățile mecanice ale cristalelor compusului cu liganzi carboxilici și piridinici. Rezultatele studiului au demonstrat că compusul stratificat **5** manifestă proprietăți mecanice anizotrope [1].
7. A fost demonstrată eficiența procedurii de vacuumare și încălzire simultană a monocristalelor în procesul de transformare MC-MC, aceasta a permis micșorarea temperaturii de transformare evitând degradarea termică a compusului [8, 10].
8. Din spectrele de luminescență s-a constatat că coordinarea ligandului piridinic la ionul de metal în compușii Cd(II), precum și prezența moleculei de *dmf* în cristal reduc semnificativ intensitatea luminescenței.

9. S-a demonstrat că în seria compușilor izostructurali ai Co(II) - Cd(II), Co(II) - Zn(II) și compusul Cu(II) cu liganzi piridinici și dicarboxilat, efectul antimicrobian al ionului de metal din compus față de bacteria *E.coli* se diminuează în ordinea Cu(II)>Zn(II)>Co(II)>Cd(II), iar activitatea antifungică descrește în șirul Cu(II)>Co(II)>Cd(II)>Zn(II).

RECOMANDĂRI PRACTICE

Pentru sinteza polimerilor coordinativi în baza liganzilor carboxilat și piridinici se recomandă de a utiliza sinteza convențională și ultrasonarea care au arătat o eficiență mai mare a randamentului și timpului necesar pentru sinteză.

Studiul transformărilor MC-MC petrecute la vacuumare și încălzire simultană permite micșorarea temperaturii transformărilor cu păstrarea integrității cristalelor. Se recomandă de a efectua astfel de transformări în vacuum la temperaturi cu 50-80 °C mai joase decât temperatura la care are loc eliminarea solventului în condiții normale.

Schimbarea semnificativă a luminiscenței compușilor Cd(II) odată cu eliminarea moleculelor de *dmf*, se recomandă de a fi utilizată în identificarea analitică a moleculelor care se adsorb-desorb reversibil.

Se recomandă de a studia în continuare compuşii complecși ai cuprului cu nicotinamida în calitate de preparate bactericide și fungicide, datorită activității sporite a acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. Criotor L. et al. Effects of anion and bipyridyl bridging ligand identity on the Co(II) coordination networks. In: Cryst. Growth Des., 2014, Vol.14, p. 3015–3025.
2. Huang F.-P. et al. Coordination Assemblies of Co(II)/Ni(II)/ Zn(II)/Cd(II) with Succinic Acid and Bent Connectors: Structural Diversity and Spin-Canted Antiferromagnetism. In: Cryst. Growth Des., 2012, Vol. 12, p. 1890–1898.
3. Vargova Z. et al. Utilization of IR spectral detailed analysis for coordination mode determination in novel Zn-cyclen-aminoacid complexes. In: Spectrochim. Acta, Part A, 2011, Vol. 78, p.788-793.
4. Pochodylo A.L., LaDuca R.L. A layered grid divalent cobalt coordination polymer constructed from ferromagnetically coupled linear trimeric units. In: Inorg. Chem. Comm., 2011, Vol. 14, p. 722-726.
5. Kurmoo M. Magnetic metal-organic frameworks. In: Chem. Soc. Rev., 2009, Vol. 38, p.1353-13379.
6. Friscic T. et al. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. In: Nature Chem., 2013, Vol. 5, p. 66-73.
7. Tan J.C., Cheetham A.K. Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships. In: Chem. Soc. Rev., 2011, Vol. 40, p. 1059-1080.
8. **Chișca D.** et al. Six flexible and rigid Co(II) coordination networks with dicarboxylate and nicotinamide-like ligands: impact of non-covalent interactions in retention of dimethylformamide solvent. In: Cryst. Growth Des., Vol. 16, 2016, p. 7011–7024.
9. **Chișca D.** et al. From pink to blue and back to pink again: changing the Co(II) ligation in a two-dimensional coordination network upon desolvation. In: CrystEngComm, 2016, Vol. 18, p. 384-389.
10. **Chișca D.** et al. MOF-71 as a degradation product in single crystal to single crystal transformation of new three-dimensional Co(II) 1,4-benzenedicarboxylate. In: Cryst. Comm., 2016, Vol. 18, p. 38-41.
11. Rosi N.L. et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. In: JACS, 2005, Vol. 127, p. 1504-1518.
12. Miles D.O. et al. Conformal transformation of [Co(bdc)(dmf)] (Co-MOF-71, bdc = 1, 4-benzenedicarboxylate, *dmf* = N,N-dimethylformamide) into porous electrochemically active cobalt hydroxide. In: Electrochem. Commun., 2013, Vol. 27, p. 9-13.
13. Mabbs F. E., Machin D. J. Magnetism and transition metal complexes. In: Dover Publ., Inc., New York, 2008, p. 240.

14. Adhikary C., Koner S. Structural and magnetic studies on copper(II) azido complexes. In: Coord. Chem. Rev., 2010, Vol. 254, p. 2933-2958.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

Articole în reviste de circulație internațională:

1. **Chisca D.** et al. Diaquabis(pyridine-2-carboxylato- κ^2 N , O)zinc dimethylformamide hemisolvate. In: Acta Cryst., 2013, E69, m454.
2. **Chisca D.** et al. Effects of anion and bipyridyl bridging ligand identity on the Co(II) coordination networks. In: Cryst.Growth.Des., 2014, Vol.14, p. 3015–3025.
3. **Chișca D.** Co(II) coordination networks based on two rigid dicarboxylic acids: synthesis, structures, and applications: a literature overview (2005-2015). In: Mold.J.Phys.Sci., 2015, Vol. 14, nr. 1-2, p. 14-34.
4. **Chisca D.** et al. New solvatomorph of tetrakis(μ_2 -acetato-o,o')-bis(isonicotinamide-n)-di-copper(II): synthesis, IR, TGA and X-ray study. In: Chem.J.Mold., 2015, Vol.10, nr.2, p. 33-39.
5. **Chisca D.** et al. From pink to blue and back to pink again: changing the Co(II) ligation in a two-dimensional coordination network upon desolvation. In: Cryst.Eng.Comm., 2016, Vol. 18, p. 384-389.
6. **Chisca D.** et al. MOF-71 as a degradation product in single crystal to single crystal transformation of new three-dimensional Co(II) 1,4-benzenedicarboxylate. In: Cryst.Eng.Comm., 2016, Vol. 18, p. 38-41.
7. **Chisca D.** et al. Six flexible and rigid Co(II) coordination networks with dicarboxylate and nicotinamide-like ligands: impact of non-covalent interactions in retention of dimethylformamide solvent. In: Cryst.Growth.Des., 2016, Vol. 16, p. 7011–7024.
8. **Chisca D.** et al. Solvent-rich layered cobalt(II) 1,4-benzenedicarboxylate based on binuclear $\{Co_2(\mu-OH_2)(RCOO)_2\}$ secondary building unit. In: J.Mol.Struct., 2017, Vol. 1137, p. 136-141.

Rezumat ale comunicărilor științifice:

1. **Chișca D.** et al. Synthesis and structure of new two-dimensional coordination polymer $[Co(CH_3COO)_3(bpe)(H_2O)]_n \cdot nDMF$. The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference Călimănești-Căciulata, 2012, România, p. 26.
2. **Chisca D.** et al. Preparation, structure and selected properties of new Co(II) crystalline solids. The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova, 2014, p. 62.

3. **Chisca D.** et al. Structure–mechanical properties correlation for the laminar solid $\{[\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5(\text{dmf})\}_n$. 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova 2014, p.164.
4. **Chisca D.** et al. Porous metal-organic frameworks of Co(II) terephthalate with nicotinamide and thioisonicotinamide ligands. 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2014, p.166.
5. **Chisca D.** Asamblarea și studiul spectroscopic al unor compuși coordinativi cu liganzi piridinici și carboxilici. Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători, Chișinău, 2014, p.20.
6. **Chișca D.** Sinteza, structura și proprietățile adsorptive ale polimerului 2D $\{[\text{Co}_2(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{bdc})_2(\text{S-nia})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})]\cdot \text{dmf}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători, Chișinău, 2015, p. 46.
7. **Chisca D.** et al. Cu(II) coordination polymers with picolinic acid and bipyridine ligands. The XVIII International Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”, Chisinau, Republic of Moldova, 2015, p. 48.
8. **Chisca D.** et al. Structure of one dimensional coordination polymer *catena*- $\{bis[\text{cadmium(II)}(\text{succinate})bis(\text{hydrosuccinate})\text{tetra (nicotinamide)}]\}$. The XVIII International Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”, Chisinau, Republic of Moldova, 2015, p. 47.
9. **Chisca D.** et al. Polymeric Co(II) dicarboxylates with nicotinamide-like pillars: crystal structures, dmf adsorption and magnetic properties. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2016, p.135.
10. **Chisca D.** et al. Layered Zn(II) and Cd(II) malonate coordination polymers with nicotinamide-like pillars. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2016, p.134.
11. **Chisca D.** et al. Mixed-ligand binuclear, 1D and 2D polymeric compounds of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with pyrazine carboxamide. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2016, p.131.

ADNOTARE

Chișca Diana, „Sinteza, structura și proprietățile polimerilor coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) cu liganzi carboxilici și piridinici”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2017. Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie din 191 referințe, volum total de 124 pagini, 9 tabele, 68 figuri și 6 anexe. Rezultatele obținute au fost publicate în 19 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: polimer coordinativ, liganzi carboxilat și piridinici, spectroscopia IR, difracția razelor X, analiza termică, adsorbție, luminescență, magnetism.

Domeniul de studiu: chimie anorganică.

Scopul și obiectivele lucrării. Sinteza și studiul prin diverse metode fizico-chimice a polimerilor coordinativi 1D, 2D și 3D ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi piridinici și carboxilat și identificarea potențialului aplicativ al lor. Pentru realizarea scopului propus s-au stabilit ca **obiective:** obținerea polimerilor coordinativi ai Co(II), Cd(II) și Zn(II) cu acizi mono- și dicarboxilici și liganzi mono- și bipyridinici; asamblarea combinațiilor complexe ale Cu(II) cu liganzi cu setul de atomi donori N, O; caracterizarea complexelor obținuți utilizând diferite metode de cercetare; evidențierea unor proprietăți utile ale combinațiilor complexe sintetizate.

Noutatea și originalitatea științifică constă în sinteza a 36 compuși coordinativi noi, inclusiv 34 polimeri coordinativi (14 polimeri 1D, 18 polimeri 2D, 2 polimeri 3D) și 2 compuși coordinativi binucleari pe baza Cu(II), ce conțin liganzi carboxilat și piridinici. Pentru prima dată au fost demonstrate exemple de transformări MC-MC pe polimeri coordinativi 1D ai Cd(II), 1D, 2D și 3D ai Co(II) și studiate proprietățile mecanice ale unui polimer coordinativ 2D.

Problema științifică soluționată. Au fost stabilite procedee optime de obținere a polimerilor coordinativi poroși, ce conțin cavități intermoleculare în care pot fi înglobate molecule mici, obținuți prin combinarea liganzilor dicarboxilat aromatici și alifatici, mono- și bipyridinici.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Teza contribuie la înțelegerea procesului de transformare MC-MC cu păstrarea rețelei cristaline. A fost evidențiată influența metalului, precum și a liganzilor din șirul acizilor dicarboxilici și piridinici asupra proprietăților compușilor sintetizați. Aplicabilitatea acestei lucrări rezidă în utilizarea compușilor coordinativi polimerici cu cavități și dimensiuni bine determinate ca materiale de perspectivă pentru adsorbția moleculelor mici. Compușii Co(II) și Cu(II) au demonstrat proprietăți bactericide pronunțate și pot fi utilizați ca inhibitori ai agenților patogeni microbieni.

Implementarea rezultatelor științifice. A fost demonstrată reversibilitatea procesului de evacuare și înglobare a moleculelor de solvent (*dmf*, apa) în rețeaua cristalină, ceea ce face ca astfel de rețele să fie atractive pentru aplicații cum ar fi adsorbția CO₂ din atmosferă.

АННОТАЦИЯ

Кишка Диана, „Синтез, структура и свойства координационных полимеров Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) с карбоксильными и пиридиновыми лигандами”, диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Кишинэу, 2017. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов и рекомендаций, библиографии из 191 ссылок, общий объем - 124 страниц, 9 таблиц, 68 рисунков и 6 приложений. Полученные результаты опубликованы в 19 научных работах.

Ключевые слова: координационный полимер, карбоксильные и пиридиновые лиганды, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ, адсорбция, люминесценция, магнетизм.

Область исследований: неорганическая химия.

Цель и задачи работы: Синтез различными химическими методами 1D, 2D и 3D координационных полимеров Co(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с пиридиновыми и карбоксильными лигандами и определение их прикладного потенциала. Для достижения данной цели были установлены **задачи:** получение координационных полимеров Co(II), Cd(II) и Zn(II) с моно- и дикарбоновыми кислотами и моно- и бипиридиновыми лигандами; синтез новых соединений Cu(II) с лигандами содержащими N- и O-донорные атомы; выделение некоторых полезных свойств синтезированных комплексов.

Новизна и научная оригинальность: синтез 36-и новых координационных соединений содержащих карбоксильные и пиридиновые лиганды. На некоторых примерах 1D координационных полимеров Cd(II) и Co(II), 2D и 3D - Co(II) исследованы превращения МК–МК, а также изучены механические свойства монокристалла со слоистой структурой.

Решенная научная проблема: Используя ароматические и алифатические моно- и полидентатные лиганды, разработаны оптимальные и эффективные приемы получения пористых координационных полимеров, которые содержат межмолекулярные полости и которые адсорбируют малые молекулы.

Теоретическая и практическая значимость работы: диссертация вносит вклад в понимание процессов перестройки/сохранения координационного каркаса в ходе процессов преобразования МК–МК. Прикладной аспект работы состоит в использовании пористых КП-ов в качестве материалов для обратимых процессов адсорбции/десорбции малых молекул. Соединения Co(II) и Cu(II) могут быть использованы в качестве ингибиторов болезнетворных микроорганизмов.

Внедрение научных результатов: На 4-х примерах доказана обратимость процесса эвакуации и поглощения молекул растворителя в кристаллической решетке, что делает новые соединения привлекательными для таких процессов, как адсорбция CO₂ из атмосферы.

ANNOTATION

Chisca Diana, „**Synthesis, structure and properties of the coordination polymers of Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) with carboxylic and pyridine ligands**”, PhD thesis in chemistry, Chisinau, 2017. The thesis includes 124 pages and consists of introduction, four chapters, conclusions and recommendations, 191 bibliography sources, 9 tables, 68 figures and 6 annexes. The obtained results were summarized in 19 publications.

Keywords: coordination polymer, carboxylic and pyridine ligands, IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis, adsorption, magnetism, luminescence.

Field of research: inorganic chemistry.

The purpose and objectives of the thesis: Synthesis and study by using different physico-chemical methods of 1D, 2D and 3D coordination polymers of Co(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with carboxylic and pyridine-type ligands, and identification of their eventual application fields. To achieve this purpose the following **objectives** were established: to obtain coordination polymers of Co(II), Cd(II) and Zn(II) with mono- and dicarboxylic acids and mono- and bipyridine ligands; to study the assembling of Cu(II) complexes with ligands containing N,O-donor sets; characterization of obtained complexes using different research methods; to determine the useful properties of synthesized compounds.

Scientific novelty: 36 new coordination compounds that include 34 coordination polymers: 14 1D, 18 2D, 2 3D coordination polymers and 2 binuclear complexes, which contain carboxylic and pyridine-type ligands. For the first time have been shown examples of SC-SC transformations on one dimensional coordination polymer of Cd(II), Co(II) și 2D, 3D of Co(II) and mechanical properties of one Co(II) 2D coordination polymer were studied.

Scientific problem solved: optimal and efficient methods were established for obtaining coordination polymers, that contain intermolecular cavities, which can be occupied by small guest molecules, which were obtained by the combination of aromatic and aliphatic mono- and bipyridine ligands.

The theoretical significance and value of the work: The thesis contributes to the understanding of the processes SC-SC transformation with keeping the crystal lattice. It was revealed the influence of the metal and of pyridine and dicarboxylic ligands on the properties of the synthesized compounds. Applicability of this work lies in the use of newly synthesized polymeric coordination compounds with well-defined structures as prospective sponge materials for reversible release-uptake of the small molecules. The selected compounds of Co(II) and Cu(II) may be used as inhibitors of microbial pathogens.

Implementation of the results: It was demonstrated the reversibility of the evacuation an enclosing process of the molecules in the crystal lattice, which makes such networks attractive targets for applications in the adsorption of harmful gases, for example, CO₂ from the atmosphere.

CHIȘCA DIANA

**SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE POLIMERILOR
COORDINATIVI AI Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) CU LIGANZI
CARBOXILICI ȘI PIRIDINICI**

141.01-CHIMIE ANORGANICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 28 iunie 2017

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie offset. Tipar offset.

Tiraj 100 ex.

Coli de tipar: 1,8 coli de autor

Comanda Nr. 22

Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Tiraspol
str. Iablochkin 5, Chișinău, MD 2069