INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris C.Z.U: 546.30-32:678.86(043.2)

CHIŞCA 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

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific

Consultant stiințific

Dig

Coropceanu Eduard,

Doctor în științe chimice Fonari Marina,

Doctor în științe chimice

MH Ding

Chișca Diana

Autorul

CHIŞINĂU, 2017

© Chișca Diana, 2017

MULŢUMIRI

Sunt profund recunoscătoare tuturor acelora, care de-a lungul anilor au contribuit la formarea mea profesională și le mulțumesc pentru sprijinul acordat în elaborarea acestei lucrări, colaborarea productivă și încrederea acordată.

Aduc alese mulțumiri conducătorilor științifici, dnei dr. *Marina Fonari* și dlui dr. *Eduard Coropceanu*, pentru îndrumare și sprijin în găsirea celor mai bune soluții, precum și pentru faptul că mi-au oferit oportunități pentru realizarea obiectivelor propuse. Mulțumesc dnei *Marina Fonari* pentru discuțiile constructive și sfaturile referitoare la abordarea pe care trebuie să o adopt în scopul obținerii unor rezultate relevante.

Țin să mulțumesc, de asemenea, colegei mele, dnei dr. *Lilia Croitor*, pentru ajutorul și susținerea permanent acordată.

Sunt nespus de mult recunoscătoare colectivului Laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului "T. I. Malinowski" al AȘM, în care activez, pentru atmosfera prietenoasă și încrederea acordată pe parcursul formării mele profesionale. De asemenea țin să mulțumesc dnei dr. *Svetlana Baca*, dnei dr. *Paulina Bouroș* și dlui dr. *Victor Kravtsov* pentru colaborare și sfaturile competente acordate pe parcursul anilor de doctorat.

Mulțumirile mele sunt adresate, de asemenea, colectivului Laboratorului Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie al AȘM, în special dlui dr. hab. *Ion Bulhac*, pentru inițierea în domeniul chimiei compușilor coordinativi, acesta fiind punctul de plecare în activitatea mea științifică.

Dedic teza dată fiicelor mele și țin să îmi cer scuze de la ele pentru clipele când nu am fost alături în timpul scrierii acestei teze. Mulțumesc nespus de mult familiei mele pentru dragostea care o simt mereu și pentru sprijinul necondiționat pe care mi-l oferă.

> Cu deosebită considerație, Diana Chișca

CUPRINS

	ADNOTARE
	АННОТАЦИЯ
	ANNOTATION
	LISTA ABREVIERILOR
	INTRODUCERE
1.	PROIECTAREA ȘI OBȚINEREA POLIMERILOR COORDINATIVI ÎN
	BAZA LIGANZILOR PIRIDINICI ȘI CARBOXILAT CU METALE
	TRANZIȚIONALE. METODE DE SINTEZĂ ȘI PROPRIETĂȚI
1.1.	Structuri polimerice: introducere generală și metode de sinteză
1.2.	Compuși coordinativi cu liganzi carboxilat, piridinici și piridin-carboxilat
1.3.	Domenii de aplicare
1.4.	Concluzii la capitolul 1
2.	METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE
2.1.	Sinteza polimerilor coordinativi în baza Co(II), Zn(II), Cd(II) și Cu(II)
2.2.	Metode de analiză și cercetare
2.3.	Concluzii la capitolul 2
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
3.2.	Combinații complexe polimerice 1D, 2D și 3D ale Co(II) cu liganzi dicarboxilat și
	derivați ai nicotinamidei
3.3.	Proprietăți fizico-chimice ale compușilor Co(II)
3.4.	Concluzii la capitolul 3
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)
4.2.	Combinații complexe polimerice ale Cu(II)
4.3.	Proprietăți fizico-chimice ale compușilor Zn(II), Cd(II) și Cu(II)
4.4.	Testări microbiologice ale compușilor Co(II), Zn(II), Cd(II) și Cu(II)
4.5.	Concluzii la capitolul 4
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI PRACTICE
	BIBLIOGRAFIE

ANEXE	140
Anexa 1. Datele cristalografice și parametrii de structură ai compușilor 1-36	141
Anexa 2. Curbele termoanalitice și izotermele de adsorbție-desorbție ale compușilor	
Co(II)	147
Anexa 3. Curbele termoanalitice ale compușilor Zn(II) și Cd(II)	149
Anexa 4. Rezultatele testărilor microbiologice	152
Anexa 5. Formulele moleculare ale compușilor descriși în teză și tipului lor (polimeri	
1D, 2D, 3D, dimeri)	
Anexa 6. Sinteza și structura monomerului [Zn(pic) ₂ (H ₂ O) ₂]·0.5dmf	157
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	
CURRICULUM VITAE	159

ADNOTARE

Chişca 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 monoși dicarboxilici și liganzi mono- și bipiridinici; asamblarea combinațiilor complexe ale Cu(II) cu liganzi cu seturi de atomi donori N, O; caracterizarea complecșilor 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 bipiridinici.

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), 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 CO_2 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 MK–MK, 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.

7

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 physicochemical 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) şi 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, CO_2 from the atmosphere.

LISTA ABREVIERILOR

PC	polimer coordinativ
MOF	rețele metal-organice poroase
nia	nicotinamidă
izo-nia	izo-nicotinamidă
dpi	4,4'-dipiridil
dps	4,4'-dipiridilsulfură
dpe	4,4'-dipiridiletan
dpp	4,4'-dipiridilpropan
S-nia	tionicotinamidă
H ₂ bdc	acid 1,4-benzendicarboxilic
H ₂ suc	acid succinic
H ₂ adi	acid adipic
H ₂ mal	acid malonic
Hpic	acid piridin-2-carboxilic
pca	pirazincarboxamidă
dmso	N, N'-dimetilsulfoxidă
dmf	N, N'-dimetilformamidă
TGA	analiza termogravimetrică
DTG	analiza termică derivată
DTA	analiza termică diferențială
MC-MC	monocristal-monocristal
μ	coordinare monodentată punte
μ_2	coordinare bidentată punte
CSD	baza de date Structurale Cambridge
fs	foarte slab
S	slab
m	mediu
р	puternic
fp	foarte puternic
1D	unidimensional
2D	bidimensional
3D	tridimensional

λ_{exc}	lungimea de undă de excitare
δ	vibrație de deformație
ν	vibrație de alungire
μ_{eff}	moment magnetic efectiv
NI	nanoindentare
\mathbf{M}_{m}	magnetizarea molară
MIL	material al Institutului Lavoisier
HKUST	material al Universității de Științe și Tehnologie din Hong Kong
PCN	rețele coordinative poroase
IRMOF	rețele metalorganice izoreticulare
UFC	unități formatoare de colonii

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța problemei abordate

Compușii coordinativi, inclusiv carcasele metal-organice 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, obținerea de suporturi fizice pentru stocarea și prelucrarea informației, în procese catalitice omogene și eterogene, pentru adsorbția gazelor, transportarea medicamentelor în interiorul organismelor etc. De regulă, utilizarea polimerilor coordinativi în astfel de domenii necesită o puritate sporită, rețele cristaline stabile și prezența porilor de o anumită dimensiune.

În ultimele decenii sunt publicate multe lucrări, obiectivul cărora include sinteza, caracteristicile de structură și proprietățile polimerilor coordinativi. O aplicabilitate largă în domeniul sintezei polimerilor coordinativi au căpătat așa metode ca: evaporarea lentă, iradierea cu microunde, metoda electrochimică, mecanochimică, solvotermală și ultrasonarea. Sinteza polimerilor coordinativi poate fi efectuată în fază lichidă prin amestecarea soluțiilor de sare și liganzi sau prin adăugare de solvent la amestecul solid de sare și ligand. Metoda solvotermală este cel mai des utilizată în sinteza polimerilor coordinitivi, celelalte considerându-se a fi metode alternative. Evaporarea lentă este aplicată frecvent în ultimele decenii și constituie un proces reglabil de cristalizare. Modificând temperatura, valoarea pH-ului, solventul, raportul dintre ionii de metale, se pot obține polimerii coordinativi doriți. Sinteza reticulară oferă posibilitatea de a proiecta rețele extinse pornind de la blocuri moleculare rigide, bine definite, care își păstrează structura pe parcursul procesului de sinteză. Ca rezultat, are loc asamblarea blocurilor moleculare în rețele predeterminate care sunt unite prin legături trainice în cristal.

În prezent activitatea de cercetare este orientată spre proiectarea dirijată și construirea polimerilor coordinativi cu liganzi micști, cum ar fi blocurile de construcție formate din liganzi de tip bipiridinici și policarboxilat. O astfel de alegere se explică prin faptul că liganzii de tip bipiridină se leagă ca ligand bidentat, iar cei policarboxilat pot avea formă anionică sau protonată, furnizând 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, care își păstrează cristalinitatea în reacțiile de schimb dintre anionii sau cationii oaspeți sau în reacțiile de substituție la centrul metalic, prin transformarea monocristalului în monocristal MC-MC ("single-crystal-to-single-crystal" (SC-SC)), prezintă o nouă clasă de materiale și pot fi considerați recipiente moleculare. Astfel de reacții sunt importante pentru cataliza eterogenă și pot fi utilizate pentru obținerea sistemelor înbunătățite de adsorbție a gazelor. De asemenea, acestea pot fi utilizate pentru obținerea materialelor fotocatalitice noi în vederea degradării poluanților organici prin metode ecologice.

Studiul proprietăților luminescente ale PC constituie un domeniu de interes sporit datorită aplicațiilor lor posibile în dispozitive optoelectronice sau ca senzori fluorescenți. PC sunt adesea mai stabili decât speciile pur organice, iar emisiile fluorescente ale liganzilor liberi, de obicei, sunt mai slabe decât ale PC. Deci, astfel de materiale pot fi utilizate ca potențiali candidați în proiectarea dispozitivelor emițătoare de lumină de tip diodă.

Proprietățile magnetice ale polimerilor coordinativi au o importanță fundamentală pentru multe aplicații industriale, precum producerea diferitor tipuri de materiale cu constante dielectrice dirijate, acestea fiind utilizate la fabricarea cutiilor de rezonanță dielectrică, a filtrelor, a condensatoarelor ceramice cu multe straturi dependente de câmp magnetic, a magneților moleculari etc.

Apariția unui număr mare de specii microbiene rezistente la medicamentele cunoscute [1] presupune o cercetare aprofundată cu scopul de a obține preparate antimicrobiene noi. Una din posibilitățile de îmbunătățire a proprietăților medicamentelor deja cunoscute, care de regulă sunt substanțe organice, este complexarea acestora cu ionii de metale [2]. Formarea unor asemenea complecși contribuie la creșterea activității biologice [3]. În acest sens, un rol important îl au ionii metalelor cobalt (II), zinc(II) și cupru(II), aceștia participând la diferite procese biologice și contribuind la formarea unor complecși neobișnuiți din punct de vedere chimic cu activitate biologică [4].

Luând în considerare aplicabilitatea pe larg a PC în diferite domenii de activitate umană, este foarte important de a găsi o metodă optimă de sinteză a polimerilor coordinativi cu proprietăți prestabilite. Sinteza și studiul compușilor coordinativi ai cobaltului, cuprului, zincului și cadmiului cu liganzi carboxilat și piridinici constituie o direcție modernă de o importanță majoră în chimia coordinativă.

Lucrarea a fost efectuată în Laboratorul *Chimie Coordinativă* al Institutului de Chimie al AȘM în cadrul proiectului instituțional aplicativ 11.817.08.24A "Sinteza și studiul complecșilor și nanoparticulelor în calitate de substanțe biologic active înalt poroase și puncte cuantice pentru biologie, agricultură și sorbție" (2011-2014) și în Laboratorul *Metode Fizice de Studiere a*

Solidului "*T.I. Malinowski*" al Institutului de Fizică Aplicată al AŞM în cadrul proiectului 14.518.02.04A "Ingineria cristalelor la crearea materialelor metalorganice cu proprietăți cooperative" (2014-2015), proiectului instituțional fundamental 15.817.02.06F "Materiale multifuncționale oxicalcogenice și metalorganice cu proprietăți magnetice, adsorbtive și luminescente avansate: sintetizare, studiu experimental, modelare și aplicații" (2015-2018), proiectului internațional, finanțat de SCOPES, IZ73Z0_152404/1 "Sinteza, studiul experimental și teoretic al materialelor magnetice bistabile bazate pe clusterii combinați în baza metalelor 3d și 3d-4f: Perspective pentru aplicații practice." (2014-2017), proiectului Moldo-Italian 15.820.16.02.01/It "Investigarea materialelor metalorganice multifuncționale necentrosimetrice noi pentru aplicații optoelectronice" (2015-2016), precum și în cadrul proiectelor pentru tineri cercetători 14.819.02.21A "Sinteza și studiul compușilor coordinativi ai unor metale tranziționale cu proprietăți utile și arhitectură supramoleculară" (2014-2015) și 15.819.02.03F "Elaborarea designului și fabricarea compușilor coordinativi în baza metalelor 3d și liganzilor polidentați cu diverse seturi de atomi donori" (2015-2016).

Scopul și obiectivele tezei

Scopul acestei lucrări a fost de a obține polimeri coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi piridinici și carboxilat, studiul lor prin diferite metode fizico-chimice, precum și identificarea potențialului aplicativ. Pentru realizarea scopului cercetării s-au stabilit următoarele obiective:

- identificarea unor liganzi ce prezintă interes pentru asamblarea compuşilor coordinativi de tip polimeric cu compoziție, arhitectură şi proprietăți noi;
- realizarea sintezei compuşilor coordinativi ai Co(II) în baza unor liganzi bipiridinici 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 piridin-carboxilat;
- caracterizarea complecșilor obținuți utilizând diferite metode de cercetare moderne;
- determinarea unor proprietăți utile ale combinațiilor complexe sintetizate.

Noutatea științifică a rezultatelor obținute

• Prin diferite metode cunoscute și perfecționate (evaporarea lentă, solvotermală, ultrasonare), au fost sintetizați și studiați 36 compuși coordinativi. S-a demonstrat că

natura solventului, temperatura, pH-ul, concentrația reactanților constituie factori importanți și chiar determinanți în obținerea combinațiilor complexe.

- Seria de compuşi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) şi Cd(II) a fost supusă analizei termice, din care s-a determinat domeniile de stabilitate a lor şi temperatura la care poate fi eliminat solventul din rețeaua cristalină.
- S-a constatat că anionul trifluoroacetat în comparație cu anionul acetat coordinează la metal doar în mod monodentat.
- Pentru prima dată au fost studiate proprietățile mecanice ale unui cristal din clasa de compuşi sintetizați.
- S-a demonstrat că legăturile de hidrogen formate datorită grupelor funcționale amino- și carboxilice leagă compușii coordinativi și formează structuri supramoleculare cu o flexibilitate specifică, capabile să încorporeze molecule oaspete în interior sau între starturile coordinative.
- S-au obținut patru compuşi desolvatați în urma încălzirii în vacuum a compuşilor cu păstrarea rețelei cristaline a lor și s-au confirmat structurile lor prin difracția razelor X pe monocristal.
- Au fost evidențiate proprietățile mecanice, magnetice, luminescente, precum și cele adsorbtiv-desorbtive pentru combinațiile complexe obținute.

Problema științifică soluționată

S-au stabilit procedee optime, s-au obținut și s-au investigat noi compuși coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) în baza liganzilor pridinici și carboxilat ce conțin cavități intermoleculare, formate datorită legăturilor de hidrogen, în care pot fi înglobate molecule mici de tip oaspete. Totodată, a fost demonstrată posibilitatea eliminării solventului din rețea cu păstrarea cristalinității complexului.

Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

Importanța teoretică a lucrării constă în alcătuirea schemelor de sinteză și obținerea combinațiilor complexe noi ale Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II). Rezultatele experimentale spectroscopice, ale difracției razelor X, ale măsurătorilor magnetice permit lărgirea cunoștințelor despre această clasă de compuși. Prin studiul termogravimetric a fost determinată stabilitatea termică a rețelelor cristaline. Transformările MC-MC ale polimerilor $\{[Co(adi)(izo-nia)_2]\cdot dmf\}_n$ (7), $\{[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(S-nia)_2(H_2O)(dmf)]\cdot 2dmf\cdot H_2O\}_n$ (12), $\{[Co(\mu_2-DH_2)(bdc)_2(S-nia)_2(H_2O)(dmf)]\cdot 2dmf\cdot H_2O\}_n$ $OH_2)(bdc)(H_2O)(dmf)]\cdot 0.5H_2O_n$ (14) și { $[Cd(adi)(izo-nia)_2]\cdot dmf_n$ (19) au avut loc cu păstrarea carcasei sale polimerice principale în 7 și 19 și o schimbare în poliedrele de coordinare ale complecșilor 12 și 14.

Importanța practică constă în sintetiza noilor compuși izostructurali ai Co(II), Zn(II) și Cd(II) și studierea influenței ionului de metal asupra proprietăților fizico-chimice ale complexului. Eliminând solventul *dmf* din rețeaua cristalină, s-a demonstrat influența acestuia 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) a condus la evidențierea activității antimicrobiene și antifungice a acestora.

Aprobarea rezultatelor și publicații

Rezultatele principale ale tezei au fost prezentate în 11 rezumate ale comunicărilor însoțite de postere la:

- 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 (Chişinău, Moldova, 2014);
- 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chişinău, 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. (Chişinău, Moldova, 2016).

Principalele rezultate ale tezei au fost publicate în următoarele articole:

- Croitor L., Chişca D., Coropceanu E. B., and Fonari M. S. Diaquabis(pyridine-2carboxylato-κ₂ N, O)zinc dimethylformamide hemisolvate. In: Acta Cryst. 2013, E69, m454;
- Croitor L., Coropceanu E. B., Chişca D., Baca S. G., Leusen J. van, Kögerler P., Bourosh P., Kravtsov V. Ch., Grabco D., Pyrtsac C, and Fonari M. S. Effects of anion and bipyridyl bridging ligand identity on the Co(II) coordination networks. In: Cryst.Growth.Des. 2014, Vol.14, p. 3015–3025;
- Chişca 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;

- Chişca D., Coropceanu E. B., Petuhov O., Croitor L. New solvatomorph of tetrakis(µ₂-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;
- Chişca D., Croitor L., Coropceanu E. B., Petuhov O., Baca S., Krämer K, Liu S.-X., Decurtins S, Rivera-Jacquez H. J, Masunov A. E., Fonari M. S. 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;
- Chişca D., Croitor L., Petuhov O., Coropceanu E. B., and Fonari M. S. 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;
- Chişca D., Croitor L., Coropceanu E.B., Petuhov O., Volodina G., Baca S. G., Krämer K.W., Decurtins S., Hauser J., Liu S.-X., and Fonari M.S. 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;
- Croitor L., Chişca D., Coropceanu E. B., Volodina G. F., Petuhov O., Fonari M.S. Solventrich layered cobalt(II) 1,4-benzenedicarboxylate based on binuclear {Co₂(μ-OH₂)(RCOO)₂} secondary building unit. In: J.Mol.Struct., Vol. 1137, 2017, p. 136-141.

Sumarul compartimentelor tezei

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 191 de surse, șase anexe, 124 de pagini text de bază, 68 de figuri și 9 tabele, volumul total al tezei fiind de 160 de pagini.

În introducere este argumentată actualitatea și importanța problemei abordate, sunt formulate scopul și obiectivele tezei, este descrisă noutatea științifică a rezultatelor obținute, importanța teoretică și practică, aprobarea rezultatelor și lista publicațiilor la tema tezei.

Capitolul 1, "*Proiectarea și obținerea polimerilor coordinativi în baza lignazilor piridinici și carboxilat cu metale tranziționale. Metode de sinteză și proprietăți*", este compus din patru subcapitole, în care este analizat studiul actual al dezvoltării în domeniul polimerilor coordinativi. Capitolul începe cu unele detalii despre studiul polimerilor coordinativi poroși și descrierea metodelor de preparare, precum metoda solvotermală, ultrasonarea, iradierea cu microunde, electrochimică, mecanochimică și sinteza *in situ*. Se menționează descrierea compușilor coordinativi ce conțin funcții carboxilice, piridinice, precum și liganzi piridin-carboxilat, modul de coordinare al acestora, metodele de sinteză și domeniile posibile de utilizare. Capitolul se încheie cu principalele domenii de aplicare a polimerilor coordinativi cu liganzi dicarboxilat și piridinici și concluzii.

Capitolul "*Metode de sinteză, analiză și cercetare*" este structurat în trei subcapitole, în care sunt prezentate metodele de sinteză, separare și purificare a compușilor coordinativi, rezultatele analizelor elementale, metodologia de stabilire a compoziției, structurii, precum și descrierea informativă a utilajului.

Capitolul 3, "*Polimeri coordinativi ai Co(II) cu liganzi carboxilat și piridinici. Structură și proprietăți*", conține patru subcapitole și include schemele de sinteză, rezultatele investigațiilor spectrale IR, a difracției razelor X pe monocristal, termogravimetrice, studierea porozității având ca scop posibilitatea de utilizare a combinațiilor complexe obținute în calitate de materiale adsorbtive noi, precum și examinarea proprietăților magneto-chimice și mecanice ale compușilor obținuți. Concluziile generale încheie capitolul dat.

Capitolul 4, "*Polimeri coordinativi ai Zn(II), Cd(II) și Cu(II) cu liganzi carboxilat și piridinici. Structură și proprietăți*", conține cinci subcapitole și include sinteza și studiul polimerilor coordinativi ai Zn(II), Cd(II) și Cu(II), rezultatele investigațiilor spectrale IR, ale difracției razelor X pe monocristal, ale analizei termice, luminescente, precum și cele ale testărilor microbiologice ale unor compuși.

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

1.1. Structuri polimerice: introducere generală și metode de sinteză.

Proiectarea și obținerea PC constituie un domeniu de studiu interesant datorită topologiilor lor structurale, precum și posibilităților de aplicare în diferite domenii ca: luminescența, adsorbția gazelor, optica neliniară, magnetism, cataliză, schimb de ioni ș.a. [5-10]. Există o varietate de factori care influențează structura și proprietățile PC, mai ales posibilitățile și poliedrul de coordinare a ionilor de metal, funcționalitatea, flexibilitatea, simetria lungimilor, grupele substituente ale liganzilor organici și condițiile de sinteză. Printre aceste condiții, liganzii organici, de asemenea, joacă un rol important în construcția noilor rețele metalorganice (MOF) [11-13].

În ultimele două decenii, sinteza rețelelor metalorganice poroase a atras o atenție deosebită datorită posibilităților de obținere a unei varietăți de structuri estetic interesante și de aplicare a acestora în domenii legate de materialele poroase [14]. MOF-urile, cunoscute ca polimeri coordinativi poroși [15], reprezintă o clasă de materiale poroase în curs de dezvoltare formate prin legături coordinative între cationii metalelor tranziționale și liganzii organici polidentați [16-19]. Datorită tendinței de îmbunătățire structurală și funcțională a MOF-urilor, acesta a devenit unul dintre domeniile cu cea mai rapidă dezvoltare în chimia coordinativă, lucru demonstrat de numărul mare de structuri, publicații și referințe bibliografice în curs de dezvoltare, precum și de creșterea constantă a domeniului de cercetare. Un impuls inițial pentru cercetarea MOF-urilor îl constituie obținerea materialelor poroase anorganice-organice asemănătoare zeoliților. Astfel, începând cu anul 1990, a crescut interesul față de polimerii coordinativi poroși. În 1989 [20] și 1990, savanții Hoskins și Robson au pus baza viitoarelor MOF-uri. În lucrarea lor ei au presupus, ceea ce ulterior a fost demonstrat de mai mulți savanți din lume, formarea unei game largi de solide stabile, cristaline, microporoase, utilizate pe scară largă în adsorbția gazelor, cataliză, separare etc.

În anul 1995, Yaghi ș.a. [21, 22] au popularizat termenul MOF prin structura stratificată a Co, care prezenta proprietăți adsorbtive. În 1997, Kondo ș.a. [23] au raportat despre MOF-ul 3D care manifestă proprietăți adsorbtive la temperatura camerei. Începând cu anul 2002, Barthelet ș.a. au raportat despre MOF-urile poroase flexibile și neflexibile: $V^{III}(OH)$ {bdc}·*x*(H₂bdc) (MIL-47) [24], Cr^{III}(OH)·{bdc}·xH₂bdc·yH₂O (MIL-53) [25], și [M₃O(H₂O)₂X(dicarbox)₃]·oaspete, (M = Fe, Cr; X = F, Cl, acetat) (MIL-88) [26].

Conceptul de chimie izoreticulară [27] a devenit cunoscut în anul 2002 printr-o serie de dicarboxilați ai Zn, dar și ai altor materiale. Compușii cu liganzi micști, cum ar fi

 $[M_2(dicarboxilat)_2(diamin)]$ (M = Zn, Cu), s-au dovedit a fi o clasă flexibilă în baza cărora au fost efectuate numeroase studii prin modificarea celor două componente organice [28]. Cele mai multe dintre rețelele metalorganice au o structură supramoleculară stratificată, în care metalele sunt unite prin punți. Astfel se formează structuri unidimensionale – sub formă de lanț, bidimensionale – stratificate sau tridimensionale – rețele cu micropori. Dintre acestea, rețelele bidimensionale stratificate sunt cel mai des întâlnite.

Sinteza MOF-urilor are loc în solvent la temperaturi în intervalul temperatura camerei – 250 °C. Energia este introdusă prin surse de încălzire convenționale, adică căldura este transferată de la sursa fierbinte, cuptor sau prin convecție. În mod alternativ, energia mai poate fi introdusă prin potențial electric, radiații electromagnetice, unde mecanice, ultrasunet etc. Sursa de energie este strâns legată de durata, presiunea și energia moleculelor introduse în sistem [29], fiecare dintre acești parametri poate avea o influență puternică asupra produsului format și asupra dimensionalității sale. Este important de a selecta metode alternative, care ar putea conduce la formarea compușilor cu diverse dimensiuni ale particulelor și cu structuri diferite. De exemplu, particulele de diferite dimensiuni, în materialele poroase, pot influența difuzia moleculelor oaspete, care au un impact direct asupra reacțiilor catalitice sau la adsorbția și separarea moleculelor.

Pentru a sintetiza MOF-uri, au fost aplicate diferite metode de sinteză ca: evaporarea lentă, iradierea cu microunde, electrochimică, mecanochimică, solvotermală și ultrasonare (Figura 1.1) [30].



Fig. 1.1. Metodele de sinteză și condițiile utilizate pentru prepararea rețelelor metalorganice

Majoritatea MOF-urilor se obțin în fază lichidă, în care soluțiile separate de sare și ligand sunt amestecate între ele sau solventul se adăugă la amestecul solid de sare și ligand într-un vas de reacție. Selectarea solventului pentru faza lichidă a reacțiilor constituie baza anumitor aspecte - reactivitatea, solubilitatea, potențialul redox etc. MOF-urile pot fi sintetizate și în fază solidă, această metodă fiind mai rapidă și mai ușoară în realizare, însă astfel este mai dificil de a obține monocristale pentru determinarea structurii [31].

Una dintre metodele tradiționale de obținere a MOF-urilor este evaporarea lentă a solventului din soluție la temperatura camerei, însă necesită mai mult timp în comparație cu alte metode cunoscute. Uneori, în reacții se utilizează amestecuri de solvenți care contribuie la creșterea solubilității reactanților și la sporirea procesului de evaporare prin încălzire. Această metodă se utilizează la formarea cristalelor moleculare sau ionice, fiind posibilă modificarea conditiilor de reactie, a nivelului de formare a nucleului si de crestere a lor. Pentru cresterea cristalelor în soluție, concentrația reactanților trebuie să fie ajustată până la punctul critic de formare a lor, aceasta poate avea loc prin modificarea temperaturii sau evaporarea solventului. MOF-urile renumite, precum $Zn_4O(C_8H_2O_6)_3$ (MOF-5), $Zn_2(C_8H_2O_6)$ (MOF-74), $Zn_4O(C_{27}H_{15}O_6)_2$ (MOF-177) sau $[Cu_3(1,3,5-btc)_2(H_2O)_3]_n$ (HKUST-1), au fost obtinute prin amestecarea reactanților și evaporarea lentă la temperatura camerei [32-34]. Uneori, metoda dată mai este numită metodă directă de precipitare și arată că cristalizarea unor MOF-uri trebuie să aibă loc în intervale scurte de timp.

Metoda de sinteză solvotermală constituie un instrument eficient pentru a accelera descoperirea noilor compuși și a optimiza procesul de sinteză [31, 35]. Acesta este efectuat în vase închise, sub presiune, la temperaturi mai mari decât punctul de fierbere a solventului. În astfel de condiții, reactanții pot suferi modificări destul de neașteptate, care sunt însoțite de formarea morfologiilor nanodimensionale. Solvenții cel mai des utilizați în astfel de condiții sunt dimetilformamida, dietilformamida, acetonitrilul, acetona, etanolul, metanolul etc. Amestecurile de solvenți se utilizează atunci când reactanții au solubilitate diferită. Importanța solventului este demonstrată în procesul de obținere a structurilor 2D fluorurate: [Cu2(hfbba)2(3-mepi)2]3.2dmf.3mepi (F-MOF-4), [Cu₂(hfbba)₂(3-mepi)₂] (Cu-F-MOF-4B) și [Zn₂(hfbba)₂(3-mepi)₂]₃·3-mepi (Zn-F-MOF-4B), în care produsul de reacție variază în dependență de solventul utilizat [36]. Aceștia au fost obținuți prin reacția solvotermală a Cu(NO₃)₂·3H₂O cu acidul 4, 4'-(hexafluoroizopropiliden)bis-benzoic (*H*₂*hfbba*) și ligandul terminal monodentat 3-metilpiridin, 3-picolin (3-mepi) în prezența solvenților dmf și N,N'-dietilformamidei (def). În cazul utilizării în calitate de solvent a dmf, se obține complexul F-MOF-4, iar la utilizarea def se obține (Cu-F-MOF-4B) și (Zn-F-MOF-4B).

Iradierea cu microunde se bazează pe interacțiunea undelor electromagnetice cu sarcini electrice mobile, acestea pot fi molecule polare/ioni de solvent în soluție sau electroni/ioni în substanța solidă. Prin această metodă, sinteza MOF-urilor durează până la 4 ore la temperatura de 100 °C. Mai multe MOF-uri ale metalelor di- și trivalente pe bază de carboxilați au fost obținute prin metoda dată. Primul MOF sintetizat prin iradierea cu microunde este Cr-MIL-100 [37], reacția a decurs timp de 4 ore la temperatura de 220 °C, cu un randament de 44%. Prin schimbarea temperaturii, concentrației reactanților, pH-ului, pot fi modificate și dimensiunile porilor. De exemplu, nanoparticulele de Fe-MIL-101 au diametrul de 200 nm și au fost sintetizate cu utilizarea *dmf* ca solvent la 150 °C timp de 10 min [38].

Metoda electrochimică de sinteză a MOF-urilor a fost pentru prima dată utilizată în anul 2005 de către Mueller ș.a. [39]. În studiul lor, ei au utilizat diferite combinații de materiale anodice (Zn, Cu, Mg, Co) și liganzii (1,3,5-H₃btc-1,3,5-benzentricarboxilat, 1,2,3-H₃btc-1,2,3-benzentricarboxilat, *H₂bdc* și H₂bdc-(OH)₂-2,5-dihidroxibenzendicarboxilat), precum și diferite instalații experimentale. Obiectivul principal al acestora a fost excluderea anionilor nitrat, perclorat sau clorură în timpul sintezei. Principiul metodei constă în introducerea ionilor de metal prin intermediul procesului anodic în amestecul de reacție care conține molecule de ligand dizolvate și electroliți [40]. Depunerea metalului la catod este evitată prin utilizarea solvenților polari, dar în urma acestui proces se degajă hidrogen. O altă opțiune este utilizarea compușilor ca acetonitrilul, esterii acrilic sau maleic care sunt reduși preferențial. Studiul comparativ al compusului HKUST-1, obținut prin metoda solvotermală și electrochimică în etanol și amestec de etanol și apă [41], demonstrează o calitate inferioară a produsului obținut prin metoda electrochimică.

În ultimul timp, pentru sinteza rapidă a MOF-urilor, folosind o cantitate mică de lichid în procesul de măcinare [42], sunt preferabile reacțiile mecanochimice. Friscic ș.a. au arătat că la modificarea cantității de solvent adăugate în procesul de măcinare pot fi obținuți polimeri 1D, 2D și 3D din aceeași reacție [43]. Utilizarea reactanților organici cu temperaturi de topire joase și a cristalohidraților este destul de avantajoasă pentru această metodă. În cazul în care se utilizează acetați sau carbonați ai metalelor, se obține acid acetic, care este ușor înlăturat din pori prin activare termică. Prima reacție de acest tip a fost cu utilizarea Cu(CH₃COO)₂·H₂O și a acidului izonicotinic (*ina*) [44]. Tratarea substanțelor reactante timp de 10 min în reactorul de oțel a condus la formarea [Cu(ina)₂], ce conține acid acetic și molecule de apă în pori. Prin activare termică în compusul dat se formează pori liberi, eliminându-se moleculele de acid acetic și de apă.

Ultrasonarea este un proces prin care moleculele sunt supuse unor modificări ca urmare a aplicării intensive a vibrațiilor mecanice cu frecvențe din intervalul 20 kHz–10 MHz. În cazul în

care vibrațiile mecanice interacționează cu lichidele, se formează zone alternative ciclice de compresie (presiune înaltă) și rarefiere (presiune joasă). Condițiile extreme pot provoca reacții chimice prin imediata formare a unui surplus de nuclee de cristalizare. Ultrasonarea poate genera centre omogene de formare a nucleelor și reduce considerabil timpul de cristalizare în comparație cu metodele hidrotermale convenționale. De exemplu, cristalele de MOF-5 obținute prin ultrasonare în 1-metil-2-pirolidinonă timp de 30 min sunt similare celor obținute prin metodele solvotermală și iradiere cu microunde [45]. Primele MOF-uri obținute prin ultrasonare sunt carboxilații zincului. Aceștia au fost obținuți prin amestecarea soluției apoase de acetat de zinc și acid 1,3,5-benzentricarboxilic într-o soluție de metanol și apă la baia cu ultrasunet, la temperatura camerei. În comparație cu metoda solvotermală, care a avut loc la temperatura de 140 °C timp de 24 ore, ultrasonarea durează mai puțin și în funcție de timpul de reacție se obțin produși diferiți reactiile de scurtă durată conduc la formarea particulelor sferice cu dimensiunile de 100-200 nm, iar cele care decurg timp de 30-90 min-la formarea acelor lungi cu diametrul de 900 nm [46]. Un alt exemplu de influență a vibrațiilor cu ultrasunet îl prezintă MOF-urile PCN-6/PCN-6', care au fost separate timp de 1 oră din soluția de nitrat de cupru și H₃tatb (acidul 4,4',4"-s-triazin-2,4,6tril-tribenzoic) în dmf și IRMOF-9/IRMOF-10 sintetizat cu utilizarea acidului 4,4'bifenildicarboxilic în calitate de ligand. Aceste MOF-uri prezintă particule mici bine conturate cu dimensiunile de 1,5-2 µm pentru PCN-6', 4,5-6 µm pentru PCN-6 și ~5-20 µm pentru IRMOF-9 și IRMOF-10 [47].

Chimia rețelelor metalorganice oferă o clasă de materiale cristaline cu stabilitate înaltă, funcționalitate organică și porozitate. Dezavantajul metodelor tradiționale de obținere a polimerilor coordinativi poroși constă în faptul că reactanții nu își mențin structura în timpul reacției, ceea ce duce la o legătură slabă între aceștia și produșii de reacție. Yaghi ș.a. au demonstrat că proiectarea unei rețele extinse poate fi realizată pornind de la blocuri moleculare rigide, bine definite, care își mențin structura pe parcursul întregului proces de construcție [48-46]. Aceasta poate fi realizată prin implementarea sintezelor reticulare. În esență, sinteza reticulară poate fi descrisă ca un proces de asamblare a blocurilor moleculare în structuri (rețele) predeterminate, unite prin legături puternice [48]. Această metodă este diferită de cele utilizate anterior [51], deoarece integritatea structurală și rigiditatea blocurilor moleculare în sinteza reticulară rămân neschimbate pe tot parcursul procesului de construcție, constituind un avantaj în proiectarea rețelelor cristaline în stare solidă. În mod similar, sinteza reticulară ar trebui să fie diferită de asamblarea supramoleculară [52], deoarece, în procesul de formare, blocurile moleculare de construcție sunt unite prin legături puternice în cristal.

În prezent, cercetările în domeniul MOF-urilor au progresat destul de mult și furnizează exemple care arată fezabilitatea abordării blocurilor de construcție și posibilitățile sintezei reticulare. De exemplu, în rezultatul reacțiilor de condensare între 2,3,6,7,10,11- hexahidroxitrifenilena (*hhtp*) și acizii 1,3,5-benzenotriboronic (*btba*), 1,3,5-benzenotris(4-fenilboronic) (*btpa*) și 4,4'-bifenildiboronic (*bpda*) se obțin rețele covalente organice (COF), COF-6, -8, și -10 [53], având structuri poroase concepute în mod sistematic. De asemenea, este cunoscută o serie de MOF-uri obținute prin sinteza reticulară, utilizând nitrați de cupru și de zinc și liganzii corespunzători [54].

Combinarea fragmentelor organice cu cele anorganice, unite prin intermediul legăturilor covalente puternice, generează un număr imens de carcase 3D deschise, cu pori, ce cuprind binecunoscuții zeoliți microporoși și silicații mezoporoși, care prezintă cele mai mari suprafețe pentru solidele cristaline anorganice [55]. Interacțiunea MOF-urilor cu solvenții organici după procesul de sinteză este importantă, deoarece multe materiale pot capta moleculele oaspete, ceea ce prezintă interes în procesul de separare sau purificare a substanțelor organice [56]. În funcție de flexibilitatea carcasei, moleculele oaspete pot influența puternic dimensiunile porilor. Astfel, în MOF-uri pot avea loc reacții reversibile cu formarea de pori înguști sau largi, fără modificarea topologiei carcasei. În cazul compusului hidratat al Fe(III) cu acidul H_2bdc , Fe^{III}(OH,F){bdc}·H₂O (numit MIL-53(Fe)), reacția reversibilă are loc între moleculele de apă și ale solvenților: 2,6dimetilpiridină și metanol [25, 56, 57]. Această structură constă din lanțuri *trans* colț-partajate octaedrice de fier, unite în alte două direcții de dicarboxilați. Moleculele oaspete la temperaturi ridicate conduce la formarea porilor largi, iar după răcirea la temperatura camerei, compușii adsorb apa din aer și porii devin înguști.

Tradițional, MOF-urile se obțin în urma reacțiilor dintre liganzii sintetizați sau din comerț cu ionii de metal. Un mod alternativ îl reprezintă sinteza hidrotermală a ligandului *in situ*, care a devenit un punct de trecere în ingineria cristalelor a complecșilor coordinativi în sinteza organică și constituie o metodă alternativă de izolare a izomerilor organici. Pentru a obține compuși coordinativi noi ai ionilor de metal și precursori organici, în cazul în care liganzii necesari nu sunt accesibili pentru reacția directă, se utilizează sinteza acestora *in situ*. În scopul obținerii polimerilor coordinativi, au fost aplicate diferite reacții de transformare a substanțelor organice *in situ*, care includ oxidarea, decarboxilarea, hidroliza, hidroxilarea, cicloadiția, substituția, alchilarea, acilarea, aminarea, formarea sau scindarea legăturilor C-C, S-S sau C-S și altele [58]. Dintre aceste reacții, în sinteza MOF-urilor poroase sunt utilizate doar reacții precum: hidroliza, [2 + 3] cicloadiția, decarboxilarea, oxidarea și dimerizarea materialelor inițiale. De exemplu, esterul 1,3,5trimetil-benzentricarboxilic a fost supus hidrolizei *in situ*, iar ionii de btc^{3-} (1,3,5-benzentricarboxilat) au fost încorporați în M-MIL-96 (M=Al [59], Ga [60], In [61]) și Al-MIL-100 [62].

La dimerizarea *in situ* a acidului L-asparagic prin metoda solvotermală se formează acidul *meso*-iminodisuccinat (*ids*). Prin coordinarea la metal, împreună cu ligandul *bpi*, acesta contribuie la formarea rețelei poroase 3D [Zn₂(ids)(bpi)] [63]. Procesul dat este unic prin faptul că nu au loc reacții asemănătoare cu metalele Cu(II) și Co(II).

Unul dintre factorii determinanți în procesul de sinteză a MOF-urilor [64] este solventul. Cu toate că nu există interacțiune directă între solvenți și rețea, ei aproape întotdeauna sunt încorporați în MOF-urile sintetizate ca molecule de umplere a spațiului. Influența solventului în procesul de sinteză este redată în sistemele Fe³⁺/H₂bdc-NH₂/solvent și Al³⁺/H₂bdc-NH₂/solvent [64, 65]. În ambele sisteme mediul de reacție manifestă o influență deosebită asupra formării produsului, aceasta se datorează polarității solventului, solubilității liganzilor organici și proprietăților proteolitice. Solventul, de asemenea, poate acționa ca ligand în sinteză. De exemplu, hidroliza *dmf* în mediul acid în (H₂net₂)₂[Zn₃(bdc)₄]₃·3def a condus la formarea ionilor de dietilamoniu, care au fost încorporați în structura finală împreună cu solventul. Astfel, această structură prezintă o carcasă anionică [66, 67].

În unele cazuri, procesul de asamblare a polimerului coordinativ, precum și cristalinitatea acestuia sunt influențate de variația pH-ului [68]. De exemplu, variația pH-ului soluției în sistemul de liganzi micști Cd(II), *3-bpo* (2,5-bis(3-piridin)-1,3,4-oxadiazol) și $H_{3}sip$ (acidul 5-sulfoisoftalic) a contribuit la modificarea produșilor de reacție [69]. În acest caz, pot fi obținuți doi PC absolut diferiți {[Cd₃(sip)₂(3-bpo)₂(H₂O)₆]·4,5H₂O}_n și {[Cd(sip)(3-Hbpo)(H₂O)]·2H₂O}_n la valorile pH-ului de 2,5 și, respectiv, 4,0, care prezintă rețele 2D și 1D. În special, pH-ul soluțiilor a scăzut după cristalizarea compușilor. O posibilă explicație a acestui fapt este izolarea a doi PC cu ioni de *sip*³⁻ încorporați care pot crește concentrația ionilor de hidrogen în soluția-mamă, fapt cauzat de deprotonarea completă a ligandului $H_{3}sip$. Reacțiile date nu sunt posibile în cazul utilizării altor ioni de metale, precum Co(II), Ni(II) etc.

Variația pH-ului poate avea semnificație deosebită în modul de coordinare a liganzilor policarboxilat. Wang ș.a. [70] au menționat trei PC în care ligandul carboxilat la diferite valori ale pH-ului de 3,4 și, respectiv, 7,0 este deprotonat parțial sau total și coordinează în mod diferit la ionii de metal cu formarea arhitecturilor 3D.

1.2. Compuși coordinativi cu liganzi carboxilat, piridinici și piridin-carboxilat

Polimerii coordinativi și materialele metalorganice (MMO) sunt cele mai prolifice domenii de cercetare ale chimiei anorganice și ingineriei cristalelor în ultimii 15 ani [71, 72]. Interesul față de acești compuși este în creștere datorită arhitecturilor epatante și proprietăților lor, cum ar fi porozitatea, adsorbția, luminescența, magnetismul, cataliza, activitatea redox. Datorită modulării inerente, topologia dorită a PC și MMO poate fi obținută prin combinarea ionilor de metal cu molecule organice.

Diversificarea compuşilor coordinativi poate fi realizată prin schimbarea naturii ionului de metal sau a ligandului coordinat. O gamă variată de compuşi coordinativi poate fi sintetizată în cazul utilizării liganzilor organici. Astfel, prin modelarea speciei organice poate fi influențată structura, aranjarea unităților moleculare în spațiu și proprietățile materialelor finale. Diversificarea naturii ligandului prin funcționalizarea cu diferite grupe de atomi donori conduce la formarea compuşilor coordinativi cu geometrie variată.

Din 2005, când Yaghi ș.a. [73] au raportat despre carcasele metalorganice ale Co(II) - MOF-71 (Co(bdc)(dmf)) și MOF-78 (Co(Hpdc)(H₂O)(dmf), crește interesul față de chimia complecșilor coordinativi ai Co(II) cu liganzi carboxilat, datorită faptului că carboxilații polinucleari ai Co(II) sunt candidați buni pentru construcția arhitecturilor supramoleculere noi cu proprietăți utile [74-76]. Astfel, în 2009, Zhou ș.a. au demonstrat că CoMOF-74 (Co₂(dhbdc)·2H₂O·0.6H₂O·1.6EtOH, H_2dhbdc = acidul 2,5-dihidroxibenzendicarboxilic) posedă goluri deschise pentru adsorbția metanului și a acetilenei [77], precum și cea mai mare selectivitate termodinamică de tip propilenăpropan [78]. Printre avantajele incontestabile ale ionului de cobalt (II), în comparație cu alte metale de tranziție, este capacitatea sa de coordinare cu formarea diverselor geometrii, precum octaedrică, tetraedrică, pătrat-piramidală și bipiramidă trigonală [79].

Liganzii folosiți la construcția polimerilor coordinativi (Figura 1.2) trebuie să formeze o punte între ionii de metal, aceasta se realizează, de obicei, utilizând liganzi polidentați. Atunci când legăturile monodentate sunt aparente, liganzii carboxilat sunt utilizați în caliate de conectori de bază în comparație cu liganzii donori de azot, care pot fi utilizați doar în mod monodentat. Astfel de legături M-O sunt puternice, dar totuși mai slabe decât în cazul când coordinarea are loc în mod bidentat. Deci, grupa carboxilică poate avea două abordări pentru încorporarea în polimerii coordinativi.

Policarboxilații sunt pe larg utilizați la asamblarea arhitecturilor supramoleculare datorită modurilor diverse de coordinare și abilității de tip punte. În Figura 1.3 este prezentată examinarea celor mai frecvente moduri de coordinare a acizilor dicarboxilici (H_2bdc , H_2adi , H_2suc (Figura 1.3, a-i, H_2mal (Figura 1.3, b, c, d) la cationii de metal (Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II)).



Fig.1.2. Exemple de liganzi utilizați în sinteza polimerilor coordinativi: a) 4,4'-dipiridil (*dpi*);b) 1,2-bis(4-piridil)-etan (*dpe*); c) 4,4'-dipiridil-disulfură (*dps*);

d) acidul 1,4-benzendicarboxilic (H2bdc); e) acizi dicarboxilici alifatici (n=1- acid malonic

(*H*₂*mal*); n=2 - acid succinic (*H*₂*suc*); n=4 - acid adipic (*H*₂*adi*)); f) nicotinamida (*nia*);

g) tionicotinamida (S-nia); h) acidul piridin-2-carboxilic (Hpic)

Dicarboxilații aromatici (Figura 1.2, d) sunt liganzii utilizați cel mai des în construcția polimerilor coordinativi, datorită capacităților lor de a conferi stabilitate și rigiditate structurii. Dintre aceștia, liganzii ftalat, izoftalat și tereftalat [80-82] sunt utilizați pe scară largă datorită rigidității și orientărilor diferite ale grupărilor funcționale. În primul rând, izomerii fenil dicarboxilici conțin două grupe carboxilice în poziții distincte, care pot genera efecte spațiale semnificative și pot influența asamblarea structurii prin diferite moduri de coordinare. În al doilea rând, aceștia pot servi ca agenți de direcționare a structurii prin intermediul legăturilor dative, a legăturilor de hidrogen și a interacțiunilor de tip π - π . În general, anionii carboxilat deprotonați acționează ca liganzi anionici organici pentru a completa poliedrul de coordinare a metalului, precum și pentru a compensa sarcinile.

Du ș.a. [83] au discutat despre o serie de rețele metalorganice preparate prin combinarea ligandului 4-amino-3,5-bis(4-piridil)-1,2,4-triazol (*bpt*) cu trei izomeri benzendicarboxilici: acizii ftalic (*pa*), izoftalic (*ip*) și tereftalic (*bdc*) și cu diferiți ioni de metale, precum Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), și Cd(II). Aceștia au fost obținuți prin metodele solvotermală sau evaporare lentă la temperatura camerei utilizând acetații metalelor și liganzii respectivi. Analiza structurală a acestor compuși a relevat diverse moduri de coordinare a izomerilor benzendicarboxilici la ionii de metal cu formarea lanțurilor 1D panglică, care ulterior se extind prin ligandul exo-dentat *bpt* cu formarea unei varietăți de rețele coordinative 2D și 3D cu diferite topologii. Compușii Zn(II) și Cd(II) demonstrează proprietăți luminescente la temperatura camerei, pe când compușii 3D {[Cd(bpt)-

 $(bdc)(H_2O)]_2 \cdot 1.5dmf \cdot H_2O\}_n$ și { $[Cd_2(bpt)_2(bdc)_2(H_2O)(dmf)] \cdot 2dmf\}_n$ posedă pori pentru încorporarea moleculelor oaspete.



Fig. 1.3. Diagrama schematică a examinării celor mai frecvente moduri de coordinare a acizilor dicarboxilici (*H*₂*bdc*, *H*₂*adi*, *H*₂*mal*, *H*₂*suc*) la cationii de metal (Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II)), conform CSD. ConQuest Version 1.18, versiunea CSD 5.37, actualizată februarie 2016.

Recent însă a crescut interesul față de polimerii coordinativi formați în baza liganzilor dicarboxilat alifatici [84-89] (Figura 1.2, e) datorită flexibilității lor conformaționale și a posibilităților de rotație a legăturilor σ în lanțurile polimetilenice, care formează diferite distanțe metal-metal responsabile de înconjurarea supramoleculară specifică în procesul de autoasamblare. Diferența dintre liganzii rigizi dicarboxilat aromatici și cei alifatici saturați constă în modurile versatile de coordinare grație lanțurilor simple carbonice și în posibilitatea de a controla numărul atomilor de carbon pentru obținerea structurii dorite.

Lungimea ligandului alifatic în sinteza compușilor coordinativi joacă, de asemenea, un rol important în modelarea arhitecturii finale [90, 91]. Pentru a studia importanța lungimii ligandului utilizat este necesar un sistem lipsit de contranioni. Reacțiile dintre săruirile de metal cu liganzii micști neutri sau anionici conduc la formarea MOF-urilor cu proprietăți funcționale și topologii interesante, în cazul în care de procesul de asamblare este responsabil un singur ligand [78]. În plus, într-un sistem cu liganzi micști, contranionii pot acționa ca liganzi bidentați, care pot genera polimeri coordinativi neutri, ce oferă, în anumite condiții, spații goale pentru încorporarea moleculelor oaspete.

Liganzii dicarboxilat alifatici precum, H_2adi , H_2suc , contribuie la formarea diferitor topologii structurale ce conțin liganzi neutri de tip dipiridil. Anionul succinat poate adopta conformație *anti*, *gauche* și intermediată atunci când este încorporat în polimeri coordinativi și contribuie la formarea lanțurilor 1D, 2D și a rețelelor 3D diamant [92]. De exemplu, compusul $\{[Cd(suc)(bispiridin-4-il-metilsuccinamida)] \cdot H_2O\}_n$, obținut din Cd(NO₃)₂, acidul succinic și exces de ligand în soluție de *dmf* și apă (2:1), posedă straturi cadmiu/bipiridil sub formă de elice triplu conectată într-o rețea 2D prin intermediul conformației *gauche* a ligandului succinat [93].

Ligandul adipat, ca și ligandul succinat, poate adopta diferite conformații, precum gaucheanti-gauche și anti-anti-anti. Banisafar ș.a. [94] au sintetizat compușii Co(II), Cd(II), Cu(II) și Ni(II) obținuți prin metoda hidrotermală în reacția dintre sărurile metalelor divalente, acidul adipic și ligandul bis-(4-piridilmetil)piperazină (bpmp). Ca rezultat, în funcție de numărul de coordinare al metalului, de conformația ligandului adipat, de modul de coordinare al anionului carboxilat și de protonare a inelului piperazinic, au fost obținute rețele 2D și 3D. În toate cazurile se observă conformația gauche-anti-gauche a ligandului adipat. De exemplu, în compusul $[Cd(adi)(bpmp)(H_2O)]_n$ (*bpmb* = bis(4-piridilmetil)piperazină), unitatea asimetrică conține o jumătate de ligand adipat și o jumătate de moleculă bpmp, toate aceste specii sunt aranjate în planuri perpendiculare ale axei de ordinul 2. Atomul de cadmiu are numărul de coordinare șase și poliedrul de coordinare cu geometrie octaedral-distorsionată {CdN₂O₄}. Atomii de azot ai liganzilor bpmp donori sunt dispuși în orientare cis; celelalte patru poziții fiind ocupate de atomii de oxigen a doi liganzi adipat coordinați în mod chelat. Conformația gauche-anti-gauche a ligandului adipat contribuie la formarea lanțurilor [Cd(adi)]_n. Aceste lanțuri sunt unite prin intermediul liganzilor *bpmb* într-o rețea 3D de tip diamant.

Acidul malonic este un ligand rigid cu două grupări carboxilice în pozițiile 1,3 ce permit ca acest ligand să adopte simultan moduri de coordinare bidentat chelat și prin intermediul punții carboxilice (*sin-sin, sin-anti, anti-anti*, prin una sau ambele grupe carboxilice). Aceste abilități de coordinare a grupei carboxilice contribuie la formarea interacțiunilor fero- și antiferomagnetice între ionii de metal paramagnetici, pe care ligandul malonat îi unește ca punte și prezintă interes în proiectarea sistemelor magnetice extinse [95]. Delgado ș.a. menționau compușii $[M_2(mal)_2(L)(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$, M = Zn(II), Co(II); L = pirimidină, pirazină, care au fost obținuțiprin agitarea cu încălzire a soluțiilor apoase ce conțin acetații de <math>Co(II)/Zn(II) cu liganzii respectivi. Prin evaporarea lentă a soluției la temperatura camerei au fost obținute cristale pentru difracția razelor X pe monocristal. Toți compușii prezintă rețele 3D cu straturi ondulate formate prin coordinarea liganzilor malonat și pirimidină la atomii de metal. S-a observat că ionul divalent al metalului este hexacoordinat și pirezintă poliedrul de coordinare 4+2 octaedral distorsionat. Grupele carboxilice ale fiecărui ligand malonat reprezintă o conformație sub formă de ambarcațiune *anti-sin*. Prin intermediul punților carboxilice și pirazinice au loc interacțiuni antiferomagnetice slabe. Prin utilizarea în calitate de liganzi anionici a dicarboxilaților împreună cu ligandul piridil N-donor exo-bidentat este posibilă formarea rețelelor deschise lipsite de contranioni [96-98]. În calitate de liganzi bidentați N-donori se întâlnesc *dpi*, *dpe*, *dps* etc. (Figura 1.2, a, b, c). Legăturile de hidrogen formate în compuși dovedesc rolul ligandului în stabilizarea carcasei obținute în procesul de asamblare a rețelei supramoleculare și contribuie la reținerea moleculelor oaspete în rețeaua cristalină.

Analiza CSD cu privire la polimerii coordinativi ai Co(II) cu liganzi micști (dicarboxilatdipiridil) confirmă faptul că liganzii multicarboxilici pot fi utilizați pentru obținerea polimerilor coordinativi cu funcții, forme și dimensiuni diferite. Combinarea simultană a liganzilor carboxilat și piridinici contribuie la formarea diferitor arhitecturi în procesul de autoasamblare. Compusul [Co(bdc)(L)(H₂O)₂]_n, L=1,4-diazabiciclo[2.2.2]octan [99] formează blocuri de construcție cu cavități în formă de pătrat, după cum este prezentat în Figura 1.4.



Fig. 1.4. Polimer 2D al Co(II) cu liganzi micști dipiridil-dicarboxilat ce formează blocuri de construcție cu cavități în formă de pătrat [SODXIU].

Moleculele de apă coordinate joacă un rol important în determinarea modului de coordinare a liganzilor dicarboxilat și a gradului de îndoire a lanțului. Modul de legare a moleculelor de apă la atomul de metal depinde de modul de coordinare a liganzilor carboxilat, care pot afecta structura finală a polimerului. De exemplu, în polimerii [Cu(oba)(phen)]_n și [Co(oba)(phen)(H₂O)₂]_n (*phen* = 1,10-phenanthrolină, *oba* = 4,4'-oxibis(benzoat), sintetizați în condiții similare, compusul [Cu(oba)(phen)]_n reprezintă elice duble neutre, în care liganzii *oba* adoptă modul de coordinare *bis*-monodentat, iar fiecare ion de Cu (II) o geometrie pătrat-plană.

În compusul $[Co(oba)(phen)(H_2O)_2]_n$, fiecare ion de Co(II) este coordinat cu doi atomi de oxigen, două molecule de ligand *oba* coordinate *bis*-monodentate, doi atomi de azot ai ligandului *phen* și două molecule de apă, generând lanțuri duble. Aceste forme diferite pot fi atribuite

posibilităților de coordinare diferită a ionilor de Co^{2+} și Cu^{2+} [80, 100]. Compușii nominalizați diferă prin prezența moleculelor de apă coordinate în ce de-al doilea caz, fapt ce contribuie la modificarea modului de coordinare a ligandului *oba* și a gradului de îndoire a lanțului. În concluzie, putem spune că gradul de îndoire a lanțului coordinativ este influențat de mărimea ligandului coordinat chelat, de moleculele de apă de coordinare, de numărul de coordinare al metalului, precum și de modul de coordinare a liganzilor dicarboxilat [101].

Structurile supramoleculare ale compuşilor coordinativi, extinse nelimitat în diferite direcții prin intermediul reacțiilor de autoasamblare dintre liganzi și atomii de metal, generează celule elementare identice, care se extind datorită legăturii metal-ligand [102, 103]. Cu toate acestea, mai multe arhitecturi supramoleculare se formează prin simpla contribuție a forțelor intermoleculare non-covalente, cum ar fi legăturile de hidrogen și interacțiunile de tip π - π .

Liganzii dipiridină sunt utilizați în chimia coordinativă ca liganzi punte bidentați, totodată pot genera legături de hidrogen. În funcție de blocurile de construcție și condițiile experimentale, combinarea liganzilor de tip dipiridină și carboxilat contribuie la formarea polimerilor coordinativi de diferite dimensionalități: 1D (liniare, zig-zag, panglică și scară) [104, 105], 2D (pătrate și dreptunghiulare, straturi duble și zid de cărămidă) [99, 106], 3D (octaedrice și diamant) [107, 108].

În compusul { $[Co(bpNO)(bdc)(H_2O)_2] \cdot [Co(H_2O)_6] \cdot bdc \cdot H_2O$ }_n (*bpNO* = 4,4'-dipiridil-N,N'dioxide), obținut prin difuzia în mediul apă-metanol [105], lanțurile polimerice sunt formate de ionii de Co(II) aproape coliniar hexacoordinați cu o înconjurare octaedrică O₆, formată prin coordinarea dublă a grupei carboxilice și un atom de oxigen al ligandului *bpNO*. Împachetarea în cristal reprezintă dianionii *bdc* și moleculele de apă înserate în panglici (Figura 1.5, a).

Yong ş.a. au descris compuşii { $[M(bdc)(L)] \cdot 2H_2O$ }_n (M = Co, Cd, L = 1,2-*bis*-[2-(1*H*-1,3imidazol-1-ilmetill)fenoxi]etan) care au fost obținuți prin reacția hidrotermală a ligandului cu nitrații de Co(II)/Cd(II) în prezența *H*₂*bdc* [109]. Ligandul *H*₂*bdc* coordinează la metal în mod *bis*bidentat chelat, unind doi cationi de Co(II)/Cd(II) vecini cu formarea lanțurilor 1D zig-zag. Aceste lanțuri sunt legate între ele prin intermediul ligandului *L* cu formarea unui schelet 2D de tip straturi duble (Figura 1.5, b).

În complexul $[Co(\mu_3-bdc)(\mu_2-pyz)]_n$ [105], obținut prin metoda hidrotermală, fiecare ion de metal Co(II) coordinează cu patru atomi de oxigen a trei liganzi *bdc* și doi atomi de azot a doi liganzi *pyz*, formând o geometrie octaedrică distorsionată. Întreaga carcasă este alcătuită din straturi 2D care formează prin intermediul ligandului *bdc* cavități dreptunghiulare. Prin ligandul axial – pirazină, straturile se unesc formând o rețea 3D.





Fig. 1.5. Polimeri coordinativi ai Co(II) cu liganzii *H*₂*bdc* și N-donori cu topologii: a) 1D
de tip panglică [FEFFED] și b) 2D de tip straturi duble [APOKEV].

Unele arhitecturi supramoleculare se formează prin intermediul legăturilor de hidrogen. Un rol important în formarea legăturilor de hidrogen îl au liganzii dipiridină, carboxilat și carboxilații înșiși. În prezența legăturilor de hidrogen intramoleculare, carboxilații discreți ai metalelor pot fi asamblați cu ușurință în arhitecturi supramoleculare prin intermediul legăturilor de hidrogen ce implică grupe carboxilice, liganzi cu grupe donore de hidrogen și molecule de solvent. Un număr mare de exemple recent prezentate demonstrează importanța și rolul liganzilor dipiridinici și carboxilat în construcția arhitecturilor supramoleculare. În rezultatul reacției hidrotermale dintre clorura de cobalt, liganzii 4,4'-dipiridină și acidul succinic a fost obținut compusul $[Co(dpi)(H_2O)_4](suc)\cdot 4H_2O$ [88], în care ligandul succinat nu este direct coordinat la atomul de metal, ci este amplasat între lanțurile $[Co(dpi)(H_2O)_4]^{2+}$ și formează legături de hidrogen cu moleculele de apă. Straturile învecinate unite prin legături de hidrogen formează o rețea 3D.

Liganzii policarboxilat sunt utilizați pe scară largă ca liganzi punte în construcția polimerilor coordinativi poroși datorită stabilității chimice și termice înalte a fragmentelor metalpolicarboxilice. În particular, unele rețele flexibile poroase afișează comportamente dinamice unice în ceea ce privește factorii externi cu schimbări reversibile în structură și proprietăți care se mai numesc transformări MC-MC [110, 137].

Compuși coordinativi cu liganzi piridinici

Din punct de vedere al ingineriei cristalelor, compușii coordinativi ai Co(II) de la homoligandul carboxilat al Co(II) până la liganzii micști cu rețele metalorganice cu diferite dimensionalități, în care radicalii carboxilat sunt combinați cu liganzi neutri N-aromatici, constituie cea mai populară clasă a liganzilor micști solizi. Sistemele bazate pe Co(II) demonstrează exemple de izomerie supramoleculară ca în $[Co(NO_3)_2(dpe)_{1.5}]_n$ [111] dictate de conformația liberă a ligandului sau de transformările cristal-cristal.

Utilizarea liganzilor în calitate de blocuri moleculare, similari prin capacitatea de coordinare, dar diferiți ca dimensiune și flexibilitate, este considerată o modalitate eficientă de formare a matricelor cu rețele periodice. De exemplu, ligandul *dpe* este utilizat pe scară largă datorită posibilităților de formare a arhitecturilor supramoleculare. În chimia coordinativă a Co(II), *dpe* joacă rol de ligand punte bidentat (Figura 1.6, a), ligand terminal (Figura 1.6, c) sau de oaspete (Figura 1.6, b). Mai mult ca atât, o caracteristică importantă este legată de proprietățile noi ale materialelor ce conțin *dpe*, variind de la magnetism, cataliză și adsorbție.

Mendiratta ș.a. [112] au descris compușii $\{[Zn_2(L-trp)_2(bpe)_2(H_2O)_2] \cdot (NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ și $\{[Co(L-trp)(bpe)(H_2O)] \cdot NO_3 \cdot H_2O\}_n$ (*LHtrp* = acidul L-triptofan), obținuți ca rezultat al amestecării nitraților de Zn(II)/Co(II), liganzilor *dpe* și *LHtrp* în soluție de metanol și apă. Amestecul obținut a fost încălzit timp de 5-7 zile pe o baie cu aburi la temperatura de 50 °C. În ambii compuși moleculele oaspete (apă și nitrat) sunt poziționate succesiv între cele două straturi suprapuse. Legăturile de hidrogen formate între ele ajută la stabilizarea structurii. Atomii de metal sunt separați prin intermediul punții μ_2 -*dpe*. Compușii dați pot servi în calitate de materiale luminescente și material dielectric în straturi.

Cu toate că în sinteza carboxilaților metalelor cu diferite structuri sunt utilizați liganzi de tip policarboxilat, astfel de compuși sunt într-un număr destul de limitat. Pe de altă parte, pentru a obține compuși carboxilici ai metalelor cu structuri noi, un factor important și util îl constituie introducerea unui ligand secundar N-donor ca *dpp*, *dpe* sau derivații acestora. Rezultatele recente au arătat că derivații *dpp*, la care inelele piridinice N-donor sunt separate prin diferiți distanțieri, contribuie la formarea compușilor noi cu diferite arhitecturi și cu proprietăți fizice utile [113].



Fig. 1.6. Arhitecturi supramoleculare obținute în combinațiile complexe ale Co(II) cu ligandul 1,2-*bis*(4-piridil)etan (*dpe*): a) *catena*-(*bis*(µ2-1,2-*bis*(4-piridil)etan)-*bis*(isotiocianato)-cobalt(II)); b) clatratul *bis*((µ2-tiocianato)-aqua-(piridin-2,6-dicarboxilato-N,O,O'))-di-cobalt(II) 1,2-*bis*(4-piridil)etan; c) tetraaqua-*bis*(1,2-bis(4-piridin)etan)-cobalt(II) *bis*(4-sulfobenzoat).

Flexibilitatea liganzilor *dpp*, *dpe* poate fi realizată în conformații *gauche* și *anti*, dar și în rotații libere pentru a completa poliedrul de coordinare a ionilor de metal în procesul de asamblare. Astfel, s-ar putea favoriza minimizarea în continuare a schimburilor interclusterilor sau intermagnetice prin intermediul carboxilaților și alungirea unităților de construcție metalice în rețele de o dimensionalitate mai mare.

Li ş.a. [114] descriu cinci polimeri coordinativi, $[Mn_2(nbpdc)_2(bpp)]_n$, $[Co_4(nbpdc)_4(bpp)_2(H_2O)_{5.25}]_n$, $[Ni(nbpdc)(bpp)(H_2O)_2]_n$, $[Zn(nbpdc)(bpp)]_n$ şi $[Cd_2(nbpdc)_2(bpp)]_n$, (nbpdc = acidul 2,2'-dinitro-4,4'-bifenildicarboxilic), obținuți prin metoda

solvotermală, în care ligandul *dpp* adoptă diferite conformații (Figura 1.7), iar ligandul carboxilat coordinează în moduri diferite. Atomul de Mn(II) adoptă configurație trigonal-bipiramidală, iar ligandul *dpp* conformație GG'. În cazul Co(II) – octaedral și a Zn(II) – tetraedral, ligandul *dpp* adoptă conformație TT; în cazul Ni(II)-octaedral TG;



Fig.1.7. Ligandul flexibil *dpp* și conformațiile sale

iar în cazul Cd(II) - pentagonal bipiramidală, conformație GG. Toate structurile sunt 3D.

Alt ligand care oferă posibilitatea de formare a compușilor coordinativi cu diferite arhitecturi este *dps*, care are o trăsătură conformațională non-rigiditate (<C-S-C~100°), deci și o anumită flexibilitate în comparație cu alți liganzi rigizi liniari, cum ar fi *dpi* și analogii săi. În literatură sunt

descriși o serie de derivați ai *dps*, care posedă fotoluminescență, structuri interpenetrate, proprietăți optice neliniare, izomerii supramoleculare etc. Unghiul pe care îl posedă acest ligand permite obținerea efectelor subtile coligand pentru sinteza PC pe bază de metal (Figura 1.8). Deși mecanismul schimbărilor structurale și al comportamentelor termice este imprevizibil, înțelegerea proprietăților care pot fi utilizate pentru a orienta factorii-cheie ar putea fi un indiciu cu privire la dezvoltarea materialelor de autoasamblare, inclusiv a compușilor coordinativi pe bază de metal stabili, care ar prezinta proprietățile dorite.



Fig. 1.8. Structura lanțului cationic dublu în *catena* (*bis*(µ₂-4,4'-sulfdipiridin)-diaquacobalt(II) dinitrat 4,4'- sulfdipiridin solvatat tetrahidrat.

Li ş.a. [115] au descris doi polimeri coordinativi $[Cd(dps)_2Cl_2]$ si $\{[Co(dps)_2(H_2O)_2] \cdot (abs)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (*Habs* = acidul 4-amino benzensulfonic), care au fost obținuți prin agitarea amestecului reactant cu pH = 6, timp de 5 ore, la temperatura de 70 °C. În ambele cazuri, ionii de metale sunt uniți prin intermediul ligandului dps punte, iar rețelele 3D se formează prin intermediul legăturilor de hidrogen: C-H···Cl, N-H···O și O-H···O. Maximele benzilor de emisie fluorescentă se înregistrează la 467 nm, 518 nm pentru unul și, respectiv, la 344 nm pentru altul. Măsurătorile magnetice ale compusului demonstrează interacțiuni antiferomagnetice slabe cu proprietăți ionii de Co(II). Alti PC fluorescente sunt între compușii: $\{[Zn(bps)_2(Hssa)(H_2O)_2]_3 \cdot H_2O\}_n$ si $\{[Cd(bps)_2(Hssa)(H_2O)_2]_3 \cdot H_2O\}_n$, $(H_3ssa = acidul 5$ sulfosalicilic) descriși de Du ș.a. [116]. Ambii compuși au fost sintetizați prin agitare la 70 °C a reactanților în soluție de *dmf* și apă. Datorită modului de coordinare a ligandului dps, μ_2 -punte, ambii compuși formează structuri 1D elicoidale.

Ligandul *dpi* este utilizat în numeroși polimeri coordinativi. Unul dintre exemple este PC dublu-interpenetrat $\{Zn(4,4'-dpi)_2[SiF_6]\cdot H_2O\}_n$ [117]. Centrul octaedric al Zn(II) este coordinat de molecule de apă în poziții *trans* axiale și 4 liganzi *dpi* care formează o rețea infinită 2D. Începând cu acest compus, au fost sintetizați și studiați o multitudine de PC ce conțin ligandul *dpi*, în care în funcție de metalul de tranziție utilizat, au fost obținute rețele cu topologii ce includ lanțuri 1D, scări 2D, rețele fagure de miere, grilă pătrat, cărămidă și rețele 3D. De exemplu, lanțuri 1D sunt observate în compușii izostructurali cu formula $\{[M(\mu-dpi)(H_2O)_4][suc]\cdot 4H_2O\}_n$, (M = Co(II), Zn(II)) [117]. Ambii ioni de metal sunt bivalenți și prezintă o înconjurare octaedrică ușor distorsionată cu patru atomi de oxigen ai moleculelor de apă în poziții ecuatoriale și doi atomi de azot ai ligandului *dpi* în poziții axiale. Ligandul *dpi* coordinează în mod monodentat la ionul de metal M(II), în poziție *trans* cu unghiul N-M-N 180°. Lanțurile liniare în continuare sunt unite într-o rețea 3D prin intermediul legăturilor de hidrogen. Anionii succinat nu coordinează la metal. Compusul pe bază de Co(II) manifestă interacțiune de schimb antiferomagnetică slabă.

Compuși coordinativi cu liganzi piridin-carboxilat

Carboxilații metalelor bivalente cu liganzi donori de azot prezintă interes atât din punct de vedere chimic, cât și biologic. Acest interes este alimentat de faptul că grupările carboxilice au tendința de a servi ca punte între ionii de metal cu liganzi donori de azot în poziții axiale. Studierea interacțiunilor dintre ionii de metal cu compușii heterociclici ai azotului la fel prezintă interes, deoarece au loc în sistemele vitale și sunt utilizate în medicină.

Gruparea carboxamidă intră în structura primară a proteinelor, are însemnătate biologică și este donor versatil în sinteza chimică a compușilor coordinativi. Interacțiunile dintre metal și grupa amidă, de asemenea, sunt importante. De exemplu, compușii coordinativi ai Co(II) cu liganzii pridin-amidă au fost sintetizați și caracterizați datorită activității antibacteriene [118], ei posedă proprietăți magnetice, electrice sau catalitice [119, 120] sau pot fi utilizați pentru a imita interacțiunile metal-proteină [121, 122].

Utilizarea liganzilor piridin-carboxilat de tip punte conduce la obținerea rețelelor bine conectate, care oferă posibilitatea de a spori atât stabilitatea rețelei, cât și creșterea porozității acesteia [123]. Ei oferă o flexibilitate adițională în modul de conectare dintre metal și ligand, grupa piridil leagă metalul ca ligand terminal, iar grupa carboxil leagă două centre metalice ori chelate la un singur ion de metal. De exemplu, grupa piridil poate reduce șansa moleculelor adiționale de solvent de a coordina la centrele metalice, iar dimensiunile mari și conectivitățile înalte ale acestor noduri ale ligandului pot limita interpătrunderea moleculelor oaspete atunci când lungimea ligandului este în creștere. De exemplu, acidul 4-(piridin-4-il)piridin-2-carboxilic (*ppca*) este utilizat pentru obținerea, prin metoda hidrotermală, a compusului cu rețea cubică 3D $[Co_2(ppca)_2(H_2O)(V_4O_{12})_{0.5}]$ ·nH₂O (Figura 1.9). Acest compus suferă o transformare reversibilă MC-MC însoțită de modificarea poliedrului de coordinare al Co(II) [110].

Acidul piridin-2-carboxilic, prezent în multe produse naturale, este recunoscut ca ligand donor N,O și prezintă interes datorită modurilor sale de coordinare: O,O-chelare care poate fi realizată prin deprotonarea acidului carboxilic, cu formarea unui inel chelat din 6 membri [122-123]; N,O-chelare se observă în mod obișnuit [124-127] în structurile care conțin ligandul mono-

deprotonat și formează un inel chelat din cinci membri prin coordinarea azotului piridinic și a grupei carboxilice; de asemenea, este posibilă coordinarea doar prin intermediul azotului piridinic [127].



Fig. 1.9. Fragment al polimerului 3D al Co(II) [Co₂(ppca)₂(H₂O)(V₄O₁₂)_{0,5}]·nH₂O

Ïn compusul $[Cu_2(pic)_3(Hbpi)(H_2O)(ClO_4)_2]_n$ [128], obținut prin evaporarea lentă a soluției la temperatura camerei, se observă diferite moduri de coordinare a ligandului picolinat, fiecare atom de cupru având înconjurări diferite. La un ion de cupru coordinează doi liganzi picolinat prin intermediul atomilor de azot ai inelului piridinic și un atom de oxigen al grupei carboxilice în plan ecuatorial. Atomul de oxigen al anionului perclorat este în poziție axială. În altă poziție axială coordinează atomul de oxigen al grupei carboxilice. La celălalt ion de Cu coordinează un ligand picolinat bidentat, un atom de azot al ligandului *dpi* și un atom de oxigen al anionului perclorat. Planul ecuatorial N₂O₂ este completat de o moleculă de apă și un atom de oxigen al anionului picolinat ce îl leagă de primul ion de Cu.

Nicotinamida, izonicotinamida, acizii nicotinic și izonicotinic pot acționa ca liganzi monodentați, iar anionii acizilor nicotinic și izonicotinic - în calitate de liganzi punte sau chelați prin azotul pridinic și oxigenul carboxilic. Acești liganzi pot fi utilizați pentru a uni ionii de metal prin intermediul legăturilor de hidrogen [129].

În compusul { $[Cd(izo-nia)_2(H_2O)_2(dpds)] \cdot 4H_2O$ }_n (*dpds* = 4,4'-difenildisulfonat) [130], atomul de Cd(II) are poliedrul de coordinare octaedral distorsionat. Două molecule de apă, două de izonicotinamidă și două grupe SO₃ coordinează în poziție *trans*. Anionul *dpds* este coordinat în poziție *trans* bidentat la doi ioni de Cd(II) și formează lanțuri 1D de tip scară. Lanțurile, unite prin intermediul legăturilor de hidrogen N-H···O formate între fragmentele amidice și grupările sulfonate, contribuie la formarea unei rețele 2D. Acest compus poate adsorbi molecule organice mici după evacuarea apei de cristalizare.
Complexul 2D {[Cd(NCS)₂(nia)₂]·H₂O}_n, descris de Zhou ș.a. [131], a fost obținut în urma reacției dintre acidul nicotinic, Cd(NO₃)₂·4H₂O și KSCN în apă. Fiecare cation de Cd(II) are poliedrul de coordinare octaedral distorsionat, format din atomii de N și S ai liganzilor tiocianat și acidul nicotinic. Cationii de Cd(II) sunt uniți între ei prin liganzii tiocianat punte și formează o rețea 2D. Prin intermediul legăturilor de hidrogen dintre moleculele de apă și liganzii utilizați se formează o rețea 3D.

1.3. Domenii de aplicare

Dezvoltarea rapidă a domeniului ce ține de designul și sinteza polimerilor coordinativi este atribuită avantajelor incontestabile oferite de materialele multifuncționale noi. Compușii coordinativi cu liganzi de tip dicarboxilat pot fi utilizați în adsorbția gazelor, schimbul de ioni, luminescență [89, 112], magnetism și cataliză [132-134]. Solidele cristaline microporoase bazate pe materiale hibride organice-anorganice mai pot fi utilizate pentru transportarea medicamentelor prin membranele celulare.

PC poroși, de asemenea, își pot modifica structura sub acțiunea factorilor externi. Procesul de modificare a structurii este legat de funcționalitatea carcasei, de dimensiunea porilor, schimbarea formei și controlează difuzia moleculelor. Cel mai des aceste procese sunt asociate cu adsorbția-desorbția moleculelor oaspete, fără modificarea rețelei cristaline [135, 136].

Transformările MC-MC pot asigura o vizualizare precisă a modificărilor structurale. Astfel de transformări induse de lumină, căldură, schimb de oaspeți, schimbarea gradului de oxidare a metalului și reacții chimice au fost observate într-un număr mare de PC. Dintre transformările MC-MC induse termic, raportate până în prezent, cele mai multe au la bază schimbul de molecule oaspete în rețelele PC poroși sau în MOF-uri.

În compusul microporos [Ni(dpy)_{3/2}(NO₃)₂·EtOH], îndepărtarea și reintroducerea moleculelor de etanol decurge cu modificări minime în structură. Cu toate că moleculele de etanol pot fi eliminate lent la temparatura camerei, evacuarea completă a moleculelor are loc la 100 °C, volumul porilor rămânând aproape neschimbat [137].

Wang ş.a. [138] au menționat o serie de MOF-uri, obținute prin metoda solvotermală cu acidul aminoizoftalic, *dpi* și ionii de Cd(II). Prin înmuierea cristalelor în metanol la temperatura camerei, a avut loc doar modificarea grupei spațiale. Cristalul format nu prezintă nici o schimbare morfologică sau de dimensiune. Cu toate acestea, difracția razelor X pe monocristal relevă faptul că moleculele de *dma* (dimetilacetamidă) sunt înlocuite cu molecule de metanol. Autorii au presupus că trecerea de la un grup spațial la altul are loc datorită schimbării unghiului de torsiune

al inelului aromatic al ligandului *dpi*, după ce moleculele de *dma* sunt înlocuite în canale cu molecule de metanol.



Fig. 1.10. Reprezentarea reacției reversibile de substituție bimoleculară în lanțurile Co(dpi) la încălzirea până la 368 K în compusul [Co₂(dpi)₄(SO₄)₂(CH₃OH)] [138].

Alungirea și îngustarea reversibilă a porilor, odată cu introducerea sau îndepărtarea moleculelor oaspete, au fost observate de Maji ș.a.[139] în compusul cu structură stratificată 2D, $\{[Cu(pyrdc)(dpp)]\cdot 5H_2O\}_n, (pyrdc = piridin-2,3-dicarboxilat).$ Lungimea ligandului *dpp* este factorul care oferă flexibilitate structurii. În stare deshidratată, unul dintre pilonii de legătură ai Cu(II) - N(*dpp*) și brațele suspendate sunt proiectate între straturile duble. Modelele dizolvate sunt nanoporoase pentru O₂ și N₂. În atmosferă deschisă, monocristalele deshidratate încet revin la forma inițială cu o creștere a volumului celulei. Moleculele eliminate din rețea, de asemenea, interacționează cu moleculele oaspete CO₂ în modul MC-MC. Fenomenul dat a fost atribuit interacțiunilor cu formarea legăturilor de hidrogen. Prin urmare, moleculele oaspete pot pătrunde în rețea sub o anumită presiune care depinde de intensitatea interacțiunilor intramoleculare.

Bradshaw ș.a. [140] au prezentat MOF-ul, { $[Co_2(dpi)_3(SO_4)_2(H_2O)_2] \cdot dpi \cdot CH_3OH$ }_n, obținut prin amestecarea Co(SO₄)·7H₂O și a ligandului *dpi* în metanol, care formează o rețea 2D, legată în continuare prin ionul SO₄²⁻ într-o structură 3D. Structura dată conține două motive structurale discrete reactive și inerte care suferă o reacție de substituție reversibilă, implicând coordinarea moleculelor de metanol și *dpi*. Structura compusului dat constă din două lanțuri distincte unite prin anionul SO_4^{2-} . Moleculele necoordinate de *dpi* și metanol ocupă spațiile dintre lanțuri. La încălzirea până la 95 °C timp de 1 oră moleculele oaspete înlocuiesc moleculele de apă coordinate la metal cu formarea compusului [$Co_2(dpi)_4(SO_4)_2(CH_3OH)$] (Figura 1.10). Această reacție de substituție a avut loc datorită modului alternativ de coordinare la centrele metalice a două molecule de metanol și două molecule de *dpi*. Prin expunerea la aer umed, structura originală poate fi restabilită, fapt ce demonstrează că a avut loc o reacție reversibilă. Culoarea cristalului se schimbă din purpuriu deschis în purpuriu închis.

Astfel polimerii coordinativi care își păstrează cristalinitatea în urma reacțiilor de schimb prezintă o nouă clasă de materiale și pot fi considerate recipiente moleculare. Reacțiile date sunt importante pentru cataliza eterogenă. Schimbul de anioni sau cationi oaspeți, reacțiile de substituție la centrul metalic al MOF-ului, prin transformare MC-MC, pot fi extrem de utile în separarea reactivilor intermediari, a izomerilor geometrici și pot fi utilizate pentru fabricarea sistemelor îmbunătățite de adsorbție a gazelor sau cataliză eterogenă.

Adsorbția gazelor este unul dintre posibilele domenii de aplicare a PC poroși. Compusul $[Co_2(bdc)_2(L)]_n$ (L = 1,10-fenantrolină) are un volum mare specific al microporilor de 0,82 cm³g⁻¹, capacitatea masică de depozitare a hidrogenului este de 2,27% (-196°C, 1 bar), adsorbția metanului în exces de 14,0% (30 °C, 75 bar), fiind un material de perspectivă pentru stocarea hidrogenului și metanului. Carcasa gazdă se micșorează după includerea moleculelor oaspete și se extinde la îndepărtarea lor [141]. Un alt exemplu este { $[Co_6(L)(SO_4)(bdc)_2]\cdot7dmf$ _n, (L = 1,3-bis(4-piridil)propan) [142], care are o structură ultramicroporoasă. Moleculele de *dmf* pot fi substituite de molecule de H₂O, metanol sau etanol. De asemenea, au fost studiate proprietățile de adsorbție a CO₂, CH₄, și N₂. Compușii { $[Co_2(bpdc)_{1.5}(HL)]\cdot dmf \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ _n (L = 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bipirazol) [144] și alții, [68-70] bazați pe izomerii de poziție ai ligandului 4,4'-bifenildicarboxilat demonstrează proprietatea de adsorbție a gazelor CO₂, CH₄, N₂ în funcție de temperatură.

Compușii heterociclici joacă un rol important în multe sisteme biologice, în special în sistemele cu liganzi N-donori ce sunt parte componentă a mai multor vitamine și medicamente, cum ar fi nicotinamida. Ultima este cunoscută ca o componentă a vitaminei complexului B, precum și ca o componentă a coenzimei nicotinamid-adenin-dinucleotidă. Acestea sunt importante pentru transferul hidrogenului în respirația celulară. Prezența inelului piridinic în numeroși compuși naturali prezintă interes științific, datorită faptului că aceștia pot avea proprietăți biologice, cum ar fi activitate antihelmintică, fungicidă, antitumorală și antibacteriană. Dilip ș.a. [145] au studiat

activitatea antimicrobiană și antifungică a compușilor Co(II), Cu(II), Cd(II) și a altor metale care conțin ligandul *nia*, comparativ cu ligandul, constatând că complecșii metalelor au activitate mai înaltă decât ligandul *nia*.

Mulți compuși biologic activi, utilizați ca medicamente, modificați farmacologic, pot fi toxici atunci când sunt administrați sub formă de compuși pe bază de metal. Dintre ionii metalici, de obicei, sunt utilizați ioni de cobalt, cupru, nichel și zinc, care formează complecși cu greutate moleculară mică și, prin urmare, se dovedesc a fi utili pentru tratarea mai multor boli. De exemplu, complecșii metalelor de tranziție (Fe(II, III), Co(II), sau Cu(II)), care conțin ca ligand anionul piridin-2,6-dicarboxilat în calitate de ligand primar și ligandul auxiliar 4-picolinic, prezintă activitate antibacteriană față de culturile *Escherichia coli, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Salmonella typhymurium* și *Candida albicans* [146].

Asamblarea PC cu liganzi micști poate contribui la obținerea materialelor cu diferite comportamente magnetice, în dependență de liganzii utilizați. Interacțiunea Cu(II) și H_2mma (acidul 2-metilmalonic) cu pyz și dpi a condus la formarea PC [Cu₂(mmal)₂(pyz)]_n și [Cu₂(mmal)₂(dpi)(H₂O)₂]_n cu rețele 3D [133]. Structura acestor doi PC este asemănătoare, compusă din straturi ondulatorii de Cu(II) și blocuri Cu(II)-apă cu punți între straturi formate din ionii metilmalonat în modul de coordinare *anti-sin* și liganzii *pyz* sau *dpi* în calitate de piloni. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice în intervalul 2-300 K relevă apariția a două tipuri de interacțiuni magnetice: cuplare feromagnetică prin intermediul grupelor carboxilice punte și interacțiune de schimb antiferomagnetică prin intermediul liganzilor *pyz* și *dpi*.

Carboxilații Co(II), de asemenea, s-au dovedit a fi potențiali candidați pentru construirea magneților moleculari ce prezintă în cea mai mare parte comportament magnetic, precum antiferomagnetism, feromagnetism, ferimagnetism ș.a. [134, 147]. Un astfel de exemplu este compusul $[Co_4(N_3)_4(bdc)_3(L)_2]_n \cdot nH_2O$ (L = 4,4'-bipiridiniu-N-metil-4-benzonitril) [148], care prezintă interacțiuni antiferomagnetice între ionii de Co(II).

Actualmente, MOF-urile și PC sunt folosite pentru obținerea materialelor fotocatalitice noi în scopul degradării ecologice a poluanților organici [149]. De exemplu, compusul $\{[Co_2(bdc)(L)_2] \cdot 4H_2O\}_n, (L = 2-(4-carboxifenil)imidazo(4,5-f)(1,10)fenantrolină) este catalizator$ activ pentru degradarea poluanților organici colorați, precum G oranj, B rodamina, albastru demetilen și violetul de metil, prin utilizarea energiei solare [150].

PC, formați cu ionii metalelor d¹⁰ și diferiți liganzi organici, sunt considerați drept candidați pentru materiale fotosensibile. Xu ș.a.[109] au studiat proprietățile luminescente ale compușilor $\{[Zn(L_1)(4,4'-dpi)]\cdot 0,52CH_3OH\}_n, \{[Zn(L_2)(4,4'-dpi)]\cdot CH_3OH\}_n, \{[Zn_3(L_3)_3(4,4'-dpi)]\cdot 3CH_3OH\}_n$ și $\{[Zn(L_4)(4,4'-dpi)]\cdot 2CH_3OH\}_n$, formați la interacțiunea acetatului de Zn(II) cu ligandul *dpi* și diferiți derivați ai pirazolinei. Ei au observat că compușii dați manifestă proprietăți luminescente și pot fi utilizați ca materiale fluorescente.

În ultimii ani, eforturi semnificative au fost dedicate producerii diferitor tipuri de materiale cu constante dielectrice mici sau mari, deoarece acestea deschid perspective în domenii, pecum fabricarea cutiilor de rezonanță dielectrice, a filtrelor, condensatoarelor ceramice cu multe straturi, dependente de câmpul magnetic. Materialele cu constante dielectrice scăzute sunt potrivite pentru utilizarea în calitate de semiconductori între straturi ce ar putea ajuta la depășirea unor probleme, precum zgomotul de fundal și propagarea întârziată a sunetului. PC homochirali cu ordonare macroscopică polară sunt considerați candidați importanți pentru obținerea materialelor piezoelectrice bazate pe molecule [112].

1.4. Concluzii la capitolul I

Analiza datelor din literatură referitoare la PC-vi și MOF-uri cu liganzi carboxilat și piridinici a permis definirea noțiunilor de bază, evidențierea metodelor de sinteză și a domeniilor posibile de aplicare a acestora, precum adsorbția fizică și chimică a gazelor și solvenților, schimbul de ioni, cataliza eterogenă, luminescența, dielectrici etc.

PC și MOF-urile pot fi obținuți prin următoarele metode: solvotermală, iradierea cu microunde, evaporarea lentă, ultrasonare, electrochimică, mecanochimică, sinteza *in situ* a liganzilor, sinteza reticulară etc. Un factor important în sinteză îl reprezintă solventul și pH-ul, natura ionului de metal și a liganzilor utilizați.

Utilizarea liganzilor micști în sinteză, și anume a liganzilor N-donori și carboxilat, poate contribui la asamblarea structurilor de diferite dimensionalități (1D, 2D, 3D), atât prin intermediul liganzilor, cât și datorită legăturilor de hidrogen formate.

Selectarea metalelor de tranziție, precum Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II), permite sinteza compușilor polifuncționali cu proprietăți utile în diverse domenii.

Ținând cont de cele prezentate, *problema științifică propusă spre soluționare constă* în stabilirea procedeelor optime de obținere a polimerilor coordinativi poroși ce 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 bipiridinici.

Scopul acestei teze de doctor constă în obținerea polimerilor coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi piridinici și carboxilat, studiul lor prin diferite metode fizico-chimice, precum și identificarea potențialului aplicativ.

Pentru realizarea scopului cercetării s-au stabilit următoarele obiective:

• identificarea unor liganzi ce prezintă interes pentru asamblarea compușilor coordinativi de tip polimeric cu compoziție, arhitectură și proprietăți noi;

• realizarea sintezei compușilor coordinativi ai Co(II) în baza unor liganzi bipiridinici 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 piridin-carboxilat;
- caracterizarea complecșilor obținuți utilizând diferite metode de cercetare moderne;
- determinarea unor proprietăți utile ale combinațiilor complexe sintetizate.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

Reactivii și solvenții au fost procurați de la firma producătoare Sigma-Aldrich și utilizate fără purificare suplimentară.

2.1. Sinteza polimerilor coordinativi în baza Co(II), Zn(II), Cd(II) și Cu(II).

1. {[Co(dpi)2(H2O)4][Co(CF3COO)(dpi)2(H2O)3](CF3COO)3·1.5dpi}n

La amestecul format din Co(CF₃COO)₂·4H₂O (0,036 g, 0,1 mmol) dizolvat în 20 ml apă sa adăugat soluția fierbinte de *dpi* (0,032 g, 0,2 mmol) dizolvat în 15 ml CH₃OH. Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~15 min. Din soluție s-au format cristale de culoare oranj sub formă de plăci, care au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH și uscate la aer.

Randamentul ~18%.

Analiza elementală (%) pentru C₄₃H₄₂Co₂F₁₂N₇O₁₅:

Calculat	C: 41,56	H: 3,28	N: 7,55
Găsit	C: 41,33	H: 3,40	N: 7,89

Spectrul IR (cm⁻¹): 3210 (m), 1659 (p), 1609 (p), 1494 (m), 1441 (m), 1417 (p), 1187 (p), 1138 (p), 1070 (m), 815 (m), 800 (p), 720 (p), 662 (m), 635 (m), 599 (s), 518 (s), 477 (s), 433 (s).

2. {[Co(CF₃COO)₂(dps)₄]}_n

La soluția de Co(CF₃COO)₂·4H₂O (0,036 g, 0,1 mmol) dizolvată în 20 ml apă s-a adăugat *dps* (0,076 g, 0,4 mmol) dizolvat în 30 ml CH₃OH. Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~20 min. Din soluție s-au format cristale roșii-oranj aciforme, care au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH și uscate la aer.

Randamentul ~16%.

Analiza elementală (%) pentru $C_{24}H_{16}CoF_6N_4O_4S_2$:

Calculat	C: 43,58	H: 2,44	N: 8,47
Găsit	C: 43,40	H: 2,19	N: 8,27

Spectrul IR (cm⁻¹): 3326 (m), 2989 (s), 1671 (p), 1589 (p), 1485 (m), 1447 (m), 1418 (m), 1190 (f.p.), 1149 (p), 1112 (p), 1065 (m), 1015 (m), 816 (m), 796 (m), 718 (p) 540 (m) 494 (m).

3. {[Co(CF3COO)2(dpe)4]·H2O}n

La amestecul format din Co(CF₃COO)₂·4H₂O (0,036 g, 0,1 mmol) dizolvat în 30 ml CH₃OH s-a adăugat *dpe* (0.036 g, 0,2 mmol) dizolvat în 20 ml amestec CH₃OH:*dmf* (1:2). Amestecul

obținut a fost încălzit timp de ~30 min. Cristalele roșii-oranj obținute sub formă de plăci au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH și uscate la aer.

Randamentul ~42%.

Analiza elementală (%) pentru C₂₈H₂₄CoF₆N₄O₅:

Calculat	C: 50,28	H: 3,61	N: 8,37
Găsit	C: 49,98	H: 3,36	N: 8,14

Spectrul IR (cm⁻¹): 2926 (s), 1600 (p), 1555 (p), 1488 (m), 1436 (p), 1406 (p), 1338 (s), 1226 (s), 1217 (m), 1067 (m), 1044 (m), 1005 (m), 935 (m), 883 (m), 820 (p), 732 (p), 670 (m), 622 (m), 473 (m), 421 (fs).

4. {[Co(CF3COO)2(dpp)4]}n

La soluția de Co(CF₃COO)₂·4H₂O (0,036 g, 0,1 mmol) dizolvat în 20 ml apă s-a adăugat dpp (0,080 g, 0,4 mmol) dizolvat în 40 ml amestec CH₃OH:dmf (1:1). Amestecul obținut a fost încălzit timp de ~30 min. Din soluție s-au format cristale roșii-oranj aciforme, care au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH și uscate la aer.

Randamentul ~38%.

Analiza elementală (%) pentru $C_{60}H_{56}Co_2F_{12}N_8O_8$:

Calculat	C: 52,87	H: 4,14	N: 8,22
Găsit	C: 52,56	H: 3,96	N: 8,01

Spectrul IR (cm⁻¹): 2946 (m), 1684 (p), 1615 (p), 1560 (m), 1504 (m), 1414 (m), 1223 (s), 1197 (p), 1177 (p), 1123 (p), 1070 (m), 1017 (p), 871 (s), 860 (m), 829 (m), 806 (p), 766 (m), 716 (p), 615 (m), 560 (m), 456 (s), 406 (s).

5. ${[Co(CH_{3}COO)_{2}(dpe)(H_{2}O)] \cdot 0.5dmf}_{n}$

La amestecul format din Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol) dizolvat în 20 ml CH₃OH s-a adăugat *dpe* (0,018 g, 0,1 mmol) dizolvat în 15 ml amestec CH₃OH:*dmf* (1:2). Amestecul obținut a fost încălzit timp de ~20 min. Din soluție au apărut cristale roșii sub formă de plăci, care au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH și uscate la aer.

Randamentul ~35%.

Analiza elementală (%) pentru C_{17.5}H_{23.5}CoN_{2.5}O_{5.5}:

Calculat	C: 50,55	H: 5.69	N: 8,42
Găsit	C: 50,03	H: 5,24	N: 8,16

Spectrul IR (cm⁻¹): 2926 (m), 1671 (p), 1610 (m), 1562 (p), 1501 (m), 1455 (s), 1408 (p), 1382 (s), 1225 (m), 1072 (m), 1046 (s), 1017 (p), 880 (s), 834 (p), 813 (s), 720 (s), 651 (m), 608 (s), 551 (m), 405 (s).

$\label{eq:constraint} 6. \ \{ [Co_2(suc)(\ CH_3COO)_2(izo-nia)_2] [Co_2(suc)(Hsuc)_2(izo-nia)_2] \cdot dmf] \}_n \\$

La amestecul format din Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol) și *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în 14 ml CH₃OH:dmf:H₂O (6:1:3), s-a adăugat H_{2suc} (0,011 g, 0,1 mmol) dizolvat în 4 ml H₂O. Amestecul format a fost agitat timp de 5 min. La precipitatul obținut a fost adăugată o picătură de acid azotic. Din soluție s-au format cristale de culoare roz, care au fost separate prin filtrare, spălate cu soluție de CH₃OH:dmf (2:1) și uscate la aer.

Randamentul ~45%.

Analiza elementală (%) pentru C₃₇H₄₃Co₂N₉O₁₅:

Calculat	C: 45,69	H: 4,42	N: 12,96
Găsit	C: 45,51	H: 4,38	N: 12,84
Spectrul IR (cm ⁻¹): 3304 ((m), 3168 (m), 2	2989 (s), 29'	73 (s), 1701 (p), 1599 (p), 1556 (p), 1394 (p),
1227 (p), 1149 (i	m), 1066 (p), 10	060 (s), 1018	8 (m), 859 (p), 763 (m), 681 (p), 660 (s)

7. ${[Co(adi)(izo-nia)_2] \cdot dmf}_n$

La amestecul format din Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol) și *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în 15 ml CH₃OH:*dmf* (2:1) s-a adăugat H_2adi (0,015 g, 0,1 mmol) dizolvat în 15 ml CH₃OH:*dmf*:H₂O (1:1:1). Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min, în soluție a apărut un precipitat, apoi s-a adăugat cu picătura soluție de NaOH până la pH=6. Din soluție s-au obținut cristale roșii-oranj, care au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH:*dmf* (1:1) și uscate la aer. Randamentul ~62%.

Analiza elementală (%) pentru C₂₁H₂₇CoN₅O₇:

Calculat	C: 48,42	H: 5,18	N: 13,45
Găsit	C: 48,39	H: 5,10	N: 13,41

Spectrul IR (cm⁻¹): 3300 (s), 3167 (m), 2966 (s), 2861 (s), 1702 (p), 1596 (p), 1554 (p), 1392 (m), 1332 (s), 1316 (s), 1299 (s), 1230 (m), 1017 (p), 856 (p), 808 (m), 791 (m), 762 (m).

8. [Co(adi)(izo-nia)2]n

Obținut ca rezultat al eliminării solventului din compusul {[**Co**(**adi**)(**izo-nia**)₂]**·dmf**}_n. Eliminarea a avut loc în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 105 °C.

9. [Co(adi)(nia)2]n

La amestecul format din Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în 10 ml CH₃OH:*dmf* (2:1), s-a adăugat *H₂adi* (0,015 g, 0,1 mmol) dizolvat în 4 ml H₂O. Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min. Din soluție s-au obținut cristale roz, care au fost separate prin filtrare, spălate cu soluție de CH₃OH:*dmf* (2:1) și uscate la aer. Randamentul ~45%.

Analiza elementală (%) pentru C₁₈H₂₀CoN₄O₆:

Calculat	C: 48,28	H: 4,47	N: 12,51
Găsit	C: 48,32	H: 4,38	N: 12,45

Spectrul IR (cm⁻¹): 3365 (s), 3177 (m), 2988 (s), 2972 (s), 1702 (p), 1599 (p), 1548 (p), 1439 (m), 1384 (p), 1314 (s), 1256 (m), 1203 (m), 1074 (s), 1066 (s), 1053 (p), 892 (m), 792 (s),

775 (m), 694 (m).

10. ${[Co(bdc)(nia)_2] \cdot dmf}_n$

Amestecul format din Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în CH₃OH:dmf:H₂O (6:3:3) a fost agitat până la formarea unei soluții de culoare roz. La soluția obținută s-a adăugat H_2bdc (0,016 g, 0,1mmol), fiind agitată în continuare încă 30 min. Amestecul obținut a fost lăsat la temperatura camerei pentru cristalizare timp de 25-27 de zile. Cristalele formate au fost filtrate și spălate cu CH₃OH și *dmf*.

Randamentul ~39%.

Analiza elementală (%) pentru C ₂₃ H ₂₃ CoN ₅ O ₇ :

Calculat	C: 51,07	H: 4,25	N: 12,95
Găsit	C: 51,01	H: 4,19	N: 12,83

Spectrul IR (cm⁻¹): 3358(s), 3179(m), 1664 (p), 1618 (m), 1599 (m), 1541 (m), 1500 (s), 1375 (p), 1303 (s), 1203 (m), 1151(s), 796 (m), 747 (m), 697 (p), 658 (m).

11. $\{[Co(mal)(S-nia)(H_2O)] \cdot dmf\}_n$

Amestecul format din CoCl₂·6H₂O (0,024 g, 0,1 mmol), *S-nia* (0,028 g, 0,2 mmol) și H_2mal (0,01 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 8 ml CH₃OH și *dmf* (5:3), apoi a fost agitat la baia cu ultrasunet timp de 50 min la temperatura de 60°C. După filtrare și răcire până la 5°C au fost obținute cristale de culoare oranj.

Randamentul ~ 52%.

Analiza elementală (%) pentru C₁₂H₁₇CoN₃O₆S:

Calculat	C: 36,89	H: 4,35	N: 10,76
Găsit	C: 36,92	H: 4,30	N: 10,80

Spectrul IR (cm⁻¹): 3141(m), 2925(fs), 1674(m), 1628(m), 1560(p), 1475(s), 1446(m), 1301(m), 1350(m), 1253(s), 1188(m), 1095(m) , 1051(m), 1030(s), 862(s), 739(m), 697(p), 658(m), 587(p).

12. ${[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(S-nia)_2(H_2O)(dmf)]} 2dmf H_2O_n$

Amestecul format din Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol), *S-nia* (0,028 g, 0,2 mmol) a fost dizolvat în soluția formată din CH₃OH:dmf:H₂O (6:3:2) și agitat până la formarea unei soluții cafenii-roșietice. La amestecul reactant s-a adăugat H_2bdc (0,016 g, 0,1 mmol), fiind agitat încă 30 min. Soluția obținută a fost lăsată pentru cristalizare la temperatura camerei pentru 4–7 zile. Din soluție s-au precipitat cristale de culoare roz, care au fost spălate cu CH₃OH și dmf și uscate la aer.

Randamentul ~58%.

Analiza elementală (%) pentru C₃₄H₃₉N₆O₁₃S₂Co₂:

Calculat	C: 44,26	H: 4,23	N: 9,11
Găsit	C: 44.19	H: 4.25	N: 9.07

Spectrul IR (cm⁻¹): 3314 (s), 3204 (s), 1655 (m), 1611 (s), 1600 (fs), 1549 (fs), 1500 (m), 1377 (p), 1299 (s), 1152 (s), 1191 (m), 801 (p), 749 (fs), 702 (p), 659 (s).

13. [Co₂(bdc)₂(S-nia)₂]_n

Obținut ca rezultat al eliminării solventului din compusul $\{[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_4(S-nia)_2(H_2O) (dmf)]^2 dmf H_2O\}_n$. Eliminarea a avut loc în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 105 °C.

14. ${[Co(\mu_2-OH_2)(bdc)(H_2O)(dmf)]}$ 0.5H₂O}_n

Din filtratul obținut după separarea compusului $\{[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_4(S-nia)_2(H_2O)(dmf)]$ ·2dmf·H₂O $\}_n$ au fost obținute cristale cafeniu-deschise.

15. [Co(bdc)(dmf)]_n

Obținut ca rezultat al eliminării solventului din compusul $\{[Co(\mu_2 - OH_2)(bdc)(H_2O)(dmf)] \cdot 0.5H_2O\}_n$. Eliminarea a avut loc în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 105 °C.

16. ${[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(H_2O)_2(dmf)_2]\cdot dmf\cdot 3H_2O}_n$

 H_2bdc (0,016 g, 0,1mmol) a fost dizolvat în amestec de CH₃OH:dmf (4:2) și agitat până la dizolvarea completă. La amestecul obținut s-a adăugat sarea Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,025 g, 0,1 mmol), apoi a fost încălzit timp de ~10 min, amestecul a precipitat, apoi au fost adăugați 4 ml H₂O. Din soluție, peste ~55-60 zile, s-au format cristale, care au fost separate prin filtrare, spălate cu CH₃OH:dmf:H₂O (2:1:2) și uscate la aer.

Randamentul ~65%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3676 (m), 3348 (m), 2989 (s), 2973 (fs), 2902 (m), 1654 (p), 1500 (m), 1436 (s), 1376 (fp), 1257 (m), 1148 (s), 880 (s), 802 (p), 748 (p), 685 (m), 668 (s).

17. ${[Cd(bdc)(H_2O)_2(dmf)] \cdot dmf}_n$

La amestecul format din Cd(BF₄)₂·6H₂O (0,039 g, 0,1 mmol) și *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în 8 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 1:1, s-a adăugat H_2bdc (0,016 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min cu agitare. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție s-au format cristale incolore, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul 57%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3677 (s), 2989 (m), 1657 (m), 1560 (m), 1500 (m), 1438 (s), 1372 (p), 1295 (m), 1147 (m), 1112 (s), 838 (m), 746 (p).

18. [Cd₂(suc)(Hsuc)₂(nia)₄]_n

La amestecul format din Cd(BF₄)₂·6H₂O (0,039 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în 15 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 2:1, s-a adăugat *H*₂*suc* (0,012 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost încălzit timp de ~10 min. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. În soluție s-au format cristale incolore, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~55%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3364 (m), 3321 (fs), 3164 (m), 2975 (fs), 2942 (fs), 1697 (fp), 1601 (m), 1550 (p), 1388 (fp), 1260 (m), 1144 (m), 1053 (m), 889 (m), 790 (p), 693 (m).

19. ${[Cd(adi)(izo-nia)_2]^{-}dmf}_n$

La amestecul format din Cd(BF₄)₂·6H₂O (0,039 g, 0,1 mmol) și *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol), dizolvat în 8 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 5:3, s-a adăugat *H*₂*adi* (0,015 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min cu agitare. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție s-au obținut cristale incolore, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul 65%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3677 (s), 3182 (m), 2969 (fs), 2934 (s), 1678 (m), 1652 (p), 1581 (m), 1554 (m), 1416 (m), 1316 (p), 1274 (s), 1093 (m), 1058 (m), 856 (s), 807 (m), 772 (p).

20. [Cd(adi)(izo-nia)₂]_n

Obținut ca rezultat al eliminării solventului din compusul {[Cd(adi)(izo-nia)₂]·dmf}_n. Eliminarea a avut loc în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 170 °C.

21. [Zn(mal)(pca)(H₂O)]_n

La Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (0,0183 g, 0,1 mmol), dizolvat în 4 ml amestec CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 3:1, s-a adăugat *pca* (0,012 g, 0,1 mmol) fiind agitat continuu la temperatura de 60 °C. După dizolvarea completă a ligandului a fost adăugat H_2mal (0,01 g, 0,1 mmol) și 2 ml H₂O. Amestecul obținut a fost filtrat și răcit până la temperatura camerei. Din soluția incoloră au fost separate cristale romboedrice în decurs de o săptămână.

Randamentul ~64%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3676 (s), 2989 (m), 2902 (s), 1679 (p), 1571 (p), 1552 (s), 1413 (m), 1278 (m), 1143 (p), 970 (m), 876 (m), 786 (m), 721 (p), 678 (m).

22. ${[Zn(mal)(nia)(H_2O)] \cdot dmf}_n$

Amestecul din Zn(BF₄)₂·6H₂O (0,034 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol) a fost dizolvat în 4 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 3:1 și agitat până la dizolvare. La amestecul obținut sa adăugat H_2mal (0,010 g, 0,1 mmol) fiind agitat încă ~5 min. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție s-au obținut cristale incolore, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~55%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3677 (s), 3158 (m), 2989 (fs), 2933 (s), 1692 (m), 1566 (p), 1477 (s), 1388 (m), 1350 (p), 1257 (m), 1051 (p), 947 (m), 787 (m), 700 (m).

23. ${[Cd(mal)(nia)(H_2O)] \cdot dmf}_n$

Amestecul din Cd(BF₄)₂·6H₂O (0,039 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol) a fost dizolvat în 8 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 5:3, și agitat până la dizolvare completă. La amestecul obținut s-a adăugat H_2mal (0,010 g, 0,1 mmol), fiind agitat încă ~5 min. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Cristalele incolore din soluție au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~53%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3677 (s), 2989 (s), 1696 (p), 1552 (p), 1479 (s), 1380 (m), 1342 (p), 1198 (m), 1051 (p), 945 (m), 742 (m), 699 (m).

24. $\{[Zn(mal)(S-nia)(H_2O)]^dmf\}_n$

La amestecul format din Zn(BF₄)₂·6H₂O (0,034 g, 0,1 mmol) și *S-nia* (0,014 g, 0,1 mmol), dizolvat în 5 ml CH₃OH:*dmf*:H₂O, în raport de volum de 3:1:1, s-a adăugat H_2mal (0,010 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min cu agitare permanentă. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție s-au obținut cristale galbene, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~45%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3737 (s), 3138 (s), 2989 (s), 2909 (m), 1582 (s), 1555 (p), 1475 (s), 1440 (p), 1357 (p), 1187 (m), 1053 (m), 949 (m), 806 (m), 687 (m).

25. ${[Zn(mal)(izo-nia)(H_2O)]} dmf_n$

La amestecul format din Zn(BF₄)₂·6H₂O (0,034 g, 0,1 mmol) și *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol) dizolvat în 9 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 3:1, s-a adăugat H_2mal (0,010 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min cu agitare. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Cristalele incolore din soluție au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~55%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3677 (s), 2987 (fs), 2968 (s), 1673 (m), 1571 (m), 1552 (m), 1392 (m), 1346 (p), 1255 (m), 1225 (m), 1098 (m), 1067 (p), 978 (m), 856 (m), 697 (m).

26. ${[Cd(mal)(izo-nia)(H_2O)] \cdot dmf}_n$

La amestecul format din Cd(BF₄)₂·6H₂O (0,039 g, 0,1 mmol) și *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol) dizolvat în 8 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 5:3, s-a adăugat H_2mal (0,010 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~10 min cu agitare. Soluția incoloră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Cristalele incolore din soluție au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~ 60%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3676 (m), 3199 (m), 2987 (s), 2972 (s), 1664 (p), 1559 (s), 1550 (m), 1394 (m), 1342 (p), 1254 (m), 1224 (m), 1066 (p), 976 (m), 861 (m), 697 (m).

27. ${[Zn(bdc)(nia)_2)]}dmf_n$

Amestecul din Zn(BF₄)₂·6H₂O (0,034 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol) a fost dizolvat în 11 ml CH₃OH:H₂O:*dmf*, în raport de volum de 5:5:1, și refluxat. La amestecul obținut s-a adăugat H_2bdc (0,016 g, 0,1 mmol), fiind agitat până la dizolvare. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Cristalele incolore din soluție au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~55%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3658 (m), 1671 (p), 1601 (s), 1577 (m), 1559 (s), 1392 (p), 1286 (s), 1265 (s), 1040 (s), 1018 (p), 826 (m), 748 (m), 689 (m).

28. ${[Cd(bdc)(nia)_2)]} dmf_n$

Amestecul din Cd(BF₄)₂·6H₂O (0,039 g, 0,1 mmol) și *nia* (0,024 g, 0,2 mmol) a fost dizolvat în 8 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 1:1, și refluxat timp de ~5 min. La amestecul obținut s-a adăugat H_2bdc (0,016 g, 0,1 mmol), fiind agitat până la dizolvare. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție s-au obținut cristale incolore, care au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~52%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3667 (m), 2987 (fs), 2971 (s), 1667 (p), 1597 (m), 1578 (p), 1384 (p), 1256 (m), 1150 (s), 1066(s), 1057 (s), 831(m), 748 (m), 697 (s).

29. ${[Cd(bdc)(pca)(H_2O)] \cdot 0.3H_2O}_n$

La Cd(HCOO)₂·2H₂O (0,20 g, 0,1 mmol), dizolvat în 4 ml CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 3:1, s-a adăugat *pca* (0,012 g, 0,1 mmol) la agitare continuă. După dizolvarea completă a ligandului s-a adăugat H_2bdc (0,016 g, 0,1mmol) și 2ml H₂O. Amestecul obținut a fost refluxat timp de ~3 min, filtrat și răcit până la temperatura camerei. Din soluția incoloră s-au precipitat cristale de formă prismatică în decurs de două săptămâni.

Randamentul ~35%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3568 (s), 2989 (s), 2973 (s), 1698 (p), 1556 (s), 1542 (m), 1391 (m), 1365 (m), 1167 (m), 1060 (p), 1022 (m), 852 (s), 841 (m), 749 (p), 673 (s).

30. [Cu₂(CH₃COO)₄(izo-nia)₂]·2dmso

 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,02 g, 0,1 mmol), *izo-nia* (0,0122 g, 0,1 mmol) și acidul piridin-2,5dicarboxilic (0,0083 g, 0,05 mmol) au fost dizolvați în 8 ml soluție de metanol și dimetilsulfoxidă, în raport de volum de 5:3. Amestecul obținut a fost agitat la baia cu ultrasunet la temperatura de 60° C timp de ~ 30 min. Soluția astfel obținută a fost filtrată și răcită până la temperatura de 5° C. Peste câteva zile din soluție s-au separat cristale de culoare verde.

Randamentul ~ 48%.

Analiza elementală (%) pentru C₂₄H₃₆N₄O₁₂S₂Cu₂:

Calculat	C: 37,71	H: 4,71	N: 7,33
Găsit	C: 37,65	H: 4,62	N: 7,47

Spectrul IR (cm⁻¹): 3300(m), 3163(s), 2953(fs), 2924(m), 2921(s), 2854(m), 2794(fs), 1678(m), 1616(m), 1614(p), 1557(m), 1408(p), 1347(m), 1230(m), 1069(m), 1050(fs), 1025(s), 722(m), 682(s).

31. [Cu₂(mal)₂(pca)₂(H₂O)₂]·H₂O

 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,02 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 5 ml H₂O prin agitare continuă. La soluția obținută s-a adăugat *pca* (0,024 g, 0,2 mmol) și *H₂mal* (0,010 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost încălzit și agitat până la dizolvarea completă a liganzilor. Soluția astfel obținută a fost filtrată și răcită până la temperatura camerei. Peste ~15 zile din soluție au fost separate cristale de culoare verde.

Randamentul ~ 46%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3379 (f.s.), 3223 (f.s.), 3054 (s), 2958 (m), 1725 (m), 1601 (s), 1555 (p), 1450 (s), 1369 (m), 1285 (m), 1180 (s), 1168 (f.s.), 1053 (m), 1044 (s), 955 (m), 892 (m), 778 (m), 735 (p).

32. [Cu₂(CH₃COO)₄ (pca)]_n

 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,02 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 5 ml H₂O prin agitare continuă. La soluția obținută s-a adăugat *pca* (0,024 g, 0,2 mmol) și *H₂adi* (0,015 g, 0,1 mmol). Amestecul obținut a fost agitat până la dizolvarea completă a liganzilor. Soluția astfel obținută a fost filtrată și răcită până la temperatura camerei. Peste ~ 14 zile din soluție s-au format cristale de culoare verde.

Randamentul ~ 58%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3387 (m), 3283 (s), 3237 (s), 3092 (fs), 2970 (s), 2771 (fs), 1686 (m), 1608 (p), 1584 (s), 1423 (fp), 1382 (m), 1288 (s), 1190 (s), 1167 (m), 1096 (s), 1046 (s), 962 (s), 870 (m), 784 (m), 681 (p).

33. ${[Cu(adi)(izo-nia)_2 (dmf)] \cdot H_2adi}_n$

Cu(BF₄)₂·6H₂O (0,035 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 5 ml de amestec de CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 4:1, și refluxat. La amestecul obținut s-a adăugat prin agitare continuă *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol) și *H*₂*mal* (0,01 g, 0,1 mmol). Soluția astfel obținută a fost filtrată și răcită până la temperatura camerei. Peste câteva zile din soluție au apărut cristale de culoare albastră. Randamentul ~ 52%.

Spectrul IR (cm⁻¹): 3416 (m), 3191 (m), 2959 (fs), 2934(fs), 1672 (p), 1596 (p), 1557 (m), 1528 (s), 1462(s), 1403 (m), 1339 (s), 1310 (s), 1287 (s), 1234 (m), 1039 (m), 923(m), 852 (m), 815 (m), 765 (m).

34. ${[Cu(adi)(izo-nia)_2] \cdot H_2O \cdot H_2adi}_n$

Cu(BF₄)₂·6H₂O (0,035 g, 0,1 mmol) a fost dizolvat în 8 ml amestec de CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 5:3, și agitat. La amestecul obținut s-a adăugat prin agitare continuă *izo-nia* (0,024 g, 0,2 mmol) și H_2mal (0,01 g, 0,1 mmol). Soluția astfel obținută a fost filtrată și răcită până la temperatura camerei. Peste câteva zile din soluție s-au format cristale de culoare albastră. Randamentul ~ 44%.

35. {[Cu(CH₃COO) (pic) (dpe)] · H₂O}_n

Amestecul din Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0,02 g, 0,1 mmol) și *dpe* (0,018 g, 0,1 mmol), dizolvat în amestec de CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 6:3, a fost încălzit până la fierbere (~ 4-5 min), apoi s-a adăugat soluția fierbinte de acid picolinic (0,012 g, 0,1 mmol) dizolvat în 2 ml metanol. Amestecul obținut a fost refluxat cu agitare timp de ~ 10 min. Soluția albastră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au fost separate cristale albastre transparente.

Randamentul ~55%.

Analiza elementală (%) pentru C₁₂₀ H₁₂₆ Cu₆ N₁₈ O₃₀:

Calculat	C: 53,94	H: 4,71	N: 9,43
Găsit	C: 53,89	H: 4,73	N: 9,40

Spectrul IR (cm⁻¹): 3074 (m), 2926 (s), 2873 (fs), 1638 (m), 1604 (p), 1571 s), 1474(m), 1347 p), 1077 (p), 1016 (m), 848 (m), 827 (m), 773 (p), 711 (m), 681 (s).

36. [Cu₂(CH₃COO)₂ (pic)₂ (dpi)]_n

Amestecul din Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0,02 g, 0,1 mmol) și *dpi* (0,016 g, 0,1 mmol), dizolvat în 9 ml amestec de CH₃OH:*dmf*, în raport de volum de 6:3, a fost încălzit până la fierbere (~4-5 min), apoi în amestec s-a adăugat soluția fierbinte de acid picolinic (0,012 g, 0,1 mmol) dizolvat în 2 ml metanol. Amestecul obținut a fost refluxat cu agitare timp de ~10 min. Soluția albastră obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Cristalele albastre formate au fost separate prin filtrare și uscate la aer.

Randamentul ~ 45%.

Analiza elementală (%) pentru $C_{13}H_{11}CuN_2O_4$:

Calculat	C: 48,33	H: 3,40	N: 8,67
Găsit	C: 48,27	H: 3,42	N: 8,59

Spectrul IR (cm⁻¹): 3071 (m), 1650 (p), 1605 (m), 1572 (s), 1485 (m), 1375 (fp), 1067 (m), 1010 (m), 854 (p), 835 (s), 810 (p), 768 (p), 672 (p).

2.2. Metode de analiză și cercetare

Analizele conținutului elementelor C, H, N în compușii studiați au fost efectuate cu ajutorul analizatorului elemental Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III în cadrul Centrului Chimie Fizică și Nanocompozite al Institutului de Chimie al AȘM.

Spectrele IR au fost înregistrate la spectrometrul FT IR Spectrum-100 Perkin-Elmer în intervalul 400 – 4000 cm⁻¹ în cadrul Centrului Chimie Fizică și Nanocompozite al Institutului de Chimie al AŞM, cu utilizarea probelor de pastile în KBr sau suspensiilor în ulei de vaselină.

Analiza termogravimetrică (TGA-DTA) pentru compușii **6**, **7**, **10-12**, **16**, **17**, **19-21**, **23-25** și **29** a fost efectuată la derivatograful Q-1500 în intervalul de temperaturi 25-1100° C în aer, viteza de încălzire a probei fiind de 10 °C/min. Izotermele de adsobție-desorbție a N₂ pentru compușii **6**, **7**, **9-11** și **14** au fost măsurate la instalația Autosorb 1-MP la 77 K , fiind preventiv degazate timp de 24 ore, din cadrul Laboratorului de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie al AŞM.

Spectrele de emisie a monocristalelor compuşilor **17-19**, **21**, **23** și **24** au fost măsurate la temperatura camerei la instalația Exitation YAG dotată cu laser de Nd³⁺, $\lambda = 355$ nm, durata = 10 ns, timpul de repetare = 10 Hz, în Laboratorul Fizica Compuşilor Ternari și Multinari al Institutului de Fizică Aplicată al AȘM.

Susceptibilitatea magnetică a compușilor **1**, **5** a fost măsurată la aparatul de tip Quantum Desing MPMS-SXL SQUID în cadrul Institutului de Chimie Anorganică, RWTH al Universității din Aachen, Germania, iar a compușilor **7**, **10-13** în cadrul Departamentului de Chimie al

Universității din Bern, Elveția. Probele policristaline au fost compact imobilizate în capsule cilindrice de PTFE. Domeniul de temperaturi la care au fost colectate datele experimentale și alte detalii ale experimentului sunt prezentate în capitolul 3.

Difracția razelor X pe pulbere pentru compușii **7**, **8**, **12** și **16** a fost efectuată la temperatura camerei la difractometrul DRON-UM-1, cu sursa de radiație Fe-K α cu λ =1,93604 Å în cadrul Institutului de Fizică Aplicată al AŞM.

Microstructura și proprietățile mecanice ale compusului **5** au fost studiate în Laboratorul Proprietăți Mecanice ale Materialelor "Iulia Boiarskaia" din cadrul IFA al AȘM cu ajutorul microscopului cu lumină reflectată (LM) (Amplival Germania și XJL-1010 China), înzestrat cu cameră fotografică digitală pentru înregistrarea imaginii și cu microscop cu forță atomică (AFM) (Nanostation II, Germania), utilizat pentru determinarea formei, dimensiunilor și morfologiei suprafeței cristalelor. Proprietățile mecanice (modulul Young E și duritatea H) au fost studiate cu utilizarea dispozitivului nanoindenter (NI) echipat cu piramidă de diamant tetraedrică Berkovich în calitate de indentor. Modulul Young și duritatea au fost determinate prin evaluarea curbelor *Ph* ale NI, utilizând metoda Oliver-Pharr [151].

Difracția razelor X pe monocristalele tuturor compușilor coordinativi obținuți a fost efectuată cu ajutorul difractometrului Xcalibur Oxford Diffraction echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoKα din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului "T.I. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată al AŞM.

Determinarea și precizarea coordonatelor structurilor cristaline și stabilirea parametrilor geometrici pentru toți compușii au fost efectuate cu ajutorul aplicațiilor de calculator SHELXS97 și SHELXL97 [152]. Atomii de H uniți cu C au fost localizați în pozițiile calculate și prelucrați cu ajutorul unui model rigid cu $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ și $U_{iso}(H)=1,5U_{eq}(C)$ pentru grupele metil, în timp ce atomii de H și O din moleculele de apă, precum și atomii de N din grupele amine au fost găsiți din sintezele Fourier în etapele intermediare de precizare, pozițiile acestora au fost determinate folosind restricțiuni geometrice. Desenele au fost efectuate folosind programul Mercury [153]. Golurile accesibile pentru solvent au fost calculate cu ajutorul programului PLATON [154].

Testările microbiologice pentru probele 7, 10, 19, 26 și 31 au fost efectuate în cadrul Centrului Național de Sănătate Publică. A fost studiată acțiunea antibacteriană a probelor folosind metoda numărării unităților formatoare de colonii (UFC) care au rezistat la acțiunea preparatului studiat.

2.3. Concluzii la capitolul 2

S-au preparat 36 compuși coordinativi noi ai Co(II), Cu(II), Cd(II) și Zn(II) cu diverși liganzi piridinici și carboxilat, compoziția cărora a fost determinată utilizând metodele fizico-chimice, precum analiza elementală, spectroscopia IR, difracția razelor X pe monocristal și analiza termică.

Obținerea compușilor descriși a fost posibilă prin utilizarea diferitor condiții de reacție, precum raportul produselor reactante, mediul de reacție și consecutivitatea operațiilor.

Proprietățile utile ale compușilor sintetizați au fost determinate prin metodele: adsorbția gazelor, luminescența, magnetochimia, analiza mecanochimică, testările microbiologice.

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.

Un progres considerabil în construcția rețelelor metalorganice a fost realizat prin utilizarea liganzilor carboxilat, ce permit obținerea polimerilor coordinativi cu diferite arhitecturi și structuri, precum și cu un potențial de aplicare în calitate de materiale poroase sau ca materiale magnetice. O clasă de compuși coordinativi destul de cunoscută o reprezintă solidele cu liganzi micști, în care anionii carboxilat sunt combinați cu liganzi neutri N-aromatici sau cu liganzi care posedă ambele funcționalități în aceeași moleculă [155-157]. Utilizarea liganzilor similari în capacitatea de coordinare, dar diferiți după dimensiunea și flexibilitatea lor este considerată o modalitate eficientă de producere a rețelelor periodice [158]. Astfel s-au ales liganzi *bis*(piridinici) în care inelele donore-N piridinice sunt separate prin diverse grupe. Rigiditatea conformațională a liganzilor piridinici asigură accesul la rețelele de coordinare periodice cu dimensionalități diferite 1D și 2D. Sărurile inițiale, Co(CH₃COO)₂·4H₂O și Co(CF₃COO)₂·4H₂O, permit evaluarea impactului anionului trifluoracetat *vis* acetat asupra modului de coordinare la centrul de metal și asupra arhitecturii supramoleculare finale.

Ca rezultat, au fost stabilite condițiile optime de sinteză a compușilor noi ai cobaltului cu diferiți liganzi piridinici, utilizând acetatul și trifluoracetatul de Co(II), de asemenea au fost studiate comportamentul liganzilor, structura și proprietățile compușilor finali [159]. Astfel, s-au obținut cinci polimeri coordinativi:

$$\begin{array}{c} & \underset{X=CF_{3}COO}{\text{dpi}} \left\{ [\text{Co}(\text{dpi})_{2}(\text{H}_{2}\text{O})_{4}] [\text{Co}(\text{CF}_{3}\text{COO})(\text{dpi})_{2}(\text{H}_{2}\text{O})_{3}](\text{CF}_{3}\text{COO})_{2} \cdot 1.5 \text{dpi} \right\}_{n} (1) \\ & \underset{X=CF_{3}COO}{\text{dps}} \left\{ [\text{Co}(\text{CF}_{3}\text{COO})_{2}(\text{dps})_{4}] \right\}_{n} (2) \\ & \text{CoX}_{2} + \underbrace{\frac{\text{dpe}}{X=CF_{3}COO}}_{X=CF_{3}COO} \left\{ [\text{Co}(\text{CF}_{3}\text{COO})_{2}(\text{dpe})_{4}] \cdot \text{H}_{2}\text{O} \right\}_{n} (3) \\ & \underset{X=CF_{3}COO}{\text{dps}} \left\{ [\text{Co}(\text{CF}_{3}\text{COO})_{2}(\text{dpp})_{4}] \right\}_{n} (4) \\ & \underset{X=CF_{3}COO}{\text{dps}} \left\{ [\text{Co}(\text{CF}_{3}\text{COO})_{2}(\text{dps})_{4}] \right\}_{n} (5) \end{array}$$

Fig. 3.1. Schema de sinteză a compușilor Co(II) cu liganzi dipiridinici.

Compuşii $\{[Co(dpi)_2(H_2O)_4] \cdot [Co(CF_3COO)(dpi)_2(H_2O)_3](CF_3COO)_2 \cdot 1.5dpi\}_n$ (1), $\{[Co(CF_3COO)_2(dps)_4]\}_n$ (2), $\{[Co(CF_3COO)_2(dpe)_4] \cdot H_2O\}_n$ (3) şi $\{[Co(CF_3COO)_2(dpp)_4]\}_n$ (4) au fost obținuți ca rezultat al interacțiunii $Co(CF_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ cu liganzii piridinici *dpi*, *dps*, *dpe*, *dpp*, în mediile H₂O:CH₃OH (**1-2**), CH₃OH:*dmf* (**3**) și, respectiv, H₂O:CH₃OH:*dmf* (**4**), prin agitarea la încălzire a substanțelor reactante timp de 15-30 min. Monocristalele obținute, de culoare oranj, după evaporarea solvenților la temperatura camerei au fost filtrate și spălate cu CH₃OH.

Spectrele IR ale compușilor **1-4** sunt asemănătoare după conturul lor (Figura 3.2) și confirmă prezența liganzilor organici utilizați în sinteză prin vibrațiile tipice ale inelului aromatic și ale grupelor carboxilice.



Fig. 3.2. Spectrele IR ale compuşilor 1-4.

Prezența ionilor trifluoroacetat în complecșii **1-4** este determinată de frecvențele caracteristice ($v_{as}COO^{-}$) și ($v_{s}COO^{-}$) înregistrate în regiunile: 1659 cm⁻¹ (**1**), 1671 cm⁻¹ (**2**), 1652 cm⁻¹ (**3**), 1684 cm⁻¹ (**4**) și 1441 cm⁻¹ (**1**), 1485 cm⁻¹ (**2**), 1434 cm⁻¹ (**3**), 1426 cm⁻¹ (**4**). Diferențele $\Delta v = v_{as}(COO^{-}) - v_{s}(COO^{-})$ (Tabelul 3.1) arată că anionul CF₃COO⁻ coordinează monodentat [155]. Benzile caracteristice oscilațiilor inelului aromatic sunt în regiunile 1609 cm⁻¹ (**1**), 1589 cm⁻¹ (**2**), 1612 cm⁻¹ (**3**) și 1615 cm⁻¹ (**4**). Semnalele observate în regiunile 1200-1112 cm⁻¹ pot fi atribuite grupelor v(C-F) din compuși. Semnalele intense din regiunile 829-718 cm⁻¹ pot fi atribuite oscilațiilor de deformare δ (CH).

Descifrarea definitivă a structurilor combinațiilor **1-4** a fost efectuată prin difracția razelor X pe monocristal. Compusul **1** cristalizează în grupa spațială centrosimetrică *P*-1 a singoniei

triclinice. Polimerul coordinativ 1D format constă din două lanțuri polimerice cationice diferite $[Co(dpi)_2(H_2O)_4]^{2+}$ și $[Co(CF_3COO)(dpi)_2(H_2O)_3]^+$ (Figura 3.3). Doi ioni de Co(II) independenți au poliedrele de coordinare octaedral distorsionate N₂O₄. La Co(1) coordinează patru molecule de apă în plan ecuatorial și ligandul *dpi* în pozițiile axiale [Co(1)O: 2,077(4) - 2,119(4) Å, Co(1)-N: 2,176(4) Å].

	v, cm ⁻¹					
Benzi caracteristice	Compusul complex					
	1	2	3	4		
$v_{as}(COO^{-})$	1659	1671	1652	1684		
$v_{s}(COO^{-})$	1441	1447	1434	1426		
$\Delta v = v_{as}(COO^{-}) - v_s(COO^{-})$	218	224	218	258		
v_{inel}	1609	1589	1612	1615		
ν(C-F)	1187, 1138	1190, 1149,	1200, 1184,	1197, 1177,		
		1112	1124	1123		
v(O-C=O)	815, 800, 720	816, 796, 718	815, 798, 718	829, 807,		
				766, 716		

Tabelul 3.1. Date din spectrele IR ale compuşilor 1-4.

Poliedrul de coordinare al Co(2) diferă doar prin anionul CF₃COO⁻ coordinat în mod monodentat în locul unei molecule de apă [Co(2) - O(H₂O): 2,057(4) – 2,119(4) Å, Co(2) -O(CF₃COO⁻): 2,096(4) Å, și Co(2) - N: 2,160(4) și 2,174(4) Å]. Moleculele de *dpi* coordinate la ionii de metal Co(1) și Co(2) adoptă o conformație puțin diferită cu unghiurile diedre între inelele piridinice de 26,46° și 10,14°, corespunzător.



Fig. 3.3. Poliedrele de coordinare ale Co(II) în lanțurile polimerice ale compusului **1** (a – fragment al lanțului $[Co(dpi)_2(H_2O)_4]^{2+}$; b – fragment al lanțului $[Co(CF_3COO)(dpi)_2(H_2O)_3]^+$). Aici și în continuare atomii de hidrogen de la atomii de carbon au fost omiși pentru claritate.

Extinderea structurii are loc prin intermediul ligandului dpi, care acționează ca μ_2 -punte și unește atomii de Co(II) asemănători în două lanțuri liniare cationice infinite. Distanța Co…Co de-a lungul ligandului dpi este de 11,443 Å. Împachetarea în cristal are loc prin intermediul legăturilor de

hidrogen O–H···O și O–H···N ale componentelor. Regiunile hidrofile dintre două tipuri de lanțuri sunt compuse din atomii de fluor și moleculele de apă. În aceleași regiuni legăturile de hidrogen de tipul OH···N se formează cu participarea moleculelor de apă și a moleculelor necoordinate de *dpi*.

Complecșii **2** și **3** cristalizează în grupele spațiale chiralice P6₂22 și P6₂ ale singoniei hexagonale. În ambele structuri se observă același mod de coordinare a anionului CF₃COO⁻ la centrul metalic și aceeași conformație unghiulară a liganzilor punte *dps* și *dpe* neutri. Poliedrul coordinativ al atomilor de cobalt în **2** și **3** este alcătuit din setul de atomi N₄O₂ (Figura 3.4, a, b), derivat de la patru atomi de azot în poziții ecuatoriale [Co(1) - N: 2,169(3) Å în **2**, 2,147(5)/2,158(5) Å în **3**]. Pozițiile axiale sunt ocupate de atomii de oxigen ai anionilor CF₃COO⁻ coordinați monodentat [Co(1) - O: 2,105(6) Å în **2**, 2,109(3) Å în **3**].



Fig. 3.4. Fragmente ale lanțurilor polimerice în compușii 2 - a și 3 - b.

Liganzii *dps* și *dpe* unesc ionii de Co(II) printr-o punte dublu-catenară, astfel extinzând structura până la o panglică 1D compusă din inele metalice cu 20 și 22 membri cu distanțele Co…Co de 10,049 și 10,028 Å în 2 și 3, respectiv.



Fig. 3.5. a) Fragment al lanțului polimeric în compusul 4. b) Fragment al rețelei 2D.

Compusul **4** cristalizează în grupa spațială $P_{21/c}$ a singoniei monoclinice. Partea asimetrică a celulei elementare este alcătuită din două rețele periodice 2D. Centrele de coordinare ale celor patru cationi de Co(II) simetric independenți sunt similare, unul dintre ele fiind reprezentat în Figura 3.5, a. Similar compușilor **2** și **3**, fiecare ion de Co(II) are poliedrul de coordinare N₄O₂ compus din patru molecule de *dpp* cristalografic independente ce formează un pătrat distorsionat cu distanțele Co – N în intervalul 2,132(8) – 2,203(7) Å. Atomii de oxigen a doi anioni CF₃COO⁻ completează geometria octaedrică ocupând pozițiile axiale [distanțele Co – O fiind cuprinse în intervalul 2,065(6) – 2,121(7) Å] și acționează în mod monodentat similar compușilor **1**, **2**, și **3**. Moleculele de *dpp* cristalografic independente adoptă două conformații [161]. În compusul **4** opt molecule de *dpp* cristalografic independente adoptă două conformații diferite. În termenii sugerați de Carlucci ș.a. [161], liganzii adoptă conformații TT și GG', deoarece distanțele N…N de-a lungul liganzilor *dpp* sunt cuprinse în intervalul 9,79(1) – 9,2(1) Å și 8,32(1) – 8,40(1) Å, respectiv. Fiecare ligand *dpp* unește doi ioni de Co(II) și fiecare ion de Co(II) leagă patru liganzi *dpp*, formând o rețea de tip grilă-pătratică (Figura 3.5, b).

Compusul $\{[Co(CH_3COO)_2(dpe)(H_2O)] \cdot 0.5dmf\}_n$ (5) a fost obținut prin reacția $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ cu ligandul *dpe* în amestec de CH_3OH:*dmf* și izolat în formă de monocristale de culoare roșie. Cristalele compusului dat sunt stabile în aer.

Spectrul IR al complexului **5** prezintă benzi puternice și largi în regiunile 1671, 1562 și 1408 cm⁻¹, care sunt atribuite vibrațiilor asimetrice și simetrice ale anionilor carboxilat. Diferența $\Delta v = v_{as}(COO^{-})-v_{s}(COO^{-}) = 263$, 154 cm⁻¹ ne arată că avem atât coordinare monodentată, cât și bidentată [160]. Prezența moleculelor de apă în compus este redată prin oscilațiile de valență din regiunea 3257 cm⁻¹. Benzile din regiunile 2926, 2867 cm⁻¹ se datorează adsorbției specifice a grupelor CH aromatice și alifatice.

Pentru concretizarea definitivă a modului de coordinare a ligandului și a structurii a fost utilizată difracția razelor X pe monocristal. Compusul **5** cristalizează în grupa spațială $P2_1/c$ a singoniei monoclinice. La cationul de Co(II) coordinează trei anioni acetat, două molecule *dpe* și o moleculă de apă. Ionii de Co(II) din compusul **5** au poliedrul de coordinare un octaedru distorsionat N₂O₄, generat de patru atomi de oxigen în plan ecuatorial și doi atomi de azot în poziții axiale (Figura 3.6, a). Din cei trei anioni acetat coordinați, unul coordinează monodentat, în timp ce ceilalți doi - bidentat, manifestându-se ca punte, 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) de-a lungul axei *c* și *a*, respectiv, și formează o rețea 2D (Figura 3.6, b). Distanța Co…Co de-a lungul anionului acetat este 5,145 Å, iar de-a lungul *dpe* -13,617 Å. Moleculele distorsionate de solvent dmf sunt reținute în spațiul dintre straturi datorită interacțiunilor de tip π - π cu sistemul aromatic *dpe*.



Fig. 3.6. Structura polimerului coordinativ {[Co(CH₃COO)₂(dpe)(H₂O)]·0.5dmf}_n (5):
a) poliedrul de coordinare al atomului de Co(II), b) rețeaua 2D.

Proprietățile magnetice ale compușilor **4** și **5** au fost măsurate în intervalul de temperaturi 2,0 - 290 K la 0,1 T. Momentul magnetic efectiv μ_{eff} la 0,1 T în funcție de temperatură și magnetizarea molară M_m la 2 K ca funcție a câmpului magnetic aplicat sunt prezentate în Figura 3.7. Ambii compuși manifestă comportament similar: momentul magnetic efectiv la temperatura de 290 K are valoarea de 5,07 μ_B pentru compusul **4** și de 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. În cazul compusului **5**, ceea mai mică distanță Co···Co legați printr-o punte acetat este de 5,1454(6) Å, distanta dintre ionii de Co(II) conectați prin ligandul *dpe* este de 13,617(1) Å. 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, ajunsă până la ~ 2,3 N_A μ_B la un câmp extern de 5 T, prezinta o saturație în corelație cu prezența ionilor de Co(II) spin înalt (S = 3/2).



Fig. 3.7. Dependența de temperatură a μ_{eff} la 0,1 T și dependența M_m la 2 K a compușilor: a) **4** și b) **5**.

Fitarea datelor magnetice a fost efectuată folosind algoritmul Levenberg–Marquardt încorporat în programul *CONDON 2.0 Least-Squares Fit* [162]. În acest scop în ecuația de calcul au fost variați parametrii, precum câmpul liganzilor B_0^2 , B_0^4 , și B_4^4 (notarea Wybourne) și interacțiunile magnetice intermoleculare (λ_{MF}). Datele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.2. Rezultatele fitării indică o valoare pozitivă pentru interacțiunile intermoleculare, ceea ce poate fi asociat cu prezența unor interacțiuni antiferomagnetice slabe ($J_{ex} \sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$) între ionii de Co(II) spin înalt (S = 3/2) [75, 79].

Compusul	B_0^2/cm^{-1}	B_0^4/cm^{-1}	B_4^4/cm^{-1}	$\lambda_{\rm MF}/\rm cm^{-1}$	SQ
4	-1350	12750	5750	2500	2,0%
5	5500	25200	8050	2000	1,6%

Tabelul 3.2. Parametrii magnetochimici pentru 4 și 5 obținuți prin fitarea datelor.

Proprietățile mecanice ale materialelor metal-organice merită o atenție deosebită, deoarece acestea sunt esențiale pentru majoritatea aplicațiilor posibile. Progresul insuficient în acest domeniu este pe de o parte cauzat de dificultățile de obținere a cristalelor adecvate pentru studii mecanice, iar pe de altă parte de restricțiile tehnicilor de testare mecanică existente [163]. Numărul limitat de studii privind proprietățile mecanice ale materialelor metal-organice polimerice ne-a încurajat să studiem microstructura și anizotropia proprietăților mecanice ale compusului stratificat **5**.

Pentru determinarea formei, dimensiunilor și morfologiei cristalelor a fost utilizată microscopia optică. Caracteristicile de rezistență (modulul Young E și duritatea H) au fost

determinate cu ajutorul dispozitivului nanoindentor (NI). Indentarea dinamică a fost efectuată în trei încercări cu valorile indicelui P: 5, 10 și 20 mN, folosind modelul: încărcare indentare pentru 20 s, expunere la sarcină 5 s și descărcare 20 s.



Fig. 3.8. Forma cristalului **5**, planul (100). Imaginea evidențiată arată regiunea în care s-au făcut cavități.

Compusul 5 cristalizează sub formă de prisme aproximativ regulate și mai multe cristale sfenoidale distorsionate. Lungimea totală a cristalelor variază între 2 - 2,5 mm, iar lățimea între 0,1 -0,5 mm. Pentru investigări a fost selectat cristalul prezentat în Figura 3.8. Structura stratificată este clar vizibilă pe suprafața cristalului. Regiunile de diferite nuanțe observate de-a lungul cristalului demonstrează straturi bine definite. Curbele prezentative P-*h* obținute în urma indentării forțate a cristalelor compusului 5 de la cele trei încercări sunt reprezentate în Figura 3.9. Se poate observa o formă diferită a curbelor la fiecare încercare. Din diagramă este evidențiat că toate curbele sunt relativ netede, ceea ce indică faptul că procesul de deformare în timpul penetrării are loc relativ omogen. Cu toate acestea creșterea încărcăturii duce la schimbarea mecanismului de deformare. În comparație cu curbele a și b, pe curba c se observă o mică vibrație, care semnifică o contribuție alternantă de deformare elastică și plastică pentru transferul de masă în timpul indentării.



Fig. 3.9. Reprezentarea grafică a curbelor P-h obținute în urma identării cristalului 5, obținute din cele trei încercări: 5 mN (a), 10mN (b), 20mN (c).

Fracțiunea de deformare plastică crește semnificativ cu o creștere a sarcinii (20 mN) care provoacă apariția unor ferestre pop-in. Acest rezultat corelează cu constatările prezentate în literatură la PC 2D {Cu_{1.5}(H₂O)[O₃PCH₂CO₂]}_n, format prin intermediul legăturilor de hidrogen, unde curbele P-*h* demonstrează apariția unor ferestre pop-in periodice [164]. În cazul compusului dat ferestrele pop-in apar ca rezultat al indentării cu o adâncime de h_{max} = 500 nm, iar în compusul **5** acestea apar atunci când adâncimea de indentare atinge valoarea h_{max} > 1,5 µm. Acest fapt denotă proprietăți superioare plastice-elastice ale cristalului **5**. În cazul expunerii la sarcină timp de 5s a cristalului se observă deplasarea semnificativă a curbelor *P-h* (Figura 3.9, a, b şi c), ca dovadă a deformării plastice prelungite sub sarcină constantă. Valorile medii ale modulului Young, E, şi duritatea, H, obținute din curbele *P-h* sunt prezentate în Tabelul 3.3. Ambii parametri mecanici, modulul de elasticitate şi de duritate, depend de valoarea sarcinii. Creșterea încărcăturii provoacă diminuarea lui E şi H. Valorile maxime ale acestor parametri au fost obținute prin utilizarea sarcinii de 5 mN: 12,54 GPa şi 0,6 GPa pentru E şi H, respectiv. Datele incluse în Tabelul 3.3 sunt în corelare cu cele ale compusului [Cu₂F(HF)(HF₂)(pyz)₄][SbF₆)₂]_n (pyz = pirazină), unde parametrii mecanici pentru planul (001) sunt E ≈12–14 GPa şi H ≈ 0,6–0,7 GPa [165].

P, mN	E, GPa	⊿E, GPa	$\varepsilon, \%$	H, GPa	⊿H, GPa	ε, %
5	12,54	1,328	10,59	0,61	0,114	18,77
10	8,83	0,724	8,20	0,52	0,092	17,87
20	6,06	0,362	5,98	0,40	0,024	6,14

Tabelul 3.3. Modulul Young, E, și duritatea, H, obținute la realizarea experimentului de NI.

Pentru a estima anizotropia mecanică a materialului stratificat **5** au fost indentare trei fețe, (001), (100) și (010). În acest scop a fost aleasă proba cu un singur domeniu (Figura 3.10, a), pentru care indexarea fețelor a fost realizată prin metoda difracției razelor X. Curbele *P-h* obținute în rezultatul a trei încercări sunt prezentate în Figura 3.10, b. Forma curbei este netedă, cu vibrații ușoare pentru toate planurile pe partea de încărcare și pe cea de descărcare. Unele porțiuni neomogene se observă în etapa inițială a părții de încărcare (până la P ~ 1,5 mN și h < 400 nm) pentru toate planele studiate. Aceasta poate fi atribuită măririi efectului de indentare în straturile situate aproape de suprafața materialului.

O penetrare netedă a indentorului 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 micșorarea parametrilor mecanici (Tabelul 3.4). După cum rezultă din Tabelul 3.4 o anizotropie esențială se observă în cazul când valorile parametrilor mecanici sunt comparabile pentru toate planele investigate.



Fig. 3.10. a) Reprezentarea fețelor indexate ale cristalului 5. b) Curbele (*P-h*) obținute în rezultatul NI pentru trei plane, (001) – (a), (100) – (b), (010) – (c).

Planul (001) este cel mai dur cu valorile maxime ale E și H: 13,07 GPa și 0,73 GPa, respectiv. Planul (010) este mai puțin dur: E = 4,92 GPa, H = 0,24 GPa. Astfel, anizotropia maximă a coeficientului pentru modulul Young este egală cu $k_E = E_{(001)}/E_{(010)} = 2,66$ și pentru duritate - cu $k_H = H_{(001)}/H_{(010)} = 3,04$. Parametrii mecanici pentru planul (100) sunt aproape aceiași ca și pentru planul (001): E = 12,54 GPa, H = 0.61 GPa, kE = E(001)/E(100) = 1.04 și kH =

Tabelul 3.4. Modulul E, H pentru trei

plane de la NI

Orientarea	<i>E</i> , GPa	H, GPa
(001)	13,07	0,73
(100)	12,54	0,61
(010)	4,92	0,24

H = 0,61 GPa, kE = E(001)/E(100) = 1,04 și kH = H(001)/H(100) = 1,2. Rezultatele obținute reprezintă dovezi convingătoare că de importanță deosebită din punct, de vedere al proprietăților mecanice, sunt orientarea cristalului dominată de straturile metal-organice și interacțiunile de tip Van-der-Waals și π - π [43, 163].

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)

Similar MOF-urilor altor metale de tranziție, în prezent, rețelele coordinative ale Co(II) conțin o mare varietate de liganzi și se extind de la rețelele carboxilice, inclusiv MOF-71, MOF-78, și CoMOF-74, până la sisteme bazate pe combinarea a cel puțin două tipuri de liganzi, cum ar fi liganzii anionici dicarboxilați și liganzii neutri de tip piridină/bipiridină [164] sau combinarea

ambelor funcții într-o singură moleculă [166]. Un studiu al bazei de Date Structurale din Cambridge (CSD) [167] relevă exemple de polimeri coordinativi în care liganzii piridinici nia și izo-nia coordinează la ioni de metale, așa ca Pb(II), Cu(II), Sr(II), Ag(II) și Mn(II) în mod bidentat prin intermediul azotului piridinic și al oxigenului carbonilic, precum și în calitate de ligand terminal monodentat prin azotul piridinic în cazul Co(II). Interesul științific este de a obține rețele coordinative ale Co(II) cu proprietăți adsorbtive, magnetice, catalitice etc. Având în vedere atenția sporită față de problemele de mediu, legate de conținutul de CO₂ în atmosferă, adsorbția fizică a CO₂ în rețele coordinative constituie un domeniu de interes prioritar în prezent. În acest sens un rol important îl are utilizarea liganzilor ce conțin grupe amino- și amido- [168]. Capacitate de adsorbție a gazelor (preferențial CO₂) o au nu doar MOF-urile 3D, dar și polimerii coordinativi 1D și 2D. S-a demonstrat că grupele funcționale carbonilice acide, la fel ca și grupele amino- sunt favorabile pentru fixarea moleculelor de CO₂. Spațiile de adsorbție generate de grupele funcționale polare sunt factori cheie care contribuie la o adsorbție mai mare a CO₂ [169, 170]. Legăturile de hidrogen formate, datorită grupelor funcționale, unesc compușii coordinativi și formează arhitecturi supramoleculare cu o anumită flexibilitate, capabile de a încorpora molecule oaspete în interiorul sau între starturile coordinative. Este posibil ca flexibilitatea structurii să fie determinată de ligandul dicarboxilat alifatic utilizat.

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

Interacțiunile din sistemul $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ - acid succinic/adipic - *izo-nia*, în amestec de CH₃OH:*dmf*:H₂O, au condus la obținerea a doi polimeri coordinativi 1D, **6** și **7** cu compoziția:

$$Co(CH_{3}COO)_{2} + \underbrace{\frac{2izo-nia}{H_{2}adi}}_{H_{2}adi} \{ [Co_{2}(suc)(CH_{3}COO)_{2}(izo-nia)_{4}] [Co_{2}(suc)(Hsuc)_{2}(izo-nia)_{4}] \cdot 2dmf \}_{n} \quad (6)$$

$$\underbrace{H_{2}adi}_{H_{2}adi} \{ [Co(adi)(izo-nia)_{2}] \cdot dmf \}_{n} \quad (7)$$

$$\underbrace{\int_{t=105 \ \circ C}}_{t=105 \ \circ C} [Co(adi)(izo-nia)_{2}]_{n} \quad (8)$$

Compuşii **6** și **7** au fost obținuți la interacțiunea soluțiilor de $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ și liganzii *izo-nia* și *H_2suc/H_2adi* în mediu acid (**6**) sau slab acid (**7**). Din soluție au apărut cristale de culoare roz (**6**), Figura 3.12, a) și roșii-oranj (**7**), Figura 3.13, a). Substanțele date sunt solubile în apă, puțin solubile în alcool și insolubile în *dmf*.

În spectrele IR ale compușilor **6** și **7** (Figura 3.11) se observă benzile corespunzătoare vibrațiilor v(NH₂) asimetrice și simetrice ale ligandului *izo-nia* și vibrațiilor de deformație δ (NH₂). Acestea se atestă în regiunile 3304 și 3168 cm⁻¹ în **6**, 3299 și 3169 cm⁻¹ în **7** 3366 și 3181 cm⁻¹

în spectrul ligandului. Prezența liganzilor ce conțin grupe amino în compuși este demonstrată și de prezența vibrațiilor de deformație δ (NH₂) în regiunile 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 complecși în regiunile 1228 și 948 cm⁻¹ în **6** 1229 și 932 cm⁻¹ în **7**. Vibrațiile inelului aromatic din regiunile 1554-1599 cm⁻¹ se suprapun cu vibrațiile asimetrice și simetrice ale grupelor carboxilice. Prezența ionilor carboxilat în complecșii **6** și **7** este determinată de frecvențele caracteristice (v_{as}COO⁻) și (v_sCOO⁻) înregistrate la: 1599, 1556 și 1394 cm⁻¹ în **6** și 1596, 1554 și 1392 cm⁻¹ în **7**, respectiv. Vibrațiile de deformație ale grupelor δ (OH) se atestă în regiunile 948 cm⁻¹ în **6** și 932 cm⁻¹ în **7**, iar cele ale δ (CH) - la ~681-859 cm⁻¹ în spectrele ambilor compuși.



Fig. 3.11. Spectrele IR ale compușilor 6 și 7, și ale ligandului izo-nia.

În baza difracției razelor Х monocristal pe se observă că compusul $\{[Co_2(suc)(CH_3COO)_2(izo-nia)_4][Co_2(suc)(Hsuc)_2(izo-nia)_4]^2 dmf]\}_n$ (6) constă din două tipuri de lanțuri neutre 1D, [Co₂(suc)(CH₃COO)₂(izo-nia)₄]_n și [Co₂(suc)(Hsuc)₂(izo-nia)₄]²dmf]_n, în care unitățile binucleare [Co₂(R-COO)₂] acționează ca noduri, în timp ce resturile succinat acționează ca mediatori între noduri. Poliedrele de coordinare a doi atomi de Co(II) diferiți adoptă configurație octaedrică distorsionată cu setul de atomi donori N₂O₄ de la trei grupe carboxilice în plan ecuatorial si doi atomi de azot piridinici ai ligandului *izo-nia* în poziții axiale, distantele Co -O si Co - N fiind identice și variind în intervalul 2,012(4) - 2,257(4) și 2,144(4) - 2,173(4) Å, respectiv. Anionii terminali Hsuc- și CH₃COO-, care fac diferența între cele două lanțuri, îndeplinesc funcții

structurale similare, acționând ca liganzi bidentat-punte și contribuind la formarea unităților centrosimetrice binucleare [Co₂(R-COO)₂] identice (Figura 3.12, b,c). Distanțele Co…Co în aceste două tipuri de lanțuri sunt 4,046(1) și 8,896(1) Å pentru Co(1) și 4,075(1) și 8,805(1) Å pentru Co(2). Liganzii *izo-nia* din pozițiile apicale sunt aranjați în forme convexe și concave cu unghiurile răsucite între planurele medii ale inelelor piridinice ale liganzilor *izo-nia* de 9,6° în lanțul *Hsuc-suc* [cu Co(1)], în comparație cu 41,43° în lanțul *suc*-CH₃COO⁻ [cu Co(2)]. Fiecare tip de lanț este unit prin intermediul sintonului homomeric centrosimetric amidă R₂²(8) NH(NH₂)…O(O = C) în straturi similare unite prin legături de hidrogen și formează cavități dreptunghiulare cu distanțele Co…Co egale cu 16,975 Å de-a lungul sintonului pentru ambele lanțuri. Lanțurile "*Hsuc-suc*" participă la formarea legăturilor de hidrogen OH(*Hsuc*)…O (*izo-nia*) prin pilonii *Hsuc* creând o rețea omogenă 3D. Lanțurile "*suc*-CH₃COO" se împletesc în spațiile acestei rețele 3D prin intermediul legăturilor de hidrogen NH…O.



Fig. 3.12. a) Cristalele compusului **6.** b, c) Structura unității binucleare [Co₂(R-COO)₂] în **6** cu numerotarea parțială a atomilor.

Compusul {[Co(adi)(izo-nia)₂]·dmf}_n (7) cristalizează în grupa spațială *P*-1 a singoniei triclinice (Figura 3.13, a). Ionul de Co(II) adoptă configurație octaedrică distorsionată cu setul de atomi donori N₂O₄ (Figura 3.13, b). Atomii donori sunt de la trei radicali adipați în poziții ecuatoriale și doi liganzi *izo-nia* în poziții axiale, distanțele Co - O fiind în intervalul 2,0163(12) -2,2102(12) Å, iar Co-N de 2,1518(13) și 2,1648(13) Å. Doi liganzi *izo-nia* sunt amplasați practic perpendicular centrului de coordinare metal-carboxilat, fiind situați în apropierea planelor paralele

unghiului diedu de 11,66° între inelele lor piridinice. Fiecare doi atomi de Co(II) sunt legați în unitatea centrosimetrică binucleară [Co₂(R-COO)₂] cu distanța Co···Co de 4,0332(3) Å prin intermediul a doi anioni carboxilat coordinați în mod bident-punte. Extinderea structurii în două motive polimerice are loc prin al doilea anion carboxilat al ligandului adipat, care furnizează distanța dintre ionii de Co(II) egală cu 6,6466(4) Å. Modul punte de legare a anionului adipat contribuie la formarea ciclurilor metalice cu 8- și 20-membri, care alternează. Aceste benzi în continuare sunt asociate cu stratul 2D format prin intermediul legăturilor de hidrogen NH···O. Această structură este remarcabilă prin faptul că moleculele de *dmf* sunt localizate exact în cristal, dar și prin participarea acestora la formarea a două legături de hidrogen NH···O, care le fixează în rețea (Figura 3.13, c).





Fig. 3.13. a) Cristalele compusului **7**. b) Structura unității binucleare [Co₂(COO)₂] în **7** cu numerotarea parțială a atomilor. c) Împachetarea în cristal cu moleculele de *dmf* incluse în rețeaua cristalină.

Încălzirea în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 105 °C a compusului 7 a contribuit la eliminarea moleculelor de *dmf* din rețeaua cristalină, proces însoțit de o transformare MC-MC. Ca rezultat s-a obținut compusul [Co(adi)(iso-nia)₂]_n (8), structura căruia a fost confirmată prin difracția razelor X pe monocristal. În Figura 3.14 sunt prezentate datele experimentale și simularea în programul Mercury a difracției razelor X pe pulbere a compușilor 7 (Figura 3.14, a, c) și 8

(Figura 3.14, b, d), ambele difractograme confirmă structura substanțelor. Chiar dacă cristalul șia pierdut din calitate în urma încălzirii, compusul nou **8** (Figura 3.15) a rămas cristalin, fapt care a permis confirmarea structurii prin difracția razelor X pe monocristal.

Prin compararea parametrilor celulei elementare (Tabelul A 1.2) a compuşilor **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, valoare aproape identică celei calculate în programul Mercury în **7** (18,2% sau 210,66 Å³).



Fig. 3.14. Datele experimentale și simularea în programul Mercury a difracției razelor X pe pulbere pentru 7 (a), și 8 (b).

Cristalul compusului **8** este rezistent și prezintă caracteristici geometrice asemănătoare compusului **7**. El menține unitatea centrosimetrică binucleară $[Co_2(R-COO)_2]$ împreună cu arhitectura panglică dublă a straturilor coordinative. Distanțele Co…Co cresc semnificativ până la 4,136(2) și 7,141(3) Å, împreună cu aranjarea moleculelor de *izo-nia*, unghiul diedru între inelele piridinice ale ligandului *izo-nia* fiind de 7,58°. În compusul **8** locul moleculelor de *dmf* eliminate din **7** (Figura 3.15, a) este ocupat de ligandul *izo-nia* (Figura 3.15, b) din cel mai apropiat strat, care formează legături de hidrogen NH…O, permițând împachetarea componentelor cristalului și eliminând golurile.

Cristalul compusului **8** a fost lăsat în *dmf* pentru 24 ore, ca rezultat a avut loc o transformare reversibilă a sistemului [171], deoarece parametrii compusului **7a** au devenit asemănători cu cei ai compusului **7**, fapt confirmat prin difracția razelor X pe monocristal. În compusul nou format $\{[Co(adi)(izo-nia)_2]\cdot dmf\}_n$ (**7a**), moleculele de *dmf* ocupă practic aceeași poziție ca și în compusul **7** și participă la formarea legăturilor de hidrogen în cristal.



Fig. 3.15. Modul de asociere al moleculelor de: a) *dmf* în 7, b) *izo-nia* în 8 în rețeaua cristalină prin intermediul legăturilor de hidrogen NH…O.
Combinații complexe polimerice 2D și 3D ale Co(II)

Încurajați de rezultatele anterioare, și anume de obținerea compușilor coordinativi polimerici 1D ai Co(II), s-a încercat de a obține polimeri cu o dimensionalitate mai mare. Astfel, au fost realizate sinteze prin așa metode ca: ultrasonarea, hidrotermală și metoda clasică cu modificarea condițiilor de reacție, precum: temperatura, pH-ul, raportul solvenților utilizați. S-a observat că prin metoda hidrotermală de cele mai multe ori în sistemele Co(II) - acid dicarboxilic – ligand piridinic se obține formiatul respectiv.

Utilizând metoda clasică în aceleași sisteme s-au obținut polimeri coordinativi 2D (9-13) și 3D (14-15) cu compozițiile reprezentate în Figura 3.16. Polimerii coordinativi 2D 9-12 au fost obținuți cu utilizarea liganzilor flexibili H_2adi și H_2mal și a ligandului rigid H_2bdc în calitate de ligand punte, precum și a liganzilor *nia* și *S-nia* ca liganzi terminali. Compușii 9, 10 și 12 au fost obținuți prin metoda clasică în amestec de CH₃OH:*dmf*:H₂O în proporții de volum diferite, iar compusul 11 a fost obținut prin ultrasonare la încălzire. În urma încercărilor de a obține aceiași compuși prin metode diferite s-a observat că doar compusul 11 poate fi obținut atât prin metoda clasică, cât și prin ultrasonare. Compusul 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 compușilor 12 și 14, respectiv.

$$Co(II) + - \underbrace{H_{2}adi}_{H_{2}bdc} [Co(adi)(nia)_{2}]_{n} (9)$$

$$H_{2}bdc}_{S-nia} \{[Co(bdc)(nia)_{2}] \cdot dmf\}_{n} (10)$$

$$H_{2}mal}_{H_{2}mal} \{[Co(mal)(S-nia)(H_{2}O)] \cdot dmf\}_{n} (11)$$

$$H_{2}bdc}_{\{[Co_{2}(\mu_{2}-OH_{2})(bdc)_{2}(S-nia)_{2}(H_{2}O)(dmf)] \cdot 2dmf \cdot H_{2}O\}_{n} (12)$$

$$\downarrow t = 105^{\circ}C}_{f} \{[Co_{2}(bdc)_{2}(S-nia)_{2}]_{n} (13)$$

$$Filtrat + \{[Co(\mu_{2}-OH_{2})(bdc)(H_{2}O)(dmf)] \cdot 0.5H_{2}O\}_{n} (14)$$

$$\downarrow t = 105^{\circ}C}_{f} \{[Co(bdc)(dmf)]_{n} (15)$$

Fig. 3.16. Schema de sinteză a compușilor Co(II) cu liganzii piridinici și dicarboxilat.

În spectrele IR ale compușilor **9-12** (Figura 3.17) pot fi observate benzile caracteristice oscilațiilor asimetrice și simetrice ale grupei v(NH₂) în regiunile: 3365, 3177 cm⁻¹ în **9**, 3340, 3174 cm⁻¹ în **10**, 3192, 3112 cm⁻¹ în **11**, 3314, 3204 cm⁻¹ în **12**. Prezența grupelor CH₂ în compușii **9** și **11** este observată prin vibrațiile de alungire din regiunile 2989, 2902 cm⁻¹.



Fig. 3.17. Spectrele IR ale compuşilor 9-12.

Prezența anionilor carboxilat în complecșii 9-12 este determinată de frecvențele caracteristice v_{as}(COO⁻) și v_s(COO⁻) înregistrate în regiunile: 1599, 1548 și 1440, 1416, 1384 cm⁻ ¹ în **9**, 1578 si 1383 cm⁻¹ în **10**, 1562 si 1449, 1406, 1384 cm⁻¹ în **11**, 1611, 1655 si 1379, 1437 cm⁻¹ în 12, respectiv. Vibrațiile inelului aromatic se observă în compușii 10 și 12 ce conțin anionii ligandului *bdc*. Acestea se atestă în regiunile 1503 cm⁻¹ în **10** și 1500 cm⁻¹ în **12**. Benzile din regiunile 1190 cm⁻¹ și 1191 cm⁻¹ pot fi atribuite grupelor v(CS) din compușii **11** și **12**, respectiv. Benzile din regiunile 1152-1127 cm⁻¹ corespund vibrațiilor v(CN) ale inelului piridinic. Vibrațiile de deformatie ale grupelor δ (C-H) se observă în domeniul ~694-899 cm⁻¹ în toti compușii. Compusul $[Co(adi)(nia)_2]_n$ (9) cristalizează în grupa spațială centrosimetrică $P2_1/n$ a sistemului monoclinic. Octaedrul distorsionat cu setul de atomi N2O4 este format din trei anioni adi2- și doi liganzi neutri *nia*. Distantele Co - O sunt în intervalul 2,002(3) – 2,377(3) Å, iar Co – N sunt egale cu 2,142(4) și 2,147(4) Å. Fiecare din cei doi ioni de Co(II) sunt legați în unitatea centrosimetrică binucleară [Co₂(R-COO)₂] prin două grupe carboxilice coordinate bidentat-punte (Figura 3.18, b). Ligandul adi prezintă două stiluri de coordinare, sin, sin-bidentat-punte în interiorul unității binucleare și bis-monodentat între ele. Distanțele Co…Co sunt de 4,025 Å în cluster și de 8,873 Å de-a lungul ligandului *adi*. Ligandul *adi* adoptă o conformație îndoită cu grupele carboxilice răsucite sub un unghi de 76,8°. Doi liganzi nia sunt aranjați practic paralel, unghiul diedru între inelele piridinice fiind de 7,6°. Pentru rețeaua 2D este specifică aranjarea practic paralelă a moleculelor de *nia* în planul mediu al straturilor coordinative. Această aranjare se datorează sintonului dublu $R_2^2(8)$ amidă și legăturilor de hidrogen NH···O, toate acționând în interiorul planului (Figura 3.18, c). Suprapunerea straturilor are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen NH···O și împiedică pătrunderea solventului în rețeaua cristalină.



Fig. 3.18. a) Cristalele compusului 9. b) Structura unității binucleare [Co₂(R-COO)₂] cu numerotarea parțială a atomilor. c) Straturile coordinative în 9 formate prin legături de hidrogen NH…O, care acționează prin intermediul sintonului R₂²(8) amidă.

Compusul **10**, cu compoziția { $[Co(bdc)(nia)_2] \cdot dmf$ }_n, cristalizează în grupa spațială noncentrosimetrică *I*4₁*cd* a singoniei tetragonale. Ionul de cobalt are poliedrul de coordinare octaedral distorsionat N₂O₄ (Figura 3.19, b), alcătuit din patru atomi de oxigen a trei liganzi *bdc* în plan ecuatorial, distanțele Co - O fiind în intervalul 2,002(2) – 2,330(3) Å, și doi atomi de azot a doi liganzi *nia* paraleli cu distanțele Co - N de 2,142(4) – 2,147(4) Å aranjați perpendicular pe același plan, unghiul dintre inelele piridinice fiind de 5,3°. Rețeaua 2D formată este extinsă paralel planului cristalografic ab și formează o rețea de tip grilă pătratică cu topologia (4,4) și dimensiunile de 12,73 × 12,73 Å2, calculate ca spații între centrele unității binucleare (Figura 3.19, c). Liganzii apicali nia unesc straturile adiacente între ele, iar la unirea a trei straturi vecine se formează o rețea 3D. Împachetarea în cristal are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen NH…O cu participarea tuturor grupelor donore NH₂. Aceste legături de hidrogen combină straturile într-o rețea 3D, oferind, totuși, oportunitatea de a include moleculele de solvent în rețeaua cristalină. Pe de altă parte, includerile stoechiometrice și lipsa dezordinii pentru moleculele de *dmf* libere dovedesc faptul că moleculele de *dmf* sunt strâns legate în rețeaua cristalină. Aceasta se datorează în mod exclusiv suprapunerii dintre sistemele electronice π ale moleculelor de *dmf* și *bdc* orientate paralel, astfel încât moleculele de *dmf* sunt amplasate exact la mijlocul dintre două resturi *bdc*, la aceeași distanță de 3,7 Å de la doi liganzi *bdc* apropiați.



Fig. 3.19. a) Cristalele compusului 10. b) Structura unității binucleare [Co₂(R-COO)₂] în 10 cu numerotarea parțială a atomilor. c) Fragment al rețelei 2D cu cavități în formă de pătrat.

Compusul { $[Co(mal)(S-nia)(H_2O)] \cdot dmf$ }_n (**11**) reprezintă un polimer coordinativ 2D cu *S-nia* în calitate de ligand terminal, ce coordinează la ionul de Co(II) în mod monodentat prin intermediul azotului piridinic (Figura 3.20, b). Compusul cristalizează în grupa spațială non-centrosimetrică *P*na2₁ a singoniei ortorombice. Ionul de Co(II) adoptă geometrie octaedrică NO₅ ce cuprinde un ligand *S-nia*, o moleculă de apă ce ocupă două poziții axiale în polierdrul de coordinare a Co(II) (Co – N = 2,194(12), Co – O(5) = 2,159(2) Å) și trei anioni malonat coordinați în mod bis-bidentat punte. Fiecare anion 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. Rețelele rombice formate sunt parțial închise de două legături de hidrogen OH…O de la moleculele de apă

coordinate (Figura 3.20, c). Moleculele de *dmf* incluse între straturi sunt fixate prin intermediul legăturii de hidrogen NH···S cu ligandul *S-nia*.



Fig. 3.20 a) Cristalele compusului **11**. b) Poliedrul de coordinare al ionului de Co(II) în **11** cu numerotarea parțială a atomilor. c) Fragment al rețelei 2D.

Ca rezultat al reacției dintre Co(CH₃COO)₂·4H₂O, *H*₂*bdc* și *S-nia* în amestec de CH₃OH, *dmf* și H₂O s-au format cristale de culoare roz în formă de blocuri cu compoziția {[Co₂(μ_2 -OH₂)(bdc)₂(S-nia)₂(H₂O)(dmf)]·2dmf·H₂O}_n (**12**) (Figura 3.21, a). Compusul **12** cristalizează în

grupa spațială centrosimetrică *P*-1 a singoniei triclinice și prezintă o structură stratificată cu clusterul metalic binuclear $[Co_2(\mu_2-OH_2)(RCOO)_2]$ ca unitate principală de construcție. Unitatea binucleară conține doi cationi de Co(II) distincți,



(a), **13** (b) și **13a** (c).

ambii având poliedrul de coordinare NO₅-octaerdric distorsionat. Puntea triplă dintre centrele metalice este formată de doi anioni carboxilat coordinați în modul *sin, sin*-bidentat punte și o moleculă de apă (Figura 3.22, a). Poliedrul de coordinare al ionului de Co(1) cuprinde atomii de oxigen a doi anioni *bdc*²⁻ coordinați *bis*-bidentat punte, o moleculă de apă punte și una în poziție apicală, o moleculă de *dmf* și un atom de azot al ligandului *S-nia*. La Co(2) coordinează patru anioni *bdc*²⁻ (doi *bis*-bidentat punte și doi *bis*-monodentat), molecula de apă punte și atomul de azot al ligandului *S-nia*. Distanța Co···Co în interiorul unității principale de construcție este de 3,579(5) Å. Rețeaua 2D se formează prin intermediul punților *bdc*²⁻ și creează o structură rombică cu dimensiunile 14,362 × 17,837 Å pe diagonală (Figura 3.22, b). Unul dintre liganzii apicali *Snia* este situat în poziție înclinată în planul stratului, în timp ce cel de-al doilea este perpendicular pe plan. Fiecare cavitate rombică este parțial închisă de legăturile de hidrogen NH(NH₂)…O(COO⁻) de la ligandul *S-nia* din straturile vecine. Cu toate acestea, moleculele de solvent (H₂O și *dmf*) ocupă regiunile hidrofile și hidrofobe din și dintre straturi și sunt reținute prin legături de hidrogen OH^{...}O și interacțiuni de tip π ^{...} π între moleculele solvate de *dmf* și anionii *bdc*²⁻ coordinați. Volumul ocupat de solvent, calculat în programul PLATON, cuprinde 735 Å³ sau 31,5% din volumul total al celulei elementare.

Prin încălzirea în vacuum la temperatura de 105 °C timp de 4 ore a compusului **12** se formează compusul desolvatat $[Co(bdc)(S-nia)]_n$ (**13**). Transformarea MC-MC este însoțită de schimbare de culoare din roz în albastru închis (Figura 3.21, b). Această transformare [172] implică o schimbare în poliedrul de coordinare și înlocuirea moleculelor de solvent cu molecule de ligand mai puțin volatile. Compusul **13** a rămas cristalin, chiar dacă cristalul și-a pierdut din calitate. Acest fapt a permis difracția razelor X pe monocristal, devenind posibilă determinarea structurii cristalului.

Compusul 13, la fel ca și 12, cristalizează în grupa spațială *P*-1 a singoniei triclinice cu parametrii celulei elementare mai mici cu ~ 10% în comparație cu 12 (2124 Å³ în 13, 2333 Å³ în 12). Polierdul ionului de Co(II) se modifică de la octaedru la piramidă pătratică (Figura 3.23, a). Spre deosebire de 12, compusul 13 constă din două straturi identice din punct de vedere chimic, dar neechivalente cristalografic. Drept urmare, una dintre cele două unități binucleare (Figura 3.23, a) este situată în poziție generală, iar cealaltă pe centrul de inversie.



Fig. 3.22. a) Structura unității binucleare a Co(II) în 12. b) Fragment al rețelei 2D în 12.

Fiecare ion de Co(II) este coordinat de patru atomi de oxigen a patru radicali *bdc*²⁻ bidentațipunte și un atom de azot în poziție apicală a ligandului *S-nia*. Distanța Co…Co în unitatea binucleară este de 2,784 și 2,735 Å. Rețeaua 2D se păstrează, dar structura ei este modificată. Două straturi vecine identice formează o rețea de tip grilă pătratică, cu dimensiunile de 15,513 Å \times 15,586 Å pe diagonală (Figura 3. 23, b). Toți liganzii *S-nia* sunt amplasați perpendicular pe straturi.



Fig. 3.23. a) Structura unității binucleare a Co(II) în 13. b) Fragment al rețelei 2D în 13.

Compusul 13 a fost menținut în metanol pentru o zi la temperatura camerei, ca urmare s-a observat o schimbare de culoare din albastru la 13 în roz 13a (Figura 3.21, c). 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. Aceasta s-a dovedit a fi triclinică cu parametrii a = 11,11 Å, b = 15,73 Å, c = 18,08 Å, $\alpha = 73,81^{\circ}$, $\beta = 86,67^{\circ}$, $\gamma = 76,43^{\circ}$, V = 2955,16 Å³, ceea ce corespunde creșterii volumului celulei elementare cu ~ 39% în comparație cu 13 și cu ~ 27% în comparație cu 12.

Compusul 14 cristalizează în grupa spațială centrosimetrică *P*-1 a singoniei triclinice. Rețeaua 3D în 14 este formată din lanțurile ionilor de Co(II) cu un poliedru octaedric, separați prin moleculele de apă cu funcția de punte (Figura 3.24, b). Distanța Co(1)…Co(2) de-a lungul moleculelor de apă este de 3,938 Å. Anionii bdc^{2-} , ce coordinează în mod monodentat, extind structura în două direcții. Cel de-al doilea atom de oxigen al fiecărui anion carboxilat, ce coordinează la ionii de metal, participă la formarea legăturilor de hidrogen OH…H împreună cu moleculele de apă punte. Poliedrul de coordinare al celor doi ioni de Co(II) cristalografic diferiți este completat fie cu două molecule de *dmf*, fie cu două molecule de apă. Distanțele Co-O în poliedrul coordinativ variază între 2,061(2) - 2,153(2) Å pentru Co(1) și 2,046(2) – 2,180(2) Å pentru Co(2). Canalele rombice deschise cu dimensiunile de 11,343 x 11,490 Å sunt umplute cu moleculele de apă reținute în rețea prin intermediul legăturilor de hidrogen OH…O (Figura 3.24, c).



Fig. 3.24. a) Cristalele compusului 14. b) Fragment al lanțului polimeric în 14 cu numerotarea parțială a atomilor. c) Amplasarea moleculelor de apă în rețeaua 3D.

La încălzirea în lipsa aerului la temperatura 105 °C timp de 4 ore a compusului **14** [173] se formează compusul [Co(bdc)(dmf)]_n (**15**) cunoscut în literatură ca MOF-71, obținut în 2005 de Yaghi ș.a. și în 2013 de Miles ș.a. prin încălzirea timp de 15 ore la temperatura de 100 °C a soluției formată din Co(NO₃)₂·6H₂O și *H*₂*bdc* în amestec de *dmf* și etanol într-un tub de plumb Pyrex [73, 174]. Transformarea MC-MC este însoțită de o schimbare de culoare din cafeniu deschis în roz (Figura 3.25, a). Compusul **15** cristalizează în grupa spațială *Imma* (No 74) a singoniei ortorombice, fapt confirmat prin difracția razelor X pe monocristal. Eliminarea solventului este însoțită de eliminarea tuturor moleculelor de apă, și anume două molecule de apă coordinate la atomul de Co(2), o moleculă de apă de cristalizear și una din moleculele de *dmf* de la Co(1). Ca rezultat are loc reconstruirea rețelei 3D (Figura 3.25, b), toți ionii de Co devin cristalografic echivalenți, iar liganzii *bdc*²⁻ și *dmf* își schimbă modul de coordinare de la monodentat la bidentat punte, distanța Co···Co de-a lungul moleculelor de *dmf* punte fiind de 3,620 Å (în comparație cu 3,9379(4) Å în **14**).

Obținerea polimerului 3D { $[Co_2(\mu_2-H_2O)(bdc)(H_2O)(dmf)] \cdot 0.5H_2O]_n$ (14) din filtratul compusului 12 a condus la ideea de a încerca obținerea compusului 14 prin metodă directă. Ca rezultat al interacțiunii Co(CH₃COO)₂·4H₂O cu acidul *H₂bdc* în amestec de CH₃OH:*dmf*:H₂O, în

raport de volum de 2:2:1, nu s-a reuşit să se obțină compusul **14**, însă s-a obținut un alt polimer coordinativ 2D, { $[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot dmf \cdot 3H_2O_n$ (**16**). Compusul nou obținut **16** este instabil, fapt demonstrat prin pierderea de luciu la extragerea cristalelor din soluția mamă.



Fig. 3.25. a) Cristalele compusului 15. b) Fragment al lanțului coordinativ în 15.c) Împachetarea în cristal în 15, moleculele de *dmf* sunt dezordonate.

Compusul **16** cristalizează în grupa spațială non-centrosimetrică $P2_1$ a singoniei monoclinice și prezintă o rețea 2D bazată pe clusterul binuclear [Co₂(µ₂-OH₂)(R-COO)₂] ca unitate principală de construcție. Unitatea binucleară conține doi cationi de Co(II) cristalografic diferiți, ambii având poliedrul octaedric O₆. Cele două centre metalice Co(II) sunt unite prin doi anioni *bdc*²⁻ coordinați în mod bidentat și o moleculă de apă. La ionul de Co(1) coordinează doi atomi de oxigen de la anionii *bdc*²⁻ bidentați, două molecule de apă și două molecule de *dmf*, distanțele Co - O fiind în intervalul 2,043(6) – 2,113(5) Å. La ionul de Co(2) coordinează patru atomi de oxigen a patru anioni *bdc*²⁻, doi dintre aceștia fiind coordinați în mod *bis*-bidentat, iar doi *bis*-monodentat, și două molecule de apă, distanțele Co - O fiind în intervalul 2,078(5) – 2,173(5) Å. Distanța Co…Co dea lungul punții µ₂-OH₂ este de 3,556 Å (Figura 3.26, a). Anionii *bdc*²⁻ în compus sunt responsabili de legarea clusterilor binucleari acentrici într-o rețea chirală pătratică 2D cu dimensiunile canalelor rombice de 15,090 x 17,352 Å (Figura 3.26, b). Straturile adiacente și moleculele de solvent din sfera exterioară sunt unite prin legături de hidrogen și formează o rețea 3D.



Fig. 3.26. a) Poliedrele de coordinare ale ionilor de Co(II) în **16** cu numerotarea parțială a atomilor. b) Împachetarea în cristal cu includerea moleculelor de H₂O și *dmf* în rețeaua cristalină.

Compusul **16** ar putea avea proprietăți adsorbtive dacă moleculele de solvent acumulate în spațiul intermolecular ar fi eliminate. Evaluarea golurilor accesibile din structură este efectuată în programul Mercury după îndepărtarea moleculelor de solvent din structura cristalină, acestea fiind indicate prin dimensiunile de 409,4 Å³ sau 24,9% din volumul total al celulei elementare după evacuarea moleculelor oaspete.



Fig. 3.27. Datele experimentale (roșu) și simularea în programul Mercury (negru) a difracției razelor X pe pulbere pentru **16**

Pentru a explica schimbările de culoare și pierderea de luciu, apărute la cristalele compusului

16 la contactul cu aerul, a fost efectuată difracția razelor X pe pulbere [175], iar rezultatele comparate cu simulările efectuate în programul Mercury, ambele fiind prezentate în Figura 3. 27. Cu toate că cristalul și-a pierdut din luciu, lățimea liniei mici a reflexiilor Bragg demonstrează starea cristalină a compusului. De asemenea, se potrivesc perfect cu liniile care corespund reflexiilor axiale, cum ar fi 001, 100, 200, 220, 032, care indică apropierea parametrilor liniari de ai celulei elementare, în timp ce deplasarea liniei 101 indică în favoarea creșterii unghiului monoclinic β . În concluzie se poate spune că transformarea MC-MC observată este însoțită de modificări neînsemnate ale rețelei cristaline, precum ruperea unei molecule de apă din sfera exterioară și a unei molecule de *dmf* dezordonate. Datele obținute sunt în concordanță cu cele ale TGA discutate în continuare.

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

Comportamentul termic al compuşilor Co(II)

Comportamentul termic al compușilor 6, 7, 10, 11, 12, și 16 a fost studiat în scopul determinării stabilității și al domeniului de temperaturi la care poate fi eliminat solventul din rețeaua cristalină. Descompunerea termică a compușilor are loc în mai multe etape, iar rezultatele observate sunt prezentate în Tabelul 3.5. Pe curbele TG, în cazul unor compuși, posibil să nu se observe eliminarea solventului din structura inițială, aceasta explicându-se prin măsurarea termogramelor după procesul de degazare, în timpul căruia au avut loc pierderile respective.

Compusul **6** (Figura A 2.1) nu conține acetat și *dmf*, deoarece analiza termică a fost efectuată după degazare și adsorbție. Până la 200 °C, compusul **6** este stabil, începând cu 200 °C se observă prima etapă de degradare termică care poate fi atribuită ruperii anionului succinat și constituie 27,70% (27,70% calc.). Procesul decurge în intervalul de temperaturi de 200-268 °C cu un efect endoterm cu maximumul la 260 °C. Încălzirea ulterioară conduce la distrucția termică treptată a ligandului *izo-nia*, proces însoțit de două efecte exoterme puternice cu maximumurile la 352 și 386 °C. Partea de masă a reziduului constituie 18,17% (18,92% calc.) și corespunde oxidului de cobalt (II).

Descompunerea termică a compusului **7** (Figura 3.28) are loc în intervalul de temperaturi de 176-416 °C și decurge în mai multe etape. Începând cu 176 °C are loc ruperea și eliminarea a două molecule de formamidă, procesul este endoterm și decurge în intervalul 176-231 °C cu o pierdere de masă de 16,50% (17,30% calc.). Îndată după aceasta are loc distrucția ligandului *adi* prin decarboxilare cu o pierdere de masă de 16,70% (16,92% calc.). Începând cu 270 °C are loc

degradarea oxidativă a restului organic, proces însoțit de un efect exoterm puternic. Degradarea completă a compusului 7 duce la formarea oxidului de cobalt (II).

РС	Intervalul de temperatură, °C	DTG max °C	DTA max °C	Efectul termic	Pierderea 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	izo-nia
7	176-231	209	209	endo	16,50/17,30	-2HCONH ₂
	231-270	-	-	-	16,70/16,92	-2CO ₂
	270-416	357	358	exo	52,01/51,78	oxidare
10	195-260	228/248	-	-	20,75/19,27	-2HCONH ₂
	260-365	309	358	endo	18,80/18,84	-2CO ₂
	365-529	435/470	470	exo	38,10/40,09	oxidare
11	20-132	50	-	-	4,18/4,61	-H ₂ O
	132-170	156	159	endo	21,02/19,64	-dmf
	170-220	201	-	-	24,00/22,54	-2CO ₂
	220-602	547	544	exo	26,20/28,46	-S-nia
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	-S-nia
	231-405	297/364	304	endo	16,90/17,67	-4CO ₂
	405-505	431	440	exo	28,80/31,20	oxidare
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
	250-450	395	409	exo	38,60/35,77	oxidare

Tabelul 3.5. Rezultatele analizei termice a polimerilor coordinativi.

Descompunerea termică a compusului **10** este prezentată în Figura A 2.1. În intervalul de temperaturi de 20-195 °C se observă o pierdere de masă de 5,55% ce poate fi atribuită apei adsobite. Procesul de descompunere continuă cu eliminarea a două molecule de formamidă din ligandul *nia*, pierderea de masă fiind 20,75% (19,27% calc.). Încălzirea ulterioară a compusului conduce la eliminarea a două molecule de dioxid de carbon din ligandul *bdc*, pierderea de masă fiind de 18,80% (18,84% calc.). Etapa de decarboxilare se finisează la 365 °C, trecând printr-un minim endoterm la 358 °C. Ridicarea ulterioară a temperaturii duce la degradarea oxidativă a restului organic, procesul fiind puternic exoterm, ca urmare obținându-se oxidul de cobalt (II). Partea de masă a reziduului obținut este de 16,9% (16,05% calc.).

Compusul **11** începe să se descompună de la 20 °C până la 132 °C, pierderea de masă fiind de 4,18% (4,61% calc.), ce corespunde eliminării moleculei de apă (Figura A 2.1). Procesul de

descompunere continuă cu eliminarea *dmf* în intervalul de temperaturi de 132-170 °C cu maximumul la 156 °C, pierderea de masă constituie 21,02% (19,74% calc.) și este însoțită de un efect endoterm. În intervalul 170-220 °C are loc decarboxilarea ligandului *mal*²⁻. La această etapă pierderea de masă constituie 49,2% (46,79% calc.). Încălzirea ulterioară duce la degradarea treptată a *S-nia*, carbonizatul format se oxidează, procesul fiind puternic exoterm cu un maximum la 544 °C. Partea de masă a reziduului obținut este de 19,9% (19,2% calc.) și corespunde oxidului de cobalt (II).



Fig. 3.28. Curbele termoanalitice ale compusului 7.

Descompunerea termică a compusului **12** decurge în câteva etape (Figura A 2. 2). În intervalul de temperaturi 34-77 °C are loc o descreștere a masei de 1,81% ce corespunde pierderii unei molecule de apă (1,80% calc.). Până la 169 °C are loc o pierdere totală de 26,00%, ce corespunde unei molecule de apă și trei molecule de dmf, 25,55% calc.), proces endoterm. La temperatura de 176 °C pierderile totale constituie 27,70% (27,35% calc.) și sunt însoțite de un efect exoterm cauzat de ruperea punții µ₂-OH₂. Între 176-232 °C are loc o pierdere de 13,90% însoțită de un efect exoterm, ce corespunde distrucției ligandului *S-nia* (14,05% calc.). Anionul bdc^{2-} degradează în câteva etape, începând cu 232 °C. Inițial are loc decarboxilarea și eliminarea a patru molecule de CO₂, proces observat pe curba DTG prin prezența a două minimumuri în intervalul de 232-405 °C. Decarboxilarea are loc prin eliminarea a câte două molecule de CO₂, pierderea de masă totală fiind de 16,90% (17,67% calc.). Începând cu 405 °C, are loc oxidarea restului organic cu o pierdere de masă de 28,80% (31,20% calc.). Reziduul rămas corespunde

oxidului de cobalt (II) 10,90% (7,53% calc.), care în atmosferă de aer se oxideazî pâna la Co_3O_4 . În intervalul 934-976 °C, Co_3O_4 se descompune cu formarea CoO.



Fig. 3.29. Curbele termoanalitice ale compusului 16.

Compusul **16** cu formula $\{ [Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot dmf \cdot 3H_2O \}_n$ la contact cu aerul pierde o moleculă de apă și una de dmf trecând în compusul cu compoziția {[Co₂(μ_2 -OH₂)(bdc)₂(dmf)₂(H₂O)₂]·2H₂O $_{n}$. În Figura 3.29 este prezentată termograma compusului 16 după pierderea unei molecule de apă și *dmf*. După cum se observă, degradarea termică decurge în câteva etape consecutive, procesul de descompunere începându-se odată cu ridicarea temperaturii. Până la 60 °C are loc o pierdere de masă de 5,23%, care poate fi atribuită ruperii a două molecule de apă din sfera externă (5,28% calc.). Încălzirea ulterioară conduce la ruperea moleculelor de apă punte, pierderea unei molecule de *dmf* și a două molecule de apă din sfera internă. Procesul decurge în intervalul de temperaturi 60-125 °C, fiind însoțit de un efect slab endoterm. Pierderea de masă, la această etapă, constituie 17,9% (18,6% calc.). A doua moleculă de dmf se volatilizează la o temperatură mai ridicată, în intervalul 130-202 °C. Începând cu 210 °C, se observă o nouă pierdere de masă, care corespunde decarboxilării ligandului bdc, pierderea de masă constituind 14,4% (12,9% calc.). Încălzirea ulterioară duce la degradarea oxidativă a restului organic, proces puternic exoterm. Partea de masă a reziduului obținut corespunde oxidului de cobalt CoO, constituind 23,0% (22,0% calc.). Reziduul obținut a fost analizat prin difracția razelor X pe pulbere (Figura 3.30.), prin care s-a stabilit prezența Co₃O₄ pur, aceasta se explică prin reacția reversibilă a CoO cu oxigenul din aer odată cu răcirea reziduului.



Fig. 3.30. Difracția razelor X pe pulberea reziduului format la degradarea termică (1000 ⁰C) a compusului {[Co₂(µ₂-OH₂)(bdc)₂(dmf)₂(H₂O)₂]·dmf·3H₂O}_n (**16**).

Proprietățile magnetice ale unor compuși ai Co(II)

Comportamentul magnetic al polimerului coordinativ 1D **7** și al rețelelor 2D **10**, **11**, **12** și **13** a fost investigat în intervalul de temperaturi 1,9 - 300 K. Variația produsului $\chi_m T$ în funcție de temperatură (Figura 3.31, a) pentru compusul **7** prezintă o valoare de 3,19 cm³ K mol⁻¹ la 295 K, care scade gradual odată cu scăderea temperaturii până la 70 K, urmată de o descreștere semnificativă până la valoarea de 0,9 cm³ K mol⁻¹ la 1,9 K. Valoarea susceptibilității magnetice în funcție de temperatură la 295 K este mult mai mare decât valoarea calculată – 1,88 cm³ 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) (în simetrie O_h) [176]. 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 (d⁷, S = 3/2), scindării nivelelor energetice în absența câmpului magnetic (*zero-field splitting*) și interacțiunilor antiferomagnetice în unitatea binucleară [Co₂(R-COO)₂], distanța între centrele metalice Co···Co fiind de 4,0579(5) Å. Prezența interacțiunilor antiferomagnetice slabe este confirmată prin valoarea constantei Weiss θ de -15,8 K determinată de valoarea inversă a susceptibilității magnetice în funcție de temperatură (Figura 3.31, b).



Variația produsului $\chi_m T$ în funcție de temperatură (Figura 3.32, a) pentru compusul **10** prezintă valoarea de 2,97 cm³ K mol⁻¹ la 300 K, care scade gradual odată cu scăderea temperaturii până la 100 K, care ulterior descrește semnificativ până la valoarea de 0,35 cm³ K mol⁻¹ la 1,9 K. Diferența dintre valoarea calculată și experimentală a produsului susceptibilității magnetice în funcție de temperatură are la bază contribuția orbitală a ionilor de Co(II) spin înalt. Valoarea constantei Curie pentru acest compus este de -33 K (Figura 3.32, b), ce indică prezența unor interacțiuni antiferomagnetice mai pronunțate decât în compusul **7**.



Variația parametrului $\chi_m T(T)$ (Figura 3.33, a) pentru compusul **11** prezintă valoarea de 3,38 cm³ K mol⁻¹ la 300 K, care descrește gradual odată cu scăderea temperaturii atingând valoarea de 1,3 cm³ K mol⁻¹ la 1,9 K. Valoarea constantei Weiss de -24,2 K (Figura 3.33, b) indică prezența unor interacțiuni antiferomagnetice mai puternice în comparație cu compusul **7**, însă ceva mai slabe în comparație cu compusul **10**. Dependența magnetizării în funcție de câmp (50 kOe) la

temperatura de 1,9 K pentru 7, 10 și 11 prezintă următoarele valori de saturație 2,66 $N\beta$, 2,30 $N\beta$ și, respectiv, 2,31 $N\beta$ în corelare cu prezența ionilor Co(II) spin înalt (S = 3/2) (2 – 3 $N\beta$) [177].



și a susceptibilității molare χ (b) pentru **11.**

Variația proprietăților magnetice în seria compușilor 7, 10 și 11 se datorează particularităților structurale ale acestora. În general, gradul interactiunilor magnetice este influentat de mai multi factori structurali, precum tipul liganzilor de coordinare, geometria poliedrului de coordinare (gradul de distorsionare), distanțele dintre centrele paramagnetice precum și coplanaritatea planului de coordinare și celor ale liganzilor punte etc. [178, 179]. Este cunoscut faptul că în cazul mai multor compuși polinucleari de Co(II) spin înalt (S = 3/2), unde ionii metalici sunt legați prin punți de tip carboxil, sunt favorizate, de regulă, interacțiunile antiferomagnetice [178]. În compușii 7 și 10 unitatea binucleară paramagnetică are o structură similară, ionii de Co(II) fiind conectați în poziție ecuatorială prin anionii carboxilat în coordinare sin-sin. E de notat că, deși distanța Co…Co pentru compusul **10** (4,136(2) Å) este mai mare decât pentru compusul **7** (4,0332(3) Å), acesta prezintă interacțiuni antiferomagnetice mai accentuate. Analizând valorile unghiurilor **O-Co-O** și **Co-O-C**-O-Co în poliedrul de coordinare pentru compusii 7 si 10 (O-Co-O pentru 7 – 120.8° si **10** – 119,9°; **Co-O-C**-O-Co pentru **7** – 147,5°, 133,6° și **10** – 145,5° și 139,4°) se poate observa că valorile unghiurilor Co-O-C-O-Co în compusul 10 sunt mai favorabile pentru interacțiunile magnetice. Totuși, valorile distanțelor Co…Co și ale unghiurilor de coordinare nu par a fi foarte concludente, de aceea este importantă și compararea coplanarității planului de coordinare al ionilor metalici și celui al anionilor carboxilat. În cazul compusului 10, spre deosebire de 7, aceste planuri sunt practic coplanare, ceea ce favorizează interacțiunile magnetice. Adițional, trebuie remarcat faptul că la fortificarea comportamentului antiferomagnetic în compusul 10 ar putea contribui și interacțiunile de tip "polarizare de spin" mediate de electronii π ai fragmentului tereftalic ce conectează unitătile binucleare Co2^{II}.

Compusul 11 are o structură distinctă de cea a compușilor 7 și 10. Fiecare ion metalic este conectat în pozițiile ecuatoriale prin patru anioni carboxilat ai acidului malonic în coordinare sinanti, pozițiile axiale fiind ocupate de un atom de azot al ligandului S-nia și de un atom de oxigen al unei molecule de apă. Chiar dacă distanța Co…Co în compusul 11 (5,355(2) Å) este mai mare decât în 7 și modul de coordinare sin-anti al carboxilului favorizează mai puțin interacțiunile magnetice (valorile unghiurilor Co-O-Co-Co-variază în intervalul 124,5°-129,3°), proprietățile antiferomagnetice mai accentuate ale acestui compus ar putea fi amplificate de legăturile de hidrogen, care se formează între atomii de hidrogen ai moleculei de apă coordinate în poziția axială a unui ion de Co(II) și atomii de oxigen ai anionilor carboxilat ai ionilor de Co(II) din vecinătate. Influența legăturilor de hidrogen în medierea interacțiunilor magnetice a fost observată în cazul diferitor compuși coordinativi [179].

Variația produsului $\chi_m T$ în funcție de temperatură pentru compușii 12 și 13 este prezentată în Figura 3.34. Pentru compusul 12, valoarea $\chi_m T$ este egală cu 6,8 cm³ K mol⁻¹, rămânând constantă până la 150 K, apoi susceptibilitatea magnetică scade până la 0,4 cm³ K mol⁻¹ la 1,9 K. Analog celorlalți compuși de Co(II) valoarea $\chi_m T$ (T) la 298 K este mai mare decât valoarea calculată pentru doi ioni de Co(II) spin înalt $(3,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1})$, g = 2,0, fapt determinat de contribuția orbitală a ionilor metalici [180]. Fitarea datelor bazată pe valorile constantei Curie: C = 3,4 cm³ K mol⁻¹, g = 2,7, |D/k| = 58(4) K, parametrul de scindare a nivelelor energetice în câmp zero și J/k = -4,5(1) K, relevă prezența interacțiunilor antiferomagnetice slabe comparabile cu cele prezentate de alți compuși din literatură [181].



Fig. 3.34. Dependența de temperatură a produsului χ T pentru 12 (a) și 13 (b).

În comparație cu 12, compusul 13 manifestă proprietăți magnetice diferite. La temperatura camerei, valoarea $\chi_m T$ este de 5,2 cm³ 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.

Proprietăți adsorbtive

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. Utilizând programul Mercury, au fost evaluate golurile accesibile după îndepărtarea moleculelor de *dmf* din structura cristalină, acestea având dimensiunile de 236,9 Å³ (10,8% din volumul total al celulei elementare) pentru 6, 210,7 Å³ (18,2%) pentru 7, 1330,5 Å³ (14,4%) pentru 10, 148,5 Å³ (8,9%) pentru 11 și 735 Å³ (31,5%) pentru 12. În cazul compusului 9, ce nu conține molecule de solvent, volumul golurilor accesibile din rețeaua cristalină constituie 59,76 Å³ sau 3,1% din volumul total al celulei elementare. Figura 3.35 reprezintă fragmente din structura compușilor 7 și 10 cu distribuția golurilor accesibile calculate în programul Mercury.

Pentru evaluarea parametrilor de adsorbție ai unor compuși reprezentativi, au fost măsurate izotermele de adsorbție a azotului la 77 K, Figurile 3.35 și A 1.4, din care a fost calculată suprafața specifică și volumul porilor. Toți compușii studiați au o suprafață specifică joasă, cuprinsă între 9 și 58 m²/g. Forma izotermelor de adsorbție pentru compușii **10** și **11** este de tipul IV, pe când pentru celelalte substanțe de tipul V conform clasificării IUPAC. După cum se observă din Figura 3.36 și Figura A 2.3, toate izotermele au inele de histereză largi până în domeniul presiunilor relative joase, în raport cu compușii de același tip prezentați în literatură. Aceasta se poate explica prin deformațiile mecanice ale carcasei compușilor pe parcursul adsorbției și formării capcanelor pentru moleculele de azot, îndepărtarea cărora este îngreuiată.



Fig. 3.35. Distribuirea golurilor calculate cu ajutorul programului *Mercury* după evacuarea moleculelor de *dmf* în **7** și **10**.

Trebuie menționat că constanta BET pentru compușii 6, 7, 9 și 12 este mică, fapt atribuit afinității reduse a adsorbatului față de adsorbant, de aceea calculele suprafeței specifice după ecuația BET nu se recomandă. În același timp pentru o analiză comparativă aceste date sunt prezentate în Tabelul 3.6. Influența ligandului asupra parametrilor de structură este evidentă 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.

Compusul	SBET, m ² /g	Vs, cm ³ /g	R _p , A	Свет
6	58,4	0,089	16,14	1,31
7	22,84	0,045	17,30	0,87
9	17,80	0,042	17,80	2,26
10	9,12	0,030	20,60	12,12
11	15,51	0,059	16,23	8,23
12	43,3	0,166	28,68	3,5

Tabelul 3.6. Parametrii de adsorbție și structură ai probelor 6, 7, 9-12.

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 mezoporilor pentru toți compușii, totodată volumul acestor pori fiind relativ mic. Pentru toți compușii studiați este caracteristică prezența doar a unui tip de pori într-un domeniu îngust, indicând o structură omogenă a substanțelor. Creșterea bruscă a adsorbției la P/P_0 aproape de 1 se explică prin

condensarea azotului pe suprafața particulelor. Datele prezentate indică o distribuție îngustă a porilor cu o structură omogenă, ceea ce permite clasificarea compușilor analizați ca adsorbanți mezoporoși. Prezența porilor într-un domeniu îngust face posibilă utilizarea acestor compuși pentru adsorbția selectivă a moleculelor, comparabile cu dimensiunile porilor.

3.4. Concluzii la capitolul 3

Prin sinteza convențională și ultrasonare au fost obținuți **16** PC noi ai Co(II) cu liganzi carboxilat și piridinici. Încercările de a obține PC prin sinteza hidrotermală au condus la obținerea unor compuși existenți în CSD sau a formiatului de Co(II), ca rezultat al degradării ligandului utilizat.

Anionul trifluoroacetat, utilizat în sinteza polimerilor coordinativi ai Co(II) împreună cu diferiți liganzi bipiridinici, limitează dimensionalitatea PC până la 1D și 2D; în cazul utilizării liganzilor bipiridinici împreună cu liganzii monocarboxilat, extinderea structurii are loc datorită ligandului bipiridinic.

În sistemele Co(II)-acid dicarboxilic-ligand piridinic (precum nicotinamida și derivații săi) ligandul nicotinic coordinează la ionul de Co(II) în mod monodentat prin intermediul atomului de azot piridinic, iar ligandul carboxilat servește ca punte. Grupa amidă a ligandului piridinic participă la formarea legăturilor de hidrogen ce asigură reținerea moleculelor oaspete de H₂O și *dmf* în rețelele cristaline.

Vacuumarea cu încălzirea simultană la 105 °C a polimerilor 1D - 7, 2D - 12 și 3D - 14 a condus la transformări MC-MC însoțite de păstrarea PC 1D cu regruparea în el a legăturilor de hidrogen și reconstruirea carcaselor 2D și 3D până la micșorarea poliedrelor coordinative ale Co(II).

Studiul proprietăților mecanice ale PC 2D, {[Co(CH₃COO)₂(dpe)(H₂O)]·0.5dmf}_n a indicat o anizotropie pronunțată a proprietăților mecanice, fiind în concordanță cu structura cristalină a compusului.

Studiul proprietăților magnetice în funcție de temperatură, în intervalul de temperaturi de 1,9-300 K a demonstrat un comportament tipic pentru ionii de Co(II) în starea fundamentală. Datele experimentale $\chi_m T$ arată interacțiuni de schimb antiferomagnetice slabe pentru compușii **8**, **10-13**.

Compușii 6,7, 10-12 sunt substanțe mezoporoase cu o distribuție îngustă a porilor, având o structură omogenă. O asemenea repartiție a porilor ar fi favorabilă adsorbției selective 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)

Metalele zinc, cadmiu și cupru, cu configurațiile electronice d¹⁰, au capacitate înaltă de coordinare cu liganzi ce conțin diferiți atomi donori de electroni din cadrul unor grupe funcționale și permit asamblarea noilor compuși coordinativi cu compoziție și structură variată. Ionii de Zn(II), Cd(II) și Cu(II) pot forma compuși cu diverse geometrii, și anume tetraedrică și octaedrică (Zn), octaedrică și piramidă pentagonală (Cd) și tetragonală, octaedrică și pătat-plană (Cu(II)) și manifestă proprietăți diverse în procesul de legare cu atomii de oxigen și azot. Utilizarea liganzilor organici N-donori împreună cu liganzii dicarboxilat contribuie la modificarea structurii și a proprietăților polimerilor obținuți. Compușii zincului și cadmiului cu liganzi dicarboxilat și piridinici posedă diferite proprietăți utile, precum: luminescență, cataliză, activitate biologică etc.

Eforturile de a prepara polimeri coordinativi ai Cd(II) și Zn(II) cu liganzi dicarboxilat și piridinici, similari compușilor Co(II) prezentați în paragraful precedent, au dus la obținerea a 12 polimeri coordinativi. Compușii **17-20** reprezintă polimeri 1D, iar **21-28** - polimeri 2D. Compușii **17-20** au fost obținuți ca rezultat al interacțiunii Cd(BF₄)₂·6H₂O sau Zn(CH₃COO)₂·2H₂O cu liganzii piridinici *izo-nia/pca* și acizii H_2bdc , H_2suc și H_2adi în amestec de CH₃OH:*dmf* (**17-19**) sau CH₃OH:*dmf*:H₂O (**20**) în rapoarte de volum diferite prin agitarea la încălzire a substanțelor reactante timp de 15-30 min. Monocristalele incolore au fost obținute după evaporarea soluțiilor la temperatura camerei. Diagrama schematică a reacțiilor și formulele moleculare ale compușilor **17-20** sunt prezentate în Figura 4.1.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} H_2bdc \\ H_2bdc \\ H_2suc \\$$

Fig. 4.1. Schema de sinteză a compușilor 1D ai Cd(II) și Zn(II) cu liganzi piridinici și dicarboxilat.

În urma analizei spectrelor IR se observă că spectrele compușilor **17-19** (Figura A 3.3) sunt asemănătoare, cu o deplasare neînsemnată a semnalelor. Spectrul compusului **17** (Figura A 3.4) este diferit de celelalte, deoarece în sistem lipsește ligandul piridinic, și respectiv, benzile caracteristice acestuia. În spectrele compușilor **17, 18** și **19** vibrațiile de alungire pentru $v_{as}(COO^-)$ se observă la 1560, 1501 cm⁻¹ în **17**; 1550 cm⁻¹ în **18**; 1581, 1554 cm⁻¹ în **19**, iar pentru $v_s(COO^-)$ la 1372 cm⁻¹ în **17**; 1388 cm⁻¹ în **18**; 1416 cm⁻¹ în **19**. Diferențele $\Delta v = v_{as}(COO^-) - v_s(COO^-)$ sunt egale cu 188, 129 cm⁻¹ în **17**, 162 cm⁻¹ în **18** și 138, 165 cm⁻¹ în **19**, respectiv. Putem deduce că în compușii **17-19** modul de coordinare a grupelor COO⁻ este bidentat, cu caracter slab ionic al legăturii M-O(COO⁻) [155]. Vibrațiile de alungire din regiunile ~3321-3737 cm⁻¹ din compușii **17-19** pot fi atribuite grupelor O-H. Semnalele intense și medii din compușii **17, 18** din regiunile ~3138-3229 cm⁻¹ aparțin vibrațiilor de alungire ale grupelor NH₂ ale ligandului piridinic. Vibrațiile de inel din regiunile ~1601-1416 cm⁻¹ se suprapun cu vibrațiile de alungire ale grupelor carboxilice. Prezența grupelor CH₂ în compușii **18** și **19** este dovedită de vibrațiile de alungire asimetrice și simetrice din regiunile 2975, 2969 cm⁻¹ și 2942, 2934 cm⁻¹, respectiv. Oscilațiile de deformare a δ (CH) alifatice si aromatice sunt prezente la ~978-687 cm⁻¹.



Fig. 4.2. Spectrele IR ale compusului 21 și ale ligandului pca.

În cazul compusului **21** a fost analizat spectrul IR în comparație cu spectrul ligandului *pca* (Figura 4.2). S-a observat că benzile de adsorbție, ce corespund vibrațiilor asimetrice și simetrice ale grupei v(NH₂), în spectrul ligandului se înregistrează la 3410 și 3145 cm⁻¹, iar în compus la

3299 și 3135 cm⁻¹. Vibrațiile de alungire din regiunile 2989 și 2902 cm⁻¹ vorbesc despre prezența oscilațiilor v_{as} (CH₂) și v_{s} (CH₂) ale anionului malonat din compus. În spectrul ligandului *pca* se observă, de asemenea, vibrațiile de deformație δ (NH) în regiunea 1608 cm⁻¹ și la 1572 cm⁻¹ în compus. Vibrațiile de alungire la 1702 cm⁻¹ în ligand și la 1679 cm⁻¹ în compus pot fi atribuite grupei v(C=O) a ligandului carboxamidă. Vibrațiile de inel în spectrul *pca* apar la 1580–1479 cm⁻¹, iar în compusul **21** la 1552–1413 cm⁻¹. Benzile ce corespund vibrațiilor v(CN) sunt observate la 1376-1021 cm⁻¹ în spectrul ligandului și la 1376-1043 cm⁻¹ în compus. Vibrațiile de deformare ale legăturilor δ (CH) alifatice și aromatice sunt prezente în regiunile ~ 892-669 cm⁻¹.

Compusul 1D { $[Cd(bdc)(H_2O)_2(dmf)] \cdot dmf$ }_n (17) cristalizează în grupa spațială *P*-1 a singoniei triclinice. Doi ioni de Cd(II), cristalografic independenți, sunt uniți prin anionii *bdc* coordinați bis-bidentat chelat ce servesc ca punte și formează lanțuri lineare (Figura 4.3, a). Poliedrele de coordinare ale ionilor Cd(II) sunt identice și reprezintă bipiramide pentagonale ce conțin patru atomi de oxigen a doi anioni *bdc*, un atom de oxigen al unei molecule de *dmf* și doi atomi de oxigen a două molecule de apă. Distanțele Cd-O în planul ecuatorial sunt în intervalul 2,279(2) – 2,530(2) și 2,308(3) – 2,347(3) în pozițiile axiale. Fiecare moleculă de *dmf* din sfera exterioară, împreună cu moleculele de apă, contribuie la formarea legăturilor de hidrogen OH···O între două lanțuri vecine și formează o rețea 2D (Figura 4.3, b).



Fig. 4.3. Fragment al lanțului polimeric în 17 cu numerotarea parțială a atomilor.

Compusul $[Cd_2(suc)(Hsuc)_2(nia)_4]_n$ (18) cristalizează în grupa spațială $P2_1/n$ a singoniei monoclinice. În unitatea centrosimetrică binucleară $\{Cd_2(R-COO)_2\}$ fiecare ion de Cd(II) este hexacoordinat într-o înconjurare N₂O₄. Anionii succinat se află în două stări deprotonate diferite, $Hsuc^-$ și suc^{2-} . Anionul $Hsuc^-$, ca ligand punte, unește doi ioni de Cd(II) în modul *sin-sin*, distanta Cd···Cd fiind de 3,912 Å. De asemenea, anionul suc^{2-} acționează ca ligand punte în modul *bis*-chelat, dând naștere lanțului coordinativ 1D (Figura 4.4, a) cu distanța Cd···Cd de-a lungul lui de 9,124 Å. Pozițiile axiale sunt ocupate de atomii de azot a doi liganzi *nia* terminali. Cele două tipuri

de sintoni homomeri supramoleculari, amidă, NH····O (O = C), R_2^2 (8) și carboxilat COOH···COOH, R_2^2 (8), asigură unirea lanțurilor coordinative într-o rețea 3D (Figura 4.4, b). Înterpătrunderea dublă se realizează prin heterosintonul NH····O amină-carboxilat.



Fig. 4.4. a) Fragment al lanțului polimeric 1D în **18**. b) Fragment al rețelei 3D formată prin intermediul legăturilor de hidrogen.

Compusul { $[Cd(adi)(izo-nia)_2]$ ·dmf}_n (**19**) cristalizează în grupa spațială *P*-1 a singoniei triclinice (Figura 4.5, a). Ionul de Cd(II) adoptă configurație octaedrică distorsionată cu setul de atomi donori N₂O₄. Atomii donori sunt de la trei anioni adipat în poziții ecuatoriale și doi liganzi *izo-nia* în poziții axiale, distanța Cd-O fiind în intervalul 2,235(5) – 2,393(3) Å, iar Cd-N de

2,336(3) și 2,345(3) Å. Doi liganzi *izo-nia* sunt amplasați practic perpendicular centrului de coordinare metal-carboxilat, fiind situați în apropierea planelor paralele, cu unghiul diedru între inelele lor piridinice de 7,64°. Fiecare doi ioni de Cd(II) sunt legați în unitatea centrosimetrică binucleară [Cd₂(R-COO)₂] cu distanța Cd···Cd de 3,972 Å prin intermediul a două grupe carboxilice coordinate în mod bidentat punte. Extinderea structurii în două motive polimerice are loc prin a doua grupă carboxilică a ligandului adipat, distanța dintre atomii de Cd(II) fiind de 6,7549(6) Å. Modul punte de legare a ligandului adipat face posibilă formarea ciclurilor metalice cu 8 și 20 membri. Aceste benzi în continuare sunt asociate cu stratul 2D format prin intermediul legăturilor de hidrogen NH···O. Compusul dat este izostructural cu compusul {[Co(adi)(izo-nia)₂]·dmf}_n, fiind remarcabil prin faptul că moleculele de *dmf* sunt incluse stoechiometric și localizate exact în cristal, dar și prin participarea acestora la formarea a două legături de hidrogen NH···O, care le fixează în rețea.



Fig. 4.5. a) Structura unității binucleare [Cd₂(R-COO)₂] în polimerul coordinativ 19. b)
Poliedrul de coordinare al metalului în 21 cu numerotarea parțială a atomilor.

Încălzirea în vacuum timp de 4 ore la temperatura de 170 °C a compusului **19** a condus la eliminarea moleculelor de *dmf* din rețeaua cristalină, ca și în cazul compusului izostructural al Co(II) **7**, proces însoțit de o transformare MC-MC. Ca rezultat s-a obținut compusul **20** $[Cd(adi)(izo-nia)_2]_n$, stuctura căruia a fost confirmată prin difracția razelor X pe monocristal și spectroscopia IR. În spectrul IR al compusului **20**, comparativ cu cel al compusului **19**, lipsesc benzile caracteristice moleculei de *dmf*, și anume v(C-N) - 1274, 1152 cm⁻¹, iar benzile din regiunile 1581, 1554 și 1416, 1392 cm⁻¹ din dublet trec în singlet (Figura 4.6). Celula elementară rămâne triclinică (Tabelul A 1.4), la fel ca în compusul Co(II) are loc o alungire de-a lungul direcțiilor *a* și *b* și o micșorare în direcția *c*, volumul celulei elementare micșorându-se cu 18,82%.



Fig. 4.6. Spectrele IR ale compuşilor 19 și 20.

Compusul **21** cu compoziția $[Zn(mal)(pca)(H_2O)]_n$ cristalizează în grupa spațială centrosimetrică $P2_1/n$ a singoniei monoclinice. Poliedrul de coordinare al ionului de Zn(II) este prezentat în Figura 4.5, b. Configurația octaedrică NO₅ este alcătuită din doi anioni malonat cu distanțele Zn–O de 2,049(2) – 2,082(2) Å, o moleculă de *pca* neutră chelat, coordinată prin atomul de N pirazinic și atomul de O carbonilic cu distanțele Zn(1) - N(1) de 2,152(3) Å și Zn(1) - O(1) de 2,183(2) Å, și o moleculă de apă cu distanța Zn - O(w) de 2,067(2). Anionul malonat coordinează în modurile bidentat chelat punte și monodentat și unește centre metalice succesive în lanțuri 1D de tip zig-zag cu distanța Zn···Zn în plan ecuatorial de 5,426 Å. În compusul **21** sunt observate două tipuri de legături de hidrogen: legături intramoleculare OH···O formate între atomii de oxigen ai anionului malonat coordinat la centrul metalic și moleculele de apă și legături intermoleculare NH···O între grupa amino a ligandului *pca*, atomul de oxigen al anionului malonat coordinat și necoordinat la Zn(II) și atomul de oxigen carbonilic al ligandului *pca* coordinat, obținându-se o rețea supramoleculară 3D.

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

Combinațiile 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 CH₃OH:*dmf* (**22**, **23**, **25**, **26** și **28**) și CH₃OH:*dmf*:H₂O (**24**, **27** și **29**), prin agitarea cu încălzire în vas deschis a substanțelor reactante conform schemei prezentate în Figura 4.7.

$$\begin{array}{c} & \underset{\text{M} = \mathbb{Z}n(\text{II})/\text{Cd}(\text{II})}{\text{M}} = \left\{ [M(\text{mal})(\text{nia})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{dmf} \right\}_n (\textbf{22}-\text{Zn}), (\textbf{23}-\text{Cd}) \\ & \underset{\text{M} = \mathbb{Z}n(\text{II})/\text{Cd}(\text{II})}{\text{H}_2\text{bdc}} = \left\{ [Zn(\text{mal})(\text{S}-\text{nia})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{dmf} \right\}_n (\textbf{24}) \\ & \underset{\text{IZO-nia}}{\text{IZO-nia}} \left\{ [M(\text{mal})(\text{izO-nia})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{dmf} \right\}_n (\textbf{25}-\text{Zn}), (\textbf{26}-\text{Cd}) \\ & \underset{\text{H}_2\text{bdc}}{\text{III}} = \left\{ [M(\text{bdc})(\text{nia})_2) \right\} \cdot \text{dmf} \right\}_n (\textbf{27}-\text{Zn}), (\textbf{28}-\text{Cd}) \\ & \underset{\text{IZO-nia}}{\text{ICd}(\text{bdc})(\text{pca})(\text{H}_2\text{O})} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \right\}_n (\textbf{29}) \end{array}$$

Fig. 4.7. Schema de sinteză a compușilor 2D ai Cd(II) și Zn(II) cu liganzi piridinici și dicarboxilat.

În spectrele IR ale complecșilor **22-29** se observă benzile caracteristice liganzilor utilizați în sinteză. Spectrele IR ale complecșilor **22-26** sunt asemănătoare între ele (compușii sunt izostructurali **22** cu **23** și **25** cu **26**) și sunt prezentate în Figura 4.8. Benzile largi de intensitate medie în regiunea 3229-3138 cm⁻¹ din spectrele compușilor **22-29** pot fi atribuite vibrațiilor de întindere ale grupei NH. Analizând spectrele complecșilor, se observă că oscilațiile de deformare NH din regiunile 1696-1664 cm⁻¹ ale ligandului piridinic se suprapun cu oscilațiile de alungire ale anionului COO⁻ al acizilor carboxilici.



Fig. 4.8. Spectrele IR ale compuşilor 22, 24 și 25.

Benzile puternice și largi apărute în regiunile 1578-1500 și 1392-1342 cm⁻¹ în toți compușii sunt atribuite vibrațiilor de valență asimetrice și simetrice anionilor carboxilat. Diferențele $\Delta v = v_{as}(COO^-) - v_s(COO^-)$ 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 cm⁻¹ în **28** și 185 cm⁻¹ în **29**, ceea ce ne vorbește despre modul bidentat și monodentat de coordinare al anionului malonat în compușii **22-26** și bidentat al anionului *bdc* în **27-29**. Prezența grupelor CH₂ în compușii **22-26** este confirmată prin vibrațiile de alungire din regiunile 2989-2907cm⁻¹. Oscilațiile de deformare δ (CH) alifatice și aromatice sunt prezente la ~978-687 cm⁻¹.



Fig. 4.9. a) Poliedrul de coordinare al metalului în compusul **24** cu numerotarea parțială a atomilor. b) Fragment al rețelei coordinative 2D.

Structura complecșilor **22-29** a fost determinată prin difracția razelor X pe monocristal. Compușii **22-24** sunt izostructurali cu compusul cobaltului { $[Co(mal)(S-nia)(H_2O)]$ ·dmf}_n (**11**) și aparțin singoniei ortorombice, cristalizând în grupa spațială noncentrosimetrică Pna2₁. Toți compușii reprezintă polimeri coordinativi 2D cu *nia* (**22**, **23**) sau *S-nia* (**24**) în calitate de liganzi terminali, ce coordinează la atomul de metal în mod monodentat prin intermediul azotului piridinic (Figura 4. 9, a). Celula asimetrică conține un ion M(II), un anion malonat, un ligand *nia/S-nia*, o moleculă de apă coordinată, o moleculă de solvent *dmf*, toate ocupând poziții generale. Atomul de M(II) adoptă configurație octaedrică NO₅ ce cuprinde un ligand *nia/S-nia*, o moleculă de apă ce ocupă două poziții axiale în poliedrul de coordinare a M(II) (M–N = 2,137(16) Å (**22**), 2,334(19) Å (**23**), 2,22(2) Å (**24**), M–O(5) = 2,156(4) Å (**24**), 2,361(7) Å (**23**), 2,152(6) Å (**24**) și trei anioni malonat coordinați în mod bis-bidentat punte. Fiecare anion unește trei cationi de metal în planul carboxilic ecuatorial, distanța M-O fiind în intervalul 2,059(13) – 2,065(13) Å (**22**), 2,22(2) – 2,27(2) Å (**23**), 2,126(15) – 2,095(14) Å (**24**), generând astfel o rețea 2D. Rețelele rombice formate sunt parțial închise de două legături de hidrogen OH…O de la moleculele de apă coordinate (Figura 4.9, b). Moleculele de *dmf* incluse între straturi sunt fixate prin intermediul legăturii de hidrogen NH…S cu ligandul *nia/S-nia*.

Compușii 25 și 26 sunt izostructurali și cristalizează în grupa spațială centrosimetrică $P2_{1/n}$ a sistemului monoclinic. În ambii complecși ionii metalelor Zn(II)/Cd(II) au numărul de coordinare sase și poliedrul octaedric distorsionat (Figura 4.10, a). La fel ca și în cazul compusilor 22-24, în compușii 25 și 26 la ionul de metal sunt coordinați patru atomi de oxigen de la trei anioni malonat diferiți în plan ecuatorial, în timp ce pozițiile axiale sunt ocupate de o moleculă de apă și de atomul de azot al ligandului izo-nia. Distanțele M-O în planul ecuatorial sunt în intervalul 2,096(4) - 2,106(4) în **25** și 2,255(2) - 2,339(3) în **26**, iar distanțele M-N sunt 2,148(4) în **25** și 2,341(3) 26. Fiecare anion malonat actionează simultan ca ligand bidentat prin O(3) și O(2) și bismonodentat prin O(5) și O(4). Grupele carboxilice de la fiecare anion malonat reprezintă conformația anti-sin și contribuie la formarea straturilor ondulatorii. Moleculele de dmf dintre starturi sunt fixate prin intermediul legăturii de hidrogen NH…O cu ligandul izo-nia. Compușii 22-24 se aseamănă cu compușii 25 și 26 prin prezența stratului coordinativ identic și se deosebesc prin modul de împachetare a lor. PC 22-24 cristalizează în grupa spațială non-centrosimetrică ortorombică, la fel ca analogul Co(II) - { $[Co(mal)(S-nia)(H_2O)] \cdot dmf_n(11)$, iar compușii 25 și 26 cristalizează în grupa spațială centrosimetrică monoclinică datorită amplasării grupei amino a ligandului *izo-nia* în poziția para.



numerotarea parțială a atomilor.

Compușii 27, 28 cu compoziția $\{[M(bdc)(nia)_2] \cdot dmf\}_n$ sunt izostructurali între ei și cu analogul Co(II) - $\{[Co(bdc)(nia)_2] \cdot dmf\}_n$ 10 și cristalizează în grupa spațială non-centrosimetrică

*I*4₁*cd* a singoniei tetragonale (Figura 4.10, b). Ionul de metal adoptă conformație geometrică octaedrică distorsionată N₂O₄, alcătuită din patru atomi de oxigen a trei liganzi *bdc* în plan ecuatorial, distanța M-O fiind în intervalul 1,987(3) – 2,088(3) Å (**27**), 2,167(5) – 2,465(5) Å (**28**), și doi atomi de azot a doi liganzi *nia* ce ocupă pozițiile axiale, distanțele M-N fiind de 2,186(4) Å și 2,188(4) Å (**27**), 2,358(10) Å și 2,348(8) Å (**28**). Distanța M···M în interiorul clusterului este de 4,0660(5) Å (**27**), 4,0076(7) Å (**28**), iar de-a lungul liganzilor *bdc* de 10,9422(5)/10,8324(5) Å (**27**), 11,2154(8)/11,0985(7) Å (**28**). Rețelele 2D formate sunt de tip grilă pătratică cu topologia (4,4) (Figura 4.11). Liganzii apicali *nia* unesc straturile adiacente între ele, iar în urma unirii a trei straturi vecine se formează o rețea 3D. Împachetarea în cristal are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen NH···O cu participarea tuturor grupelor donore NH₂.



Fig. 4.11. Împachetarea în cristal a compusului 27 prin legături de hidrogen NH…O.

Compusul { $[Cd(bdc)(pca)(H_2O)] \cdot 0.3H_2O_n$ (29) cristalizează în grupa spațială centrosimetrică *P*-1 a sistemului triclinic (Figura 4.12, a). Fiecare ion de Cd(II) adoptă geometrie pentagonal-bipiramidală NO₆, iar fiecare unitate metalică conține atomi de O de la doi anioni *bdc* chelat coordinați, distanța Cd-O variind de la 2,265(3) până la 2,537(3) Å. Două unități monomerice sunt unite prin doi atomi de oxigen a două grupe carboxilice deasupra centrului de inversie Cd(1) – O(2) (-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1) = 2,379(3) Å. Poziția axială a ionului de Cd(II) este ocupată de ligandul *pca* coordinat prin atomul de azot pirazinic la distanța de 2,369(4) Å și o moleculă de apă, Cd(1) – O(1*w*) = 2,299(4) Å. Distanțele Cd···Cd de-a lungul ligandului *bdc* sunt de 11,248 și 11,264 Å. Straturile adiacente și moleculele de solvent din sfera exterioară sun unite prin legături de hidrogen NH···O și OH···O și contribuie la formarea unei rețele 2D (Figura 4.12, b).



Fig. 4.12. a) Poliedrul de coordinare al metalului în 29 cu numerotarea parțială a atomilor.b) Fragment al rețelei 2D.

S-a observat că ionii Zn(II) și Cd(II), de obicei, formează PC asemănători, dacă sintezele sunt efectuate în aceleași condiții. În compușii coordinativi descriși sunt prezente legături de hidrogen în cristale, ceea ce conduce la creșterea stabilității rețelei cristaline a complecșilor.

4.2. Combinații complexe polimerice ale Cu(II)

Studiul structurii și proprietăților utile ale complecșilor și PC ai Cu(II) a atras o atenție tot mai mare în ultimele decenii datorită posibilităților de aplicare a acestora în diferite procese biologice sau în tehnologia materialelor [182-183]. Începând de la primul dimer al Cu(II), Cu₂(CH₃CO₂)₄(H₂O)₂ [183] raportat de van Niekerk și Schoening în 1953, a fost inițiată utilizarea grupelor carboxilice în sinteza compușilor similari. În acest context, au fost izolați mai mulți compuși carboxilici binucleari. De cele mai multe ori carboxilații binucleari ai Cu(II) au formula generală [Cu₂(OOCR)₄ (L)₂], iar $L = H_2O$, *dmf*, *dmso*, *py* (piridină) etc. În alte cazuri, structurile polimerice ale Cu(II) pot fi obținute utilizând liganzi bifuncționali, care sunt capabili să coordineze în pozițiile axiale ale unității principale de construcție. În particular, liganzii rigizi N-donori pot acționa ca punte între centrele metalice și sunt candidați potriviți pentru formarea lanțurilor polimerice.

Compusul **30** a fost obținut prin tratarea la baia cu ultrasunet a amestecului de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, *izo-nia* și acid piridin-2,5-dicarboxilic (2,5 H₂pdc) în amestec de CH₃OH și *dmso*, iar compușii **31-35** au fost preparați prin metoda clasică, și anume agitare la temperatură în amestec de solvenți, precum CH₃OH:*dmf* sau CH₃OH:*dmf*:H₂O a Cu(CH₃COO)₂·H₂O sau Cu(BF₄)·4H₂O în cazul compusului **33**, cu liganzii *izo-nia*, *pca* sau *Hpic* și diferiți acizi dicarboxilici. Soluțiile obținute au fost filtrate și evaporate la temperatura camerei **31-35** sau în frigider **30**. În urma efectuării acestor sinteze s-a reușit obținerea a șase compuși coordinativi noi:

doi dimeri - **30**, **31**, trei polimeri 1D- **32**, **33** și **35** și doi polimeri 2D- **34** și **36**; formulele moleculare ale cărora sunt prezentate în Figura 4.13. Aceștia reprezintă cristale de culoare verde **30-32** sau albastră **33-35**.



Fig. 4.13. Schema de sinteză a compușilor Cu(II) cu liganzi piridinici și carboxilat.

Spectrele IR ale compușilor **30-35** confirmă prezența liganzilor utilizați în sinteză prin vibrațiile tipice ale inelului piridinic, grupei NH_2 și ale grupelor carboxilice.

În spectrul compusului **30** vibrațiile de alungire asimetrice și simetrice ale anionilor carboxilat apar în regiunile 1614 și 1408 cm⁻¹ pentru $v_{as}(COO^-)$ și, respectiv, $v_s(COO^-)$. Benzile de absorbție cu numerele de undă 3300, 3163 și 1619 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de alungire $v(NH_2)$ și de deformare $\delta(NH_2)$, iar vibrațiile inelului se înregistrează în regiunile 1557 și 1025 cm⁻¹. Prezența moleculelor de *dmso* în complex este confirmată de oscilațiile din regiunile 2794 cm⁻¹ $v_{as}(CH_3)$, 2921 cm⁻¹ $v_s(CH_3)$; 1069 și 1050 cm⁻¹ v(-S=O), 722 cm⁻¹ v(-C-S-C-) și 682 cm⁻¹ v(-C-S).

În cazul compușilor **31**, **32** au fost analizate spectrele IR în comparație cu spectrul ligandului *pca*. S-a observat că benzile de absorbție, ce corespund vibrațiilor asimetrice și simetrice v(NH₂), în spectrul ligandului se înregistrează în regiunile 3410 cm⁻¹ și 3145 cm⁻¹, iar în compuși la 3379 și 3189 cm⁻¹ pentru **31**, 3387 și 3237 cm⁻¹ pentru **32**. Vibrațiile de alungire din regiunile 2958 și 2835 cm⁻¹ conformă prezența oscilațiilor v_{as}(CH₂) și v_s(CH₂) ale ionului malonat din compusul **31**. În spectrul ligandului *pca* se observă, de asemenea, vibrațiile de deformare δ (NH₂) în regiunea 1608 cm⁻¹, 1601 cm⁻¹ în **31** și la 1609 cm⁻¹ în **32**. Vibrațiile de alungire la 1702 cm⁻¹ în ligand, la 1726 cm⁻¹ în **31** și 1686 cm⁻¹ în **32** pot fi atribuite grupei v(CO) a ligandului piridinic. Vibrațiile inelului în spectrul *pca* apar la 1580–1479 cm⁻¹, iar în compuși la 1555–1450 cm⁻¹ (pentru **31**) și 1584–1382 cm⁻¹ (pentru **32**). Benzile ce corespund vibrațiilor v(CN) sunt observate la 1376-1021 cm⁻¹ în spectrul ligandului, la 1370-1045 cm⁻¹ în **31** și 1349-1022 cm⁻¹ în **32**. Vibrațiile de deformare ale grupelor C-H alifatice și aromatice sunt prezente în regiunile ~ 892-669 cm⁻¹.

În compusul **33** benzile de absorbție ce corespund vibrațiilor asimetrice și simetrice v(NH₂) se înregistrează în regiunile 3416 cm⁻¹ și 3191 cm⁻¹, iar vibrațiile de deformare δ (NH₂) la 1509 cm⁻¹. Vibrațiile de alungire din regiunile 2959 și 2936 cm⁻¹ vorbesc despre prezența grupelor v_{as}(CH₂) și v_s(CH₂) ale acidului adipic. Vibrațiile inelului se observă la 1595, 1557 cm⁻¹. Benzile din regiunile 1672, 1403 și 1386 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de alungire asimetrice și simetrice ale anionilor carboxilat. Vibrația de deformare a grupelor C-H se înregistrează la 924-689 cm⁻¹.

Prezența inelului aromatic în compușii **35** și **36** poate fi recunoscută după vibrația de alungire =C-H din regiunile 3074 cm⁻¹ în **35** și 3071 cm⁻¹ în **36**, de asemenea, după vibrația de deformare =C-H între 848-681 cm⁻¹ în **35** și 854-672 cm⁻¹ în **36**. În regiunile 1604, 1571, 1474 cm⁻¹ în **35** și 1605, 1572, 1485 cm⁻¹ în **36** apar benzi de diferite intensități ce pot fi atribuite vibrațiilor de alungire C-C din inelul piridinic. Vibrațiile de alungire de la 1077 și 1067 cm⁻¹ în **35** și, respectiv, **36** pot fi atribuite oscilațiilor v(C-N) ale inelului piridinic. Prezența anionilor carboxilat în compuși este demonstrată de vibrațiile de alungire simetrice și asimetrice în regiunile 1347 cm⁻¹ în **35** și 1375 cm⁻¹ în **36** pentru v_s (COO⁻) și la 1638 cm⁻¹ în **35**, 1650 cm⁻¹ în **36** pentru v_{as} (COO⁻). Vibrațiile de alungire pentru v_s (CH₂) și v_{as} (CH₂) în compusul **35** apar în regiunile 2926 și, respectiv, 2873 cm⁻¹.

Compusul **30** a fost obținut ca rezultat al interacțiunii $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ cu *izo-nia* și acidul piridin-2,5-dicarboxilic (2,5 H₂pdc) prin ultrasonare la 60 °C, apoi a fost filtrat și lăsat la rece (t = 5 °C) până la obținerea cristalelor [184]. Posibil că acidul 2,5-H₂pdc joacă rolul de catalizator în reacția dată, deoarece repetarea sintezei fără acid nu a condus la obținerea cristalelor.



Fig. 4.14. a) Molecula compusului binuclear al Cu(II) în **30**. b) Împachetarea în cristal prin intermediul legăturilor de hidrogen N–H···O în **30** cu evidențierea moleculelor de *dmso*.

Compusul [Cu₂(CH₃COO)₄(izo-nia)₂]·2dmso (**30**) reprezintă un compus binuclear, stabil la aer și solubil în metanol, *dmf* și apă. Compusul **30** este izomorf cu doi compuși binucleari ai Cu(II), unul fără solvent [185] și altul cu acetonitril [186], raportați anterior. Unitatea centrosimetrică binucleară (Figura 4.14, a) constă din doi ioni de Cu(II) uniți prin patru punți acetat sin,sin- η^1 : η^1 : μ (distanțele Cu-O variind de la 1,970(3) până la 1,980(3) Å), acționând ca liganzi ecuatoriali pentru fiecare centru Cu(II). Fiecare ion de cupru are geometrie pătrat-piramidală, în care poziția axială a ionului de metal este ocupată de ligandul *izo-nia* coordinat prin intermediul atomului de azot cu distanța de 2,175(4) Å. Ionii de cupru sunt deplasați la distanța de 0,196 Å din planele bazale spre pozițiile axiale. Cele două grupe amidice ale celor două molecule de *izo-nia* coordinate sunt orientate liniar, dar îndreptate în poziții diferite. Fiecare fragment amidă formează legături de hidrogen N–H···O, prin intermediul cărora se unesc moleculele adiacente și formează lanțuri lineare (Figura 4.14, b). Protonul N–H rămas al fiecărei grupe amidă formează legături de hidrogen N–H···O ce includ moleculele de *dmso* (Figura 4.14, b). Distanța Cu···Cu în unitatea binucleară este de 2,626 Å.

Utilizarea ligandului *pca* împreună cu acizii dicarboxilici (H_2mal , H_2adi și H_2bdc) a condus la formarea unui dimer și a unui polimer 1D. Ca rezultat al reacției dintre Cu(CH₃COO)₂·H₂O, acidul malonic și *pca* în apă s-a format dimerul [Cu₂(pca)₂(mal)₂(H₂O)]·H₂O, (**31**), iar în cazul utilizării acizilor H_2adi și H_2bdc în amestec de CH₃OH:*dmf* s-a obținut același polimer 1D cu compoziția [Cu₂(pca)(CH₃COO)₄]_n (**32**).

Compusul **31** cristalizează în grupa spațială P-1 a sistemului triclinic, structura constând din entități centrosimetrice binucleare discrete $[Cu_2(mal)_2(pca)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (Figura 4.15, a). Fiecare cation de Cu(II) adoptă geometrie octaedrică și înconjurarea NO₅. Planul bazal al metalului este definit de moleculele de *pca* chelate și anionii malonat coordinați bidentat. Ligandul neutru *pca* coordinează în mod bidentat prin atomii N(1) și O(1), contribuind astfel la formarea unui ciclu chelat din cinci atomi. Anionul *mal* coordinează bidentat prin atomii O(2) și O(4) și ocupă alte două poziții ale planului bazal. Fiecare moleculă de apă din poziția axială acționează ca donor dublu, contribuind la formarea legăturilor de hidrogen împreună cu atomii de oxigen ai anionului malonat între complecșii vecini. Molecula de H₂O solvatată participă la formarea legăturilor de hidrogen prin atomul de oxigen împreună cu grupa funcțională amidă a ligandului *pca* și atomul de azot pirazinic. Aceste legături contribuie la formarea unei arhitecturi infinite 3D (Figura 4.15, b). Distanța Cu…Cu în interiorul dimerului este de 5,032 Å, iar distanța Cu…Cu până la cel mai apropiat complex metalic adiacent din cadrul arhitecturilor formate prin legăturile de hidrogen este de 5,824 Å.



Fig. 4.15. a) Entitățile binucleare [Cu₂(mal)₂(pca)₂(H₂O)₂]·H₂O **31**. b) Împachetarea în cristal prin intermediul legăturilor de hidrogen.

Polimerul 1D [Cu₂(pca)(CH₃COO)₄]_n (**32**) este format din două unități centrosimetrice binicleare [Cu₂(CH₃COO)₄] (Figura 4.16, a), în care cei doi ioni de Cu(II) sunt uniți prin patru punți acetat *sin,sin-η¹:η¹:µ* (distanțele Cu – O variază de la 1,964(3) până la 1,996(4) Å), ce acționează ca liganzi ecuatoriali, și o moleculă de *pca*. Fiecare ion de cupru are geometrie pătratpiramidală, în care poziția axială a poliedrului metalului este ocupată de o moleculă de *pca* punte, coordinată prin azotul pirazinic și atomul de oxigen carbonilic cu distanțele Cu(1) -O(1) = 2,143(3) și Cu(2) - N(2) = 2,176(4) Å. Ionii de cupru(II) sunt deplasați din planul ecuatorial spre pozițiile axiale cu 0,183 și 0,192 Å. Ionul de Cu(1) are înconjurare O₅, iar Cu(2) - NO₄, datorită modului diferit de coordinare a ligandului *pca*. Lanțurile adiacente sunt unite prin legături de hidrogen NH···O dintre grupa amino a ligandului *pca* și atomii de oxigen ai anionilor carboxilat formând o rețea 2D (Figura 4.16, b).

Polimerul 1D {[Cu(izo-nia)₂(adi)(dmf)]·H₂adi}_n, (**33**) a fost obținut prin agitarea cu încălzire a Cu(BF₄)·4H₂O, *izo-nia* și *H₂adi* în amestec de CH₃OH:*dmf* în raport 4:1. Sistemul dat a fost repetat cu utilizarea Cu(CH₃COO)₂·H₂O, *izo-nia/nia* și a acizilor *H₂suc* și *H₂mal*, în toate cazurile au fost obținuți compuși carboxilici înregistrați în CSD.

Compusul **33** cristalizează în grupa spațială $P2_1/c$ a singoniei monoclinice. Ionul de Cu(II) adoptă configurație octaedrică distorsionată cu setul de atomi N₂O₄ (Figura 4.17, a). Atomii donori provin de la doi anioni *adi* și o moleculă de *dmf* amplasați în poziții ecuatoriale și doi liganzi *izo*-
nia în poziții axiale, distanțele Cu···O fiind în intervalul 1,943(4) – 2,018(4) Å, iar Cu···N, 1,994(4) - 2,005(4) Å. Distanța Cu···Cu în lanțul 1D este de 9,518(1) Å.



Fig. 4.16. a) Poliedrele de coordinare ale ionilor de Cu(II) în 32 cu numerotarea parțială a atomilor. b) Fragment al rețelei 2D, formată prin legături de hidrogen NH…O.

În cazul modificării condițiilor de reacție ale compusului **33**, și anume la efectuarea reacției în amestec de CH₃OH:*dmf*, luat în raport de volum de 5:3, se obține un polimer coordinativ nou 2D cu compoziția {[Cu(izo-nia)₂(adi)]·H₂O·H₂adi}_n (**34**) (Figura 4.17, b).



Fig. 4.17. a) Fragment al lanțului polimeric 1D în 33. b) Fragment al rețelei 2D în 34.

Compusul **34** cristalizează în grupa spațială P-1 a singoniei triclinice. Ionul de Cu(II) adoptă configurație pătrat piramidală, determinată de doi atomi de azot ai ligandului *izo-nia* și doi atomi de oxigen carboxilici de la două molecule adipat simetrice. Distanța Cu···O este în intervalul 1,927(4) - 1,973(4), iar Cu···N în 2,011(4) - 2,021(4). Fiecare doi ioni de Cu(II) sunt legați între ei prin atomul de oxigen al ligandului *adi* coordinat monodentat cu distanța Cu···Cu de 3,5130(7), distanța Cu···Cu peste ligandul *adi* este de 9,586(1). În sfera exterioară se găsește o moleculă de H_2adi și o moleculă de apă care formează legături de hidrogen intermoleculare și contribuie la formarea unei rețele 3D.

Acidul picolinic și derivații săi constituie o clasă de liganzi bifuncționali utilizați pe scară largă în construcția polimerilor coordinativi [187]. Ca rezultat al reacției dintre acetatul de Cu(II), acidul picolinic și liganzii bipiridinici *dpe* și *dpi* s-au format polimerii 1D $\{[Cu(pic)_2(CH_3COO)(dpe)] \cdot nH_2O\}_n$ (**35**) și 2D $[Cu_2(pic)_2(CH_3COO)_2(dpi)]_n$ (**36**).



Fig. 4.18. a) Fragment al lanțului 1D în 35 și b) al rețelei 2D în 36.

Compusul **35** cristalizează în grupa spațială $P2_1/c$ a singoniei monoclinice și conține 6 ioni de Cu(II) independenți. Fiecare ion de Cu(II) are poliedrul de coordinare format din setul de atomi

 N_3O_2 (Figura 4.18, a). La ionul de Cu(II) coordinează doi atomi de azot ai ligandului *dpe* bidentat punte, un atom de azot al radicalului picolinat, un atom de oxigen al anionului acetat coordinat monodentat și un atom de oxigen al anionului *pic*. Ligandul *dpe* coordinat bidentat contribuie la formarea lanțurilor 1D sub formă de zig-zag cu distanța Cu…Cu în intervalul 13,263 – 13,790 Å.

Compusul **36** cristalizează în grupa spațială $P2_{1/n}$ a singoniei monoclinice. Ionul de Cu(II) adoptă configurație octaedrică N₂O₄ (Figura 4.18, b) formată de un atom de azot al unei molecule de *dpi*, un atom de azot al anionului picolinat, doi atomi de oxigen ai anionului CH₃COO⁻ coordinați bidentat chelat și un atom de oxigen al radicalului picolinat coordinat bidentat punte. Distanța Cu^{···}Cu de-a lungul *pic* este de 5,326 Å și de 11,095 Å - de-a lungul *dpi*. Liganzii *dpi* și *pic* coordinați *exo*-dentat punte sunt responsabili de formarea rețelei 2D.

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

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

Analiza termică a complecșilor Zn(II), Cd(II) și Cu(II) a fost efectuată cu înregistrarea simultană a temperaturii T, DTA, TG și DTG în funcție de timp la o viteză programată de încălzire de 10 °C/min, în intervalul de temperaturi 20-1020 °C, în atmosferă de aer. Etapele descompunerii termice sunt indicate în Tabelul 4.1.

Compusul **17** începe să se descompună la 45 °C, prin eliminarea unei molecule de apă și a uneia de *dmf*, formând pe curba DTG un minim comun la 70 °C (Figura A 3.1). Pierderea de masă sumară până la 115 °C este de 18,87% (19,82% calc.) și este însoțită de un efect endoterm. Până la 140 °C are loc eliminarea celei de a doua molecule de apă, cu o pierdere de masă de 4,06% (3,92% calc.). Molecula de *dmf* din sfera internă se elimină treptat, procesul decurgând până la 370 °C. La 420 °C are loc degradarea oxidativă a restului organic, procesul este puternic exoterm fiind finalizat la 480 °C. Reziduul obtinut corespunde oxidului de cadmiu, 28,91% (27,89% calc.)

Compusul { $[Cd(adi)(izo-nia)_2]$ ·dmf}_n **19** este stabil termic până la 167 °C când începe să se elimine *dmf*, proces slab endoterm, care conduce la o pierdere de masă de 14,02 % (12,72 % calc.) până la 225 °C (Figura A 3.1). Începând cu 225 °C are loc decarboxilarea *H*₂*adi* și eliminarea a două molecule de dioxid de carbon, pierderea de masa fiind de 15,32% (15,30% calc.), procesul decurge până la 278 °C. Îndată după aceasta, are loc degradarea restului organic în mai multe etape, reziduul final constituind 22,05%, care corespunde oxidului de cadmiu (22,30% calc.).

Compusul **21** este stabil termic până la 181 °C (Figura A 3.1), începând cu această temperatură se observă o pierdere bruscă a masei cauzată de decarboxilarea restului de H_2mal și de pierderea moleculei de apă din sfera internă, procesul este endoterm, pierderea de masă sumară

constituind 33,63% (34,30% calc.). Îndată după aceasta, în intervalul de temperaturi 252-315 °C are loc următoarea etapă de descompunere, care poate fi atribuită eliminării unei molecule de formamidă din ligandul *pca*, pierderea de masă fiind de 14,47% (14,5 % calc.). În intervalul 415-500 °C are loc oxidarea restului organic, proces însoțit de un efect exoterm puternic. Reziduul format corespunde oxidului de zinc 23,3% (26,21% calc.).

Compusul coordinativ	Intervalul de temperaturi, °C	DTG max, °C	DTA max, °C	Efectul termic	Pierderea de masă găsită/calc., %	Efectul
	45-115	70	70	endo	18,87/19,82	-H ₂ O, dmf
17	115-145	-	-	endo	4,06/3,92	-H ₂ O
1/	145-370	227	-	-	15,60/15,93	-dmf
	370-480	454	456	exo	32,57/32,42	oxidare
	167-225	214	219	endo	14,02/12,72	-2dmf
19	225-278	-			15,32/15,30	-2CO ₂
	278-497	-	410	exo	48,61/49,48	oxidare
	181-252	230	230	endo	33,63/34,35	-H ₂ O, -2CO ₂
21	252-315	268	-	-	14,47/14,58	-HCONH ₂
	315-500	476	476	exo	28,60/29,81	oxidare
	70-129	128	128	endo	4,57/4,72	-H ₂ O
	129-191	147	-	-	19,62/19,16	-dmf
22	195-222	204	201	endo	12,30/11,84	-HCONH ₂
	223-290	258	258	endo	23,94/23,10	-2CO ₂
	290-491	445	445	exo	16,87/18,48	oxidarea
	80-142	126	122	endo	18,01/18,39	-dmf
24	142-205	163	-	-	27,65/26,70	-H ₂ O, -2CO ₂
	205-455	236	398	exo	28,41/30,30	oxidare
	80-196	123	123	endo	22,14/23,88	-H ₂ O,
25	196-233	150	-	-	12,02/11,81	-HCONH ₂
23	233-324	278	278	endo	23,26/23,10	-2CO ₂
	324-650	471	454	exo	20,98/19,95	oxidarea
	82-172	116, 144	120	endo	21,14/21,26	-H ₂ O, - <i>dmf</i>
26	191-217	205	201	endo	11,96/10,52	-HCONH ₂
20	232-290	271	271	endo	20,63/20,57	-2CO ₂
	290-500	466	466	exo	21,83/21,31	oxidare
	165-193	188	188	endo	20,91/20,52	-2dmso
30	193-231	215	215	endo	30,00/30,89	-4CH ₃ COO ⁻
30	231-284	238	-	-	11,30/11,78	-2 HCONH ₂
	284-490	426	430	exo	18,90/16,92	oxidare

Tabelul 4.1. Rezultatele analizei termice a polimerilor coordinativi.

Descompunerea termică a compusului 22 începe la 70 °C, când are loc pierderea unei molecule de apă din sfera internă, aceasta duce la o pierdere de masă de 4,57% (4,72% calc.)

(Figura 4.19). Procesul de descompunere continuă cu eliminarea *dmf* în intervalul de temperatură 129-191 °C, cu o pierdere de masă de 19,62% (19,16% calc.). Ambele procese decurg unul după altul, parțial suprapunându-se, formând pe curba DTA un minim endoterm comun. Încălzirea ulterioară a compusului conduce la ruperea și eliminarea unei molecule de formamidă, procesul este endoterm și decurge în intervalul 195-222 °C cu o pierdere de masă de 12,30% (11,81% calc). Îndată după aceasta, are loc procesul de decarboxilare a ligandului *mal* și eliminarea a două molecule de dioxid de carbon, pierderea de masă fiind de 23,94% (23,10% calc.). Etapa de decarboxilare se finalizează la 290 °C, trecând printr-un minim endoterm la 258 °C. Ridicarea ulterioară a temperaturii duce la degradarea oxidativă a restului organic, procesul fiind puternic exoterm, ca urmare obținându-se oxidul de zinc ca reziduu, care rămâne stabil până la 1020 °C. Partea de masă a reziduului obținut este de 22,70% (21,25% calc.).



Fig. 4.19. Curbele termoanalitice ale compsului 22

Descompunerea termică a compusului **24** începe la 80 °C (Figura A 3.2.) prin eliminarea *dmf* din sfera externă, procesul este endoterm și decurge până la 142 °C cu o pierdere de masă de 18,01% (18,39% calc.). Ridicarea ulterioară a temperaturii duce la eliminarea moleculei de apă din sfera internă concomitent cu decarboxilarea ligandului *mal*, procesul decurge în intervalul 142-205 °C, ca rezultat se observă o scădere sumară a masei de 27,65% (26,70% calc.). Degradarea termică a restului organic decurge până la 455 °C, ca rezultat se formează ZnS cu partea de masă de 25,84% (24,55% calc.), care în prezența oxigenului din aer trece în ZnSO₄, procesul decurge

cu o creștere de masă. Începând cu 744 °C sulfatul de Zn(II) se descompune, procesul fiind endoterm cu un minim la 846 °C. Ca rezultat se obține ZnO cu partea de masă de 20,67 % (20,30% calc.).

Compusul **25** începe să se descompună la 80 °C prin volatilizarea solvenților - apă și *dmf* (Figura A 3.2). Amplasarea moleculei de apă în sfera internă afectează stabilitatea compusului, astfel că eliminarea solventului mai volatil este urmată și de volatilizarea *dmf* la o temperatură mai joasă decât cea caracteristică, procesele suprapunându-se parțial. În timp ce pe curba DTG aceste procese pot fi vizual delimitate, prin două viteze maxime de descompunere, la 120 °C și 149 °C, analiza DTA indică un proces ce decurge practic simultan, cu un minim endoterm la 126 °C. Eliminarea apei și *dmf* decurge până la 196 °C, când are loc o pierdere sumară a masei de 22,14% (23,88% calc). Ridicarea ulterioară a temperaturii conduce la ruperea unei molecule de formamidă, pierderea de masă fiind de 12,02% (11, 81% calc.). Procesul este endoterm și decurge în intervalul 196-233 °C. Decarboxilarea are loc în intervalul 233-324 °C, proces slab endoterm. Pierderea de masă, pentru această etapă, constituie 23,26% (2,10% calc.). La temperaturi mai ridicate, are loc interacțiunea restului organic cu oxigenul din aer, procesul este puternic exoterm și duce la formarea reziduului final care corespunde oxidului de zinc. Partea de masă a oxidului rămas este de 21,60% (21,26% calc).



Fig. 4.20. Curbele termoanalitice ale compusului 30.

Compusul **26** începe să se descompună de la 82 °C până la 172 °C, pierderea de masă fiind de 21,14%, ce corespunde eliminării unei molecule de apă și a uneia de *dmf* (21,26% calc.),

procesele suprapunându-se și formând un minim endoterm pe curba DTA la 120 °C (Figura A 3.2). În intervalul 191-217 °C are loc ruperea unei molecule de formamidă, pierderea de masă fiind de 11,96% (10, 52% calc.). Decarboxilarea restului de H_2mal are loc în intervalul 232-290 °C cu o pierdere de masă de 20, 63% (20,57% calc.), procesul fiind slab endoterm. Începând cu 290 °C are loc oxidarea restului organic și formarea reziduului de oxid de cadmiu.

Analiza termică a compusului **30** (Figura 4.20) indică o stabilitate termică a substanței până la 165 °C, când apare prima treaptă pe curba TG care corespunde pierderii a două molecule de *dmso*, maximul fiind la 188 °C. În intervalul 193-231 °C are loc o pierdere de masă de 30,0% (30,89% calc.) care poate fi atribuită eliminării anionilor acetat, proces endoterm cu un minim la 215 °C. Încălzirea ulterioară duce la degradarea termică a ligandului *izo-nia* însoțită de eliminarea formamidei 11,30% (11,78% calc.), proces ce decurge în intervalul 231-284 °C. Oxidarea restului organic are loc în intervalul de temperaturi 284-490 °C. Reziduul format corespunde oxidului de cupru (II) și nu suferă nici o schimbare până la 1000 °C.

Proprietăți luminescente

Obținerea PC-vi și a MOF-urilor cu proprietăți luminescente are un avantaj datorită structurii acestora, și anume MOF-urile posedă suprafețe pentru interacțiunea materialului cu unele specii chimice (analit). În funcție de natura interacțiunii dintre MOF și analit pot fi modificate proprietățile luminescente ale acestora. Modificările apărute în spectrele de luminescență pot fi utilizate la identificarea calitativă și cantitativă a analitului. Speciile chimice care pot fi detectate în prezent cu ajutorul PC-vi și MOF-urilor cuprind un spectru destul de larg, care include gaze, molecule organice volatile, chiar și unii ioni metalici. În ultimul timp prezintă interes detectarea cu ajutorul MOF-urilor a unor componente din aer, precum O₂, H₂O, CO₂, N₂ și argonul. Un exemplu este detectarea O₂ din aer, în prezența N₂ și CO₂ cu MOF-ul [Zn₄O(bpz)₂(atc)] ($bpz^{2^2} = 3,3', 5,5'$ -tetrametil-4,4'-bipirazolat, $atc^{2^2} = 2$ -aminotereftalat), procesul se bazează pe scăderea luminescenței, iar emisia este recuperată aproape cantitativ după mai multe cicluri alternative: vacuum și expunerea la O₂. La mărirea presiunii O₂ până la 1 bar s-a observat o stingere instantanee de 96,5% [189].

Ionii de Zn^{2+} și de Cd^{2+} pot forma polimeri cordinativi cu proprietăți chimice asemănătoare. Datorită configurațiilor lor, proprietățile luminescente ale compușilor pe baza acestor metale depind de liganzii utilizați, în special un rol important îl au liganzii organici ce conțin azot și sisteme aromatice conjugate extinse ce pot îmbunătăți proprietățile luminescente.

Cercetările efectuate asupra proprietăților luminescente ale polimerilor coordinativi ai Cd(II) (17-19) și Zn(II) (22, 24 și 25) includ experimente de excitare și emisie, studiul proprietăților

luminescente ale liganzilor ca potențiali emițători, precum și studiul produșilor obținuți în urma evacuării moleculelor de solvent/oaspete.

Pentru seria de liganzi piridinici, precum *nia* și derivații săi, se conturează o legitate structură-proprietăți: cum se observă din Figura 4.21, forma spectrului este în cea mai mare măsură influențată de poziția grupei amidice și tioamidice. Moleculele de *nia* și *S-nia*, în care gruparea amidică sau tioamidică este amplasată în poziția meta, sunt mai susceptibile în domeniul vizibil, diferența maximumului de emitere fiind de 0,05 eV, totodată intensitatea și profilurile spectrelor fiind similare. În cazul izonicotinamidei imaginea este diferită și se observă un maximum de intensitate slabă în domeniul 2,40 eV. În același timp, pentru toți liganzii se observă o creștere a intensității de emitere pentru E > 3 eV, adică în domeniul ultraviolet, intensitatea pentru izonicotinamidă fiind cu un ordin mai mare. În domeniul roșu al luminii vizibile se observă un maximum de emisie caracteristic pentru liganzii *nia* și *S-nia*, care lipsește în spectrul ligandului *izo-nia*. Acest fapt poate fi explicat prin efectul de conjugare favorizat de poziția para a grupării amidice.



Fig. 4.21. Spectrele luminescenței liganzilor nia, izo-nia și S-nia, λexc=337 nm.

În Figura 4.22 sunt prezentate spectrele luminescenței 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.

Compararea proprietăților luminescente pentru complexul 17 cu polimerii coordinativi 18 și 19, ce conțin liganzii piridinici *nia* și *izo-nia*, dezvăluie o reducere esențială a intensității luminescenței pentru 18 și 19, ce ar putea fi asociată cu coordinarea liganzilor piridinici la centrul metalic și cu tranzițiile π - π * dintre liganzi.



Fig. 4.22. Spectrele luminescenței compușilor Cd(II) și Zn(II), λ_{exc} =337 nm.

În cazul compușilor Zn(II), se observă o intensitate mai mare în spectrul de luminescență pentru compusul $\{[Zn(mal)(nia)(H_2O)]\cdot dmf\}_n$ (22) cu maximumuri în domeniul albastru al spectrului vizibil, cu o energie de 3,3 și 3,15 eV.



Fig. 4.23. Spectrele luminescenței compușilor Cd(II) și Zn(II) cu și fără solvent, λ_{exc} =337 nm

Deoarece maximumurile 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 are loc datorită tranzițiilor π - π * în liganzi.

Compușii **17** și **19** au fost supuși desorbției în vid, cu scopul de a elimina solventul, după care au fost măsurate spectrele luminescenței și comparate cu ale compușilor inițiali. Ca rezultat am observat că eliminarea moleculei de solvent *dmf* din cristal poate intensifica esențial intensitatea luminescenței în PC 1D - **17** și **19** (Figura 4.23).

Datorită emisiilor fluorescente ale acestor compuși, ei pot fi utili ca materiale potențiale fotosensibile. Conform datelor de mai sus putem spune că coordinarea ligandului piridinic și prezența moleculei de solvent *dmf* în cristal poate reduce intensitatea luminescenței, iar solidele astfel obținute pot fi utilizate ca senzori ce permit stabilirea prezenței sau absenței solventului.

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

Existența microorganismelor care cauzează infecții și boli, precum tuberculoza, malaria, virusul imunodeficienței umane, sindromul de pandemie, au afectat considerabil populația umană sporind morbiditatea și mortalitatea. Pentru a depăși această problemă alarmantă a fost necesar de a crea noi compuși cu activitate antimicrobiană. În ultimii ani au fost efectuate studii cu privire la structura și comportamentul chimic al multor complecși metalici care ar putea acționa ca medicament [187].

Studiul complecșilor metalici în sistemele biologice a deschis un nou orizont de cercetare științifică în chimia coordinativă, cunoscându-se un număr mare de compuși cu activitate biologică. Unele metale, precum cobaltul, cuprul, zincul au roluri în biochimie, cum ar fi: cobaltul se găsește în coenzima B₁₂ care este esențială pentru transferul grupărilor alchil de la o moleculă la alta în sistemele biologice. Metalele, precum cuprul, zincul, fierul și manganul, se regăsesc în proteina catalitică (metaloenzimă), care facilitează o multitudine de reacții chimice vitale importante [146].

Complecșii metalici ai acizilor carboxilici aromatici au fost studiați timp de câteva decenii datorită activităților sale biologice. Activitatea antiinflamatoare și antibacteriană a compușilor carboxilici pe bază de metal, de obicei este mai mare decât a acizilor însăși. Ținând cont de aceste considerente au fost sintetizați pentru testările microbiologice compușii izostructurali ai Co(II) – 7, 10, Zn(II) - 27 și Cd(II) – 19, precum și compusul Cu(II) – 31 cu liganzi dicarboxilat și piridinici.

Proprietățile biologice ale probelor 7, 10, 19, 27 și 31 au fost determinate față de o serie de tulpini standarde de microorganisme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și fungii *Candida*

albicans. Pentru a evalua capacitatea de inhibare a compuşilor studiați au fost efectuate analize preventive prin metoda diluției [188]. Aceasta urmărește determinarea limitei de sensibilitate a tulpinilor de microorganisme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și fungii *Candida albicans* în raport cu substanța analizată, indicând concentrația de substanță necesară pentru inhibare. În acest fel se determină concentrația minimă de inhibare (CMI).

În soluții cu diluții crescânde ale substanței analizate se însămânțează cantități egale din cultura cercetată. Pentru studiu a fost luat compusul {[Co(adi)(izo-nia)₂dmf]}_n (**7**) cu concentrația inițială de 7,00 mmol/l, iar în calitate de mediu nutritiv pentru cultură a fost utilizat bulionul glucozat. În 10 eprubete se repartizează câte 1 ml de bulion glucozat. În prima eprubetă se adaugă 1 mL din soluția de substanță studiată. După omogenizare se trece 1 ml în a doua eprubetă, din a doua în a treia și așa mai departe până la eprubeta 9, de unde se îndepărtează 1 ml de soluție. Se adaugă în fiecare eprubetă câte 0,1 ml de cultura testată cu concentrația de 10⁸ UFC/ml. Indicele de activitate se stabilește după o incubare la 37 °C timp de 24 ore. Ultima eprubetă limpede indică limita sensibilității culturii față de substanța analizată sau concentrația minimă inhibitoare activă (CMI). Identificarea proprietăților bactericide prin metoda diluțiilor s-a realizat în felul următor: din ultimele 2 eprubete, în care dezvoltarea a fost inhibată, s-a însămânțat pe un mediu nutritiv agarizat, după 24 ore s-a constatat că compusul **7** prezintă activitate inhibatoare doar în cazul diluției 1:2. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Concentrația minimă de inhibiție a compusului 7 față de bacteria E. coli.

Escherichia	Diluția									
coli	1:2	1:4	1:8	1:16	1:32	1:64	1:128	1:256	1:512	1:1024
Compusul 7	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Acțiunea antibacteriană a probelor a fost testată și prin metoda numărării unităților formatoare de colonii (UFC) care au rezistat la acțiunea preparatului studiat. Metoda de analiză utilizată permite studiul cinetic al acțiunii preparatului asupra culturilor și stabilirea timpului în care preparatul manifestă proprietăți bactericide. Curbele cinetice ale activității probelor sunt prezentate în Figura 4.24. La 10 ml soluție care conține *Escherichia coli* (ATCC 25922, 10³ UFC/ml), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538, 10² UFC/ml) sau *Candida albicans* (ATCC 10231, 10² UFC/ml) s-a adăugat 1 ml probă analizată cu concentrația cunoscută. Pentru a compara activitatea microbiologică a probelor au fost preparate soluții cu aceeși concentrație de 7,00 mmol/l. Amestecul a fost incubat aerob la 20 °C, din care la intervale de timp prestabilite (10, 30, 60, 240, 420 și 1440 min) a fost prelevat câte 0,1 ml de soluție și trecut în cutii Petri cu mediu agarizat pentru evaluarea capacității de colonizare a substratului organic nutritiv.

Droba analizată	timpul de contact/ numărul mediu de colonii								
r roba analizata	10 min	30 min	60 min	4 ore	7 ore	24 ore			
E	scherichia	coli (ATCC	2 25922), 1	10^3 UFC/m	ıL				
Compusul 7	304	322	324	302	-	0			
control E. coli	386	359	336	354	-	336			
Compusul 10	281	299	280	294	206	0			
Compusul 19	286	296	294	213	230	81			
Compusul 27	89	31	9	0	0	0			
control E. coli	373	369	360	340	424	401			
Compusul 31	97	27	0	0	0	0			
control E. coli	140	147	107	138	118	108			
Stap	hylococcu	s aureus (A	TCC 6538), 10 ³ UFC	/mL				
Compusul 7	243	220	151	42	32	0			
Compusul 10	306	266	221	145	57	15			
Compusul 19	308	288	216	41	20	0			
Compusul 27	279	301	297	98	12	0			
control S.aureus	324	282	239	38	17	33			
Compusul 31	148	80	0	0	0	0			
control S.aureus	274	250	292	201	154	128			
Сс	andida albi	icans (ATC	C 10231),	10^2 UFC/r	nL				
Compusul 7	51	36	42	33	30	4			
Compusul 10	48	49	36	40	31	9			
Compusul 19	35	36	19	14	15	5			
Compusul 27	41	46	33	35	42	31			
control C.albicans	59	44	35	55	41	18			
Compusul 31	18	17	25	35	6	2			
control C.albicans	44	21	11	14	15	10			

Tabelul 4.3. Numărul de unități de colonii formate în timp.

Cutiile Petri au fost termostatate la 37 °C timp de 24 ore, după care s-au numărat unitățile de colonii formate și fotografiate (Figurile A 4.2, A 4.3, A 4.4). Stabilirea exactă a concentrației inițiale a microorganismelor, dar și urmărirea acțiunii factorilor externi, s-a efectuat prin măsurarea în aceleași condiții a probelor de control, prelevându-se în același timp câte 0,1 ml soluție și evaluându-se capacitatea de colonizare. Toate măsurătorile au fost dublate, valoarea fixată fiind media aritmetică dintre analizele paralele. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.3.

După cum se observă din Tabelul 4.3, seria activității micobiologice a compușilor studiați este următoarea: **31**>**27**>**10**>**7**>**19**. PC-vi **27** și **31** manifestă activitate pronunțată din primele minute de contact cu cultura *E.coli*, indicând o scădere cu 75% a numărului UFC în cazul compusului **21** (Figura 4.24, b) și de 30% - **31** (Figura A 4.1), iar peste 60 min în cazul compusului **31** și 4 ore în cazul PC **27** se constată lipsa coloniilor de bacterii. Compușii **7** și **10** de asemenea diminuează până la zero numărul UFC, efectul bactericid resimțindu-se după 24 ore de contact



(Figura 4.24, b). Efectul acțiunii polimerului coordinativ **19** se observă abia peste 24 ore, când se constată o scădere semnificativă a numărului de colonii *E.coli*.

Fig. 4.24. Curbele cinetice de creștere a unităților formatoare de colonii *E. coli* (a, b); *S. aureus* (c); *C. albicans* (d).

Un comportament specific al probelor **7**, **10**, **19** și **27** studiate se constată față de bacteria gram-negativă *S.aureus*, cinetica creșterii fiind similară, inclusiv pentru proba de control. Bacteriile manifestă rezistență față de toți compușii pe parcursul a 4 ore, după care are loc scăderea bruscă a numărului de colonii. Astfel, nu se poate stabili o corelare a structurii compusului cu activitatea biologică în raport cu *S.aureus*. Situația este diferită în cazul compusului cuprului **31**, care manifestă activitate din primele 10 min și indică o scădere cu 45% a numărului UFC, iar peste 60 min se constată lipsa coloniilor.

Rezultatele testărilor microbiologice ale acelorași probe, față de fungii *C.albicans*, denotă activitatea cea mai pronunțată a probelor **31** și **19**; efectul antimicrobian al probelor **7** și **10** fiind mai slab. Compusul **27** nu manifestă careva proprietăți antifungice.

Testările microbiologice pe culturile *E.coli*, *S.aureus*, *C.albicans* ale compușilor **7**, **10**, **19**, **27** și **31** au permis identificarea activității acestora și stabilirea influienței ionului de metal. Dintre probele studiate, compusul cuprului **31**, 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 gramm-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 al probelor în raport cu culturile biologice studiate: compusul zincului posedă activitate sporită față de *E.coli*, totodată nu prezintă activitate antifingică.

4.5. Concluzii la capitolul 4

S-au sintetizat **12** compuși coordinativi ai Zn(II), Cd(II) și **6** ai Cu(II) cu liganzi piridincarboxilat. Ca și în cazul compușilor Co(II), în sistemele Zn(II)(Cd(II))-acid dicarboxilic-ligand piridinic, ultimul ocupă pozițiile apicale, iar cel carboxilat servește ca punte.

S-a constatat că ligandul multidentat *pca* coordinează la centrul metalic ca ligand neutru în mod monodentat, bidentat punte și chelat, iar prin combinarea metalelor Zn(II), Cd(II), Cu(II) cu două tipuri de liganzi, precum *pca* și acizii dicarboxilici au fost obținuți compuși binucleari și polimeri 1D și 2D.

Emisiile fluorescente pronunțate ale complecșilor de Zn(II) și Cd(II) studiați permite clasificarea lor drept substanțe cu un potențial sporit de utilitate în domeniul luminescenței. Conform spectrelor de luminescență, prezența moleculei de solvent *dmf* în cristal poate reduce esențial intensitatea luminescenței.

Rezultatele studiilor microbiologice ale compuşilor Co(II), Zn(II), Cd(II) şi Cu(II) cu liganzi dicarboxilat şi piridinici, testați pe culturile *E.coli*, *S.aureus* şi *C.albicans*, au evidențiat activitatea sporită a compuşilor Cu(II) şi Co(II), ceea ce indică spre o posibilă utilizare a lor în calitate de preparate antimicrobiene şi antifungice.

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:

- Au fost utilizate diverse metode de sinteză care au permis obținerea a 36 compuşi coordinativi noi ai Co(II) [171-173, 175], Cu(II) [184], Zn(II) şi Cd(II) [190, 191] cu diferiți acizi dicarboxilici, liganzi piridinici, precum şi cu liganzi piridincarboxilat. Utilizând metodele analitice de cercetare - spectroscopia IR, difracția razelor X pe monocristal şi pulbere, analiza termică combinată, adsorbția gazelor, magnetochimia şi luminescența, au fost studiate proprietățile fizico-chimice şi particularitățile structurale ale compuşilor sintetizați.
 - S-au sintetizat compuşi cu structură diferită: 2 compuşi coordinativi binucleari şi 34 polimeri coordinativi, dintre care 14 polimeri 1D, 18 - 2D şi 2 - 3D.
 - 3. S-a constatat că în combinațiile complexe ce conțin liganzi piridinici precum: nia, izo-nia şi S-nia, şi liganzi dicarboxilat, ligandul piridinic ocupă pozițiile axiale, iar cel carboxilat serveşte 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* şi apă [175].
 - 4. Comportamentul termic a 14 compuși coordinativi a scos în evidență relația structurăproprietăți termice, inclusiv în seriile izostructurale de compuși. S-a constatat că efectul ligandului se resimte într-o măsură mai mare, comparativ cu cel al metalului, influența metalului fiind una minoră [171].
 - 5. Studiul magnetic al compușilor **4**, **5**, **8** și **10-13** indică prezența interacțiunilor de schimb antiferomagnetice slabe între centrele paramagnetice [171, 172].
 - Au fost determinate proprietățile mecanice ale cristalelor compuşilor cu liganzi carboxilat şi piridinici. Rezultatele studiului au demonstrat că compusul stratificat 5 manifestă proprietăți mecanice anizotrope [159].
 - 7. A fost demonstrată eficiența procedeului 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 [171, 173].

- 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 compuşilor izostructurali ai Co(II) Cd(II), Co(II) Zn(II) şi compusul Cu(II) cu liganzi piridinici şi dicarboxilat, efectul antimicrobian al ionului de metal din compus față de bacteria *E. coli* se diminuiază în ordinea Cu(II)>Zn(II)>Co(II)>Cd(II), iar activitatea antifungică descreşte în şirul 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 oC 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 compușii complecși ai cuprului cu nicotinamida în calitate de preparate bactericide și fungicide, datorită activității sporite a acestora.

BIBLIOGRAFIE

- Sengupta S. Chattopadhyay M. K. Antibiotic resistance of bacteria: a global challenge. In: Resonance, 2012, Vol.17, p. 177–91.
- 2. Oliveri V. et al. Glycosylated copper(II) ionophores as prodrugs for b-glucosidase activation in targeted cancer therapy. In: Dalton Trans., 2013, Vol. 42, p. 2023–34.
- Soliman M. H., Mohamed G. G. Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) new complexes of 5-aminosalicylic acid: spectroscopic, thermal characterization and biological activity studies. In: Spectrochim. Acta A., 2013, Vol. 107, p. 8–15
- Lumb I. et al. Coordination chemistry of Cu(II), Co(II), Zn(II) and Ag(I) complexes of isomeric pyridine 2- and 4-carboxamides and their biological activity evaluation. In: Polyhedron, 2017, Vol. 127, p. 153–166.
- Fan C. et al. Simple Bipolar Molecules Constructed from Biphenyl Moieties as Host Materials for Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. In: Chem. Eur.J., 2012, Vol. 18, p. 5510-5514.
- Chen Z.X. et al. A new multidentate hexacarboxylic acid for the construction of porous metal-organic frameworks of diverse structures and porosities. In: Cryst.Growth.Des., 2010, Vol. 10, p. 2775-2779.
- Cui Y.J. et al. Luminescent functional metal-organic frameworks. In: Chem.Rev., 2012, Vol. 112, p. 1126-1162.
- Murray L.J. et al. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. In: Chem.Soc.Rev., 2009, Vol. 38, p. 1294-1314.
- Rabeah J. et al. Tuning the Electronic and Spin Complexity in Organic-Inorganic Molecular Hybrid Compounds. In: Chem.Eur.J., 2012, Vol. 18, p. 6433-6436.
- Fang Q.R. et al. Microporous metal-organic framework constructed from heptanuclear zinc carboxylate secondary building units. In: Chem.Eur. J., 2006, Vol. 12, p. 3754-3758.
- Ritchie C. et al. Sensitization of lanthanoid luminescence by organic and inorganic ligands in lanthanoid-organic-polyoxometalates. In: Inorg.Chem., 2012, Vol. 51, p. 1142-1151.
- Sarma D. et al. High-Throughput Study of the Cu(CH₃COO)₂·H₂O-5-Nitroisophthalic Acid-Heterocyclic Ligand System: Synthesis, Structure, Magnetic, and Heterogeneous Catalytic Studies of Three Copper Nitroisophthalates. In: Cryst.Growth.Des., 2011, Vol. 11, p. 1357-1369.
- Paz A. et al. Ligand design for functional metal-organic frameworks. In: J. Chem.Soc. Rev., 2012, Vol. 41, p. 1088-1110.

- Cheetham A. K., Fere, G., Loiseau T. Open-framework inorganic materials. In: Angew. Chem.Int.Ed., 1999, Vol. 38, p. 3268-3292.
- 15. Zhoua H.-C., Kitagawa S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). In: Chem.Soc.Rev., 2014, Vol. 43, p. 5415-5418.
- Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-I.. Functional porous coordination polymers. In: Angew.Chem.Int.Ed., 2004, Vol. 43, p. 2334-2375.
- 17. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. In: Microporous Mesoporous Mater., 2004, Vol. 73, p.3-14.
- Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future. In: Chem.Soc.Rev., 2008, Vol. 37, p. 191-214.
- Janiak C., Vieth J.K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks. In: New J.Chem., 2010, Vol. 34, p. 2366-2388.
- Hoskins B.F., Robson R.J. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. In: Am.Chem.Soc., 1989, Vol. 111, p. 5962-5964.
- 21. Yaghi O.M., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. In: Nature, 1995, Vol. 378, p. 703-706.
- 22. Yaghi O. M., Li H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. In: J. Am.Chem.Soc., 1995, Vol. 117, p. 10401-10402.
- Kondo M., et al. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄]·xH₂O}_n (M=Co, Ni, Zn). In: Angew.Chem.Int. Ed., Engl. 1997, 36, 1725-1727.
- 24. Barthelet K. et al. A breathing hybrid organic–inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. In: Angew.Chem.Int. Ed., 2002, Vol. 41, p. 281-284.
- Serre C. et al. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH) · {O₂C−C₆H₄−CO₂} · {HO₂C−C₆H₄−CO₂H}_x·H₂O_y. In: J.Am.Chem.Soc., 2002, Vol. 124, p. 13519-13526.
- 26. Serre C. et al. Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks. In: Science, 2007, Vol. 315, p. 1828-1831.
- 27. Eddaoudi M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. In: Science, 2002, Vol. 295, p. 469-472.
- Dybtsev D. N., Chun H., Kim K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior. In: Angew.Chem.Int. Ed., 2004, Vol. 43, p. 5033-5146.
- 29. Bang J. H., Suslick K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. In: Adv.Mater., 2010, Vol. 22, p. 1039-1059.

- 30. Chandan D. et al. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. In: Acta Cryst., 2014, B70, p. 3-10.
- Stock N. High-throughput investigations employing solvothermal syntheses. In: Microporous Mesoporous Mater., 2010, Vol. 129, p. 287-295.
- 32. Huang L.et al. Synthesis, morphology control, and properties of porous coordination polymers. In: Microporous Mesoporous Mater., 2003, Vol. 58, p. 105-114.
- Tranchemontagne D., Hunt J., Yaghi O.M. Room temperature synthesis of metalorganic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. In: Tetrahedron, 2008, Vol. 64, p. 8553-8557.
- Cravillon J. et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. In: Chem.Mater., 2009, Vol. 21, p. 1410-1412.
- 35. Banerjee R. et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. In: Science, 2008, Vol. 319, p. 939-943.
- Pradip P. et al. Solvothermal Synthesis, Structure, and Properties of Metal Organic Framework Isomers Derived from a Partially Fluorinated Link. In: Cryst.Growth.Des., 2011, Vol. 11 (4), p. 1215–1222.
- 37. Jhung S. H., Lee J.-H., Chang J.-S. Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. In: Bull. Korean Chem. Soc., 2005, Vol. 26, p. 880-881.
- Taylor-Pashow K.M.L. et al. Postsynthetic modifications of Iron-Carboxylate nanoscale Metal-Organic frameworks for imaging and drug delivery. In: J.Am.Chem.Soc., 2009, Vol. 131, p. 14261-14263.
- Patent 7,968,739, US. Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material. Mueller U. et al. 28.06.2011, WO 2005/049892.
- Martinez J. et al. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ Metal Organic Frameworks. In: Cryst.Growth.Des., 2012, Vol. 12 (7), p. 3489-3498.
- Schlesinger M. et al. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)]. In: Microporous Mesoporous Mater., 2010, Vol. 132, p. 121-127.
- Beldon P.J. et al. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry. In: Angew.Chem.Int.Ed., 2010, Vol. 49, p. 9640-9643.
- 43. Friscic T. et al. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. In: Nature Chem., 2013, Vol. 5, p. 66-73.
- 44. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metalorganic framework. In: Cryst.Eng.Comm., 2006, Vol. 8, p. 211-214.

- 45. Dharmarathna S. et al. Direct Sonochemical Synthesis of Manganese Octahedral Molecular Sieve (OMS-2) Nanomaterials Using Cosolvent Systems, Their Characterization, and Catalytic Applications. In: Chem.Mater., 2012, Vol. 24(4), p. 705-712.
- Qiu, L.-G. et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. In: Chem. Commun., 2008, p. 3642-3644.
- Kim J. et al. Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO₂ adsorption. In: J.Mater.Chem., 2011, Vol. 21, p. 3070-3076.
- Yaghi O.M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. In: Nature, 2003, Vol. 423, p. 705-714.
- 49. Yaghi O. M. et al. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. In: Acc.Chem.Res., 1998, Vol. 31, p. 474–484.
- Eddaoudi M. et al. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. In: Acc. Chem.Res., 2001, Vol. 34, p. 319–330.
- Corey E. J. Retrosynthetic thinking-essentials and examples. In: Chem.Soc.Rev., 1988, Vol. 17, p. 111–133.
- Lehn J.M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives. In: Chem.Scr., 1988, Vol. 28, p. 237–262.
- 53. Adrien P.C. et al. Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks. In: J.Am.Chem.Soc., 2007, Vol. 129, p. 12914-12915.
- 54. Hiroyasu F. et al. Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline Metal-Organic Frameworks and Polyhedra. In: J.Am.Chem.Soc., 2008, Vol. 130, p. 11650–11661.
- 55. Férey G. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. In: Science 2005, Vol. 309, p. 2040-20142.
- Millange F. et al. Structural Effects of Solvents on the Breathing of Metal–Organic Frameworks: An In Situ Diffraction Study. In: Angew.Chem.Int.Ed., 2008, Vol. 47, p. 4100 –4105.
- 57. Loiseau T. et al. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. In: Chem.Eur.J., 2004, Vol. 10, p. 1373-1382.
- Zhang, X.-M. Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses. In: Coord.Chem.Rev., 2005, Vol. 249, p. 1201-1219.

- Loiseau T. et al. MIL-96, a porous aluminum trimesate 3D structure constructed from a hexagonal network of 18-membered rings and μ 3-oxo-centered trinuclear units. In: J. Am.Chem.Soc., 2006, Vol. 128, p. 10223-10230.
- Volkringer C. et al. Synthesis, crystal structure and ⁷¹Ga solid state NMR of a MOFtype gallium trimesate (MIL-96) with μ 3-oxo bridged trinuclear units and a hexagonal 18-ring network. In: Microporous Mesoporous Mater., 2007, Vol. 105, p. 111-117.
- Volkringer C., Loiseau T. A new indium metal-organic 3D framework with 1,3,5benzenetricarboxylate, MIL-96 (In), containing μ₃-oxo-centered trinuclear units and a hexagonal 18-ring network. In: Mater.Res.Bull., 2006, Vol. 41, p. 948-954.
- Volkringer C. et al. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. In: Chem.Mater., 2009, Vol. 21(24), p. 5695-5697.
- 63. Gould J.A. et al. Nanoporous Amino Acid Derived Material Formed via In-Situ Dimerization of Aspartic Acid. In: Cryst.Growth.Des., 2010, Vol. 10, p. 2977-2982.
- Sebastian B. et al. High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System. In: Inorg.Chem., 2008, Vol. 47 (17), p. 7568-7576.
- 65. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology. In: New York, Noyes Publications, 2001, p. 846.
- Biemmi E., Bein T., Stock N. Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with a 2D porous system:(H₂net₂)₂[Zn₃(bdc)₄]·3def. In: Solid State Sci., 2006, Vol. 8, p. 363-370.
- 67. Burrows A.D. et al. Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metalorganic. In: Cryst.Eng.Comm., 2005, Vol. 7, p. 548-550.
- 68. Long L.S. pH effect on the assembly of metal–organic architectures. In: Cryst.Eng.Comm., 2010, Vol 12, p.1354-1365.
- Li C.P. et al. Supramolecular coordination complexes with 5-sulfoisophthalic acid and
 2, 5-bipyridyl-1,3,4-oxadiazole: specific sensitivity to acidity for Cd (II) species. In: Cryst.Growth.Des., 2010, Vol. 10, p. 2650-2660.
- H. Wang H. et al. A series of intriguing metal–organic frameworks with 3,3',4,4'benzophenonetetracarboxylic acid: structural adjustment and pH-dependence. In: Cryst.Eng.Comm., 2008, Vol. 10, p. 1583-1594.
- Batten S.R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. In: Cryst.Eng.Comm., 2012, Vol. 14, p. 3001-3004.
- 72. Moulton B., Zaworotko M.J., From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. In: Chem.Rev., 2001, Vol. 101, p.

1629–1658.

- 73. Rosi N.L. et al. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rodshaped secondary building units. In: JACS, 2005, Vol. 127, p. 1504-1518.
- Wang X.F., and Liu Y. A 3D chiral Co (II) coordination polymer featuring unique selfinterpenetrating topology. In: Inorg.Chem.Comm., 2013, Vol. 27, p. 76-78.
- Pochodylo A.L. and LaDuca R.L. A layered grid divalent cobalt coordination polymer constructed from ferromagnetically coupled linear trimeric units.În: Inorg.Chem. Comm., 2011, Vol.14, p. 722-726.
- Guan L., Zhou Y.H., and Zhang H. Two cobalt (II) coordination polymers based on carboxylate ligand: Preparation, crystal structures and magnetic properties. In: Inorg. Chem.Comm., 2010, Vol. 13, p. 737-740.
- 77. He Y. et al. Microporous metal-organic frameworks for storage and separation of small hydrocarbons. In: Chem.Comm., 2012, Vol. 48, p. 11813-11831.
- Y. S. Bae Y.S. et al. High propene/propane selectivity in isostructural metal-organic frameworks with high densities of open metal sites. In: Angew.Chem.Int.Ed., 2012, Vol. 51, p. 1857-1860.
- 79. Kurmoo M. Magnetic metal-organic frameworks. In: Chem.Soc.Rev., 2009, Vol. 38, p.1353-13379.
- Chen X.-M., Liu G.-F. Double-stranded helices and molecular zippers assembled from single-stranded coordination polymers directed by supramolecular interactions. In: Chem.Eur.J., 2002, Vol. 8, p. 4811-4817.
- Shi X. et al. Polymeric frameworks constructed from a metal-organic coordination compound, in 1-D and 2-D systems: synthesis, crystal structures, and fluorescent properties. In: Cryst.Growth.Des., 2005, Vol. 5, p. 341-346.
- Daiguebonne C. et al. Synthesis, crystal structure, and porosity estimation of hydrated erbium terephthalate coordination polymers. In: Inorg.Chem., 2006, Vol. 45, p. 5399-5406.
- Du M., Jiang, X.J., Zhao X.J. Molecular tectonics of mixed-ligand metal-organic frameworks: positional isomeric effect, metal-directed assembly, and structural diversification. In: Inorg.Chem., 2007, Vol. 46, p. 3984–3995.
- Montney M.R. et al. Divalent Metal Succinate/4,4'-Dipyridylamine Extended Solids: From Helical Chains to Diverse Three-Dimensional Networks Featuring Double, Quadruple, or Self-Interpenetration. In: Cryst.Growth.Des., 2007, Vol. 7, p. 1145–1153.
- 85. Zheng Y.Q., Lin J.L., Kong Z.P. Coordination Polymers Based on Cobridging of Rigid and Flexible Spacer Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of

 $[Mn(bpy)(H_2O)(C_4H_4O_4)] \cdot 0.5bpy, Mn(bpy)(C_5H_6O_4), and Mn(bpy)(C_6H_8O_4).$ In: Inorg. Chem., 2004, Vol. 43, p. 2590–2596.

- Duangthongyou T. et al. Comparison of crystal structures and magnetic properties of two Co (II) complexes containing different dicarboxylic acid ligands. In: Polyhedron, 2010, Vol. 29, p. 1156–1162.
- Rather B., Zaworotko M.J. A 3D metal-organic network, [Cu₂(glutarate)₂(4,4'-bipyridine)], that exhibits single-crystal to single-crystal dehydration and rehydration. In: Chem.Commun., 2003, p. 830–831.
- Martin D.P. et al. A Three-Dimensional Mixed-Ligand Coordination Polymer Featuring Strongly Antiferromagnetically Coupled Dinuclear Copper Paddlewheels Linked into a 6-Connected Self-Penetrated Network. In: Cryst.Growth.Des., 2008, Vol. 8, p. 3518– 3520.
- Ghosh A.K. et al. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Metal–Organic Hybrid Materials of Cu(II): Effect of a Long Chain Dicarboxylate Backbone, and Counteranion in Their Structural Diversity. In: Inorg.Chem., 2007, Vol. 46, p. 3057–3071.
- Lo S.M.L. et al. Solvothermal synthesis of a stable coordination polymer with copper-I-copper-II dimer units: [Cu₄{1,4-C₆H₄(COO)₂}₃ (4,4'-bipy)₂]_n. In: J.Am.Chem.Soc., 2000, Vol. 122, p. 6293-6294.
- 91. Shi Z. et al. Novel coordination polymers with mixed ligands and orientated enantiomers. In: Inorg.Chem., 2001, Vol. 40, p. 5312-5313.
- 92. Matthew R.M. et al. Divalent Metal Succinate/4,4'-Dipyridylamine Extended Solids: From Helical Chains to Diverse Three-Dimensional Networks Featuring Double, Quadruple, or Self-Interpenetration. In: Cryst.Growth.Des., 2007, Vol. 7, p. 1147-1153.
- Lloyd G.O., Atwood J.L. and Barbour L.J. Water-assisted self-assembly of harmonic single and triple helices in a polymeric coordination complex. In: Chem.Commun., 2005, p. 1845-1847.
- 94. Banisafar A. et al. Structure and Physical Properties of Two- and Three-Dimensional Divalent Metal Adipate Coordination Polymers with bis(4-pyridylmethyl)piperazine Tethers.În: Cryst.Growth.Des., 2011, Vol. 11, p.1651–1661.
- 95. Delgado F.S. et al. High-dimensional malonate-based materials: Synthesis, crystal structures and magnetic properties of [M₂(mal)₂(L)(H₂O)₂]_n⋅n(H₂O) M~Zn(II), Co(II); H₂mal~malonic acid, L~pyrimidine, pyrazine. In: Cryst.Eng.Comm., 2003, Vol. 5(48), p. 280–284.
- 96. Eringathodi S. et al. Synthesis and Single Crystal Investigation of Two-Dimensional Rectangular Network [M(4,4'-bpy)(Phth)(H₂O)]_n·2H₂O with Small Neutral Cavities.

In: Inorg.Chem., 2001, Vol. 40, p. 4078-4080.

- 97. Du M., Jiang X.-J., Zhao X.-J. Direction of unusual mixed-ligand metal-organic frameworks: a new type of 3-D polythreading involving 1-D and 2-D structural motifs and a 2-fold interpenetrating porous network. In: Chem.Commun., 2005, p. 5521-5523.
- Ang S.G., Sun B.W. Crystal structure and characterization of organic-inorganic hybridized molecules with molecular zipper structures and two-dimensional grid networks. In: Cryst.Growth.Des., 2005, Vol. 5, p. 383-386.
- Zhou J. et al. Intriguing Architectures Generated from 1,4-bis(3-or4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene with Aromatic Dicarboxylates: Syntheses, Crystal Structures, and Properties. In: Cryst.Growth.Des., 2014, Vol. 14, p. 1175-1183.
- 100. Zheng Y.-Z. et al. Synthesis and Structural Characterization of the Helical Coordination Polymers [Co(phen)(oba)(H₂O)₂] and [Cd₃(phen)₃(oba)₂(Hoba)₂(H₂O)₂] (phen=1,10phenanthroline; oba=4,4'-oxybis(benzoate). In: Z.Anorg.Allg.Chem., 2004, Vol. 630, p. 296-300.
- Han Z.-B. et al. Effect of the Size of Aromatic Chelate Ligands on the Frameworks of Metal Dicarboxylate Polymers: From Helical Chains to 2-D Networks. In: Cryst. Growth.Des., 2005, Vol. 5, p. 296-300.
- 102. Khlobystov A.N. et al. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver (I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. In: Coord. Chem.Rev., 2001, Vol.222, p. 155-192.
- Okamoto K. et al. Self-assembly of optical molecules with supramolecular concepts. In: Int. J. Mol. Sci., 2009, Vol. 10, p. 1950-1966.
- 104. Manna S.C. et al. Cobalt(II)-(dpyo)-dicarboxylate networks: unique H-bonded assembly and rare bridging mode of dpyo in one of them [dpyo=4,4'-dipyridyl N,N'-dioxide]. In: Dalton Trans., 2007, p. 1383-1391.
- 105. Liu X.M. et al. Low-dimensional porous coordination polymers based on 1,2-bis(4pyridyl) hydrazine: from structure diversity to ultrahigh CO₂/CH₄ selectivity. In: Inorg. Chem., 2012, Vol. 51, p. 5686-5692.
- Liu Q.X. Novel Cd (II) and Co (II) 2-D frameworks based on terephthalate and 1substitutedimidazole mixed-ligands. In: Inorg. Chem.Commun., 2008, Vol. 11, p. 809-813.
- 107. Guo Q. et al. Syntheses, characterizations, and properties of five interpenetrating complexes based on 1, 4-benzenedicarboxylic acid and a series of benzimidazole-based linkers. In: Cryst.Growth.Des., 2012, Vol. 12, p. 5439-5446.
- 108. Abbasi A., Tarighi S., and Badiei A. A three-dimensional highly stable cobalt (II) metalorganic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and

physical properties. In: Transition Met.Chem., 2012, Vol. 37, p. 679-685.

- 109. Yong G.P. et al. New metal-anion radical framework materials: Co(II) compounds showing ferromagnetic to antiferromagnetic phase transition at about 344 K, and Zn(II) compounds exhibiting terminal anion ligand induced direct white-light-emission. In: Dalton Trans., 2011, Vol. 40, p. 4131-4139.
- 110. Chen C.-L. et al. [Co₂(ppca)₂(H₂O)(V₄O₁₂)_{0.5}]: A Framework Material Exhibiting Reversible Shrinkage and Expansion through a Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation Involving a Change in the Cobalt Coordination Environment. In: Angew.Chem.Int.Ed., 2005, Vol. 44, p. 6673-6677.
- 111. Tracy L. H. et al. Supramolecular Isomerism in Coordination Polymers: Conformational Freedom of Ligands in [Co(NO₃)₂(bpe)_{1,5}]_n. In: Angew.Chem.Int.Ed., 1997, Vol. 36, p. 972-973.
- Mendiratta S. et al. Anion-Controlled Dielectric Behavior of Homochiral Tryptophan Based Metal–Organic Frameworks. In: Cryst.Growth.Des., 2014, Vol. 14, p. 1572–1579.
- 113. Wang P.-F. et al. Syntheses, Crystal Structures and Thermal Stabilities of Two New Mixed Ligated Coordination Polymers with Rigid Dicarboxylate and Flexile N-donor Ligands. In: Chinese J.Struct.Chem., 2011, Vol.12, p. 1775-1781.
- 114. Li B. et al. Coordination polymers constructed by 1,3-bi(4-pyridyl)propane with four different conformations and 2,2'-dinitro-4,4'-biphenyldicarboxylate ligands: the effects of metal ions. In: Cryst.Eng.Comm., 2011, Vol. 13, p. 1291–1298.
- 115. Li J.-X. et al. Syntheses, crystal structures and properties of Cd(II) and Co(II) complexes with 4,4-dipyridylsulfide ligand. In: Inorg.Chim.Acta, 2009, Vol. 362, p. 4884–4890.
- 116. Du Z.-X., Li J.-X. and Wang L.-Y. Syntheses, crystal structures and fluorescent properties of two 4,4'-dipyridylsulfide based zinc(II) and cadmium(II) helical complexes. In: J.Coord.Chem., 2009, Vol. 62, p. 2411-2420.
- Mao H. et al. New types of the flexible self-assembled metal-organic coordination polymers constructed by aliphatic dicarboxylates and rigid bidentate nitrogen ligands. In: Dalton Trans., 2004, p. 3918–3925.
- Mishra A. et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt (III) complexes with pyridine–amide ligands. In: Eur. J. Med. Chem., 2008, Vol. 43, p. 2189-2196.
- 119. Kumar G., Singh A.P., Gupta R. Synthesis, structures, and heterogeneous catalytic applications of {Co³⁺-Eu³⁺} and {Co³⁺-Tb³⁺} heterodimetallic coordination polymers. In: Eur.J.Inorg.Chem., 2010, Vol. 32, p. 5103-5112.
- 120. Sahu R., Manivannan V. Syntheses and molecular structures of Co³⁺-Na⁺ and Co³⁺-K⁺

coordination polymers constructed using mono- and bis-chelated cobalt(III) complexes of bis(2-pyridylcarbonyl)amide ion. In: Inorg.Chim.Acta, 2010, Vol. 363, p. 4008-4016.

- Dakovic M., Dosen M., Popovic Z. Self-assembly of two isomorphous thiocyanate complexes of Co (II) and Ni (II) with 3-hydroxypicolinamide. In: J.Chem.Crystallogr., 2011, Vol. 41, p. 180-185.
- 122. Poulsen R.D. et al. Effects of weak intermolecular interactions on the molecular isomerism of tricobalt metal chains. In: J.Am.Chem.Soc., 2009, Vol. 131, p. 7580-7591.
- 123. Ma B.Q., Mulfort K.L., Hupp J.T., Microporous pillared paddle-wheel frameworks based on mixed-ligand coordination of zinc ions. In: Inorg.Chem., 2005, Vol. 44, p. 4912–4914.
- 124. Soares-Santos P.C.R. et al. Novel lanthanide luminescent materials based on complexes of 3-hydroxypicolinic acid and silica nanoparticles. In: Chem.Mater., 2003, Vol. 15, p. 100-108.
- Nakai M. et al. Synthesis and insulinomimetic activities of novel mono-and tetranuclear oxovanadium (IV) complexes with 3-hydroxypyridine-2-carboxylic acid. In: J.Inorg.Biochem., 2004, Vol. 98, p. 105-112.
- 126. Sun C.Y., Zheng X.J., Jin L.P. Supramolecular formation via hydrogen bonding in the Zn (II), Mn (II) and Cu (II) complexes with 3-hydroxypicolinic acid. In: J.Mol.Struct., 2003, Vol. 646, p. 201-210.
- 127. Quintal S.M.O. et al. Coordination modes of 3-hydroxypicolinic acid: synthesis and crystal structures of palladium(II), platinum(II) and rhenium(V) complexes. In: New J. Chem., 2000, Vol. 24, p. 511-517.
- 128. Chaitali B. et al. Anion-π, Lone-Pair-π, π-π and Hydrogen-Bonding Interactions in a Cu II Complex of 2-Picolinate and Protonated 4,4'-Bipyridine: Crystal Structure and Theoretical Studies. In: Eur.J.Inorg.Chem., 2009, p. 2238–2246.
- 129. Yang G. et al. Syntheses and crystal structures of four metal–organic co-ordination networks constructed from cadmium (II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds. In: Dalton Trans., 2001, p. 580–585.
- 130. Chen C.-H. et al. Variation in the Coordination Mode of Arenedisulfonates: Syntheses and Structural Characterization of Mononuclear and Dinuclear Cadmium(II) Arenedisulfonate Complexes with Two- to Zero-Dimensional Architectures. In: Inorg. Chem., 2002, Vol. 41, p. 4967-4974.
- 131. Zhou L. and Wang H.-T. A two-dimensional cadmium (II) polymer based on nicotinic acid and thiocyanate ligands. In: Acta Cryst., 2015, C71, p. 820-823.
- 132. Jia L.N. et al. An interpenetrated pillared-layer MOF: Synthesis, structure, sorption and magnetic properties. In: J. Solid State Chem., 2014, Vol. 210, p. 251-255.

- Pasán J. et al. Crystal engineering of 3-D coordination polymers by pillaring ferromagnetic copper (II)-methylmalonate layers. In: Cryst.Eng.Comm., 2007, Vol. 9, p. 478-487.
- 134. Cave D. et al.Layered metal organosulfides: hydrothermal synthesis, structure and magnetic behaviour of the spin-canted magnet Co (1,2-(O₂C)(S)C₆H₄). In: Chem. Commun., 2002, Vol. 10, p. 1050-1051.
- 135. Kitaura R. et al. A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: [Cu₂(pzdc)₂(dpyg)]_n (pzdc= Pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-di(4pyridyl)glycol). In: Angew.Chem., 2002, Vol. 114, p. 141-143.
- 136. Fletcher A.J. et al. Adsorption Dynamics of Gases and Vapors on the Nanoporous Metal Organic Framework Material Ni₂(4,4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄: Guest Modification of Host Sorption Behavior. In: J.Am.Chem.Soc., 2001, Vol. 123, p. 10001-10011.
- 137. Tranchemontagne J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. In: Chem.Soc.Rev., 2009, Vol. 38, p. 1257-1283.
- Wang H.-N. et al. A series of pillar-layer metal-organic frameworks based on 5aminoisophthalic acid and 4, 4'-bipyridine. In: Dalton Trans., 2012, Vol. 41, p. 1047-1053.
- Maji T.K. et al. Guest-induced asymmetry in a metal-organic porous solid with reversible single-crystal-to-single-crystal structural transformation. In: J.Am.Chem. Soc., 2005, Vol. 127, p. 17152-17153.
- Bradshaw D., Warren J.E., and Rosseinsky M.J. Reversible Concerted Ligand Substitution at Alternating Metal Sites in an Extended Solid. In: Science, 2007, Vol. 315, p. 977-980.
- 141. Wang H. et al. Structural transformation and high pressure methane adsorption of Co₂(1,4-bdc)₂dabco. In: Microporous and Mesoporous Mater., 2008, Vol. 116, p. 653-657.
- 142. Chen Q. et al. A controllable gate effect in cobalt (II) organic frameworks by reversible structure transformations. In: Angew.Chem.Int.Ed., 2013, Vol. 52, p. 11550-11553.
- 143. Liu B. et al. Distinct Temperature-Dependent CO₂ Sorption of Two Isomeric Metal– Organic Frameworks. In: Cryst.Growth.Des., 2014, Vol. 14, p. 2003-2008.
- 144. Hou L. et al. A 3D porous metal–organic framework containing nanotubes based on multiple helices. In: Dalton Trans., 2013, Vol. 42, p.6306-6309.
- 145. Dilip C.S., Thangaraj V., Raj P.A. Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide. In: Arab.J.Chem., 2011.
- 146 Rizzotto M. Metal Complexes as Antimicrobial Agents. In: Argentina, Varaprasad Bobbarala, 2012, p.355.

- 147. Pan L. et al. Reactions and Reactivity of Co-bpdc Coordination Polymers (bpdc= 4, 4'biphenyldicarboxylate). In: Inorg.Chem., 2000, Vol. 39, p. 5333-5340.
- 148. Wang S.H. et al. Assembly of Co (II)/Cu (II)–azido polynuclear polymers: structural diversity and magnetic behavior. In: Cryst.Eng.Comm., 2014, Vol. 16, p. 2009-2015.
- 149. Qu H. et al. Structures and photocatalytic activities of metal-organic frameworks derived from rigid aromatic dicarboxylate acids and flexible imidazole-based linkers. In: Inorg.Chem.Commun., 2011, Vol. 14, p. 1347-1351.
- 150. Sun H.Y. et al. New photocatalyst for the degradation of organic dyes based on [Co₂(1,4-bdc)(NCP)₂]_n. 4nH₂O. In: Inorg.Chem.Commun., 2013, Vol. 35, p. 130-134.
- Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: J.Mater.Res., 1992, Vol. 7, p. 1564-1583.
- 152. Sheldrick G. Crystal structure refinement with SHELXL. In: Acta Cryst., 2015, C71, p.3-8.
- Macrae C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. In: J.Appl. Crystallogr., 2006, Vol.39, p.453-457.
- 154. Spek A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. In: J.Appl. Crystallogr., 2003, Vol.36, p.7-13.
- 155. 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.
- 156. Kuai H.-W.; Hou C.; Sun W.-Y. Effect of auxiliary ligands on cobalt(II) coordination polymers with 5-(imidazol-1-ylmethyl)isophthalate. In: Polyhedron 2013, Vol. 52, p. 1268–1275.
- 157. Zhou H. et al. Three cobalt(II) coordination polymers based on V-shaped aromatic polycarboxylates and rigid bis(imidazole) ligand: syntheses, crystal structures, physical properties and theoretical studies. In: Cryst.Eng.Comm., 2013, Vol. 15, p. 1377–1388.
- 158. Gong Y. et al. Metal (II) coordination polymers derived from bis-pyridyl-bis-amide ligands and carboxylates: syntheses, topological structures, and photoluminescence properties. In: Cryst.Growth.Des., 2011, Vol. 11, p.1662–1674.
- 159 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.
- Vargova Z. et al. Utilization of IR spectral detailed analysis fos coordination mode determination in novel Zn-cyclen-amonoacid complexes. In: Spectrochim. Acta Part A, 2011, Vol. 78, p.788-793.
- 161. Carlucci L. et al. New polymeric networks from the self-assembly of silver(I) salts and

the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp. In: Cryst.Eng.Comm., 2002, Vol. 4, p. 121–129.

- 162. Speldrich M. A computational framework for magnetic polyoxometalates and molecular spin structures: CONDON 2.0. In: Isr.J.Chem., 2011, Vol.51, p.215-227.
- 163. Tan J.C. and 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.
- Tan J. C. et al. Anisotropic mechanical properties of polymorphic hybrid inorganic– organic framework materials with different dimensionalities. In: Acta Mater., 2009, Vol. 57, p. 3481–3496.
- Wei L. et al. Mechanical properties of a metal–organic framework containing hydrogenbonded bifluoride linkers. In: Chem.Commun., 2013, Vol. 49, p. 4471–4473.
- 166. Zheng M.X. et al. Assembly of various degrees of interpenetration of Co-MOFs based on mononuclear or dinuclear cluster units: magnetic properties and gas adsorption. In: Dalton Trans., 2015, Vol. 44, p. 4751-4758.
- 167. Groom C. R. et al. The Cambridge structural database. In: Acta Cryst., 2016, B72, p. 171.
- Vaidhyanathan R. et al.Direct observation and quantification of CO₂ binding within an amine-functionalized nanoporous solid. In: Science, 2010, Vol. 330, p. 650-653.
- Yan Q. et al. Designed Synthesis of Functionalized Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks with Preferential CO₂ Capture. In: Chem.Plus.Chem., 2013, Vol. 78, p.86-91.
- 170. Lin Z.-J. et al. Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. In: Chem. Soc. Rev., 2014, Vol. 43, p.5867-5895.
- 171. Chişca 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.
- 172. Chişca 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.
- 173. Chişca 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.
- 174. 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.

- 175. Croitor L. et al. Solvent-rich layered cobalt(II) 1,4-benzenedicarboxylate based on binuclear {Co₂(μ-OH₂)(RCOO)₂} secondary building unit. In: J.Mol.Struct., Vol. 1137, 2017, p. 136-141.
- Mabbs F. E., Machin D. J. Magnetism and Transition Metal Complexes. In: Dover Publ., Inc., New York, 2008, p.240
- 177. Carlin R. L. Magnetochemistry. In: Springer Verlag: Berlin, 1986, p.320.
- 178. Kurmoo M. Magnetic metal–organic frameworks. In: Chem. Soc. Rev., 2009, Vol. 38, p. 1353–1379
- Rodríguez-Diéguez A. et al. Structure, magnetism and DFT studies of dinuclear and chain complexes containing the tetrazolate-5-carboxylate multidentate bridging ligand. In: Dalton Trans., 2009, 6335-6344
- Sharga O. V. et al. Unprecedented Trapping of Difluorooctamolybdate Anions within an α-Polonium Type Coordination Network. In: Inorg.Chem., 2013, Vol. 52, p. 8784-8794.
- Adhikary C., Koner S. Structural and magnetic studies on copper(II) azido complexes. In: Coord.Chem.Rev., 2010, Vol. 254, p.2933-2958.
- 182. Meng Z.-S. et al. Reactivity of 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, structures and magnetic properties of polynuclear and polymeric Mn(II), Cu(II) and Cd(II) complexes. In: Dalton Trans., 2009, p.10284-10295.
- 183. Niekerk van J. N., Schoening F. R. L. A New Type of Copper Complex as found in the Crystal Structure of Cupric Acetate, Cu₂(CH₃COO)₄·2H₂O. In: Acta Crystallogr., 1953, Vol. 6, p.227-232.
- 184. Chişca D. et al. New solvatomorph of tetrakis(μ2-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.
- 185. Zhang J.-P. et al. Copper(I) 1,2,4-triazolates and related complexes: studies of the solvothermal ligand reactions, network topologies, and photoluminescence properties. In: JACS, 2005, Vol.127, p. 5495-5506.
- 186. Aakeroy C.B. et al. Directed assembly of dinuclear and mononuclear copper(II)carboxylates into infinite 1-D motifs using isonicotinamide as a high-yielding supramolecular reagent. In: Dalton Trans., 2003, p. 3956-3962.
- 187 Li J. et al. A 3D interpenetrating supramolecular compound based on Cu...N weak coordination: synthesis, crystal structure and DFT investigation. In: J.Coord.Chem., 2008, Vol. 61, nr. 18, p. 2916–2925.

- 187. Saha S. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of cobalt metal complex against multi drug resistant bacterial and fungal pathogens. In: Physics, Chemistry and Technology, 2009, Vol. 7, p. 73 - 80
- 188. Babahan I., Coban E. P., Biyik H. Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of vicdioxime derivatives containing heteroaromatic hydrazine groups and their metal complexes. In: Maejo Int. J. Sci. Technol., 2013, Vol. 7, p. 26-41.
- Muller-Buschbaum K. Luminescent MOFs and Frameworks, 2015, Germany, Elsevier Inc., p.18.
- 190. Chisca D. et al. Layered Zn(II) and Cd(II) malonate coordination polymers with nicotinamide-like pillars. In: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2016, p.134.
- 191. Chisca D. et al. Mixed-ligand binuclear, 1D and 2D polymeric compounds of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with pyrazine carboxamide. In: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2016, p.131.

ANEXE

Anexa 1. Datele cristalografice și parametrii de structură ai compușilor 1-36

	1	2	3	4	5	6
Formula chimică	$C_{43}H_{42}Co_2F_{12}N_7O_{15}$	$C_{24}H_{16}CoF_6N_4O_4S_2$	$C_{28}H_{24}CoF_6N_4O_5$	$C_{60}H_{56}Co_2F_{12}N_8O_8$	$C_{16}H_20CoN_2O_5$	C ₃₇ H ₄₃ Co ₂ N ₉ O ₁₅
					0,5(C ₃ H ₇ NO)	
Mr	1242,70	661,46	669,44	2725,98	415,82	971,66
Singonia	triclinică	hexagonală	hexagonală	monoclinică	monoclinică	triclinică
Grupul spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 6 ₂ 22	<i>P</i> ₆ 2	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	11,4430(4)	10,0494(3)	10,0283(3)	18,6416(10)	13,6168(9)	11,1597(4)
<i>b</i> (Å)	11,8242(6)	10,0494(3)	10,0283(3)	17,6594(7)	17,1138(7)	12,8466(8)
<i>c</i> (Å)	21,1005(8)	24,9574(11)	26,8510(10)	38,1138(19)	8,6415(4)	15,8473(9)
α (grad)	103,126(4)	90	90	90	90	95,893(5)
β (grad)	91,599(3)	90	90	90,137(5)	99,949(5)	104,329(4)
γ (grad)	104,590(3)	120	120	90	90	92,022(4)
$V(\text{\AA}^3)$	2679,75(19)	2182,78(13)	2338,54(13)	12547,0(10)	1983,50(17)	2185,3(2)
Ζ	2	3	3	4	4	2
$D_{\text{calcd}} (\text{mg/m}^3)$	1,540	1,510	1,426	1,443	1,392	1,477
μ (mm ⁻¹)	0,730	0,808	0,628	0,624	0,898	0,836
<i>F</i> (000)	1262	999	1023	5584	868	1004
Nr, de reflexii	15228/9382	3837/1290	4437/2230	54678/20012	7918/3691	12760/7862
colectate /unice						
Reflexe $[I > 2\sigma(I)]$	15237	1055	1667	15547	3080	5268
Parametrii fitați	802	126	231	1647	272	648
GOF	0,999	1,032	1,064	1,015	1,065	1,017
R_1, wR_2	0,0729	0,0453	0,0478	0,0872	0,0371,	0,0817
[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,1436	0,1303	0,1132	0,1903	0,0788	0,2038
R_1 , wR_2 (pentru	0,1387	0,0579	0,0685	0,2455	0,0481	0,1181
toate reflexele)	0,1724	0,1427	0,1269	0,2450	0,0841	0,2276

Tabelul A 1.1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-6.

	7	7a	8	9	10	
Formula chimică	C ₂₁ H ₂₇ CoN ₅ O ₇	C ₂₁ H ₂₇ CoN ₅ O ₇	C ₁₈ H ₂₀ Co N ₄ O ₆	$C_{18}H_{20}CoN_4O_6$	C ₂₃ H ₂₃ CoN ₅ O ₇	C ₁₂ H ₁₇ CoN ₃ O ₆ S
Mr	520,41	520,41	447,31	447,31	540,39	390,27
Singonia	triclinică	triclinică	triclinică	monoclinică	tetragonală	ortorombică
Grupul spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	$P2_{1}/n$	$I4_1cd$	Pna21
<i>a</i> (Å)	9,0642(3)	9,046(3)	9,0713(14)	11,2701(8)	18,0026(2)	31,7756(18)
<i>b</i> (Å)	9,2949(5)	9,311(3)	9,613(2)	14,5025(8)	18,0026(2)	7,0769(4)
<i>c</i> (Å)	14,6846(7)	14,706(5)	10,913(3)	11,9218(11)	28,4456(6)	7,3820(4)
α (grad)	72,069(5)	72,33(3)	100,79(2)	90	90	90
β (grad)	82,341(4)	82,32(3)	91,257(16)	99,795(7)	90	90
γ (grad)	80,616(4)	80,79(3)	99,840(15)	90	90	90
$V(Å^3)$	1156,79(9)	1160,2(7)	919,6(4)	1920,2(2)	9219,0(2)	1660,01(16)
Ζ	2	2	2	4	16	4
$D_{\text{calcd}} (\text{mg/m}^3)$	1,494	1,490	1,615	1,547	1,557	1,562
μ (mm ⁻¹)	0,794	0,792	0,979	0,938	0,801	1,191
<i>F</i> (000)	542	542	462	924	4464	804
Nr, de reflexii colectate /unice	8101/4539	6367/4037	4907/3217	6611/3550	7034/2992	2499
Reflexe [$I \ge 2\sigma(I)$]	3767	1530	1275	5268	2722	2806
Parametrii fitați	325	307	274	274	344	240
GOF	1,076	1,172	0,934	0,934	1,000	1,078
R_1, wR_2	0,0440	0,1893	0,0959	0,0638	0,0315	0,0419
[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,1060	0,4355	0,1675	0,0694	0,0765	0,0859
R_1, wR_2 (pentru	0,0556	0,2939	0,2285	0,1407	0,0371	0,0545
toate reflexele)	0,1158	0,4881	0,2254	0,0896	0,0811	0,0930

Tabelul A 1.2. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 7-11.

	12	13	14	15	16	17
Formula chimică	$C_{37}H_{47}Co_2N_7O_{14}S_2$	$C_{14}H_{10}CoN_2O_4S$	C ₁₁ H ₁₇ CoNO ₈	C ₁₁ H ₁₁ CoNO ₅	$C_{25}H_{41}Co_2N_3O_{17}$	$C_{14}H_{22}CdN_2O_8$
Mr	995,80	361,23	350,18	296,14	773,47	458,73
Singonia	triclinică	triclinică	triclinică	ortorombică	monoclinică	triclinică
Grupul spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	Imma	<i>P</i> 2 ₁	P-1
<i>a</i> (Å)	10,6132(5)	10,9448(17)	7,8758(7)	19,228(5)	9,0542(2)	6,0843(4)
<i>b</i> (Å)	13,4256(7)	11,0450(14)	9,1877(10)	7,240(4)	17,3492(4)	13,0084(6)
<i>c</i> (Å)	17,8366(12)	17,935(4)	11,3427(8)	8,874(4)	10,6114(2)	23,5288(12)
α (grad)	78,860(5)	99,331(14)	112,883(8)	90	90	97,915(4)°
β (grad)	76,420(5)	96,762(15)	91,057(7)	90	99,926(2)	95,390(5)°
γ (grad)	72,302(4)	90,269(11)	105,877(9)	90	90	95,166(4)°
$V(Å^3)$	2333,1(2)	2123,9(6)	720,07(12)	1235,4(9)	1641,92(6)	1826,29(17)
Ζ	2	2	2	4	2	4
$D_{\text{calcd}} (\text{mg/m}^3)$	1,417	1,695	1,615	1,592	1,564	1,668
μ (mm ⁻¹)	0,868	1,379	1,230	1,401	1,090	1,238
<i>F</i> (000)	1032	1098	362	604	804	928
Nr, de reflexii	13457/8623	9328	4242/2664	607	5894/4488	9774/6405
colectate /unice						
Reflexe [$I \ge 2\sigma(I)$]	6842	3075	1994	273	4123	5012
Parametrii fitați	628	579	223	202	564	520
GOF	0,998	1,276	0,986	0,980	1,026	0,979
R_1, wR_2	0,0663	0,2028	0,0446	0,1264	0,0345	0,0336
[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,1829	0,4765	0,0849	0,2807	0,0641	0,0598
R_1 , wR_2 (pentru	0,0836	0,3281	0,0672	0,2033	0,0389	0,0492
toate reflexele)	0,1947	0,5315	0,0954	0,3300	0,0686	0,0663

Tabelul A 1.3. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 12-17.

	10	10	20	21	, 1		, ,
	18	19	20	21	<u> </u>	23	24
Formula chimică	$C_{18}H_{19}CdN_4O_8$	$C_{21}H_{27}CdN_5O_7$	$C_{18}H_{20}CdN_4O_6$	C ₈ H ₉ N ₃ O ₆ Zn	$C_{12}H_{17}N_3O_7Zn$	$C_{12}H_{17}CdN_3O_7$	$C_{12}H_{17}N_3O_6SZn$
Mr	531,77	573,87	500,78	308,55	380,65	427,68	396,71
Singonia	monoclinică	triclinică	triclinică	monoclinică	ortorombică	ortorombică	ortorombică
Grupul spațial	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/n	Pna21	Pna21	Pna21
a (Å)	11,4313(3)	9,1569(3)	9,240(2) E	8,4206(3)	30,7094(13)	31,0771(15)	31,782(2)
<i>b</i> (Å)	14,6649(3)	9,3193(5)	9,716(3)	6,4842(2)	7,0123(3)	7,1271(4)	7,0949(5)
<i>c</i> (Å)	12,9413(4)	14,7832(7)	11,092(5) E	19,4738(7)	7,4215(4)	7,6076(4)	7,3953(5)
α (grad)	90	74,014(5)	100,29(3)	90	90	90	90
β (grad)	102,751(3)	81,153(4)	90,03(2)	93,310(3)	90	90	90
γ (grad)	90	79,432(4)	100,76(2)	90	90	90	90
$V(Å^3)$	2115,96(10)	1185,04(10)	962,0(6) E ³	1061,50(7)	1598,16(13)	1685,00(15)	1667,59(18)
Ζ	4	2	2	4	4	4	4
$D_{\text{calcd}} (\text{mg/m}^3)$	1,669	1,608	1,729	1,931	1,582	1,686	1,580
μ (mm ⁻¹)	1,085	0,973	1,179	2,341	1,576	1,333	1,630
<i>F</i> (000)	1068	584	504	624	784	856	816
Nr, de reflexii	6695/3697	7276/4615	3946/2005	3427/1856	3621/2191	3679/2472	2368/1300
colectate /unice							
Reflexe $[I > 2\sigma(I)]$	2765	3623	1305	1590	1756	1668	1154
Parametrii fitați	295	321	238	165	324	324	312
GOF	1,005	0,999	1,000	0,999	1,019	0,994	1,050
R_1, wR_2	0,0411	0,0466	0,1025	0,0341	0,0468	0,0478	0,0390
$[I \ge 2\sigma(I)]$	0,0760	0,0610	0,2354	0,0767	0,1106	0,0640	0,0916
R_1 , wR_2 (pentru	0,0630	0,0677	0,1501	0,0418	0,0636	0,0829	0,0452
toate reflexele)	0,0844	0,0685	0,2694	0,0827	0,1231	0,0724	0,0964

Tabelul A 1.4. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 18-24.
	25	26	27	28	29	30
Formula chimică	$C_{12}H_{17}N_3O_7Zn$	C ₁₂ H ₁₇ CdN ₃ O ₇	C23H23N5O7Zn	C23H23CdN5O7	C ₁₃ H ₁₁ CdN ₃ O _{6,30}	$C_{24}H_{36}N_4O_{12}S_2Cu_2$
Mr	380,65	427,68	546,83	593,86	422,45	763,77
Singonia	monoclinică	monoclinică	tetragonală	tetragonală	triclinică	triclinică
Grupul spațial	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> 2 ₁ /n	I41cd	I41cd	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	7,1206(2)	7,2332(3)	17,9994(3)	18,3535(7)	9,3386(5)	7,3195(12)
<i>b</i> (Å)	30,8546(13)	29,3496(10)	17,9994(3)	18,3535(7)	9,8239(7)	8,0763(12)
<i>c</i> (Å)	7,4367(2)	7,6871(3)	28,3709(7)	28,8470(13)	10,0656(5)	13,833(2)
α (grad)	90	90	90	90	65,858(6)	93,024(13)
β (grad)	90,534(3)	94,263(3)	90	90	88,816(4)	97,026(13)
γ (grad)	90	90	90	90	65,146(6)	96,063(13)
$V(Å^3)$	1633,78(10)	1627,38(10)	9191,6(4)	9717,1(8)	751,76(9)	805,3(2)
Ζ	4	4	16	16	2	1
$D_{\text{calcd}} (\text{mg/m}^3)$	1,548	1,746	1,581	1,624	1,866	1,575
μ (mm ⁻¹)	1,541	1,380	1,125	0,952	1,490	1,514
<i>F</i> (000)	784	856	4512	4800	417	394
Nr, de reflexii colectate /unice	12190/3037	5522/3021	9515/3680	11794/4078	4271/2629	4284 / 2837
Reflexe [$I \ge 2\sigma(I)$]	2752	2526	3364	3610	2193	1977
Parametrii fitați	266	220	339	339	224	211
GOF	1,088	1,062	1,054	1,020	1,000	0,987
R_1, wR_2	0,0587	0,0337	0,0277	0,0328	0,0389	0,0592
[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,1584	0,0642	0,0608	0,0799	0,0598	0,0943
R_1 , wR_2 (pentru	0,0640	0,0447	0,0331	0,0405	0,0511	0,0943
toate reflexele)	0,1609	0,0691	0,0634	0,0855	0,0667	0,1101

Tabelul A 1.5. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 25-30.

	31	32	33	34	35	36
Formula chimică	C ₈ H ₁₁ CuN ₃ O ₇	$C_{13}H_{17}Cu_2N_3O_9$	$C_{48}H_{64}Cu_2N_{10}O_{18}$	$C_{24}H_{32}CuN_4O_{11}$	$C_{120}H_{126,50}Cu_6N_{18}O_{30,25}$	C ₁₃ H ₁₁ Cu N ₂ O ₄
Mr	324,74	486,38	1196,17	616,07	2686,12	322,78
Singonia	triclinică	triclinică	monoclinică	triclinică	monoclinică	monoclinică
Grupul spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/c	<i>P</i> 2 _{1/n}
a (Å)	6,6976(10)	8,5115(9)	10,9458(7)	10,4463(6)	45,460(2) E	8,3146(3)
<i>b</i> (Å)	8,6619(13)	8,8588(9)	17,2630(14)	10,5722(8)	18,4612(8) E	6,6250(3)
<i>c</i> (Å)	10,3611(16)	12,4872(12)	15,5273(16)	13,2664(7)	15,0365(6) E	23,3232(10)
α (grad)	84,617(13)	91,460(8)	90	88,105(5)	90	90
β (grad)	81,032(13)	102,118(9)	104,193(8)	88,521(5)	91,738(4)	92,086(4)
γ (grad)	74,749(13)	90,598(8)	90	70,469(6)	90	90
$V(Å^3)$	571,95(16)	920,17(16)	2844,5(4)	1379,91(16)	12613,4(10) E3	1283,89(9)
Ζ	2	2	2	2	4	4
$D_{\text{calcd}} (\text{mg/m}^3)$	1,886	1,755	1,397	1,483	1,414	1,670
μ (mm ⁻¹)	1,946	2,363	0,825	0,857	1,074	1,715
<i>F</i> (000)	330	492	1248	642	5554	656
Nr, de reflexii	3001/2003	5217/3221	9757/5252	4772/3472	23357 / 1041	4060/2238
colectate /unice						
Reflexe [$I \ge 2\sigma(I)$]	1632	2347	2224	2639	7954	1661
Parametrii fitați	181	248	405	367	1587	182
GOF	0,999	0,999	0,914	1,070	0,933	1,000
R_1, wR_2	0,0632	0,0542	0,0775	0,0572	0,1003	0,0480
$[I \ge 2\sigma(I)]$	0,1698	0,1137	0,1038	0,1371	0,2154	0,0923
R_1, wR_2 (pentru	0,0767	0,0801	0,1949	0,0790	0,2373	0,0728
toate reflexele)	0,1827	0,1279	0,1391	0,1529	0,2451	0,1058

Tabelul A 1.6. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 31-36.



Anexa 2. Curbele termoanalitice și izotermele de adsorbție-desorbție ale compușilor Co(II)

Fig. A 2.1. Curbele termoanalitice ale compușilor: 6, 10, 11.



Fig. A 2.2. Curbele termoanalitice ale compusului 12



Fig. A 2.3. Izotermele de adsorbție-desorbție pentru 7 (a), 9 (d), 10 (c), 11 (d).

Anexa 3. Curbele termoanalitice ale compuşilor Zn(II) și Cd(II).



Fig. A 3.1. Curbele termoanalitice ale compușilor 17, 19 și 21.



Fig. A 3.2. Curbele termoanalitice ale compușilor 24-26.



Fig. A 3.3. Spectrele IR ale compuşilor 17-19.



Fig. A 3.4. Spectrele IR ale compusului 17 și ale ligandului H_2bdc .



Fig. A 4.1. Curbele cinetice de creștere a unităților formatoare de colonii *E. coli* (a); *S. aureus* (b); *C. albicans* (c).



Fig. A 4.2. Imaginile creșterii UFC E.coli după contactare cu probele studiate.



Fig. A 4.3. Imaginile creșterii UFC S.aureus după contactare cu probele studiate.

timp, minute



Fig. A 4.4. Imaginile creșterii UFC C.albicans după contactare cu probele studiate.

 Anexa 5. Formulee moleculare ale compușilor descriși în teză și tipului lor (polimeri 1D, 2D, 3D, dimeri).

 Formula moleculară
 Tipul

 Co(dpi)_2(H_2O)_4][Co(CF_3COO)(dpi)_2(H_2O)_3]·(CF_3COO)_3·1.5dpi}_n
 1D

Nr.	Formula moleculară	Tipul
1	$ \{ [Co(dpi)_2(H_2O)_4] [Co(CF_3COO)(dpi)_2(H_2O)_3] \cdot (CF_3COO)_3 \cdot 1.5 dpi \}_n $	1D
2	${[Co(CF_3COO)_2(dps)_4]}_n$	1D
3	${[Co(CF_3COO)_2(dpe)_4] \cdot H_2O}_n$	1D
4	${[Co(CF_3COO)_2(dpp)_4]}_n$	2D
5	$\{[Co(CH_3COO)_2(dpe)(H_2O)]\cdot 0.5dmf\}_n$	2D
6	${[Co_2(suc)(CH_3COO)_2(izo-nia)_2][Co_2(suc)(Hsuc)_2(izo-nia)_2] dmf]}_n$	1D
7	${[Co(adi)(izo-nia)_2] \cdot dmf}_n$	1D
8	[Co(adi)(izo-nia) ₂] _n	1D
9	[Co(adi)(nia) ₂] _n	2D
10	${[Co(bdc)(nia)_2] \cdot dmf}_n$	2D
11	${[Co(mal)(S-nia)(H_2O)] \cdot dmf}_n$	2D
12	${[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(S-nia)_2(H_2O)(dmf)]}^2 dmf H_2O_n$	2D
13	$[Co_2(bdc)_2(S-nia)_2]_n$	2D
14	${[Co(\mu_2-OH_2)(bdc)(H_2O)(dmf)]:0.5H_2O}_n$	3D
15	$[Co(bdc)(dmf)]_n$	3D
16	${[Co_2(\mu_2-OH_2)(bdc)_2(H_2O)_2(dmf)_2]} \cdot dmf \cdot 3H_2O_n$	2D
17	${[Cd(bdc)(H_2O)_2(dmf)] \cdot dmf}_n$	1D
18	$[Cd_2(suc)(Hsuc)_2(nia)_4]_n$	1D
19	${[Cd(adi)(izo-nia)_2]dmf}_n$	1D
20	[Cd(adi)(izo-nia) ₂] _n	1D
21	$[Zn(mal)(pca)(H_2O)]_n$	1D
22	$\{[Zn(mal)(nia)(H_2O)] \cdot dmf\}_n$	2D
23	${[Cd(mal)(nia)(H_2O)] \cdot dmf}_n$	2D
24	$\{[Zn(mal)(S-nia)(H_2O)]^{dmf}\}_n$	2D
25	$\{[Zn(mal)(izo-nia)(H_2O)]\cdot dmf\}_n$	2D
26	${[Cd(mal)(izo-nia)(H_2O)] \cdot dmf}_n$	2D
27	$\{[Zn(bdc)(nia)_2)\}$ dmf $\}_n$	2D
28	${[Cd(bdc)(nia)_2)]} dmf_n$	2D
29	${[Cd(bdc)(pca)(H_2O)] \cdot 0.3H_2O}_n$	2D
30	[Cu ₂ (CH ₃ COO) ₄ (izo-nia) ₂]·2dmso	dimer
31	$[Cu_2(mal)_2(pca)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	dimer
32	$[Cu_2(CH_3COO)_4(pca)]_n$	1D
33	$\{[Cu(adi)(izo-nia)_2 (dmf)] \cdot H_2adi\}_n$	1D
34	$\{ [Cu(adi)(izo-nia)_2] \cdot H_2 O \cdot H_2 adi \}_n$	2D
35	$\{[Cu(CH_3COO)(p_1c)(dpe)]^H_2O\}_n$	
30	$[Cu_2(CI_1_3COO)_2(pic)_2(upi)]_n$	20

Anexa 6. Sinteza și structura monomerului [Zn(pic)2(H2O)2]·0.5dmf.

Sinteza și structura monomerului

Diaquabis(piridin-2-carboxilato -k²N,O)zinc dimetilformamid hemisolvat

Liganzii polidentați, precum acidul piridin-2-carboxilat (*Hpic*), joacă un rol important în chimia coordinativă și cataliza eterogenă. Combinarea funcțiilor piridil și carboxil într-un singur ligand de tip punte contribuie la formarea rețelelor bine conectate și oferă posibilități pentru creșterea stabilității rețelei.

Compusul $[Zn(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5 dmf$ a fost obținut ca rezultat al dizolvării $Zn(BF_4)_2$ (0.024 g, 1 mmol) în 15 ml de apă, la care s-a adăugat acidul Hpic (0,024 g, 2 mmol) dizolvat în 15 ml amestec de CH₃OH:dmf în raport de volum 1:1. Amestecul obținut a fost refluxat timp de 15 min. Din soluție s-au separat cristale incolore (randament: 52%).

Ionii de Zn(II) au poliedrul de coordinare octaedral distorsionat alcătuit din setul de atomi N_2O_4 de la doi atomi de azot piridinici, doi atomi de oxigen carboxilici și doi atomi de oxigen a două molecule de apă coordinate *cis* (Figura 1). Fiecare din cei doi radicali *pic* coordinați formează un inel chelat din cinci membri, unghiul diedru dintre două inele chelate este de 86,4 (2) °. Moleculele complexului în cristal sunt legate prin intermediul legăturilor de hidrogen O-H···O și formează o rețea bidimensională. Molecula de *dmf* este dezordonată aproape dublu în jurul axei de rotație.



Fig. 1. Poliedrul de coordinare al metalului în [Zn(pic)₂(H₂O)₂]·0.5dmf.

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Chișca Diana

Data: 28.06.2017

Dump

CURRICULUM VITAE

Numele	Chișca			
Prenumele	Diana			
Data și locul nașterii	22 iulie, 1982			
Email:	chisca.diana.ich@gmail.com			
Telefon	+(373) 22 73 81 54			
Fax:	+(373) 22 72 58 87			
Adresa instituțională	Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului "T.I Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată al AȘM, str. Academiei 5, MD 2028, Chișinău, R. Moldova			
Studii și activitatea profe	sională:			
2011- 2015	Doctorat în chimie Institutul de Chimie al AȘM, Chișinău			
2011-2009	Masterat în chimie			
	Universitatea de stat din Tiraspol, Chișinău			
2000-2004	Licență în chimie			
	Universitatea de stat din Tiraspol, Chișinău			
2005-prezent	Cercetător științific, cumul			
	Institutul de Fizică Aplicată al AȘM, mun. Chișinău			
2013-2010	Cercetator științific, cumul			
A 017	Institutul de Chimie al AȘM, mun. Chișinău.			
2016-prezent	Lector universitar			
2005	Universitatea de stat din Tiraspol, Chișinau			
2005-prezent	Profesoara de chimie, grad didactic i			
2015 2016	Liceur reorence Milicea cer Batran, indir. Chişinau			
2013-2010	Liceul Teoretic "Mircea cel Bătrân" mun Chisinău			
2004-2005	Profesoară de chimie			
2004-2005	Scoala medie de cultură generală nr. 6, mun. Chisinău			
Domenii de interes stiintit	șeolară medie de cultură generală m. 0, man. Orișmaŭ			
Domenn de meres ştimçi	Sinteza, studiul cu raze X și proprietățile polimerilor coordinativi ai Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi carboxilici și piridinici.			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

Participări în proiecte științifice

11.817.08.24A	Sinteza și studiul complecșilor și nanoparticulelor în calitate de
	substanțe biologic active, înalt poroase și puncte cuantice pentru
	biologie, agricultură și sorbție. (IFA ASM MD)
14.518.02.04A	Ingineria cristalelor la crearea materialelor metal-organice cu
	proprietăți cooperative. (IFA ASM MD)

15.817.02.06F	Materiale multifuncționale oxicalcogenice și metal-organice cu proprietăți magnetice, adsorbtive și luminescente avansate: sintetizare, studiu experimental, modelare și aplicații. (IFA ASM MD)
IZ73Z0_152404/1	Sinteza, studiul experimental și teoretic ale materialelor magnetice bistabile bazate pe clusterii combinați în baza metalelor 3d și 3d-4f: Perspective pentru aplicații practice. (IFA ASM MD)
15.820.16.02.01/It	Investigarea materialelor metal-organice multifuncționale necentrosimetrice noi pentru aplicații opto-electronice. (IFA ASM MD)
14.819.02.21A	Sinteza și studiul compușilor coordinativi ai unor metale tranziționale cu proprietăți utile și arhitectură supramoleculară. (ICh ASM MD)
15.819.02.03F	Elaborarea designului și fabricarea compușilor coordinativi în baza metalelor 3d și liganzilor polidentați cu diverse seturi de atomi donori. (IFA ASM MD)
Participări la foruri stiinț	ifice nationale si internationale
2012	The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference (Călimănești-
	Căciulata, România)
2014	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 (Chişinău, Moldova).
2014, 2015	Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători (Chisinău, Moldova).
2015	Conferința Internațională, Ediția XVIII "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chisinău Moldova)
2016	8th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics. (Chişinău, Moldova).
Lucrări științifice publica	te
	19 lucrări științifice, dintre care:
	-2 articole în reviste naționale (Moldavian Journal of the Physical
	Sciences și Chemistry Journal of Moldova);
	-6 articole în jurnale internaționale cu impact factor (Crystal
	Growth & Design; CrystEngComm; Journal of Molecular Structure);
	-11 teze ale comunicărilor științifice.
Premii și mențiuni	
2017	Premiul Memorial Yurii Simonov