INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

Cu titlu de manuscris C.Z.U: 546.72-32:548.5(043.3) 546.650-32:548.5(043.3)

BOTEZAT OLGA

INGINERIA CRISTALELOR CLUSTERILOR DE CARBOXILAT ȘI POLIMERILOR COORDINATIVI HOMOMETALICI Fe^{III} ȘI HETEROMETALICI Fe^{III}/4f: SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR

144.07 - CHIMIA CORPULUI SOLID

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2019

Teza a fost elaborată în cadrul laboratoarelor Metode Fizice de Studiere a Solidului "Tadeusz Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată, R. Moldova și Magnetismul Molecular al Institutului de Chimie Anorganică, Universitatea RWTH din Aachen, Germania.

Conducător	KRAVŢOV Victor, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar											
științific:	cercetător, Institutul de Fizică Aplicată.											
Consultant științific:	BACA Svetlana, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător,											
	Institutul de Fizică Aplicată.											
Referenți oficiali:	CLOCHIȘNER Sofia, doctor habilitat în științe fizico-matematice,											
	profesor cercetător, Institutul de Fizică Aplicată.											
	BULHAC Ion, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar											
	cercetător, Institutul de Chimie.											

Componența Consiliului Științific Specializat:

- GULEA Aurelian, președinte, academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor 1. universitar.
- 2. BOUROS Pavlina, secretar științific, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător.
- 3. **DICUSAR Alexandr**, membru, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar.
- 4. MACAEV Fliur, membru, doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător.
- 5. GUTANU Vasile, membru, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar.
- 6. LOZAN Vasile, membru, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător.
- 7. FILIPPOVA Irina, membru, doctor în științe fizico-matematice.

Sustinerea va avea loc la 27 martie, 2019, ora 14:00, în ședința Consiliului științific specializat (D 144.07-05) din cadrul Institutului de Fizică Aplicată, str. Academiei, 5, Chișinău, MD-2028, Republica-Moldova.

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

Autofereratul stiintific a fost expediat la 25.02.2019.

Secretar științific

al Consiliului Științific Specializat, dr. în științe chimice, conf. cerc. Conducător științific dr. în științe fizico-matematice, conf. cerc. **Consultant** stiințific dr. în științe chimice, conf. cerc. Autor

Bouroş Pavlina



Kravtov Victor



Baca Svetlana

11 off

Botezat Olga

© Botezat Olga, 2019

REPERE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Compușii coordinativi polinucleari homo-și heterometalici d/d-f au devenit un obiect de interes sporit datorită chimiei structurale versatile și a potențialului de utilizare în dispozitivele inteligente de stocare a informației, spintronica moleculară și ca materiale magnetocalorice promitătoare [1-3], deoarece ei prezintă fenomene magnetice fascinante, precum comportamentul de magneti mononucleari (SMM), tunelul cuantic macroscopic al magnetizării și coerența cuantică. Pornind de la cel mai cunoscut cluster "Mn₁₂-acetat", compușii complecși în baza metalelor de tranziție s-au dovedit a fi una dintre cele mai productive surse de SMM [3-5]. Recent, clusterii de metale mixte în baza metalelor 3d și 4f au atras atenția în urma încercărilor cercetătorilor de a combina stările de spin înalt ale metalelor de tranziție cu momentul predominant anizotropic-magnetic al unor ioni de lantan, pentru a obține proprietăți magnetice excepționale. Printre clusterii coordinativi 3d-4f care includ deținătorii cu spin înalt, cum ar fi ionii metalelor Mn, Ni, Co, Cu sau Cr, clusterii Fe-4f rămân în ultimii ani cei mai atractivi. Până în prezent au fost publicate câteva rezultate referitor la clusterii Fe-4f, care prezintă comportament SMM [6], dar utilizarea clusterilor magnetici de fier ca blocuri de constructie cu ioni 4f pentru asamblarea agregatelor coordonative magnetice rămâne un domeniu puțin studiat, motivul fiind lipsa relativă a metodologiei de sinteză. Ca urmare, dezvoltarea noilor strategii sintetice pentru obținerea compușilor coordinativi polinucleari homo- și heterometalici Fe^{III}/Fe^{III}-4f, ce ar putea prezenta proprietăți magnetice și comportament SMM îmbunătățite, rămâne un obiectiv atractiv. Mai mult decât atât, nu toți factorii care influențează tipul și energia interacțiunilor magnetice de schimb în clusterii coordinativi discreți sunt bine înțeleși și deci adesea este dificil de stabilit caracteristicile magnetice ale unor astfel de compuși [7-8]. Sistemele multidimensionale corespunzătoare nu prezintă o înțelegere teoretică adecvată, deoarece magnetismul este determinat de numeroase interactiuni inter- si intra-clusteri si, deci, orice studiu este important pentru a obtine un control real și o înțelegere a modului de asamblare a blocurilor complexe și a interacțiunile dintre acestea.

Scopul acestei lucrări constă în obținerea clusterilor noi de carboxilat homometalici de Fe^{III} și heterometalici Fe^{III}/4f și a polimerilor coordinativi în baza lor cu proprietăți magnetice și potențiali SMM folosind principiile ingineriei cristalelor. Astfel, pentru realizarea scopului s-au stabilit următoarele obiective:

elaborarea strategiilor ingineriei cristalelor în abordările de sinteză pentru obținerea clusterilor homo- și heterometalici de Fe^{III}/Fe^{III}-4f și polimerilor coordinativi;

- sinteza compuşilor noi preconizați folosind diferiți carboxilați şi/sau liganzi cu setul de atomi donori N şi O;
- caracterizarea structurilor cristaline a compuşilor obținuți, stabilirea caracteristicilor fizicochimice şi a reactivității chimice prin utilizarea unei serii de metode de cercetare;
- *investigarea* proprietăților magnetice prin măsurarea sensibilității la temperatură variabilă.

Metodologia cercetării științifice. Sinteza clusterilor și polimerilor coordinativi descriși în această lucrare a fost realizată folosind diverse metode precum metoda hidro(solvo)termală, ultrasonare, iradiere cu microunde și metode tradiționale de sinteză. Pentru a caracteriza compoziția, structura și proprietățile compușilor obținuți au fost utilizate metode fizico-chimice moderne, precum analiza elementală, spectroscopia în infraroșu, difracția razelor X pe monocristal, analiza termică combinată: termogravimetrică (TGA) și termică diferențială (DTA) și măsurări magnetochimice.

Noutatea și originalitatea științifică constă în elaborarea metodelor și condițiilor de sinteză pentru 42 compuși coordinativi noi ai Fe^{III} / Fe^{III} -4f. Aceasta include utilizarea chimiei convenționale a soluției și a procedurilor noi de sinteză, cum ar fi sinteza hidro(solvo)termală, iradierea cu microunde și ultrasonarea. Această cercetare include producerea compușilor homoși heteronucleari de Fe^{III} / Fe^{III} -4f ce diferă prin nuclearitate (di-, tri- tetra-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, undeca-, dodeca-, docosa- și tetracosanucleari), raport metalic și motive structurale. Toți compușii prezentați sunt caracterizați din punct de vedere cristalografic în baza studiului cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal, totodată fiind investigate proprietățile magnetice. Pentru prima dată, utilizând ultrasonarea liganzilor aminoalcoolici și carboxilați cu funcție "punte", a fost obținută un șir de clusteri heterometalici în formă de inele având mărimea cea mai mare cu nucleul { $Fe_{18}Ln_6$ }. A fost studiată influența naturii metalelor și liganzilor asupra compoziției, structurii, proprietăților magnetice ale compușilor Fe/Fe-Ln.

Problema științifică soluționată. Au fost stabilite condițiile optime de sinteză pentru obținerea clusterilor de carboxilat ai $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -4f cu proprietăți magnetice îmbunătățite și a polimerilor coordinativi ai Fe^{III} (0D, 1D și 3D) cu porozitate remarcabilă, utilizând precursori polinucleari de oxo-carboxilat ai Fe^{III} și liganzi cu setul de atomi donori *N* și *O*. Clusterii heterometalici obținuți având nucleul {Fe₄Dy₂}, {Fe₆Dy₃}, {Fe₆Dy₄}, {Fe₆Tb₄}, {Fe₇Dy₄}, {Fe₁₈Dy₆} și {Fe₁₈Tb₆} au arătat comportament magnetic.

Semnificația teoretică a acestei lucrări constă în elaborarea metodelor de sinteză eficiente pentru obținerea compușilor în baza metalelor Fe^{III} și Ln^{III} . Atât rezultatele structurale în baza studiului experimental cu raze X și măsurărilor spectroscopice, cât și măsurătorile magnetice aprofundează cunoștințele despre această clasă de compuși. Cunoștințele obținute evidențiază

corelația structură-proprietăți pentru compușii homometalici Fe^{III} și heterometalici Fe^{III}-4f, contribuie la o înțelegere mai bună a proprietăților fizice și chimice ale acestor specii, precum și a principiilor fundamentale care reglează magnetismul stabilit, în special atunci când se merge de la molecule izolate la sisteme nanodimensionale pentru posibila utilizare a acestora pe viitor. **Valoarea aplicativă** a lucrării constă în faptul că compuși sintetizați d/d-f noi pot fi folosiți ca materiale de perspectivă pentru dezvoltarea senzorilor magnetici și dispozitivelor de memorie.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere: A fost dezvoltată o nouă abordare sintetică pentru obținerea compușilor coordinativi Fe^{III} sau Fe^{III}-Ln^{III} în bază de carboxilați și/sau liganzi organici cu setul de atomi donori *N*,*O*. Folosind clusterii polinucleari pre-sintetizați, diferiți templați, anumite concentrații a reactivilor și variind condițiile de reacție, s-au obținut 42 compuși noi, inclusiv compuși de carboxilat de Fe-Ln în formă de inele cu diametrul cel mai mare până în prezent. Structura moleculară și cristalină a tuturor compușilor a fost stabilită prin metoda difracției razelor X pe monocristal. De asemenea, au fost stabilite proprietățile termice și magnetice ale compușilor sintetizați.

Implementarea rezultatelor științifice. Datele structurale și magnetice primate pentru clusterii polinucleari obținuți au fost utilizate la dezvoltarea programului *wxJFinder* pentru calculul constantele Heisenberg de cuplare *J* pentru sistemele $Fe^{III}(\mu_{2+n}-O)Fe^{III}$. Programul oferă predicția exactă a energiilor de schimb în sistemele $Fe^{III}(\mu_{2+n}-O)Fe^{III}$.

Aprobarea rezultatelor lucrării. Rezultatele principale ale lucrării au fost prezentate sub forma de 2 comunicări orale și 12 postere la conferințele științifice naționale și internaționale: International Conferences on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chișinău, Moldova, 2018, 2016, 2014 și 2010); 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Chișinău, Moldova, 2017); Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători (Chișinău, Moldova, 2014, 2015 and 2016); XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", (Chișinău, Moldova, 2015); IX COPS 2011, 9th International Symposium on Characterisation of Porous Solids (Dresden, Germania, 2011).

Publicațiile la tema tezei. Principalele rezultate ale tezei au fost publicate în 21 lucrări științifice, 6 din care sunt articole în reviste cu factor de impact 1,24 – 4,85 (*Inorganic Chemistry*, *Dalton Transactions*, *Crystal Growth & Design*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*), iar un articol este de un singur autor, publicat în revistă națională, categoria A (*Moldavian Journal of the Physical Sciences*). Trei lucrări științifice prezentate la conferințe sunt de un singur autor.

Cuvinte cheie: ingineria cristalelor, fier, lantanide, carboxilați, clusteri, polimeri coordinativi, magnetism.

Volumul și structura tezei. Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, 259 surse bibliografice, 113 pagini de text, 8 tabele, 50 figuri, 4 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 7 articole și 14 teze la conferințe.

CONȚINUTUL TEZEI

Introducerea descrie relevanța și importanța problemei abordate, identifică scopul și principalele obiective ale tezei, descrie noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor, semnificația teoretică și practică, diseminarea și aprobarea rezultatelor cercetării, sumarul capitolelor tezei, cuvintele cheie.

1. SITUAȚIA ACTUALĂ A CERCETĂRII ÎN DOMENIUL CARBOXILAȚILOR POLINUCLEARI HOMO- ȘI HEREROMETALICI AI Fe^{III}-Ln^{III}

Capitolul 1 începe cu o introducere în domeniul ingineriei cristalelor și oferă cititorului o imagine despre cronologia și reperele dezvoltării acestei discipline. Următoarele părți oferă o revizuire aprofundată a literaturii din perioada 1921-2016 pentru a determina starea actuală de cercetare în domeniul clusterilor de carboxilat homo- sau heterometalici de Fe^{III}/Fe^{III}-Ln^{III} și a polimerilor coordinativi în baza clusterilor de carboxilat ai Fe^{III}. Se acordă o atenție deosebită materiei prime și liganzilor organici selectați, care au condus la obținerea compușilor carboxilici ai Fe/Fe-Ln. Se evidențiază o scurtă descriere structurală și informații despre proprietățile magnetice sau alte proprietăți pentru majoritatea compușilor puși în discuție. Rezultatele analizei situației în acest domeniu a identificat problemele de cercetare. Capitolul se încheie cu concluzii.

2. METODE EXPERIMENTALE DE SINTEZĂ ȘI INVESTIGARE

Capitolul 2 începe cu informațiile despre metodele fizico-chimice de investigare, echipamentele, instrumentele și parametrii tehnici ai analizelor efectuate. Difracția razelor X pe monocristal, spectroscopia în infraroșu, analiza termică și elementală au fost utilizate pentru determinarea structurii și compoziției compușilor coordinativi obținuți. Figurile au fost elaborate folosind programele DIAMOND [9] și Mercury [10], iar fișierele *cif* sunt disponibile în Baza de Date Structurale Cambridge (CSD) [11]. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru toți compușii sunt prezentate în tabelul 1. Pentru majoritatea compușilor s-au efectuat măsurători magnetice (măsurări ac și dc). Măsurătorile TGA/DTA au evidențiat comportamentul termic al compușilor discutați. Acest capitol oferă și o explicație cu privire la importanța unor metode de sinteză, cum ar fi ultrasonarea, iradierea cu microunde și metoda hidro(solvo)termală. Următoarele 4 părți dau o descriere detaliată a preparării celor 42 de compuși coordinativi noi.

13 14	P4 C2/c	0 27,59(6) 32,91(8)	0 27,59(6) 10,29(3)	0 11,27(3) 27,48(7)	06 06 0	0 90 101,7(5)		06 06 0	90 90 8585(4) 9116(1)	90 90 8585(4) 9116(1) 0,0895, 0,0815,	90 90 8585(4) 9116(1) 0,0895, 0,0815, 0,2239 0,1829	90 90 8585(4) 9116(1) 0,0895, 0,0815, 0,2239 0,1829 27 28	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{l lllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{l l l l l l l l l l l l l l l l l l l $
12	P-1	14,17(8)	14,71(8)	15,54(8)	84,98(9)	63,42(9)	71,72(9)	2750(3)	0,0566,	0,1219	26	P-1	15, 3(2)	23,09(2)	24,29(2)	78,06(3)	81,83(3)	76,57(3)	8133(14)	0,0783,	0,2076	40	$P2_{1/c}$	17,00(3)	26,39(5)	35,34(7)	90	90,03(4)	90	15860(5)	72200
11	<i>P</i> -1	13,56(4)	14,58(4)	18,69(5)	97,80(5)	101,65(5)	114,87(4)	3222(19)	0,1457,	0,1060	25	R-3	37,39(6)	37,39(6)	25,58(4)	06	06	120	30974(1)	0,0623,	0,1638	39	$P2_{1/C}$	16,94(3)	26,41(5)	35,46(6)	06	90,45(3)	06	15876(5)	0.0816
10	<i>Pa</i> -3	24,08(1)	24,08(1)	24,08(1)	06	06	06	13976(10)	0,0457,	0,1060	74	<i>P</i> -1	16,22(5)	18,47(6)	28,51(9)	107,05(5)	91,85(5)	109,97(5)	7595(4)	0,1224,	0,2954	38	$P2_{1/C}$	17,1(1)	26,4(1)	35,63(2)	06	90,3(2	06	16096(16)	0.0810
6	$P2_{1/n}$	15,84(2)	20,18(3)	26,00(3)	06	91,68(2)	06	8311(1)	0,0617,	0,1457	23	P-1	16,18(5)	18,42(6)	28,45(8)	106, 9(9)	91,99(8)	109,9(8)	7542(4)	0,1235,	0,2795	37	$P2_{1/C}$	16,89 (2)	26,45(4)	35,40(5)	90	90,41(4)	06	15814(4)	0.0071
8	I-42d	29,277(2)	29,277(2)	11,41(1)	06	06	06	9787,3(1)	0,0536,	0,1432	22	P-1	16, 2(1)	18,5(1)	27,36(2)	73,3(1)	89,28(2)	68,9(1)	7325(9)	0,0483,	0,0932	36	Pbca	17,05(1)	26,71(3)	35,25(3)	90	06	06	16052(2)	
7	$P2_{1/n}$	24,33(4)	17,36(2)	26,03(4)	06	106,55(2)	90	10544(3)	0,0493,	0,1349	12	<i>P</i> -1	16,22(2)	18,445(2)	28,537(3)	106,928(2)	92,016(2)	109,823(2)	7598(2)	0,0851,	0,1975	35	Pbca	17,1(2)	26,6(2)	35,19(1)	90	90	90	16022(3)	0.055/
9	P21/n	12,417(9)	21,17(2)	14,98(1)	06	102, 2(1)	06	3848,0(5)	0,0604,	0,1629	20	<i>P</i> -1	18,42(3)	19,44(3)	20,30(3)	102,01(2)	108,79(2)	110,86(2)	5990(14)	0,0587,	0,1345	34	R-3	33,33(1)	33,33(1)	30,21(1)	06	120	06	29062(2)	0.0738
S	<i>P</i> -1	13,82(2)	22,544(2)	25,581(2)	65,67(1)	83,64(1)	74,62(1)	7001(1)	0,0695,	0,1547	19	P6/mcc	38,845(8)	38,845(8)	24,824(7)	90	90	120	32439(1)	0,0667,	0,1942	33	<i>P</i> -1	16,14(9)	21,2(1)	27,5(2)	98,61(2)	93,3(1)	110(1)	8686(1)	0.0844
4	$P2_{1/n}$	11,347(2)	23,957(3)	22,575(3)	06	96,64(1)	90	6096(2)	0,0444,	0,1044	18	$P2_{1/n}$	14,939(3)	26,386(5)	15,755(3)	90	95,29(3)	90	6184(2)	0,0648,	0,1299	32	<i>P</i> -1	15,71(1)	22,83(2)	24,52(2)	78,380(2)	81,161(2)	78,225(2)	8375(1)	0.0613
3	C2/c	40,20(1)	16,898(2)	23,671(5)	06	119,96(1)	90	13930(1)	0,0623,	0,1793	17	$P2_{1/n}$	12,017(3)	31,488(7)	19,082(7)	90,00	100,46(3)	90,00	7100,4(4)	0,0922,	0,2684	31	<i>P</i> -1	15,699(4)	22,827(6)	24,502(7)	78,730(5)	81,150(5)	78,123(5)	8367(4)	0.0810
2	$P2_{1/n}$	12,64(7)	10,56(6)	17,3(1)	06	92,6(1)	90	2314(2)	0,0440,	0,0919	16	<i>P</i> -1	15,139(3)	15,192(3)	22,806(5)	76,867(4)	74,721(4)	62,049(3)	4437(2)	0,1020,	0,2354	30	<i>P</i> -1	15,418(1)	23,135(1)	24,365(1)	78,522(1)	82,093(1)	76,833(1)	8254,5(6)	0.0508
1	<i>P</i> -1	11,99(7)	14,04(8)	14,83(8)	76, 9(1)	70,5(1)	71,3(1)	2210,6(2)	0,0398,	0,1089	15	P-1	15,21(2)	19,15(3)	20,09(3)	97,01(4)	100, 77(4)	108,76(4)	5341(14)	0,0744,	0,1538	29	R-3	37,438(6)	37,438(6)	25,744(4)	90	90	120	31249(11)	0.0533
#	Gr. sp.	<i>a</i> (Å)	$b({\rm \AA})$	<i>c</i> (Å)	α (grad)	β (grad)	γ (grad)	$V(Å^3)$	R_I, wR_2	$[I>2\sigma(I)]$	#	Gr. sp.	<i>a</i> (Å)	$b(\text{\AA})$	<i>c</i> (Å)	α (grad)	β (grad)	γ (grad)	$V(Å^3)$	R_1, wR_2	[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	#	Gr. sp.	a (Å)	$b({A})$	<i>c</i> (Å)	α (grad)	β (grad)	γ (grad)	$V(Å^3)$	R , wR_{2}

Tabelul 1. Date cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-42

3. CLUSTERI HOMOMETALICI POLINUCLEARI AI Fe^{III} ȘI POLIMERI COORDINATIVI

Capitolul 3 prezintă descrierea a 15 clusteri coordinativi homometalici ai Fe^{III} (2-16) și trei polimeri coordinativi obținuți în bază de cluster (17-19). Acești compuși au fost obținuți ca rezultat al interacțiunii precursorului $[Fe_3O(O_2CR)_6(H_2O)_3]^+$ (R = (CH₃)₃C (1) [12], (CH₃)₂CH (A)), $[Fe_6O_2(OH)_2(piv)_{12}]$ (B) sau $[Fe_{14}O_{10}(OH)_4(piv)_{18}]$ (C) cu liganzi organici cu setul de atomi donori N, O cum ar fi 2,4,6-tripiridil-s-triazina (tpt), 2,2'-dipiridilamina (dpa), 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy), 2,2'-bipirimidina (2,2'-bpm), trietanolamina (teaH₃), N-metildietanolamina (mdeaH₂), butildietanolamina (bdeaH₂), N,N,N,N-tetrakis(2-hidroxietil)etilendiamina (tedaH₄), 1.1.1tris(hidroximetil)etanul (thmeH₃), 1,2-bis(4-piridil)etanul (pvEt). s-triazina (str), hexametilentetramina (hmta) în intervalul de temperaturi de la temperatura camerei până la încălzirea solvatermică în medii diferite. Toti compusii au fost caracterizati din punct de vedere structural si magnetic.

3.1. Clusteri di-, tri, tetra, hexa-, hepta-, octa-, dodeca-, docosanucleari ai Fe^{III} cu liganzi cu setul de atomi donori *N*, *O*

Au fost sintetizați șase compuși coordinativi homometalici ai Fe^{III} cu nucleele { Fe_2 } (2), { Fe_4 } (3-5) [13], { Fe_6 } (6) și { Fe_7 } (7) [14] prin reacția precursorului trinuclear (1), (A) sau hexanuclear (B) cu liganzi organici, care conțin setul de atomi donori *N*,*O*, precum tpt, dpa, 2,2'-bpm și str în diferite condiții de sinteză (Figura 1).

$$\{Fe_{3}O\} (\mathbf{1}) \xrightarrow{\text{tpt}} [Fe_{2}O(is)_{2}(tpt)_{2}(H_{2}O)_{2}](NO_{3})_{2}(\mathbf{2})$$

$$\xrightarrow{\text{dpa}} [Fe_{4}O_{2}(is)_{7}(dpa)_{2}](NO_{3})(\mathbf{3})$$

$$\xrightarrow{\text{str}} [Fe_{4}O_{2}(is)_{10}(C_{4}H_{7}O_{3})_{2}](HNO_{3})_{2} \cdot (HCOOH)_{4} (\mathbf{6})$$

$$\{Fe_{3}O\} (\mathbf{A}) \xrightarrow{\text{bpm}} [Fe_{4}O_{2}(piv)_{8}(bpm)] (\mathbf{4})$$

$$\{Fe_{6}O_{2}\} (\mathbf{B}) \xrightarrow{\text{bpm}} [Fe_{4}O_{2}(piv)_{8}(bpm)] \cdot 3(MeCN) (\mathbf{5})$$

$$\xrightarrow{\text{bpm}} [Fe_{7}O_{4}(OH)_{2}(piv)_{11}(bpm)_{2}(H_{2}O)] (\mathbf{7})$$

Fig. 1. Schema de sinteză a compușilor 2-7.

În spectrele IR ale compușilor **1-7** sunt prezente benzile puternice în regiunile 1578 - 1533 cm⁻¹ (oscilații de valență asimetrice) și 1479 - 1397 cm⁻¹ (oscilații de valență simetrice) caracteristice grupărilor carboxilice. Vibrațiile de valență asimetrice și simetrice ale grupării

C-H sunt observate în intervalul 2973-2869 cm⁻¹. În cazul compușiilor 2, 4, 5 și 7 vibrațiile de întindere ale inelului aromatic din liganzii tpt (2) și bpm (4, 5, 7) se suprapun cu benzile vibrațiilor de întindere asimetrice ale grupărilor carboxilice.



Fig. 2. Structura moleculară a compusului **4**.

Studiul structural în baza experimentului cu raze X pe monocristal a arătat că 2 constă din complexul binuclear centrosimetric format din două unități antiparalerale [Fe(is)(tpt)(H₂O)]²⁺ interconectate prin intermediul punții de tip "sandwich" μ_2 -O²⁻. Clusterii tetranucleari **3-5** conțin un nucleu de tip "fluture" {Fe₄(μ_3 -O)₂}⁸⁺. Atomii de metal din nucleu sunt legați adițional prin șapte liganzi de izobutirat (**3**) sau opt de pivalat (**4**, **5**) și două molecule de 2,2'-dpa (**3**) sau o moleculă de bpm (**4**, **5**), care coordinează chelat la

atomi de Fe^{III} periferici. Clusterii **4** (Figura 2) și **5** au aceeași compoziție, dar diferă prin funcția unui ligand de pivalat, prin modul de conexiune a liganzilor și prin moleculele de solvent. Clusterul hexanuclear **6** constă din două fragmente triunghiulare identice de Fe₃(μ_3 -O), în care trei ioni fier(III) sunt uniți prin gruparea μ_3 -O^{2–}. Cu atât mai mult, atomii de fier din fiecare



triunghi mai sunt legați prin trei grupări carboxilice și un ligand 2-hidroxiizobutirat.

Compusul 7 constă din două nuclee tetranucleare $[Fe_4(\mu_3-O)_2]$ de tip "fluture", care formează două triunghiuri {Fe₃(μ_3 -O)} cu o latură comună (Figura 3), blocuri de construcție esențiale pentru asamblarea structurilor cu spin frustrat. Aceste fragmente tetranucleare au un atom de fier

Datele experimentale asupra susceptibilității

comun, care ocupă poziția "vârfului aripii" pentru primul fragment {Fe₄O₂} și ocupă poziția
Fig. 3. Structura moleculară a compusului 7.
"corp" în celălalt. Cele două nuclee {Fe₄(μ₃-O)₂} se unesc adăugător prin două punți μ₂-O (O5/O5A).

magnetice au demonstrat prezența cuplajului antiferomagnetic puternic în compușii 4, 5 și 7. Din datele experimentale pentru clusterii de tip fluture au fost obținute umătoarele valori ale parametrilor de schimb pentru interacțiunile de tip aripă-corp: $J_{wb} = -72,2$ cm⁻¹ (în 4) și $J_{wb} = -$ 88,7 cm⁻¹ (în 5). În compusul 7 au fost luate în considerație două direcții de schimb dominante pentru nucleul {Fe₇O₆} (J_1 : Fe–(μ_3 -O)–Fe; J_2 : Fe–(μ_3 -O)₂–Fe) și pentru parametrii caracteristici J_1 și J_2 au fost obținute valorile $J_1 = 49,0$ cm⁻¹, $J_2 = 22,5$ cm⁻¹ (g = 1,995) [15].

Nouă compuși polinucleari cu puntea de legatură oxo-, hidroxo- cu nuclearitatea { Fe_6 } (8) [16], { Fe_8 } (9-11) [12], { Fe_{12} } (12-14) [16] și { Fe_{22} } (15, 16) [16] au fost sintetizați folosind reacția precursorilor (1) sau (C) cu azidă de sodiu sau dicianamidă de sodiu (sca) și cu liganzi multitopici un aminoalcool (teaH₃, mdeaH₂, bdeaH₂, tedaH₄, thmeH₃) (Figura 4), care au fost caracterizați.

$$\{Fe_{3}O\} (1) \xrightarrow{\text{thmeH}_{3}+\text{mdeaH}_{2}} [Fe_{8}O_{3}(is)_{9}(tea)(teaH)_{3}] \cdot (MeCN) \cdot 0.5(H_{2}O) \cdot (8) \\ \xrightarrow{\text{teaH}_{3}} [Fe_{8}O_{3}(is)_{9}(tea)(teaH)_{3}] \cdot (MeCN) \cdot 2(H_{2}O) \cdot (9) \\ \xrightarrow{\text{teaH}_{3}+\text{NaN}_{3}} [Fe_{8}O_{3}(is)_{6}(N_{3})_{3}(tea)(teaH)_{3}] \cdot (10) \\ \xrightarrow{\text{mdeaH}_{3}+\text{NaN}_{3}} [Fe_{8}O_{3}(is)_{6}(mdea)_{3}(N_{3})_{3}(MeO)_{3}] \cdot (11) \\ \xrightarrow{\text{teaH}_{4}+\text{mdeaH}_{2}+\text{NaN}_{3}} [Fe_{8}O_{3}(is)_{6}(mdea)_{3}(N_{3})_{3}(MeO)_{3}] \cdot (11) \\ \xrightarrow{\text{teaH}_{4}+\text{mdeaH}_{2}+\text{NaN}_{3}} [Fe_{12}O_{4}(OH)_{2}(teda)_{4}(N_{3})_{4}(MeO)_{4}] (NO_{3})_{0.5}N_{3} \cdot (MeO)_{0.5} \cdot 2.5(H_{2}O) \cdot (13) \\ \xrightarrow{\text{tedH}_{4}+\text{mdeaH}_{2}} [Fe_{12}O_{4}(OH)_{2}(teda)_{4}(N_{3})_{4}(MeO)_{4}] (NO_{3})_{0.5}N_{3} \cdot (MeO)_{0.5} \cdot 2.5(H_{2}O) \cdot (13) \\ \xrightarrow{\text{tedAH}_{4}+\text{mdeaH}_{2}} [Fe_{12}O_{6}(teda)_{4}(CI)_{8}] \cdot 6(CHCI_{3}) \cdot (14) \\ \xrightarrow{\text{bdeaH}_{2}+\text{sca}} [Fe_{22}O_{16}(OH)_{2}(is)_{18}(bdea)_{6}(EtO)_{2}(H_{2}O)_{2}] \cdot 2(EtOH) \cdot 5(MeCN) \cdot 6(H_{2}O) \cdot (15) \\ \xrightarrow{\text{mdeaH}_{2}} EtOH, \text{temp. camerei.} [Fe_{22}O_{14}(OH)_{4}(is)_{18}(mdea)_{6}(EtO)_{2}(H_{2}O)_{2}] (NO_{3})_{2} \cdot EtOH \cdot H_{2}O \cdot (16) \\ \{Fe_{14}O_{10}\} (C) \quad \xrightarrow{\text{mdeaH}_{2}} [Fe_{12}O_{6}(OH)_{4}(piv)_{10}(mdea)_{4}(mdeaH)_{2}] \cdot (12) \\ \end{cases}$$

Fig. 4. Schema de sinteză a compușilor 8-16.

Spectrele IR ale compușilor **8-16** prezintă maxime în regiunea 2969–2856 cm⁻¹ corespunzătoare vibrațiilor de valență asimetrice și simetrice ale grupării C–H din liganzii thme^{2–} și mdea^{2–} (**8**) sau ale grupărilor metil, metilen -(CH₂)- și =(CH)- din carboxilat și liganzii polialcoolici (**9-11, 15** și **16**). În compușii **9-12, 15** și **16** sunt prezente benzile puternice ale grupărilor carboxilice din izobutirat sau pivalat în regiunele 1632–1542 cm⁻¹ (oscilații de valență asimetrice) și 1429–1413 cm⁻¹ (oscilații de valență simetrice).

Studiul structural în baza analizei difracției razelor X pe monocristal al clusterilor octanucleari 9-11 a arătat că acești compuși au structuri similare, dar diferă prin compoziție și molecule de solvent. Clusterul 9 cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ a singoniei monoclinice, 10 în grupul spațial Pa-3 a singoniei cubice, în timp ce compusul 11 în grupul spațial P-1 a singoniei triclinice. Nucleele lor cuprind doi ioni centrali axiali de Fe^{III} legați de trei punți μ_4 -O²⁻ și fiecare punte μ_4 -O²⁻ unește adițional doi ioni Fe^{III} periferici în pereche, rezultând în una dintre cele trei "palete" ale "elicei". Perechea centrală de ioni de metal în 9-11 reprezintă axa elicei

având distanțele interatomice Fe…Fe de 2,83 Å (9 și 10) și 2,79 Å (11), după cum se observă din Figura 5a, unde este reprezentată structura moleculară a clusterului 10.

Clusterul dodecanuclear **12** cristalizează în grupul spațial *P*-1 a singoniei triclinice și are simetrie moleculară C_i . Doisprezece atomi de fier formează șase triunghiuri neechilaterale {Fe₃O} cu laturi comune cu un atom μ_3 -O în centru. Valorile distanțelor interatomice Fe^{...}Fe din triunghiurile formate sunt în intervalul de la 2,941(2) până la 3,571(2) Å.



Fig. 5. Structura moleculară a clusterului din 10 (a) și 13 (b).

Doi alți clusteri dodecanucleari 13 și 14 cristalizează în grupul spațial P4 a singoniei



Fig. 6. Structura moleculară a clusterului din **15**.

tetragonale și în grupul spațial *C*2/*c* a singoniei monoclinice, respective, având un aranjament inelar {Fe₁₂} în formă de "șa". Structura nucleului clusterului din **13** (Figura 5b) și **14** poate fi precăutată ca un aranjament din două fragmente {Fe₆} aproximativ plane și paralele. În **13**, ionii de Fe^{III} sunt uniți prin patru punți μ_4 -O²⁻, două grupări de hidroxil μ_2 -OH⁻ și patru liganzi teda⁴⁻, în timp ce patru grupări N₃⁻ și patru MeO⁻ completează poliedrul de coordinare al atomilor de metal. Doisprezece ioni de Fe^{III} în **14** sunt legați prin intermediul a patru ioni μ_4 -O²⁻ și patru liganzi teda⁴⁻, cu excepția grupărilor hidroxil și metoxi care sunt înlocuite cu liganzii μ_2 -O²⁻ și μ_2 -Cl⁻, care formează unitatea [Fe₁₂O₆(teda)₄(Cl)₄]⁴⁺ cu un nucleu {Fe₁₂O₆}²⁴⁺.

Clusterii docosanucleari **15** și **16** cristalizează în grupul spațial *P*-1 al singoniei triclinice, simetria nucleelor lor fiind *C_i*. Structurile clusterilor din **15** și **16** conțin 22 atomi de fier, care formează nucleul { $Fe_{22}(\mu_4-O)_8(\mu_3-O)_6(\mu_2-O)_2(\mu_2-OH)_2(\mu_2-EtO)_2$ } în **15** și { $Fe_{22}(\mu_4-O)_8(\mu_3-O)_6(\mu_2-O)_2(\mu_2-OH)_2(\mu_2-EtO)_2$ } în **15** și { $Fe_{22}(\mu_4-O)_8(\mu_3-O)_6(\mu_3-O)_6(\mu_3-O)_6(\mu_3-O)_6(\mu_3-O)_8(\mu_$

O)₆(μ_2 -OH)₄(μ_2 -EtO)₂} în **16**. Alte punți adiționale între ionii de Fe^{III} sunt asigurate de 18 liganzi de izobutirat și șase bdea^{2–} în **15** (Figura 6) sau mdea^{2–} în **16**, situați în poziții periferice. Însă poliedrul de coordinare a doi atomi de Fe în acești compuși este completat de liganzii periferici H₂O.

Au fost analizate proprietățile magnetice ale clusterilor din **8-16**. Acest studiu a evidențiat interacțiuni dominante antiferomagnetice de schimb între șase centre metalice Fe^{III} în **8** (valorile $\chi_m T$ is 11,13 cm³ K mol⁻¹ la 0,1 T, care sunt mult sub valoarea spin-only calculate pentru șase centre metalice cu spin înalt Fe^{III}: 26,26 cm³ K mol⁻¹, S_{eff} = 5/2, g_{iso} = 2). Datorită structurilor similare ale clusterilor octanucleari din **9-11** parametrii de schimb simulați diferă puțin la acești compuși. Numărul total al parametrilor interacțiunilor de schimb dintre cei 8 atomi de fier este egal cu 28. Programul semi-empirical computațional *wxJFinder* [15] ce calculează energiile de schimb pentru direcțiile Fe-O-Fe a fost utilizat pentru a reduce numărul de parametric identici în baza datelor structurale. Deci, toți compușii au fost descriși prin hamiltonienii efectivi, care conțin cinci parametri de schimb independenți *J_i*, așa cum sunt prezentați în Figura 7. Parametrii primiți în urma fitării sunt prezentați în Tabelul 2. Studiile magnetochimice au arătat că pentru **9-11** interacțiunile antiferomagnetice de schimb sunt dominante pe "elice", în timp ce o interacțiune feromagnetică moderată se evidențiază de-a lungul axei "elicei".

	pentru clusterii din 9-11										
	9	10	11								
$g_{ m eff}$	2	2	2								
J_1 / cm $^{-1}$	+35,8	+25,3	+16,0								
J_2 / cm $^{-1}$	-22,8	-22,0	-17,5								
J_3 / cm ⁻¹	-22,6	-22,0	-17,0								
J_4 / cm $^{-1}$	-14,7	-16,4	-11,8								
J_5 / cm $^{-1}$	-8,5	-6,1	-38,1								
$J_{ m 6}/{ m cm}^{-1}$	NA	NA	-7,5								
ρ / %	0,58	0,11	0,19								
<i>SQ</i> / % ^a	0,6	1,5	1,6								

Tabelul 2. Datele analizei magnetochimice



Fig. 7. Schema de cuplare a atomilor de metal din 9-11, utilizând compusul 11: reprezentarea frontală (stânga) și laterală (dreapta).

Proprietățile magnetice ale compușilor cu nucleul {Fe₁₂} (**13**, **14**) și {Fe₂₂} (**15**, **16**) se caracterizează prin interacțiuni dominante antiferomagnetice între centrele metalice Fe^{III}: la 290 K $\chi_m T = 22,40$ (**13**), 24,30 (**14**), 32,93 (**15**) și 32,56 cm³ K mol⁻¹ (**16**) la 0,1 T, care sunt sub valoarea spin-only pentru 12 sau 22 centre cu spin înalt Fe^{III} ce nu interacționează, egale cu 52,52 și 96,29 cm³ K mol⁻¹, respectiv. La 2,0 K, ele ajung la o valoare de 0,98 (**15**) și 0,37 cm³ K mol⁻¹ (**16**).

3.2. Polimeri coordinativi homometalici ai Fe^{III} cu liganzi de tip punte ce conțin N

La construirea polimerilor coordinativi (PC) în baza clusterilor au fost antrenate principiile inginerie cristalelor. Abordarea acestor principii presupune utilizarea clusterilor ca "nod" și a liganzilor organici bidentați-punte în calitate de "spacer". În cluster liganzii de tip punte ("spacer") ocupă pozițiile apicale, înlocuind liganzii auxiliari (H₂O, EtO- *etc.*), ceea ce duce la extinderea structurii până la PC multidimensionali. Ca urmare, în rezultatul interacțiunii precursorilor **A** și **B** cu liganzii pyEt, hmta și 4,4'-bpy s-au obținut în bază de cluster polimeri coordinativi 1D (**17**, **18** [13]) și 3D (**19**) [17] (Figura 8).

$$\{Fe_{3}O\}(\mathbf{A}) \xrightarrow{\text{pyEt}} \{[Fe_{3}O(\text{piv})_{6}(CO_{2})(\text{pyEt})] \cdot 0.5(\text{pivH}) \cdot 0.5(\text{thf})\}_{n}(\mathbf{17})$$

$$\{Fe_{6}O_{2}\}(\mathbf{B}) \xrightarrow{\text{hmta}} \{[Fe_{4}O_{2}(\text{piv})_{8}(\text{hmta})\}_{n}(\mathbf{18})$$

$$\{Fe_{6}O_{2}\}(\mathbf{B}) \xrightarrow{4,4'-\text{bpy+str}}_{\text{MeCN/CH}_{2}Cl_{2}, \text{ HT}} \{[Fe_{3}O(\text{piv})_{6}(4,4'-\text{bpy})_{1.5}](OH) \cdot 0.75(CH_{2}Cl_{2}) \cdot n(H_{2}O)\}_{n}(\mathbf{19})$$

Fig. 8. Schema de sinteză a polimerilor coordinativi 17-19.

Spectrele IR ale polimerilor coordinativi **17-19** au arătat că vibrațiile de întindere C–H corespunzătoare grupărilor pivalat apar în regiunea 2964 – 2868 cm⁻¹. Benzile puternice în regiunele 1582–1544 cm⁻¹ și 1457–1415 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilice coordinate. Vibrația de întindere C=N din inelele aromatice în **17** a fost observată la 1714 cm⁻¹. Benzile puternice și ascuțite la 1250, 1056, 1024 și 987 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere C–N din ligandul hmta din **18**.

Curbele TGA/DTA ale polimerilor coordinativi **18** și **19** au arătat că **18** este stabil până la 200°C, iar **19** începe să se descompună îndată ce începe încălzirea, după care se descompun treptat până la temperatura 550°C (**18**) și 590°C (**19**).

Analiza difracției razelor X pe monocristal a arătat că 17 cristalizează în grupul spațial monoclinice. Complexul $P2_1/n$ a singoniei 17 constă din clusteri trinucleari [Fe₃O(O₂CCMe₃)₆(HCO₂)] uniți prin pyEt într-un polimer coordinativ 1D de tip "zig-zag" (Figura 9a). Interesant este faptul, că împachetarea cristalină a polimerului coordinativ 17 posedă canale asemănătoare tubului cu diametrul ca. 1 nm și sunt prezentate în Figura 9b. Polimerul coordinativ 18 constă din fragmente de cluster $[Fe_4O_2(piv)_8]$ care sunt unite în lanțuri infinite de tip zig-zag prin ligandul punte hmta. Patru atomi de fier sunt uniți într-un nucleu {Fe₄(μ_3 -O)₂}⁸⁺ de tip "fluture" de către doi atomi μ_3 -O și șapte liganzi de pivalat bidentați de tip punte.



Fig. 9. Fragmentul lanțului polimeric 1D (a) și canale tubulare cu diametrul ca 1 nm în 17 (b).

Structura polimerului coordinativ **19** conține două tipuri de clusteri identici independenți, dar simetrici $[Fe^{III}_{3}O(piv)_{6}]^{+}$ covalent reticulate prin liganzi 4,4'-bpy într-o rețea cationică 3D, cu stoichiometria cluster/spacer de 2:3.



Fig. 10. Blocul de construcție binodal tetraconectat (a) și interpenetarea de 6 ori a rețelelor (8,3)-c (b) în **19**.

În **19**, clusterii vecini legați prin axa de simetrie de ordinul 2 uniți prin 4,4'-bpy sunt aproximativ coplanari, iar planele ce trec prin nucleul Fe₃O formează un unghi diedru de 6,5 °, în timp ce clusterii simetrici vecini conectați cu un alt ligand 4,4'-bpy sunt reciproc perpendiculari. Ultima pereche de clusteri poate fi privită ca un bloc de construcție binodal pseudo-tetraedric tetraconectat (Figura 10a). Astfel de blocuri constituie o rețea rară uniformă binodală (8,3)-c (**etc**), Figura 10b.

Studiile magnetice pentru **18** indică prezența în clusterul tetranuclear a interacțiunilor puternice antiferomagnetice dintre ionii "corp-corp" de Fe^{III} cu J_{bb} egal de -22 cm⁻¹, în timp ce interacțiunea dintre clusterii care conțin Fe și ligandul hmta este neglijabilă. În clusterul ce este la baza polimerului coordinativ 3D din **19** măsurătorile magnetice au arătat că nteracțiunile de schimb atât inter-, cât și intracluster sunt antiferomagnetice: parametrii $J_1 = -0,1$ cm⁻¹, $J_2 = -27$ cm⁻¹ caracterizează interacțiunile de schimb prin atomul central μ_3 -O din {Fe₃O} și $\lambda_{mf} = -0,609$ mol cm⁻³ via liganzii cu funcție punte 4,4'-bpy.

4. COMPUȘI CARBOXILICI HETEROMETALICI POLINUCLEARI DE Fe^{III}-Ln^{III}

În **Capitolul 4** este prezentată sinteza unui șir de compuși în formă de inele heterometalice $\{Fe_6Dy_3\}$ (20), $\{Fe_6Ln_4\}$ (M = Dy (21), Gd (22), Ho (23), Y (24)), $\{Fe_{18}Ln_6\}$ (M = Dy (25, 26), Gd (27), Tb (28), Sm (29), Eu (30), Ho (31), Y (32), Dy(33), Nd(34)) [18] și a clusterilor condensați $\{Fe_4Dy_2\}$ (M= Dy (35), Gd (36), Tb (37), Y (38), Er (39), Tm (40)) $\{Fe_3MnDy_2\}$ (41), $\{Fe_7Dy_4\}$ (42) prin reacția precursorului 1 sau B cu diferite combinații de liganzi cum ar fi teaH₃, bdeH₂, azidă de sodiu sau dicianamidă de sodiu (sca) la refluxare sau iradiere cu ultrasunet în soluții de MeOH/MeCN sau EtOH/MeOH (Figura 11). Astfel, au fost caracterizate două serii de compuși, ce se deosebesc din punct de vedere structural și magnetic.



Fig. 11. Schema de sinteză a compușilor 20-42.

4.1. Inele carboxilice heterometalice nona-, deca-, tetracosanucleare de Fe^{III}-Ln^{III}

Spectrele IR ale compuşilor **20-32** și **34** prezintă vibrații de valență v(O–H) observate în regiunea 3438-3416 cm⁻¹, cauzate de prezența moleculelor de metanol (**20-24**), a grupărilor hidroxil necoordinate din tea H^{2-} și a moleculelor de solvenți EtOH sau H₂O (**25-32**, **34**). Spectrele tuturor compuşilor au prezentat benzi puternice ale grupărilor carboxilice din izobutirat în regiunele 1587–1562 cm⁻¹ (oscilații de valență asimetrice) și 1427–1411 cm⁻¹ (oscilații de valență simetrice). În intervalul 2964–2860 cm⁻¹ s-au observat vibrații de valență asimetrice și simetrice v(C–H) ale grupărilor metil, metilen -(CH₂)- și metin >(CH)- din carboxilat și din liganzii polialcoolici.

Curbele TGA/DTA au arătat că inelul molecular **20** rămâne stabil până la temperatura 180°C, în timp ce **21-24** până la 220°C și **25-32**, **34** până la 190°C. Pierderea moleculelor de solvenți în toți compușii a avut loc în intervalul 50-160°C. Descompunerea liganzilor organici are loc în intervalul de temperatură 180-480°C pentru **20**, 220-550°C pentru **21-24** și 190-800°C pentru **25-32**, **34**, cu obținerea produșilor finali de oxizi de fier și lantanide deduse din cantitatea reziduurilor formate. În baza studiilor TGA se poate concluziona că inelele coordinative din **21-24** sunt termic mai stabile comparativ cu celelalte.

Analiza cu raze X a monocristalelor a arătat că **20** cristalizează în grupul spațial *P*-1. Nucleul compusului **20** constă din șase ioni Fe^{III} și trei ioni Dy^{III} care sunt legați între ei prin nouă anioni de izobutirat cu rol de punte coordinați în mod *syn,syn-η*¹:*η*¹:*µ*₂, șase liganzi aminoalcoolici și șase grupări metoxi, astfel formând o structură aproape inelară ideală cu intercalarea a doi ioni Fe^{III} și a unui ion Dy^{III} (Figura 12a) ce poate fi considerată un polimer ciclic 0D construit din trei unități identice.



Fig. 12. Structura moleculară a clusterilor din 20 (a) și 21 (b).

Compușii **21-24** sunt izomorfi, cristalizează în grupul spațial *P*-1 și au simetria moleculară C_2 , conținând astfel două unități identice. Aceste unități reprezintă clusteri decanucleari în formă de inele ce includ șase atomi de Fe^{III} și patru atomi de lantan M^{III}, uniți prin patru carboxilați cu rol de punte și zece liganzi bdea^{2–} într-o structură de tip "șa" cu cavitate prezentată în Figura 12b. Ceilalți patru liganzi de izobutirat coordinează în mod chelat la ionii M^{III}. Poliedrul de coordinare a doi ioni de Fe^{III} este completat de grupări azide coordinate monodentat.

Studiul structural a arătat că compușii **26-28**, **30-33** cristalizează în grupul spațial *P*-1 având simetrie moleculară a clusterilor C_i . Compușii **25**, **29** și **34** cristalizează în grupul spațial *R*-3, iar clusterii au simetria proprie C_{3i} . Clusterii din acești compuși constau din șase unități de construcție identice {Fe₃M}, organizate într-o structură ciclică 0D (Figura 13a).



Fig. 13. Structura clusterului din 26 (a). Formarea canalelor infinite în 25, 29 și 34 (b).

Nucleul clusterilor din **25-34** implică 18 ioni Fe^{III} și 6 ioni M^{III} interconectați prin șase izobutirați și 24 liganzi aminoalcoolici într-un inel cu alternarea fragmentelor din trei ioni Fe^{III} și unul M^{III}. Inelele sunt ușor cutate, unghiul Fe^{...}Fe^{...}Fe este *ca*. 140°, iar Fe^{...}M^{...}Fe - circa 114°, formând o cavitate de *ca* 1 nm, în timp ce diametrul exterior al acestor inele mari este de *ca* 3,7 nm. Structurile cristaline ale compușilor de formă inele extramari din **25**, **29** și **34** demonstrează formarea canalelor infinite paralele cu *c*, în care sunt situate molecule de solvenți (Figura 13b).

Proprietățile magnetice ale **20-32** au fost investigate atât în câmp magnetic continuu (măsurări DC), cât și în câmp magnetic alternativ (măsurări AC) și au evidențiat interacțiuni



Fig. 14. Diagrama Cole-Cole a susceptibilității magnetice molare *out-of-phase vs. in-phase* pentru compusul **20**.

antiferomagnetice puternice predominante în toți compușii. Pentru {Fe₆Dy₃} (**20**) [19], valoarea $\chi_m T$ este 63,25 cm³ K mol⁻¹ la 290 K este sub intervalul 65,29– 68,41 cm³ K mol⁻¹ prevăzut pentru șase ioni Fe^{III} și trei Dy^{III} care nu interacționează. Măsurările AC pentru **20** au aratat semnale ale susceptibilității magnetice *out-of-phase* (χ''_m) până la 3,6 K în câmpul bias zero (Figura 14), având bariera energetică eficientă $U_{eff} = (3,6 \pm 0,2)$ cm⁻¹ și $\tau_0 =$ (4,9 ± 0,6)×10⁻⁶ s. Curba $\chi_m T$ vs. T a compusului heterometalic decanuclear în formă de inel {Fe₆Y₄} (**24**) este caracterizată de valoarea 21,63 cm³ K mol⁻¹ la 290 K

și scade continuu până la 6,61 cm³ K mol⁻¹ cu micșorarea temperaturii până la 2,0 K. Centrele diamagnetice de Y^{III} fiind înlocuite prin Gd^{III} în 22, ca. spin – 7/2 ($g \approx 1,993$ [19]), $\chi_m T = 53,86$ cm³ K mol⁻¹ este cu mult mai mic decât 57,55 cm³ K mol⁻¹ la 290 K. Compușii 21 și 23 din acest șir evidențiază un comportament similar ce indică la interacțiuni predominante antiferomagnetice de schimb cu $\chi_m T$ 78,30–82,46 cm³ K mol⁻¹ și 79,33–81,41 cm³ K mol⁻¹, respective, la temperatura camerei. Măsurările AC pentru compușii 21-24 au arătat semnale *out*-

of-phase χ''_m ale susceptibilității magnetice doar pentru compusul **21** până la 5,5 K în câmpul bias zero.

În inelele heterometalice {Fe₁₈Ln₆} din **25-32** toate observațiile indică la interacțiuni de schimb predominant antiferomagnetice pentru fiecare fragment Fe₃ (S = 5/2). Valorile lui $\chi_m T$ la 290 K pentru acești compuși sunt ca. 25–30 cm³ K mol⁻¹, mai mici decât cele cele așteptate pentru centrele separate ale inelului {Fe₁₈Ln₆} (**25**: 140,5 cm³ K mol⁻¹, **27**: 101,2 cm³ K mol⁻¹, **28**: 117,3 cm³ K mol⁻¹, **29**: 57,4 cm³ K mol⁻¹, **30**: 58,9 cm³ K mol⁻¹, **31**: 127,2 cm³ K mol⁻¹, **32**: 47,9 cm³ K mol⁻¹). Analiza compusului **32**, ce conține centre diamagnetice de ytriu în loc de lantanide, relevă magnetismul constituenților de Fe^{III}. Cea mai bună fitare reproduce datele experimentale, rezultând g = 2.0 și parametrul de schimb $J_{Fe3} = -12,4$ cm⁻¹ pentru ambele interacțiunii de schimb intratrimer ca $\lambda_{mf} = -0,412$ mol cm⁻³, adică $zJ_{inter} = -0,21$ cm⁻¹. Cu atât mai mult, curbele $\chi_m T$ ale compușilor **26**, **27**, **28** și **31** arată de asemenea interacțiuni feromagnetice în structura de tip inel evidențiate de maxima distinctă la aproximativ 3-4 K. Pe lângă măsurările DC, pentru **25-32** au fost efectuate măsurări AC în absența unui câmp static. Astfel, doar inelele din **26** și **28** prezintă semnal *out-of-phase* și deci indică la o relaxare lentă la $T \le 2,3$ K și $T \le 2,6$ K, respectiv (Figure 15a, b).



Fig. 15. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice *out-of-phase* χ''_m pentru compușii **26** (a) și **28** (b) în absența unui câmp static *B*.

4.2. Clusteri carboxilici hexa- și undecanucleari de Fe^{III}-Ln^{III}

Spectrele IR ale clusterilor **35-42** au arătat benzi puternice de absorbție în regiunea 1588– 1558 cm⁻¹ și 1430–1407 cm⁻¹, care sunt cauzate de vibrațiile de întindere asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilice din izobutirat. Prezența moleculelor de solvatare de metanol în **35-41** și a grupărilor hidroxil și moleculelor de apă în **42** favorizează vibrația de întindere v(O–H) în regiunea 3449-3373 cm⁻¹. În intervalul 2962–2861 cm⁻¹ apar vibrațiile asimetrice și simetrice de întindere v(C–H) ale grupărilor metil, metilen și metin din carboxilați și butildietanolamină. Benzile intense la 2059 (pentru **41**) și 2061 cm⁻¹ (pentru **35-40**) corespund vibrațiilor de întindere v(N=N) ale liganzilor azidici.

Curbele TGA/DTA pentru **35-41** au arătat că toți compușii prezintă un comportament similar de descompunere termică, iar clusterii moleculari rămân stabili până la temperatura 150°C emițând doar moleculele de solvent. La încălzirea ulterioară, clusterii încep să se descompună până la 500°C în câteva etape, pierzând liganzii organici și azidele (găsită: 64,30%; calc.: 67,66%) cu formarea unui reziduu de 35,7% (calc.: 35,15%).

Studiul difracției razelor X pe monocristal a arătat că compuşii [Fe₄M₂(μ_3 -OH)₂(is)₆(bdea)₄(N₃)₂]·MeOH (M= Dy (**35**), Gd (**36**), Tb (**37**), Y (**38**), Er (**39**), Tm (**40**), Fe₃Mn (**41**·2MeOH)) au o structură moleculară similară, dar cristalizează în diferite grupuri spațiale: compuşii **35**, **36** și **41** cristalizează în grupul spațial *Pbca*, în timp ce **37-40** cristalizează în grupul spațial *P2*₁/*c*. Toți clusterii din **35-40** sunt construiți din patru ioni Fe^{III} și doi ioni M^{III} care sunt conectați prin șase liganzi is⁻ și patru bdea²⁻ (Figura 16a). Clusterul din **41** are nucleul {Fe₃MnDy₂}. Structura nucleului clusterului din **42** constă din șapte ioni Fe^{III} și patru ioni Dy^{III} interconectați prin patru μ_4 -O și grupări μ_3 -OH, câte șase liganzi is⁻ și bdea²⁻ formând o structură sferică, nesimetrică (Figura 16b). Poliedrul de coordinare al ionilor Dy^{III} este completat prin coordinarea în mod chelat a doi liganzi de carboxilat și unul de nitrat, o moleculă de apă și un carboxilat coordinare în mod chelat la trei ioni Dy^{III}, *ii*) coordinarea cu funcție punte prin modul *syn,syn-η*¹:*η*¹:*μ*₂ la un ion Fe^{III} și la un ion Dy^{III}, *iii*) coordinarea monodentată la ionul Dy^{III}.



Fig. 16. Structura moleculară a clusterilor din 35 (a) și 42 (b).

Au fost colectate date asupra susceptibilității magnetice la temperatură variabilă pentru compușii {Fe₄Dy₂} (**35**), {Fe₄Gd₂} (**36**), {Fe₄Tb₂} (**37**), {Fe₄Y₂} (**38**), {Fe₄Er₂} (**39**), {Fe₄Tm₂} (**40**) (Figura 17a). Valoarea $\chi_m T$ pentru **38** este 14,01 cm³ K mol⁻¹ la 290 K și scade continuu cu

micsorarea temperaturii si aproape dispare la 2,0 K (0,04 cm³ K mol⁻¹). Valoarea primită pentru **38** (14.01 cm³ K mol⁻¹ la 290 K) comparativ cu 17.51 cm³ K mol⁻¹, prevăzută pentru patru centre de Fe^{III} care nu interacționează ($S_{\text{Fe}} = 5/2$, g = 2), relevă interacțiuni dominante de schimb antiferomagnetice în compus. Acest șir conține încă patru compuși, în care $Ln^{III} = Dy$ (35), Gd (36), Tb (37), Er (39), Tm (40) si Dy (41). Valorile $\chi_m T$ la 290 K (41,16 cm³ K mol⁻¹ (35), 29.24 cm³ K mol⁻¹ (**36**). 37.15 cm³ K mol⁻¹ (**37**). 36.37 cm³ K mol⁻¹ (**39**). 27.32 cm³ K mol⁻¹ (40), 41,97 cm³ K mol⁻¹ (41)) pentru acești compuși sunt mai mici decât valorile calculate pentru patru centre separate de Fe^{III} si două de Ln^{III}: 43,53–45,61 cm³ K mol⁻¹, 33,15 cm³ K mol⁻¹, $39.61-40.08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $41.04-41.53 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $31.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ si 42,15-44,36 cm³ K mol⁻¹ [19]. Prin urmare, interactionile de schimb între centrele metalice ale compusilor sunt predominant antiferomagnetice. Măsurările AC arată semnale *out-of-phase* χ''_m ale susceptibilității magnetice doar pentru 35 până la 5,5 K (Figura 17b) și pentru 41 până la 4,4 K în câmpul bias zero.



Fig. 17. Datele magnetice DC pentru {Fe₄M₂} (**35-40**) (a) și {Fe₇Dy₄} (**42**) (c): dependența de temperatură a $\chi_m T$ la 0.1 Tesla. Datele magnetice AC pentru {Fe₄Dy₂} (**35**) (b) și {Fe₇Dy₄} (**42**) (d).

Datele susceptibilității magnetice DC au evidențiat pentru compusul 42 atât interacțiuni de schimb predominant antiferomagnetice, cât și feromagnetice mai slabe. Curbele $\chi_m T$ vs. T

evidențiază valorile 66,42 K mol⁻¹ și 65,42 K mol⁻¹ la 290 K pentru 0,1 și 1,0 Tesla, care sunt cu mult sub limita prevăzută de 82,68–86,84 cm³ K mol⁻¹ pentru șapte centre separate de Fe^{III} și patru Dy^{III}. O răcire pănă la 50 K relevă maximă pentru ambele câmpuri magnetice aplicate, indicând la prezența interacțiunii feromagnetice de schimb (Figure 17c). Măsurătorile AC arată semnale *out-of-phase* χ''_m ale susceptibilității magnetice până la 12 K în câmpul bias zero (Figura 17d) cu energia eficientă $U_{eff} = (15,0 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$ și $\tau_0 = (3,7 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ s}.$

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică soluționată constă în stabilirea condițiilor de sinteză optime și eficiente pentru obținerea celor 42 clusteri coordinativi noi homo- și heterometalici de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 4f cu proprietăți magnetice și polimeri coordinativi poroși în bază de clusteri, folosind ca precursori carboxilați pre-sintetizați tri-, hexa- și tetradecanucleari și liganzi organici cu setul de atomi donori *N*,*O*.

Generalizarea rezultatelor științifice și practice obținute prezentate în teză pot fi formulate în următoarele concluzii și recomandări:

- 1. Un şir extins de compuşii homo- şi heterometalici de Fe^{III}/Fe^{III}-4f cu diferită nuclearitate (de la compuşi di-, tri- tetra-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, undeca-, dodeca- până la docosa- şi tetracosanucleari), ce se deosebesc prin raportul metalelor (în cazul compuşilor heterometalici) şi topologia coordinativă au fost obținuți, utilizând diferite strategii de sinteză şi liganzi organici multitopici de tip punte diversificați, cum ar fi carboxilații şi liganzii cu setul de atomi donori *N,O*. Caracteristicile fizico-chimice şi structurale pentru toți compuşii sintetizați au fost primite, utilizând mai multe metode, cum ar fi analiza elementală, spectroscopia în IR, difracția razelor X pe monocristal, analiza termogravimetrică (TGA) şi analiza termică diferențială (DTA).
- O familie nouă cu cele mai mari inele coordinative în baza metalelor d/f, și anume compușii tetracosanucleari [Fe₁₈M₆(is)₁₂(Htea)₁₈(tea)₆(N₃)₆]·n(solvent) (M^{III} = Dy (25, 26), Gd (27), Tb (28), Sm (29), Eu (30), Ho (31) și Y (32)) au fost obținuți, aplicând cu succes potențialul structural direcționat al aminoalcoolilor semiflexibili și carboxilaților cu rol de punte.
 - 3. Au fost stabilite metodele optime şi eficiente pentru obținerea polimerilor coordinativi poroşi în bază de cluster, utilizând ca precursori carboxilați polinucleari pre-sintetizați şi liganzi cu funcție punte ce conțin atomi donori de *N*. Această abordare a condus la formarea rețelelor coordinative uni- şi tridimensionale prin conectarea clusterilor de oxo-carboxilat cu nucleul {Fe₃O} şi {Fe₄O₂}.
 - 4. Natura interacțiunilor magnetice dintre ionii metalici în clusterii noi de Fe^{III}/Fe^{III}-4f obținuți și polimeri coordinativi în bază de clusteri au fost stabilite în baza studiilor detaliate referitor la proprietățile magnetice (DC și AC) ale acestora. Măsurările magnetice au evidențiat interacțiuni antiferomagnetice predominant intracluster în compușii homometalici {Fe4} (4, 5), {Fe7} (7), {Fe6} (8), {Fe12} (13, 14) și {Fe22} (16), în polimerii coordinativi în bază de clusteri oxo-tetranucleari {Fe4O2} (18) și oxo-trinucleari {Fe3O} (19), precum și în inelele coordinative {Fe6Dy3} (20), {Fe6M4} (21-24), {Fe18M6} (25-32) și compușii condensați {Fe4M2} (35-40), {M4Dy2} (41) (M^{III} = Fe, Mn) și {Fe7Dy4} (42). Cu atât mai mult, interacțiuni de schimb feromagnetice s-au stabilit în compușii cu structura în formă de inel {Fe18Ln6} (Ln^{III} = Dy (25, 26), Gd (27), Tb (28), Ho (31)) și clusterul condensat {Fe7Dy4}

(42). În șirul clusterilor de tip "elice" cu nucleul { Fe_8O_3 } (9-11), studiile magnetice au evidențiat prezența interacțiunilor de schimb antiferomagnetice ce domină de-a lungul laturilor "elicei", în timp ce o interacțiune feromagnetică moderată a fost stabilită de-a lungul axei "elicei".

- 5. Au fost depistate comportamente magnetice în compușii coordinativi cu ionii Dy^{III} și Tb^{III}, și anume în inelele coordinative cu nucleul {Fe₆Dy₃} (**20**), {Fe₆Dy₄} (**21**), {Fe₁₈Dy₆} (**26**), {Fe₁₈Tb₆} (**28**) și în clusterii condensați {Fe₄Dy₂} (**35**), {M₄Dy₂} (M^{III} = Fe, Mn) (**41**) și {Fe₇Dy₄} (**42**). Măsurările susceptibilității (AC) au arătat semnalul *out-of phase* (χ m'') al susceptibilității magnetice de la 2,0 K (**26**, **28**) 3,6 K (**20**), 4,4 K (**41**), 5,5 K (**21**, **35**) până la 12,0 K (**42**) în câmpul zero, cu o barieră energetică U_{eff} = (3.6 ± 0.2) cm⁻¹ (**20**), (9.7 ± 0.2) cm⁻¹ (**35**) și (15.0 ± 0.2) cm⁻¹ (**42**), și τ_0 = (4.9 ± 0.6)×10⁻⁶ s (**20**), (1.1 ± 0.2)×10⁻⁶ (**35**) și (3.7 ± 0.2)×10⁻⁶ s (**42**).
- 6. Datele structurale și magnetice primite pentru clusterii polinucleari ai Fe^{III} au fost utilizate la dezvoltarea programului *wxJFinder* pentru a calcula constanta de cuplaj Heisenberg *J* în sistemul Fe^{III}(μ_{2+n} -O)Fe^{III}.

RECOMANDĂRI PRACTICE

Pentru obținerea polimerilor coordinativi poroși ai Fe^{III} se recomandă de a folosi unități de construcție carboxilice ale Fe^{III} unite prin punți μ -oxo și liganzi organici cu atomi de azot donori în condiții hidrotermale.

Pentru a prepara compuși noi heterometalici polinucleari de Fe^{III} -Ln^{III}, se recomandă de a utiliza liganzi care sunt capabili să se conecteze simultan cu furnizarea diferitor "buzunare" coordinative atât la ionii metalici 3d (de exemplu, liganzii cu atomi *N* donori), cât și la 4f (de exemplu, liganzii cu atomi *O* donori), acordând un accent deosebit carboxilaților și aminopolialcoolilor ca liganzi. Astfel de procese ar trebui să fie asistate de co-liganzi, care pot fi antrenate la completarea poliedrele de coordinare ale ionilor de metal, inclusiv la unirea acestora.

Pentru stabilirea naturii interacțiunilor magnetice din compușii Fe/Fe-Ln sunt adecvate materialele cristaline prezentate în această lucrare, suficient de bine caracterizate structural cu ajutorul metodei difracției razelor X. Mai mult ca atât, s-a dovedit, că pentru o înțelegere mai profundă a proprietăților magnetice ale compușilor heterometalici polinucleari ai Fe^{III}-Ln^{III} și a contribuției ionilor metalici 3d la proprietățile de SMM, este necesar de a folosi la obținerea lor ionii diamagnetici Y^{III} sau Gd^{III}, care sunt din punct de vedere magnetic izotropici.

Materialele poroase obținute, și anume polimerii coordinativi ai Fe^{III} și clusterii de carboxilat, sunt recomandate pentru studiul proprietăților de adsorbție și a influenței moleculelor "oaspete" asupra proprietăților magnetice.

BIBLIOGRAFIE

- 1. Sanvito S. Molecular spintronics. In: Chem. Soc. Rev., 2011, vol. 40, p. 3336–3355.
- Monteiro B., Coutinho J. T., Pereira L. C. J. Heterometallic 3d-4f SMMs. In: Lanthanide-Based Multifunctional Materials. From OLEDs to SIMs. Eds P. Martín-Ramos, M. R. Silva, Elsevier, 2018, p. 233-261.
- 3. Piquer L. R., Sanudo E. C. Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets. In: Dalton Trans., 2015, vol. 44, p. 8771–8780.
- 4. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters. In: Chem. Commun., 2000, p. 725-732.
- 5. Wernsdorfer W. et al. Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets. In: Nature, 2002, vol. 416, p. 406-409.
- 6. **Botezat O.** Iron-lanthanide single molecule magnet compounds. In: Mold. J. Phys. Sc., vol. 16, N 3-4, 2017, p. 191-210.
- 7. Sessoli R. et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. In: Nature, 1993, vol. 365, p. 141-143.
- 8. Palii A. et al. Beyond the spin model: exchange coupling in molecular magnets with unquenched orbital angular momenta. In: Chem. Soc. Rev., 2011, vol. 40, p. 3130-3150.
- 9. Bergerhoff G., Berndt M., Brandenburg K. Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND. In: Journal of research of the NIST, 2006, vol. 101(3), p. 221-225.
- 10. Macrae C. F. et. al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. In: J. Appl. Cryst., 2006, vol. 39, p. 453-457.
- 11. Groom C. R. et. al. The Cambridge structural database. In: Acta Crystallogr., Sect. B 72, 2016, p. 171-179.
- 12. **Botezat O.** et al. Iron(III) carboxylate/aminoalcohol coordination clusters with propeller-shaped Fe₈ cores: approaching reasonable exchange energies. In: Dalt. Trans., 2015, vol. 44, p. 20753-20762.
- 13. Baca S. G., **Botezat O.** et al. Iron(III)-pivalate-based complexes with tetranuclear $\{Fe_4(\mu_3-O)_2\}^{8+}$ cores and N-donor ligands: formation of cluster and polymeric architectures. In: Eur. J. Inorg. Chem., 2011, p. 356-367.
- 14. Baca S. G, **Botezat O.** et. al. A Heptanuclear iron(III) oxo-carboxylate cluster. In: Z. Anorg. Allg. Chem., 2011, p. 821–823.
- 15. Speldrich M. et al. A computational framework for magnetic polyoxometalates and molecular spin structures: CONDON 2.0. Isr. J. Chem., 2011, vol. 51, p. 215-227.
- Botezat O. et al. Tuning the condensation degree of {Fe^{III}_n} oxo clusters via ligand metathesis, temperature, and solvents. In: Inorg. Chem., 2018, vol. 57 (13), p. 7904–7913.
- 17. **Botezat O.** et al. Interpenetrated (8,3)-c and (10,3)-b metal-organic frameworks based on $\{Fe^{III}_3\}$ and $\{Fe^{III}_2Co^{II}\}$ pivalate spin clusters. In: Cryst. Growth Des., **2014**, vol. 14(9), p. 4721-4728.
- Botezat O. et al. Ultralarge 3d/4f coordination wheels: from carboxylate/amino alcohol-supported {Fe₄Ln₂} to {Fe₁₈Ln₆} rings. In: Inorg. Chem., 2017, vol. 56 (4), p. 1814–1822.
- 19. Lueken H. Magnetochemie In: Stuttgart: Teubner Studienbücher, 1999, 507 p.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice:

- 1. **Botezat O.** et al. Tuning the condensation degree of {Fe^{III}_n} oxo clusters via ligand metathesis, temperature, and solvents. In: Inorg. Chem., **2018**, vol. 57 (13), p. 7904–7913. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00994 (IF:4.857).
- 2. **Botezat O.** Iron-lanthanide single molecule magnet compounds. In: Mold. J. Phys. Sc., vol. 16, N 3-4, **2017**, p. 191-210.
- 3. **Botezat O.** et al. Ultralarge 3d/4f coordination wheels: from carboxylate/amino alcoholsupported {Fe₄Ln₂} to {Fe₁₈Ln₆} rings. In: Inorg. Chem., **2017**, vol. 56 (4), p. 1814–1822. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02100 (IF: 4.82).
- 4. **Botezat O.** et al. Iron(III) carboxylate/aminoalcohol coordination clusters with propellershaped Fe₈ cores: approaching reasonable exchange energies. In: Dalt. Trans., **2015**, vol. 44, p. 20753-20762. DOI: 10.1039/C5DT03024B (IF: 4.197).
- 5. **Botezat O.** et al. Interpenetrated (8,3)-c and (10,3)-b metal-organic frameworks based on $\{Fe^{III}_3\}$ and $\{Fe^{III}_2Co^{II}\}$ pivalate spin clusters. In: Cryst. Growth Des., **2014**, vol. 14(9), p. 4721-4728. DOI: 10.1021/cg5008236 (IF: 4.558).
- Botezat O. et al. Iron(III)-pivalate-based complexes with tetranuclear {Fe₄(μ₃-O)₂}⁸⁺ cores and N-donor ligands: formation of cluster and polymeric architectures. In: Eur. J. Inorg. Chem., 2011, p. 356–367. DOI: 10.1002/ejic.201000838 (IF: 1.38).
- 7. **Botezat O.** et al. A heptanuclear iron(III) oxo-carboxylate cluster. In: Z. Anorg. Allg. Chem., **2011**, p. 821–823. DOI: 10.1002/zaac.201100021 (IF: 1.249).

Teze ale comunicărilor științifice:

- Botezat O. et al. "Dodecanuclear Fe₁₂ pivalate cluster with a flexible aminopolyalcohol ligand". The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics is dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko, Chisinau, Republic of Moldova, 2018, DSCM P16.
- 2. **Botezat O.** et al. "A conversion of heteromatallic {Fe₆Dy₃} wheel to {Fe₇Dy₄} condensed cluster". The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics is dedicated to the 90 anniversary of the prominent Moldovan physicists Academician Sveatoslav Moskalenko and Academician Vsevolod Moskalenko, Chisinau, Republic of Moldova, 2018, DSCM P40.
- 3. **Botezat O.** et al. "Thermal properties of heterometallic Fe(III)-Ln(III) carboxylate wheels and clusters." 4th Central and Eastern Conference on Thermal Analysis and Calorimetry. August 28-31, 2017, Republic of Moldova, p. 409.
- 4. **Botezat O.** et al. "Assembly of ultra-large Fe(III)-Ln(III) coordination wheels." 8th Internationa Conference Materials Science and Condensed Matter Physics. September 12-16, 2016, Republic of Moldova, p. 12. (Oral presentation).

- 5. **Botezat O.** et al. "Trimetallic 3d, 3d'-4f hexanuclear isobutyrate cluster." 8th International ConferenceMaterials Science and Condensed Matter Physics. September 12-16, 2016, Republic of Moldova, DSCM 16P. (<u>Best Poster Awards)</u>.
- 6. **Botezat O.** "Dinuclear iron(III) isobutyrate with tridentate polypyridine ligand." 8th International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics. September 12-16, 2016, Republic of Moldova, DSCM 15P.
- 7. **Botezat O.** et al. "An oxo-bridged hexanuclear iron(III) cluster: synthesis, structure and properties." The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry." October 8-9, 2015, Chişinău, Moldova, p. 15.
- 8. **Botezat O.** "Disk-like octanuclear iron(III) cluster based on mono- and bidentate donor ligands." Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători. March 10, 2015, Chișinau, Moldova, p.30.
- Botezat O. "A new tetranuclear iron(III) isobutyrate cluster". Tendințe contemporane ale dezvoltării ştiinței: viziuni ale tinerilor cercetători. March 10, 2014, Chişinău, Moldova, p. 19
- Botezat O. et al. "Magnetic properties of disk-like octanuclear iron(III) carboxylate/triethanolamine mixed ligand clusters". 7th International Conference on materials and science and condensed matter physics: "Dedicated to the 50th anniversary of the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova". September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova. DSCM 45 P.
- Botezat O. et al. "Dodecanuclear iron(III)cluster with a multidentante ligand". 7th International Conference on materials and science and condensed matter physics: "Dedicated to the 50th anniversary of the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova". September 16-19, 2014, Chisinau, Republic of Moldova. DSCM 54 P.
- Botezat O. et al. "Porous MOF based on oxotrinuclear iron pivalate cluster building blocks". IX COPS 2011, 9th International Symposium on Characterisation of Porous Solids, 5 8 June, 2011, Dresden, Germany. Conference proceedings, p. 92.
- 13. **Botezat O.** et al. "Octanuclear iron(III) isobutyrate / triethanolamine mixed-ligand clusters". 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Republic of Moldova, 2010, MSP 15P., p. 84.
- 14. **Botezat O.** et al. "Coordination polymer composed of trinuclear iron(III) carboxylate clusters and 1,2-bis-(4-pyridyl)ethane spacer ligands". The 5th Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP 2010, Chisinau, Republic of Moldova, 2010. MSP 8P., p. 77.

ADNOTARE

Botezat Olga, "Ingineria cristalelor clusterilor de carboxilat și polimerilor coordinativi homometalici Fe^{III} și heterometalici Fe^{III}/4f: sinteza, caracterizarea și studiul proprietăților", teză de doctor în științe chimice, specialitatea 144.07 - chimia corpului solid. Chișinău, 2019. Teza este alcătuită din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 259 titluri, 113 pagini text de bază, 8 tabele, 50 figuri, 4 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 21 lucrări științifice: 7 articole, 14 teze la conferințe.

Cuvinte cheie: ingineria cristalelor, fier, lantanide, carboxilați, clusteri, polimeri coordinativi, magnetism.

Domeniul de studiu: științe ale naturii.

Scopul și obiectivele tezei: obținerea clusterilor noi de carboxilat homometalici Fe^{III} și heterometalici Fe^{III}/4f și a polimerilor coordinativi în baza lor, antrenând principiile ingineriei cristalului. Pentru realizarea scopului s-au stabilit următoarele **obiective**: *elaborarea* abordărilor pentru obținerea clusterilor homo- și heterometalici Fe^{III}/4f și a polimerilor coordinativi cu nuclearitate și topologie variabilă, inclusiv a polimerilor coordinativi în baza clusterilor; *sinteza* compușilor noi proiectați; *determinarea* structurii cristaline a acestora cu ajutorul difracției razelor X pe monocristal; *caracterizarea* proprietăților fizico-chimice ale compușilor obținuți; *investigarea* proprietăților magnetice în bază susceptibilității magnetice funcție de temperatură.

Noutatea și originalitatea științifică constă în elaborarea metodelor și condițiilor de sinteză, inclusiv sinteze hidro(solvo)termale, cu microunde și ultrasonice, ce au rezultat cu obținerea a 42 compuși noi de $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{III}$ -4f. Pentru prima dată au fost obținuți compuși inelari heterometalici cu nuclearitatea { $\text{Fe}_{18}\text{Ln}_6$ }. În baza rezultatelor a fost analizată influența naturii metalelor și liganzilor asupra compoziției, structurii și proprietăților magnetice ale compușilor Fe/Fe-Ln.

Problema științifică soluționată. Au fost stabilite condițiile de sinteză optimale pentru obținerea clusterilor coordinativi Fe^{III}/Fe^{III}-4f cu proprietăți magnetice îmbunătățite și a polimerilor coordinativi ai Fe^{III} (0D, 1D și 3D) cu porozitate notabilă, folosind precursori de carboxilat ai Fe^{III} și liganzi cu atomi *N*,*O*-donori. Au fost obținuți clusteri heterometalici de tip {Fe₄Dy₂}, {Fe₆Dy₃}, {Fe₆Dy₄}, {Fe₇Dy₄}, {Fe₁₈Dy₆} și {Fe₁₈Tb₆} ce au arătat comportament magnetic.

Semnificația teoretică. Teza contribuie la elaborarea unor strategii eficiente pentru obținerea unor materiale noi cu proprietăți magnetice în baza compușilor coordinativi ai metalelor Fe^{III} și Ln^{III}. Rezultatele experimentale ale măsurărilor structurale, spectroscopice și magnetice lărgesc cunoștințele despre această clasă de compuși și oferă informație pentru înțelegerea aprofundată a principiilor care reglează comportamentul magnetic al clusterilor discreți și al structurilor în baza lor. **Valoarea aplicativă** a lucrării constă în faptul că compușii noi sintetizați d/d-f pot fi folosiți ca materiale potențiale pentru elaborarea senzorilor magnetici și a dispozitivelor de memorie.

Implementarea rezultatelor științifice. Datele structurale și magnetice referitor la clusterii polinucleari obținuți au fost utilizate pentru dezvoltarea programului *wxJFinder* care calculează constantele de cuplaj Heisenberg *J* pentru sistemele $Fe^{III}(\mu_{2+n}-O)Fe^{III}$.

ANNOTATION

Botezat Olga, «Crystal engineering of homometallic Fe^{III} and heterometallic $Fe^{III}/4f$ carboxylate clusters and coordination polymers: synthesis, characterization, and properties», PhD thesis in chemistry, speciality 144.07 – solid state chemistry. Chisinau, 2019. The thesis consists of introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 259 titles, 113 pages of the basic text, 8 tables, 50 figures, 4 annexes. The obtained results were published in 21 scientific papers: 7 articles and 14 theses at conferences.

Keywords: crystal engineering, iron, lanthanides, carboxylates, clusters, coordination polymers, magnetism.

Field of study: natural sciences.

The goal and objectives of the thesis: the construction of new homo- and heterometallic Fe^{III}/Fe^{III}-4f carboxylate magnetic clusters and coordination polymers based on them using crystal engineering principles. To achieve this goal the following **objectives** were set: *development* of synthetic approaches for the preparation of Fe^{III}/Fe^{III}-4f coordination clusters with variable nuclearity and topology and cluster-based coordination polymers; *synthesis* of new crystalline designed compounds; *determination* of their structures using a single crystal X-ray diffraction analysis; *characterization* of their physico-chemical properties; *investigation* of their magnetic properties by variable temperature susceptibility measurements.

Scientific novelty and originality: consists in the elaboration of methods and conditions of syntheses, including hydro(solvo)thermal, microwave and ultrasonic treatment, that resulted in 42 new Fe^{III}/Fe^{III}-4f compounds. For the first time, a series of the largest wheel-shaped heterometallic $\{Fe_{18}Ln_6\}$ -type clusters has been obtained. The influence of the nature of metals and ligands on the composition, structure, and magnetic properties of Fe/Fe-Ln compounds has been determined.

Scientific problem solved. The optimal synthetic conditions for the obtaining of Fe^{III}/Fe^{III}-4f carboxylate clusters with enhanced magnetic properties and coordination polymers of Fe^{III} (0D, 1D and 3D) with notable porosity, using Fe^{III} oxo-carboxylate precursors and *N*,*O*-donor ligands have been established. The prepared heterometallic {Fe₄Dy₂}, {Fe₆Dy₃}, {Fe₆Dy₄}, {Fe₆Tb₄}, {Fe₇Dy₄}, {Fe₁₈Dy₆}, and {Fe₁₈Tb₆}-type clusters showed a magnet-like behavior.

The theoretical significance. The thesis contributes to the elaboration of effective strategies for obtaining new materials based on coordination compounds of Fe^{III} and Ln^{III} metals with magnetic properties. Experimental results of structural, spectroscopic, and magnetic measurements extended the knowledge of this class of compounds and provided novel insights in the fundamental understanding of the principles that govern magnetic behavior in the discrete clusters and cluster-based structures. **The applied value** of the work consists in the fact that new synthesized d/d-f compounds can be used as prospective materials for developing of magnetic sensors and memory devices.

Implementation of scientific results. The structural and magnetic data of the obtained polynuclear clusters have been used for the development of the *wxJFinder* program to calculate the Heisenberg coupling constants J in Fe^{III}(μ_{2+n} -O)Fe^{III} systems.

АННОТАЦИЯ

Ботезат Ольга, «Инженерия кристаллов гомометаллических Fe^{III} и гетерометаллических Fe^{III}/4f карбоксилатных кластеров и координационных полимеров: синтез, характеристика и изучение свойств», Диссертация доктора химических наук, специальность 144.07 – химия твердого тела. Кишинэу, 2019. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 259 наименований, 113 страниц основного текста, 8 таблиц, 50 фигур и 4 приложений. Полученные результаты были опубликованы в 21 научных работах: 7 статьях и 14 докладах на научных конференциях.

Ключевые слова: инженерия кристаллов, железо, лантаноиды, карбоксилаты, кластеры, координационные полимеры, магнетизм.

Область исследования: естественные науки.

Цель и задачи диссертации: получение новых гомометаллических Fe^{III} и гетерометаллических Fe^{III}-4f карбоксилатных кластеров и координационных полимеров на их основе с использованием принципов инженерии кристаллов. Для достижения этих целей были поставлены следующие задачи: *разработка* синтетических подходов для подготовки Fe^{III}/Fe^{III}-4f координационных кластеров различной ядерностью и топологией, и координационных полимеров на основе кластеров; *синтез* новых разработанных соединений; *определение* их кристаллических структур, используя метод рентгеновской дифракции; *характеристика* их физико-химических свойств; *исследование* их магнитных свойств при изменении температуры в широком интервале.

Научная новизна и оригинальность работы состоит в разработке методов и условий синтеза, в том числе сольво(гидро)термальный, микроволновой и ультразвуковой синтезы, что привело к получению 42 новых Fe^{III}/Fe^{III}-4f соединений. Впервые была получена серия самых больших колец с конфигурацией {Fe₁₈Ln₆}. Определенно влияние природы металлов и лигандов на состав, структуру и магнитные свойства Fe^{III}/Fe^{III}-4f соединений.

Решенная научная проблема. Были установлены оптимальные условия синтеза для получения Fe^{III}/Fe^{III} -4f карбоксилатных кластеров с улучшенными магнитными свойствами, и координационных полимеров железа (0D, 1D and 3D) с заметной пористостью, используя оксокарбоксилатные прекурсоры железа и *N*,*O*-лиганды. Полученные гетерометаллические кластеры типа {Fe₄Dy₂}, {Fe₆Dy₃}, {Fe₆Dy₄}, {Fe₆Tb₄}, {Fe₇Dy₄}, {Fe₁₈Dy₆} and {Fe₁₈Tb₆} показали поведение магнита.

Теоретическая значимость. Диссертация вносит вклад в разработку эффективных стратегий получения новых материалов на основе координационных соединений металлов Ln^{III} и Fe^{III} с магнитными свойствами. Экспериментальные результаты структурных, спектроскопических, магнитных измерений расширили знания об этом классе соединений и предоставили новые представления в фундаментальном понимании принципов, регулирующие магнитное поведение в дискретных кластерах и структурах на основе кластеров. **Прикладная ценность** работы состоит в том, что новые синтезированные d/d-f соединения могут быть использованы в качестве потенциальных материалов для разработки магнитных датчиков и запоминающих устройств.

Внедрение научных результатов. Структурные и магнитные данные полученных полиядерных кластеров были использованы для разработки программы *wxJFinder* для расчета констант Гейзенберговского обмена *J* для систем Fe^{III}(µ_{2+n}-O)Fe^{III}.

29

BOTEZAT OLGA

INGINERIA CRISTALELOR CLUSTERILOR DE CARBOXILAT ȘI POLIMERILOR COORDINATIVI HOMOMETALICI Fe^{III} ȘI HETEROMETALICI Fe^{III}/4f: SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR

144.07 - CHIMIA CORPULUI SOLID

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 20 Februarie 2019 Hîrtie ofset. Tipar ofset. Coli de tipar: 1.8 de autor.

Formatul hîrtie 60x84 1/16 Tipar 50 ex. Comanda Nr. 799

Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Tiraspol Str. Iablochkin 5, chisinau, MD 2069 LTD "PRINT - CARO" Mircești str., 22/2, tel. 022-93-16-53