

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 544.23/.25.057:546.4(043.3)

LOZOVAN VASILE

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA POLIMERILOR
COORDINATIVI AI $Zn(II)$ ȘI $Cd(II)$ ÎN BAZA LIGANZILOR
PUNTE AZINICI ȘI AZOMETINICI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2021

Teza a fost elaborată în Școala doctorală Științe Chimice și Tehnologice a Universității de Stat „Dimitrie Cantemir” și Institutul de Chimie, membru al consorțiului academic

Conducător științific:

Coropceanu Eduard, doctor în științe chimice, profesor universitar,
Universitatea de Stat din Tiraspol

Conducător științific în cotutelă:

Fonari Marina, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător,
Institutul de Fizică Aplicată

Componenta Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat:

GULEA Aurelian,	Academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, USM – președinte;
Bulhac Ion,	doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie – referent;
Lozan Vasile,	doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie – referent;
Bulimestru Ion,	doctor în științe chimice, conferențiar universitar, USM – referent;
Melnic Silvia,	doctor în științe chimice, conferențiar universitar, USMF – referent;
Dragancea Diana,	doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie – membru;
Coropceanu Eduard,	doctor în științe chimice, profesor universitar, UST – membru;
Fonari Marina,	doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Fizică Aplicată – membru.

Susținerea va avea loc pe data de 18 iunie 2021, ora 14⁰⁰, în Ședința Comisiei de doctorat din cadrul Școlii Doctorale Științe Biologice, Geonomice, Chimice și Tehnologice, Sala Senatului a Universității de Stat din Moldova, str. Academiei 3/2, Chișinău.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Științifică „Andrei Lupan”, Biblioteca USM, pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md/>) și pe pagina web a USM (<http://usm.md/>).

Rezumatul a fost expediat la data 14.05.2021

Conducător științific:

Coropceanu Eduard, doctor în științe chimice, profesor universitar



Conducător științific în cotutelă:

Fonari Marina, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător



Autor:

Lozovan Vasile



© Lozovan Vasile, 2021

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1. POLIMERI COORDINATIVI. CARACTERIZARE GENERALĂ. PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII	6
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE	7
3. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II) ȘI Cd(II) CONSTRUIȚI DIN LIGANZI PUNTE AZINICI/AZOMETINICI N,N'-DONORI ȘI ANIONI ANORGANICI	7
3.1. Polimeri coordinativi 1D derivați din iodura de Zn(II)/Cd(II) și liganzi azinici	7
3.2. Polimeri coordinativi 1D și 2D derivați din azotații de Zn(II)/Cd(II) și liganzi azinici	8
3.3. Izomeria conformațională a liganzilor azinici și efectele asupra culorii cristalelor	10
3.4. Stabilitatea termocromă și investigația spectroscopică în funcție de temperatură	10
3.5. Anionul sulfat – generator de arhitecturi polimerice coordinative pentru ioni Zn(II)/Cd(II) cu liganzi azinici	10
3.6. Compuși coordinativi binucleari și polimerici ai Zn(II) și Cd(II) în baza ligandului N-((piridin-4-il)metilen)benzen-1,4-diamină obținuți <i>in situ</i>	12
3.7. Proprietățile fotoluminescente și stabilitatea termică ale compuşilor ce conțin anioni anorganici.	14
4. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II) ȘI Cd(II) CONSTRUIȚI DIN LIGANZI AZINICI/AZOMETINICI N,N'-DONORI ȘI CARBOXILAȚI	16
4.1. Lanțuri polimerice ce conțin ligandul 2-tiofencarboxilat	16
4.2. Polimeri coordinativi ce conțin liganzi mono- și dicarboxilat	19
4.3. Polimeri coordinativi ce conțin ligandul 4,4'-bifenildicarboxilat	22
4.4. Proprietățile fotoluminescente ale compuşilor ce conțin anioni carboxilat	24
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	25
BIBLIOGRAFIE	27
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE	28
ADNOTARE	32
АННОТАЦИЯ	33
ANNOTATION	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei abordate. Polimerii coordinativi (*PCi*) și rețelele metal-organice (*RMOe*) se numără în prezent printre cele mai prolifice domenii de cercetare din domeniul chimiei anorganice și al ingineriei cristalelor. Proprietățile *PCi* ca densitatea mică, suprafața mare, reglarea funcției porilor și a flexibilității structurale le oferă posibilitatea de a fi aplicați în depozitarea gazelor, cataliză, magnetism, optică, conductivitate electrică ș. a. Numeroasele studii raportează *RMOe* rigide ca materiale poroase cu volumul de pori dorit și selectivitate în adsorbție [1, 2]. Modificarea post-sinteză este o alternativă pentru formarea *PCi* funcționali. Folosind această metodă, natura porilor este modificată după sinteza polimerului coordinativ, permițând astfel introducerea grupelor sensibile în porii unei structuri [3]. *PCi* și *RMOe* luminescente au găsit aplicații promițătoare în imagistică, optoelectronică, precum și în dispozitive de iluminare în stare solidă și ca senzori. În ultimul timp, *PCi* luminescenți au stimulat un interes considerabil ca materiale excelente pentru aplicațiile în senzori datorită capacității de detectare a substanțelor chimice.

Scopul lucrării constă în sinteza și caracterizarea polimerilor coordinativi în baza cationilor Zn(II)/Cd(II) cu liganzi punte azinici/azometinici de tipul N,N'-donori în comun cu diferiți anioni anorganici și organici, studierea structurilor cristaline, proprietăților fotoluminescente și de sorbție ale compușilor sintetizați și ale formelor desolvate.

Obiectivele de cercetare propuse:

- sinteza polimerilor coordinativi în baza cationilor Zn(II) și Cd(II) utilizând liganzi micști de tipul punte N,N'-donori azinici/azometinici, și diferiți anioni anorganici sau organici din clasa carboxilaților;
- studierea structurii cristaline și investigarea rolului ligandului anionic și solventului în extinderea și modelarea structurii polimerice;
- activarea și funcționalizarea compușilor sintetizați prin procedee de încălzire, desolvatare sau substituie a moleculelor oaspete din formele cristaline;
- caracterizarea stabilității termice și chimice a compușilor sintetizați;
- investigarea corelației structură-proprietate în funcție de liganzii componenți, în special în cazul manifestării proprietăților fotoluminescente și de sorbție.

Ipoteza de cercetare presupune că abordarea sintetică prin utilizarea liganzilor micști ce includazine/azometine cu rol de punte în comun cu liganzi anionici anorganici sau organici oferă o eficacitate ridicată pentru ajustarea structurilor coordinative polimerice în baza cationilor zinc(II) și cadmiu(II), capabile să prezinte așa proprietăți cum ar fi fotoluminescența și sorbția.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese.

Metodologia de cercetare presupune sinteza *PCi* și investigarea corelației proprietate-structură și stabilirea rolului componentelor de bază în acest sens. Prioritar au fost utilizate metodele de difuzie pentru obținerea compușilor monocristalini. Abordarea sintetică ce presupune utilizarea liganzilor micști anorganici/organici a permis diversificarea structurală și compozițională a noilor compuși sintetizați. Selectarea liganzilor cu rol punte de tipul azinelor/azometinelor este justificată de disponibilitatea acestora de a forma structuri coordinative polimerice, cu cavități și proprietăți fotoluminescente. Elucidarea arhitecturilor structurale a fost realizată prin difracție cu raze X pe monocristal. Investigarea proprietăților compușilor a fost realizată prin spectroscopia FTIR, UV-Vis, RMN, SAA, analiza PXRD, analiza termică, ș.a. O atenție mai mare a fost acordată investigării proprietăților fotoluminescente. Modificarea compușilor a fost atinsă prin procedee de desolvatare sau eliminare a moleculelor oaspete din cavitățile structurii. Capacitatea de sorbție pentru unii compuși a fost măsurată prin adsorbția de N₂, sau a moleculelor de solvent însoțită de înregistrarea semnalelor optice pentru identificarea compușilor sensibili în astfel de procese. Stabilitatea compușilor a fost investigată prin analiza termică, însoțite de date PXRD și măsurători spectroscopice UV-Vis.

CONȚINUTUL TEZEI

Lucrarea constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 264 de titluri. Materialul tezei este expus pe 126 de pagini și conține: 103 figuri, 4 tabele și 5 anexe.

În această lucrare am propus utilizarea liganzilor azinici și azometinici cu rol de punte ca liganzi de bază pentru sinteza compușilor coordinativi cu structură polimerică. Opțiunea pentru această clasă de liganzi este motivată de faptul că azinele/azometinele sunt printre liganzii solicitați în construcția *RMOe*, deoarece pot funcționa ca piloni care oferă posibilitatea de a regla dimensiunile porilor și includerea moleculelor oaspete. Pe de altă parte, sistemele extinse π -conjugate ce cuprind inelele aromatice conjugate cu legăturile C=N servesc ca premise sigure pentru manifestarea proprietăților luminescente [4]. În acest scop au fost sintetizați 5 liganzi azinici și 2 azometinici. Patru liganzi de tipul N,N'-donori 1,2-bis(piridin-3-ilmetilen)hidrazină (*3-bphz*), 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină (*4-bphz*), 1,2-bis(1-(piridin-3-il)etiliden)hidrazina (*3-bpmhz*) și 1,2-bis(1-(piridin-4-il)etiliden)hidrazina (*4-bpmhz*) fac parte din familia azinelor și sunt cunoscuți în literatură ca liganzi punte de coordinare eficienți. Complecșii cu acești liganzi au demonstrat că pot fi utilizați pentru

obținerea materialelor luminescente cu potențiale aplicații în domeniul senzorilor [5, 6]. Un alt linker azometinic mai puțin cunoscut, N^1, N^4 -bis(piridin-4-ilmetilen)-benzen-1,4-diamină (*bda4bPy*), utilizat în reacțiile sintetice s-a dovedit a fi mai puțin stabil, o legătură azometinică a suferit solvoliză fapt ce a dus la obținerea a patru compuși coordinativi ce conțin ligandul N -((piridin-4-yl)metilen)benzen-1,4-diamina (*bda4Py*). Acest fapt ne-a motivat să sintetizăm și acest ligand individual, care, conform verificării în baza de date structurale, nu s-a identificat nici un compus complex cu el. Un element de noutate este sinteza ligandului 1,2-bis(acid benzoic-4-ilmetilen)hidrazină (*4-dbahz*) ce conține două grupări carboxilice terminale, structura căruia a fost demonstrată prin difracția cu raze X pe monocristal. În baza acestui ligand a fost obținut un polimer coordinativ 3D al Cd(II).

Alegerea ionilor Zn(II) și Cd(II) este ghidată de faptul că compușii coordinativi cu aceste metale prezintă un interes major pentru proprietățile luminescente și aplicațiile utile din domeniul opticii. Ionii metalici d^{10} Zn(II) și Cd(II) pot adopta geometrii de coordinare de la tetraedrică până la bipiramidă pentagonală fiind potriviți pentru obținerea combinațiilor complexe luminescente pe bază de liganzi luminofori [7-9]. Pe lângă rolul punte oferit de linkerii azometinici, liganzii auxiliari anorganici sau organici, de asemenea joacă un rol determinant în extinderea polimerilor coordinativi și formarea structurilor de diferită dimensionalitate. În acest sens, pornind de la sărurile de Zn(II) și Cd(II) ne-am propus, prin schimbarea anionului anorganic din componența sării, să dirijăm dimensionalitatea polimerilor coordinativi. De asemenea, un alt motiv al acestei strategii este de a investiga corelația proprietate-structură și rolul anionului în acest sens, în special în cazul manifestării proprietăților fotoluminescente. Această tehnică ne-a permis să urmărim evoluția structurilor polimerice, dar și ajustarea proprietăților în funcție de ligandul anionic utilizat.

1. POLIMERI COORDINATIVI. CARACTERIZARE GENERALĂ. PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII

În **Capitolul 1** sunt prezentate abordările teoretice și practice generale din domeniul *PCi* cu referire la terminologia și clasificarea ierarhică a *PCi*, structura și dimensionalitatea, metodele de sinteză și modificarea post-sinteză, izomerismul conformațional și supramolecular pentru *PCi* și *RMOe* rigide și flexibile, proprietăți și aplicații. Se descrie clasa liganzilor azometinici în calitate de precursori de bază pentru sinteza *PCi*, de asemenea, se descrie și clasa carboxilaților și anionul sulfat în calitate de coliganzi. Sunt descrise exemple din literatură de *PCi* și proprietățile acestora ce conțin liganzi micști din clasa azinelor și carboxilaților în baza cationilor zinc(II) și cadmiu(II).

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

În **Capitolul 2** sunt descrise sintezele liganzilor azinici și azometinici, sintezele combinațiilor complexe în baza cationilor zinc(II)/cadmiu(II) cu anioni anorganici sau organici și liganzi azinici/azometinici. La final sunt descrise metodele de analiză și dispozitivele utilizate la caracterizarea compușilor.

3. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II) ȘI Cd(II) CONSTRUIȚI DIN LIGANZI PUNTE AZINICI/AZOMETINICI N,N'-DONORI ȘI ANIONI ANORGANICI

În **Capitolul 3** sunt descriși compușii coordinativi obținuți din liganzi punte azinici/azometinici N,N'-donori și anioni anorganici derivați din sărurile respective iodură, azotat și sulfat de zinc(II)/cadmiu(II). Este prezentată descrierea structurii complexelor monocristalini, caracterizarea spectroscopică FTIR, UV-Vis, RMN. Este descris rolul liganzilor anionici în extinderea structurii polimerice și în manifestarea proprietăților fotoluminescente. De asemenea, sunt investigate proprietățile fotoluminescente comparative ale compușilor sintetizați și ale formelor desolvatate. Este investigată stabilitatea termică și chimică a compușilor sintetizați și a liganzilor. Sunt descrise proprietățile cromatice pentru unele cristale ale compușilor.

3.1. Polimeri coordinativi 1D derivați din iodura de Zn(II)/Cd(II) și liganzi azinici

Utilizarea sărurilor halogenate CdI_2 și ZnI_2 în combinație cu liganzii luminofori azinici N,N'-donori au condus la obținerea a șase *PCi* 1D cu structură asemănătoare (Figura 1). Formarea lanțurilor polimerice se datorează anionilor iodură voluminoși, care au coordonat doar în mod monodentat la metal, iar liganzii punte azinici au asigurat funcția de extindere a polimerului într-o singură dimensiune. Împachetarea simplă a lanțurilor polimerice a contribuit la obținerea unor structuri cristaline compacte.

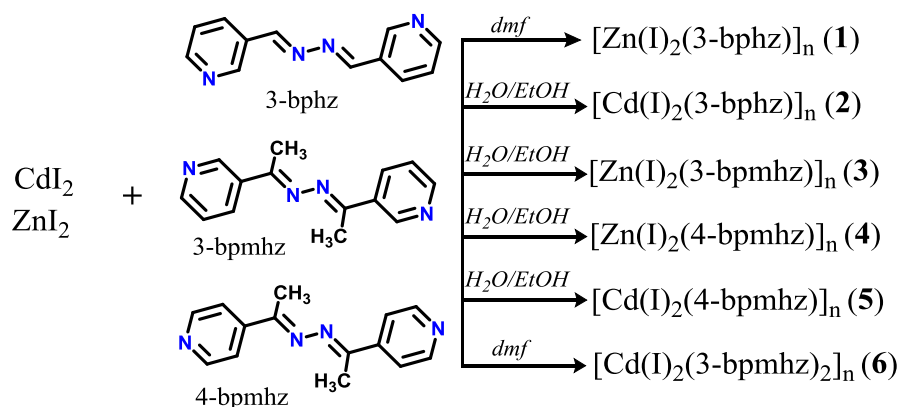


Fig. 1. Schema de sinteză a compușilor 1-6.

Compușii **1-5** prezintă lanțuri coordinative în formă de zig-zag, în care atomul de metal adoptă o configurație tetraedrică ce cuprinde setul de atomi donori N_2I_2 format din doi anioni de iod și doi liganzi azinici respectivi. Spre deosebire de compușii **1-5**, în **6** atomul Cd(II) adoptă o geometrie octaedrică N_4I_2 prin coordonare a patru liganzi *3-bpmhz* bidentati-punte și doi anioni de iod.

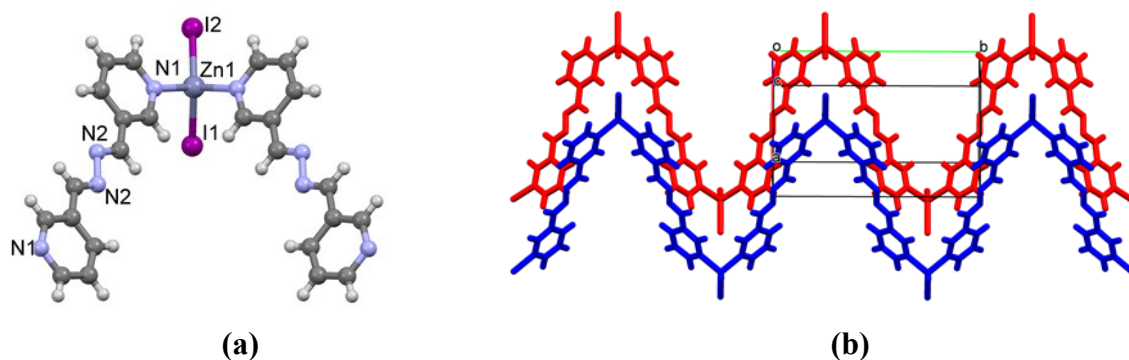


Fig. 2. (a) Fragment al lanțului coordinativ din compusul **1**; (b) împachetarea lanțurilor.

3.2. Polimeri coordinativi 1D și 2D derivați din azotații de Zn(II)/Cd(II) și liganzi azinici

În continuare, pentru a extinde și diversifica structurile polimerice au fost înlocuite sărurile de halogenură cu azotații de cadmiu și zinc, în reacție cu aceiași liganzi azinici *3-bphz*, *3-bpmhz*, *4-bpmhz*. În rezultat au fost obținuți cinci *PCi* cu structură diversă (Figura 3).

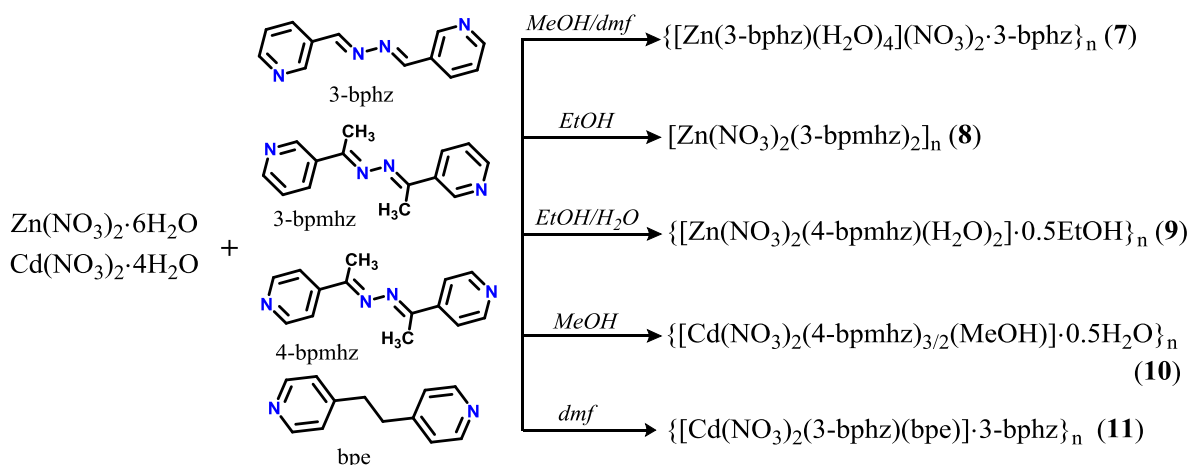


Fig. 3. Schema de sinteză a compușilor **7-11**.

Compușii **7-9**, ce conțin cationul Zn(II) prezintă structuri 1D, iar compușii **10** și **11** în baza cationului Cd(II) mai voluminos, s-au extins sub formă de rețele coordinative. În toți compușii ligandul azinic îndeplinește rol de punte, iar anionul azotat nu participă la extinderea structurii coordinative. În cazul compusului **7**, anionul azotat nu a fost apt să substituie moleculele de apă din componența sării ocupând poziții în sfera externă de coordonare, iar în restul compușilor anionul azotat a coordonat în mod monodentat la cationul de metal și doar în

compusul **10** un anion a coordonat bidentat-chelat, iar celălalt monodentat la cationul Cd(II). În compusul **10**, cationul Cd(II) este heptacoordinat și adoptă o geometrie bipiramidal-pentagonală, iar în restul compușilor atomii de metal adoptă geometrii octaedrice. Compușii **9** și **11** prezintă cavități în formă de canale în care sunt localizate molecule de solvent *EtOH* în **9** și respectiv molecule de ligand *3-bphz* în **11** (Figura 4). În compusul **10**, interpenetrarea rețelelor coordinative nu a permis formarea cavităților în cristal. Compusul **8**, similar cu **6**, ce conține același ligand azinici, se prezintă sub formă de lanț dublu liniar cu liganzii *3-bpmhz* răsuciți.

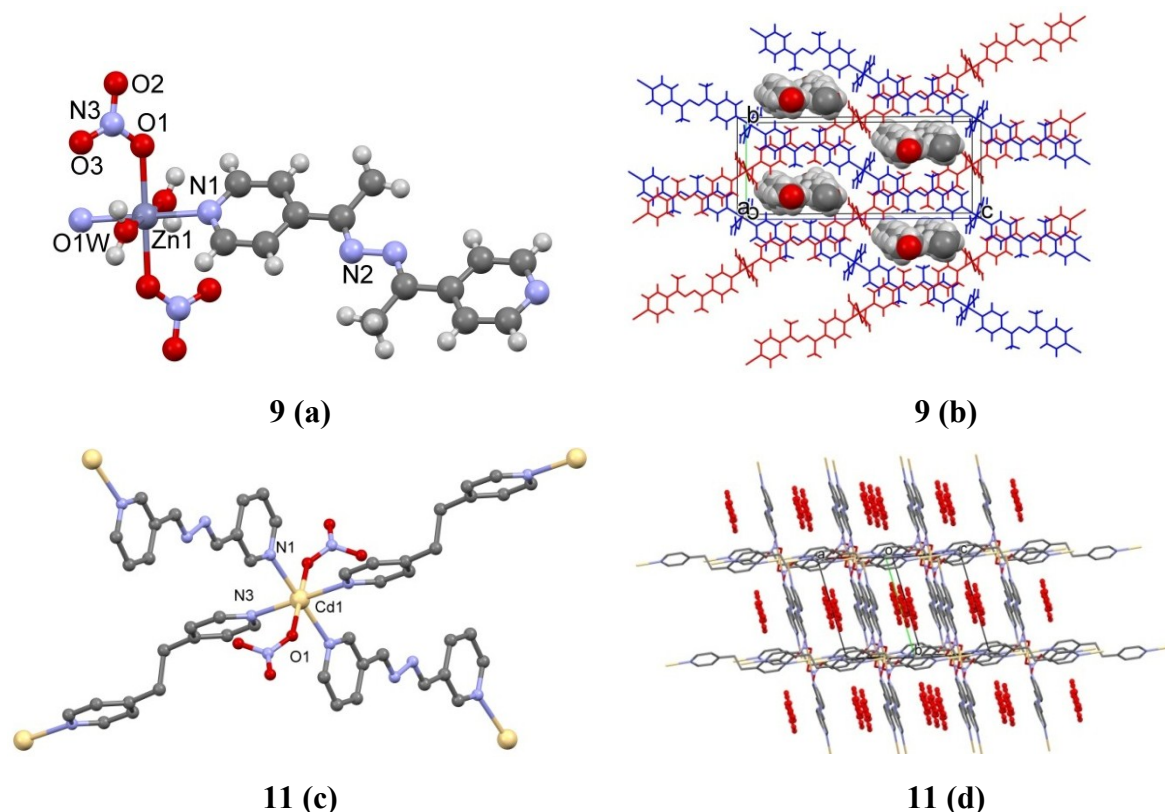


Fig. 4. (a) Înconjurarea coordinativă a Zn(II) în 9 și (c) a Cd(II) în 11; (b), (d) împachetarea cristalină cu prezentarea moleculelor oaspete de EtOH în 9 și *3-bphz* în 11.

Spectrele IR confirmă prezența liganzilor organici și anionilor azotat constituenți. Benzile de întindere pentru anionii azotat se poziționează la valorile $\nu_{as}(\text{NO}) \sim 1418 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_s(\text{NO}) \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$. Pentru **9** banda $\nu(\text{OH})$ $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ este largă și intensă ca rezultat al formării legăturilor de hidrogen dintre moleculele EtOH și H_2O componente. Moleculele de apă prezintă o bandă de intensitate mică $\delta(\text{H}_2\text{O})$ la 1654 cm^{-1} pentru **9** și 1666 cm^{-1} pentru **10**. Spectrele UV-Vis înregistrate pentru compușii **9-11** indică profiluri spectrale similare ce corespund liganzilor azinici componenți, cu maxime ce au origine din tranziția $n \rightarrow \pi^*$ specifică grupării cromofore C=N.

3.3. Izomeria conformațională a liganzilor azinici și efectele asupra culorii cristalelor

În mod surprinzător, cristalele **6** și **8** care conțin ligandul galben *3-bpmhz* sunt incolore. Această neregularitate are explicație în izomeria conformațională a ligandului *3-bpmhz*. Când ligandul se răsucește de la conformația *transoid* planară la conformația *cisoid* nonplanară în jurul legături N-N, sistemul de conjugare de-a lungul lanțului azinic devine deformat, ceea ce duce la absența culorii.

3.4. Stabilitatea termocromă și investigația spectroscopică în funcție de temperatură

A fost investigat comportamentul coloristic pentru cristalele incolore **6** și **8** fiind supuse încălzirii. Cristalele au fost încălzite în două etape. La prima etapă, compușii au fost încălziți la 110 °C timp de o oră, în rezultat suprafața cristalelor s-a deteriorat cu apariția unei nuanțe galbene. Ulterior, cristalele s-au încălzit încă două ore la această temperatură. În cele din urmă, cristalele compusului **6** au căpătat culoare galbenă, iar **8** culoare albă. În spectrele IR înregistrate pentru aceste cristale după încălzire, s-au observat deosebiri ce țin de deplasarea numerelor de undă și intensitate pentru unele benzi spectrale în raport cu spectrele înregistrate până la încălzire, ceea ce denotă că compușii suferă modificări structurale în aceste condiții.

3.5. Anionul sulfat – generator de arhitecturi polimerice coordinative pentru ionii Zn(II)/Cd(II) cu liganzi azinici

Reacțiile sulfatilor de Zn(II) sau Cd(II) cu liganzii azinici semirigizi *3-bphz*, *4-bphz*, *3-bpmhz* și *4-bpmhz* au dus la obținerea a opt compuși coordinativi ce includ doi compuși discreți și șase *PCi* de diferită dimensionalitate (Figura 5). Doar în compușii **12** și **14** anionul sulfat se găsește în sfera exterioară.

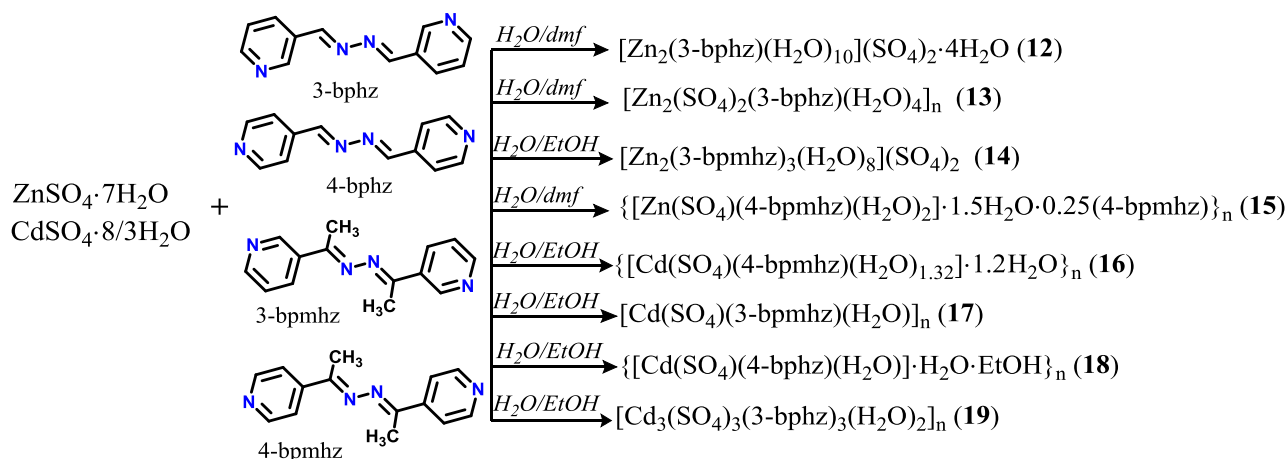


Fig. 5. Schema de sinteză pentru compușii **12-19**.

Cristalele ionice ale compușilor **12** și **14** sunt construite din cationi binucleari Zn(II) și anioni sulfat. În polimerul coordinativ 2D **13** anionii sulfat coordonează direct la metal datorită substituirii a trei molecule de apă din sarea inițială, iar o moleculă de apă a fost substituită de către ligandul *3-bphz* conducând la formarea rețelei 2D. Cu ligandul *4-bpmhz*, au fost obținuți doi polimeri coordinativi 2D isostructurali **15** și **16**. Anionii sulfat conectează două metale formând un lanț anorganic elicoidal $[\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ în **15**. Aceste lanțuri sunt unite de către liganzii azinici punte și formează o rețea de tip strat (Figura 6). Împachetarea rețelelor a condus la formarea canalelor în care se localizează amestec de molecule de apă și azină în compusul **15** iar în **16** doar molecule de apă.

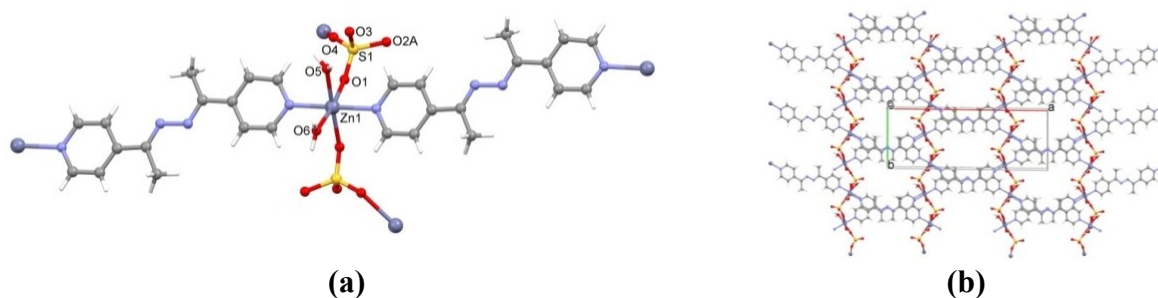


Fig. 6. (a) Înconjurarea coordinativă a ionului Zn(II) în 15; (b) reprezentarea rețelei cristaline.

În compușii **17-19** anionul sulfat conectează trei metale conducând la formarea unei rețele anorganice metal-sulfat, care fiind interconectate prin liganzii azinici conduc la formarea rețelelor metal-organice 3D. Topologia de rețea pentru **18** coincide perfect cu **17**. Similar, cationul Cd(II) este hexacoordinat, poliedru de coordonare N_2O_4 rezultă de la doi liganzi *4-bphz*, trei anioni sulfat și o moleculă de apă (Figura 7, a), iar cristalul este construit din aceleași straturi anorganice $[\text{CdSO}_4(\text{H}_2\text{O})]_n$ legate prin pilonii *4-bphz*. Ligandul *4-bphz* adoptă o conformație mai distorsionată a catenei. Structura prezintă alternanța porilor largi în care sunt localizate molecule de apă și etanol, și de cele înguste goale (Figura 7, b). Golurile în cristal cuprinde ~ 21% sau $382,65 \text{ \AA}^3$ din volumul celulei elementare.

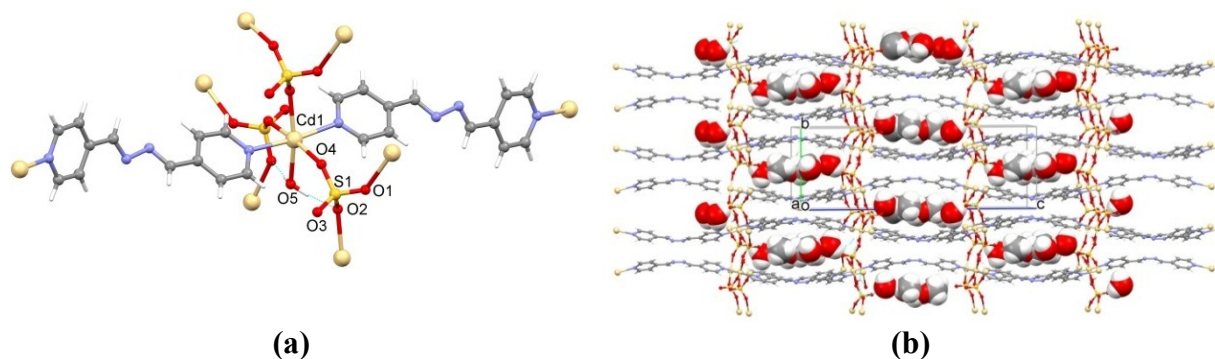


Fig. 7. (a) Înconjurarea coordinativă a ionului Cd(II) în 18; (b) împachetarea cristalină cu evidențierea moleculelor de solvatare EtOH.

Spectrele IR înregistrate confirmă prezența liganzilor azinici și anionului sulfat în seria compușilor **12-19**. În funcție de poziția anionului sulfat, coordinat la metal sau în sfera exterioară, benzile caracteristice grupei sulfat sunt amplasate la valori distincte în spectrul IR. De la patru la șase benzi ν_1 și $\nu_3(\text{SO})$ pot fi identificate în intervalul $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Banda azometinică ($\text{C}=\text{N}$) caracteristică liganzilor *3-bphz* și *4-bphz* este vizibilă pentru compușii **12**, **13**, **18** și **19** la $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$. Pentru compușii **14-17** această bandă se identifică în intervalul $1611\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$. În regiunea $3030\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente 2-3 benzi $\nu(\text{CH})$ de intensitate medie.

3.6. Compuși coordinativi binucleari și polimerici ai Zn(II) și Cd(II) în baza ligandului N-((piridin-4-il)metilen)benzen-1,4-diamină obținuți *in situ*

În continuare interesul nostru a fost concentrat pe un linker mai lung și rigid π -conjugat, N^1, N^4 -bis(piridin-4-ilmetilen)-benzen-1,4-diamină (*bda4bPy*). Au fost întreprinse încercări de a obține noi *PCi* ai Zn(II) și Cd(II) cu acest ligand. În schimb, au fost obținuți patru compuși coordinativi care conțin ligandul N-((piridin-4-yl)metilen)benzen-1,4-diamina (*bda4Py*) ca produs al solvolizei parțiale a ligandului *bda4bPy* în mediul de reacție (Figura 8).

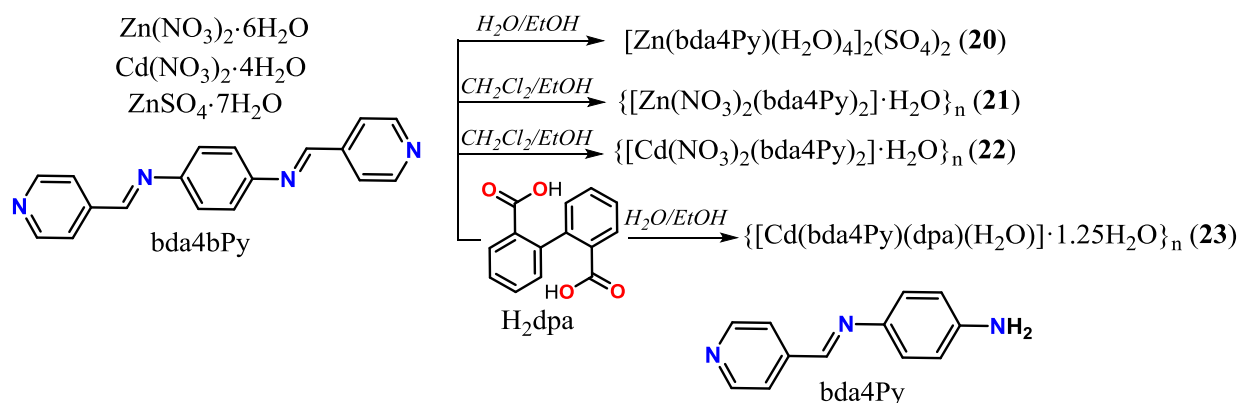


Fig. 8. Schema de sinteză a compușilor 20-23.

Compusul **20** reprezintă un complex binuclear al Zn(II), în care anionii sulfat se găsesc în sfera externă de coordinare, iar ligandul organic îndeplinește rol de punte. Compușii **21** și **22** sunt izomorfi, se deosebesc doar prin cationul de metal și prezintă structuri polimerice 1D în formă de lanț dublu liniar. Anionii azotat coordonează monodentat la metal, iar ligandul organic are rol de punte (Figura 9, a, b). Compusul **23** a fost obținut prin substituirea anionului anorganic din sarea inițială de azotat de cadmiu, cu anionul dicarboxilat *dpa*. Ca rezultat, în acest compus ambii liganzi organici îndeplinesc rol punte, ceea ce a condus la formarea structurii polimerice 2D (Figura 9, c, d). Împachetarea rețelelor coordinative în acest compus a asigurat formarea cavităților în care sunt localizate molecule de apă poziționate dezordonat.

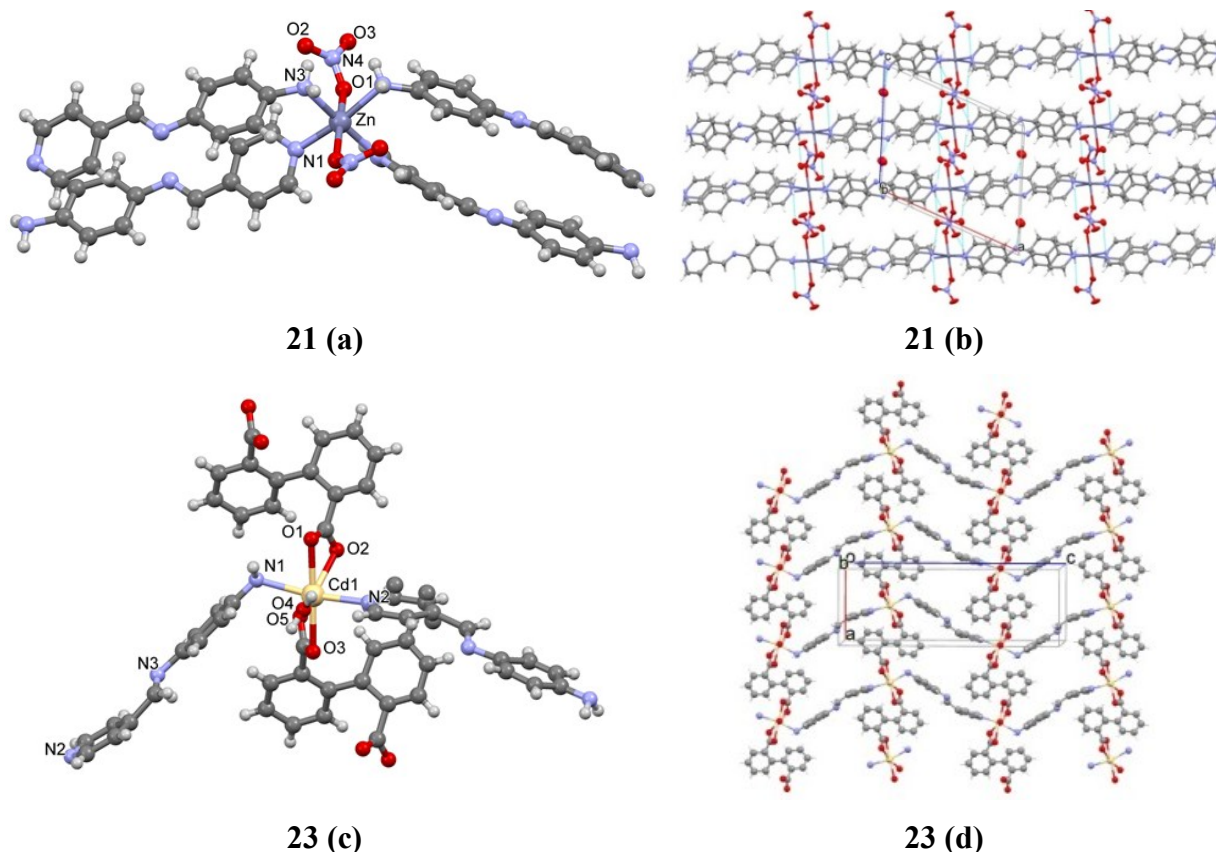


Fig. 9. (a) Înconjurarea coordinativă a Zn(II) în 21 și (c) a Cd(II) în 23; (b), (d) împachetarea cristalină în 21 și 23.

Investigarea stabilității solvolitice a liganzilor azometinici. Reacțiile solvolitice cu participarea liganzilor azometinici produse în timpul sintezei compușilor ne-au determinat să studiem limitele de stabilitate ale acestor liganzi în funcție de pH-ul soluției și concentrația cationului metalic. Această monitorizare a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis. Acești liganzi relevă o bandă de absorbție specifică ce se atribuie grupării cromofore C=N și corespunde tranziției electronice $n \rightarrow \pi^*$, pentru *bda4bPy* $\lambda_{\max}$ este la 365 nm, iar pentru *bda4Py* $\lambda_{\max} = 386$ nm (Figura 10, a). Stabilitatea solvolitică a liganzilor a fost investigată în soluții acide preparate cu HCl de 0,1 M. Pornind de la raportul molar ligand-acid de 1:0,25, culoarea soluției s-a schimbat de la galben la portocaliu, iar curba înregistrată se conturează cu același profil ca și cromoforul *bda4Py*, dar de intensitate mai mică. Conform acestor măsurători s-a constatat că compusul *bda4bPy* are o stabilitate solvolitică scăzută în mediul acid, astfel încât la raportul molar ligand-acid de 1:3 practic toată cantitatea de compus *bda4bPy* este solvolizată. Stabilitatea cromoforilor a fost, de asemenea, elucidată în prezența cationilor de Cd(II) (Figura 10, b). Pentru aceasta, azotatul de cadmiu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a fost utilizat în amestec cu ligandul *bda4bPy* în diferite raporturi molare. S-a constatat că la încălzirea soluției amestecului de sare și ligand, în raport molar de 1:1, la temperatura de

100 °C timp de 10 min, are loc solvoliza ligandului *bda4bPy* iar creșterea concentrației ionilor metalici Cd(II) nu provoacă solvoliza celei de-a doua grupare azometinică, culoarea soluției se menține stabilă, portocalie (ultima curbă măsurată, raportul molar Cd(II):ligand de 15:1).

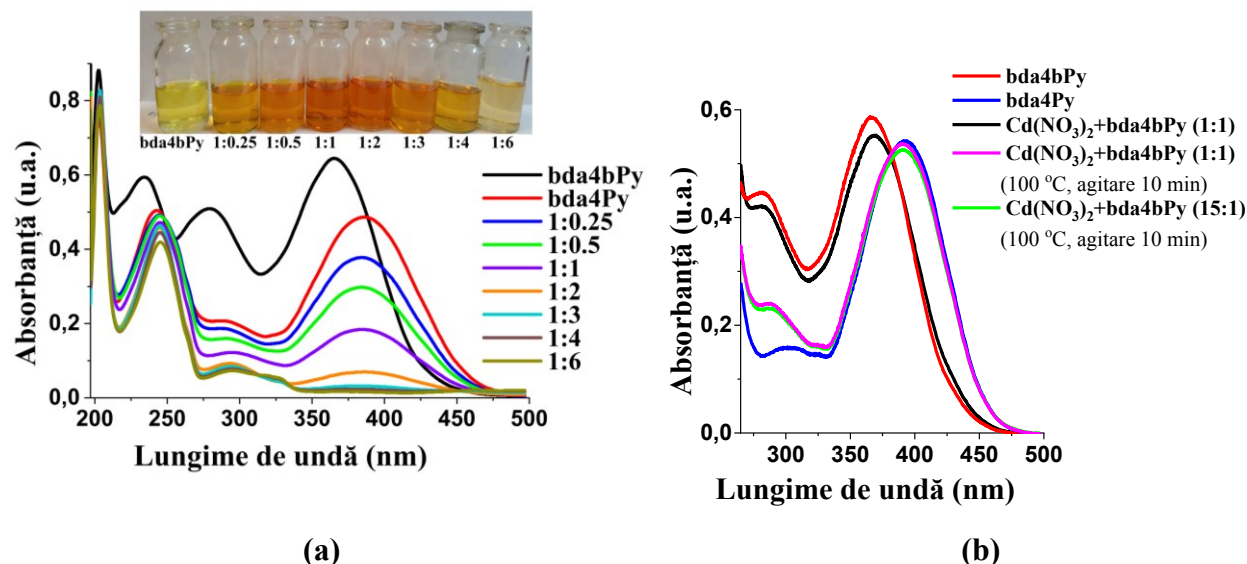


Fig. 10. Spectrele UV-Vis pentru liganzii *bda4bPy* și *bda4Py*. (a) Investigarea stabilității solvolitice a liganzilor în mediul acid și (b) în soluție de azotat de cadmiu.

3.7. Proprietățile fotoluminescente și stabilitatea termică ale compușilor ce conțin anioni anorganici.

Activitatea fotoluminescentă în aceste serii de compuși este determinată în principal de liganzii azinici/azometinici și dictată de împachetarea cristalină și amplasarea favorabilă a luminoforilor. Întrucât liganzii azinici sunt sursele proceselor de emisie în compușii studiați, spectrele de emisie ale *PCi* sunt corelate cu emisia luminoforilor individuali. Liganzii individuali *3-bphz*, *4-bphz*, *4-bpmhz* și *3-bpmhz* relevă benzi de emisie cu maxime la 540, 600, 575 și 583 nm respectiv, ce pot fi atribuite tranzițiilor $\pi^* \cdots \pi$ intraligand. Seria iodurilor cu împachetare cristalină compactă și fără solvenți de cristalizare prezintă intensități mai înalte decât liganzii azinici individuali. Compușii **1** și **2** prezintă maxime de emisie deplasate spre regiunea albastră a spectrului în raport cu ligandul, la valorile 435 și respectiv 460 nm (Figura 11, a). Pe măsura extinderii polimerilor coordinativi spre rețele 3D în cazul sulfatilor, se constată o scădere semnificativă a emisiei FL (Figura 11, b), mai joasă decât liganzii luminofori, care are origine în rețeaua cristalină mai puțin densă cu prezența cavitaților ce conțin molecule de solvent. Majoritatea compușilor relevă deplasări semnificative spre zona albastru cu maxime de emisie, care sunt situate la 408 nm pentru **12**, 369 nm pentru **15**, 439 nm pentru **16**, 414 nm pentru **17-19**, în corespundere cu deplasarea în zona albastră înregistrată anterior în *PCi* cu liganzii nemetilați. Doar pentru **14** poziția maximă de emisie

coincide practic cu ligandul pur, ceea ce indică clar originea emisiei pe bază de ligand. Desolvatarea acestor compuși relevă o ușoară creștere a intensității de emisie. Curbele de emisie în seria iodurilor și azotaților prezintă profiluri similare cu maxime în regiunea galbenă a spectrului, iar în cazul sulfatilor se constată o deplasare spre regiunea albastră în raport cu liganzii luminofori.

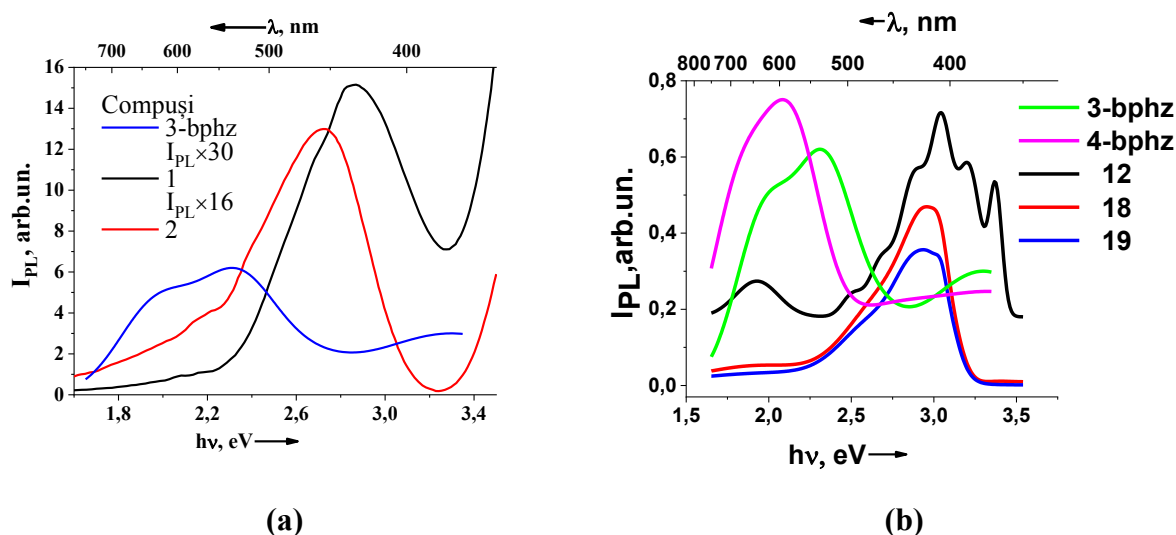


Fig. 11. Spectrele comparative FL: (a) pentru compușii 1, 2 și ligandul component 3-bphz; (b) pentru 3-6 și liganzii 4-bpmhz și 3-bpmhz.

Studiul curbelor termoanalitice a scos în evidență faptul că stabilitatea termică în aceste serii de compuși este dependentă de natura anionului. Astfel, complexii derivați din sărurile azotat prezintă stabilitate redusă în comparație cu restul (Figura 12). Din curbele TG se constată că aceștia se descompun violent cu pierdere de masă drastică (~ 60%) la temperatura ~ 300 °C. În cazul complexelor de iodură descompunerea este mai lentă și începe la temperaturi mai înalte. Compușii derivați din sărurile sulfat se prezintă a fi cei mai stabili cu profiluri ale curbelor TG mai variate care înregistrează pierderi de masă semnificativă până la ~ 600 °C.

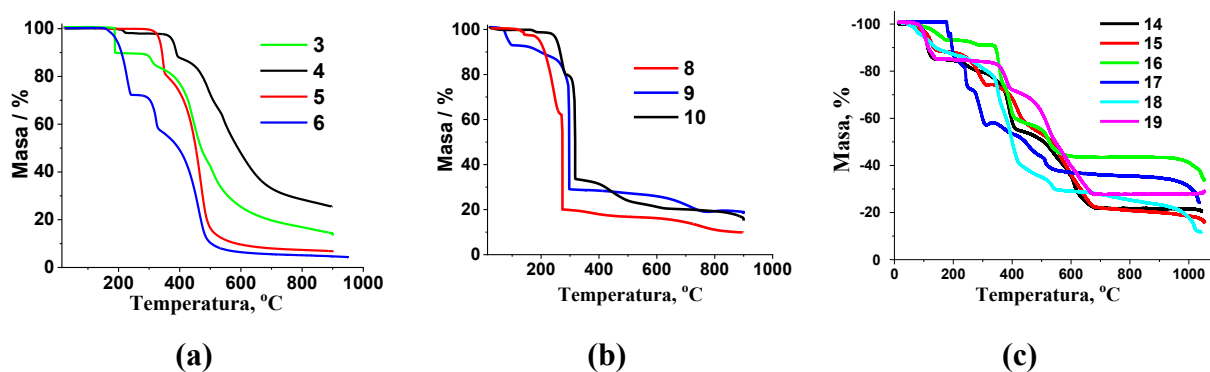


Fig. 12. Curbele TG de descompunere pentru compușii: (a) 3-6; (b) 9-10; (c) 14-19.

4. POLIMERI COORDINATIVI AI Zn(II) ȘI Cd(II) CONSTRUIȚI DIN LIGANZI AZINICI/AZOMETINICI N,N'-DONORI ȘI CARBOXILAȚI

Capitolul 4 tratează aspecte similare capitolului 3 cu referire la compușii ce conțin liganzi anionici organici incluși prin substituirea anionilor anorganici din componența sării inițiale. Sunt descrise posibilitățile de coordonare a acizilor mono- și dicarboxilici (acetic, 2-tiofencarboxilic, 2-aminobenzoic, sebacic, izoftalic, homoftalic, 4,4'-bifenildicarboxilic) pentru extinderea structurilor polimerice. Sunt investigați compușii ce conțin cavități în vederea identificării materialelor poroase cu proprietăți de sorbție și fotoluminescență.

4.1. Lanțuri polimerice ce conțin ligandul 2-tiofencarboxilat

Pornind de la sărurile de nitrat de Zn(II) sau Cd(II) în reacție cu 2-tiofencarboxilatul de sodiu și patru liganzi azinici *4-bphz*, *4-bpmhz*, *3-bphz* și *3-bpmhz* au fost obținuți șapte *PCi* 1D (Figura 13). În toți compușii liganzii azinici ca punte bidentată asigură extinderea polimerilor, în timp ce nodurile metalice diferite mono/binucleare demonstrează capacitățile de coordonare ale metalelor care influențiază aranjamentul împachetării cristaline. Distanțele de legătură și unghiurile din poliedrele de coordonare ale metalelor din **24-30** au valori similare. În toți acești compuși împachetările cristaline sunt reglate în general de forțe intermoleculare slabe. Lanțurile polimerice ale compușilor **24-28** se împachetează în cristal paralel, în timp ce în cristalele compușilor **29** și **30** se împachetează în mod încrucișat cu formarea canalelor mari, în care moleculele oaspete (*4-bpmhz*/apă) servesc drept șabloane de direcționare a structurii în formarea compusului cristalin. Compusul **29** a demonstrat capacitatea de schimb a moleculelor oaspete și schimb cationic.

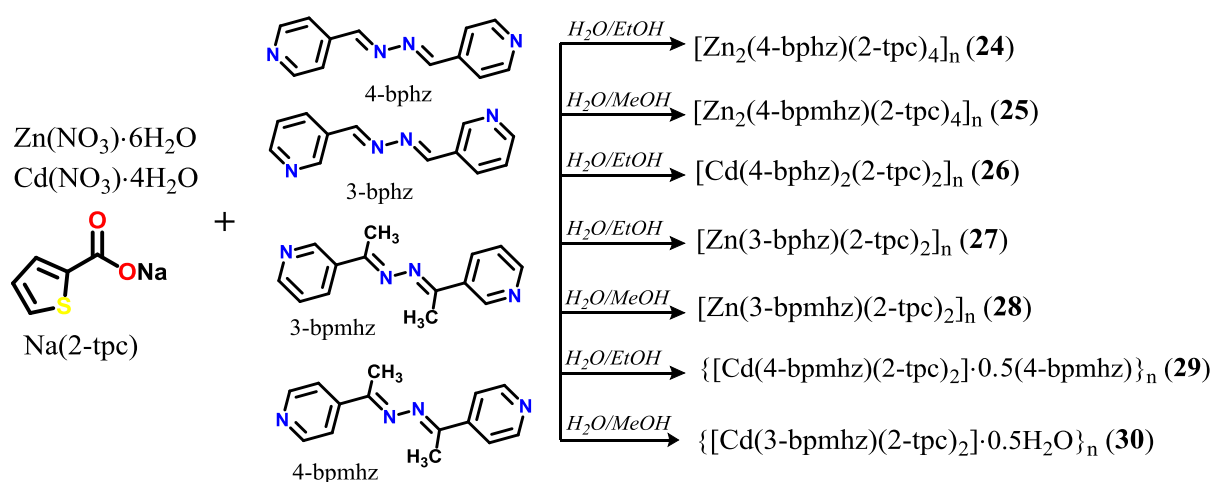


Fig. 13. Schema de sinteză a compușilor 24-30.

Compușii **24** și **25** sunt izostructurali, conțin un cation Zn(II), două resturi de 2-tpc și o jumătate din cromoforul 4-bphz/4-bpmhz în unitățile asimetrice ale celulei elementare. În

lanțurile liniare, unitățile de construcție binucleare $[M_2(CO_2)_4]$ de tip roată cu palete alternează cu liganzii punte *4-bphz/4-bpmhz* (Figura 14, a). Cationii Zn(II) adoptă geometrii piramidal-tetragonale NO_4 . Compușii **28-30**, ce conțin cromofori metilați, prezintă lanțuri duble liniare de tip scară asemănătoare, cu unități de construcție binucleare $[M_2(CO_2)_4]$. În toți compușii un rest *2-tpc* coordinează în mod bidentat-chelat, celălalt - în mod bidentat-punte (Figura 14, c). În compușii **29** și **30**, lanțurile coordinative se împachetează în modul *criss-cross*, datorită funcțiilor template ale moleculelor oaspete, identificate ca cromofor *4-bpmhz* în **29** și molecule de apă în **30**.

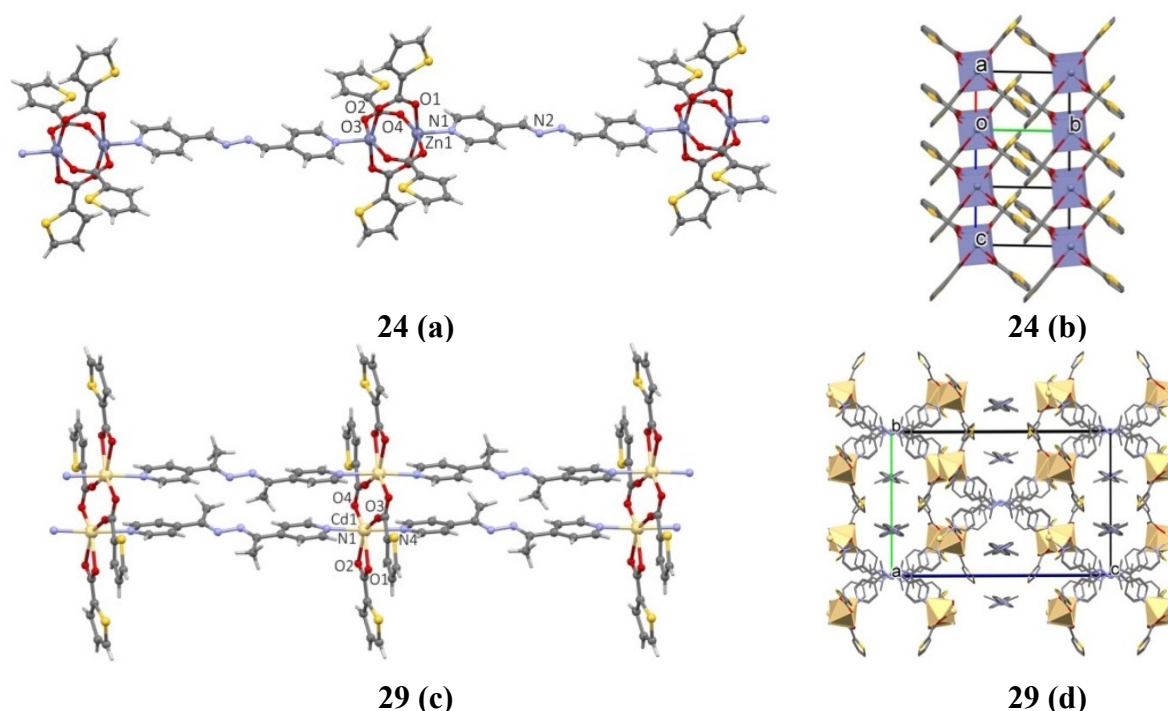


Fig. 14. (a), (c) Fragment al lanțului coordinativ în **24** și **29**; (b), (d) împachetarea lanțurilor.

Structura cristalină a compusului **29** prezintă canale în care sunt localizate molecule oaspete de ligand *4-bpmhz* necoordinat. Eliminarea acestor molecule a condus la obținerea formei activate **29a**. Izoterma de adsorbție N_2 pentru produsul activat **29a** înregistrată la 77 K (Figura 15) relevă o izotermă de tipul V și indică o adsorbție neglijabilă pentru N_2 . Suprafața calculată BET este de $22 \text{ m}^2/\text{g}$. Distribuția volumului porilor după rază indică prezența mezoporilor, iar volumul total al porilor este, de asemenea, relativ mic, $0,113 \text{ cm}^3/\text{g}$.

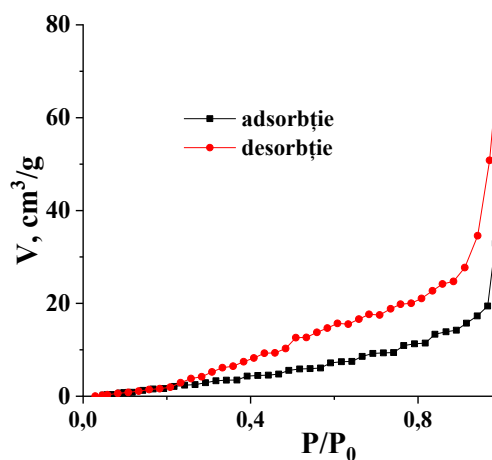


Fig. 15. Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 la 77 K pentru **29a**.

Proprietățile de sorbție a solvenților. Figura 16 (a), (b) prezintă imaginile comparative ale cristalelor sintetizate **29** și formei activate **29a**, însoțite de spectrele IR corespunzătoare care se afișează cu profiluri similare. Capacitatea de sorbție a compusului activat **29a** a fost investigată și pentru molecule mici folosind ca oaspeți solvenții formamidă și izobutanol, iar tehnicile spectroscopice FTIR/RMN au elucidat aceste procese. Prezența moleculelor de solvent în cavitățile compusului a fost identificată în spectrele IR și RMN înregistrate. Prezența izobutanolului a fost confirmată de banda $\nu(\text{OH})$ la 3385 cm^{-1} și benzile $\nu(\text{CH})$ la $2952\text{--}2871\text{ cm}^{-1}$ (Figura 16, c). În cazul formamidei sunt bine vizibile benzile $\nu(\text{C=O})$ la 1700 cm^{-1} și $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ la 3308 și 3169 cm^{-1} (Figura 16, d).

Capacitatea de schimb cationic. Produsul **29a** a fost introdus în soluția apoasă de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentrația $0,2\text{ M}$ timp de două săptămâni. Cristalele și-au schimbat culoarea de la galben-portocaliu la verde (Figura 16, e) iar spectroscopia de absorbție atomică a indicat substituirea cationilor de $\text{Cd}(\text{II})$ de către $\text{Cu}(\text{II})$ în proporție de circa 99% . Stabilitatea structurală a compusului **29** în procesele de modificare post-sinteză a fost evaluată utilizând tehnica PXRD. Difractogramele PXRD pentru produșii modificați indică păstrarea cristalinității acestora.

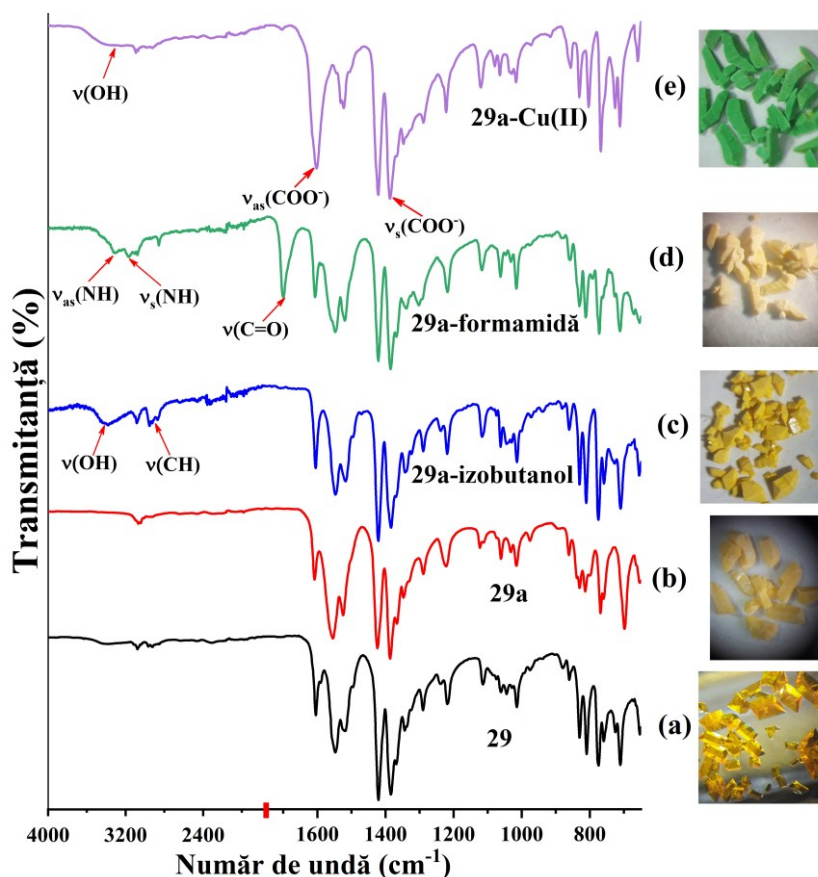


Fig. 16. Spectrele IR și imaginile pentru compusul **29 și formele modificate ale acestuia: (a) **29**; (b) **29a** activat; (c) **29a**-izobutanol; (d) **29a**-formamidă; (e) produsul **29a**-Cu(II).**

4.2. Polimeri coordinativi ce conțin liganzi mono- și dicarboxilat

În continuare s-a cercetat potențialul diferitor acizi mono- și dicarboxilici în formarea structurilor polimerice pe bază de ligand azinic. Sintezele ce derivă de la precursorii indicați în Figura 17 au rezultat cu obținerea a opt *PCi*.

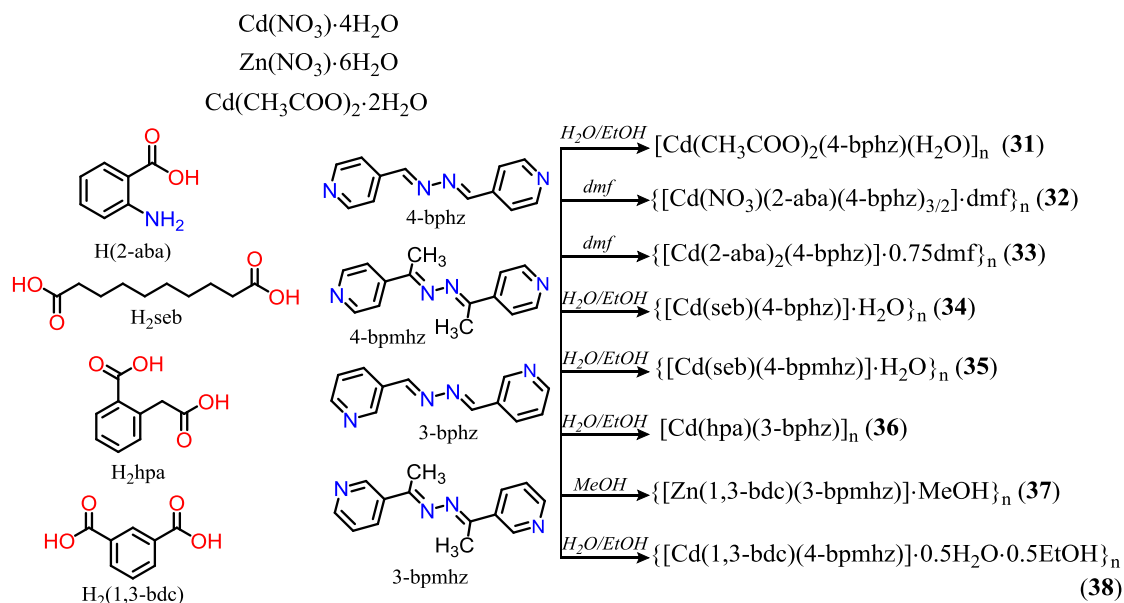


Fig. 17. Schema de sinteză a compușilor 31-38.

Pornind de la cel mai simplu ligand monocarboxilat, acetatul, apoi continuând sintezele cu acidul 2-aminobenzoic au fost obținuți *PCi* **31-33** cu structură 1D. Înlocuind liganzii de monocarboxilat cu dicarboxilat rezultați din acizii sebacic, homoftalic și izoftalic au fost obținuți *PCi* 2D **34-38**. Rolul decisiv al celui de-al doilea grup carboxilic în extinderea structurii este evident din *PC* 1D **33** cu structură de tip lanț dublu (Figura 18, a) împreună cu analogii structurali descriși pe bază de 2-tiofencarboxilat, toți fiind obținuți cu utilizarea acizilor monocarboxilici, și arată ca niște precursori structurali pentru rețelele 2D. Cele cinci rețele izostructurale 2D **34-38** sunt construite în mod similar din structuri cu lanț dublu bazate pe blocuri de construcții metalice $[\text{M}_2(\text{CO}_2)_4]$ interconectate de liganzii azinici ca piloni dubli (Figura 18, c, d). Rețelele 2D găzduiesc molecule de solvent în spațiul intermediar. Împachetarea favorabilă încrucișată a *PC* unidimensional **33** cu includerea moleculelor *dmf* în pori (Figura 18, b) a permis urmărirea proceselor de schimb a solventilor care au avut loc fără degradarea lanțurilor coordinative.

În funcție de modurile de coordinare a grupei carboxilat, benzile de întindere ν_{as} și ν_{s} sunt poziționate la valori particulare în spectru, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$. Banda caracteristică grupări azometinice $\nu(\text{C}=\text{N})$ poate fi identificată în intervalul $\sim 1633\text{--}1608 \text{ cm}^{-1}$. Moleculele de solvent *dmf* prezintă o bandă intensă $\nu(\text{C}=\text{O})$ la 1669 cm^{-1} pentru compusul **33** și mai puțin intensă la 1663 cm^{-1} pentru **32**.

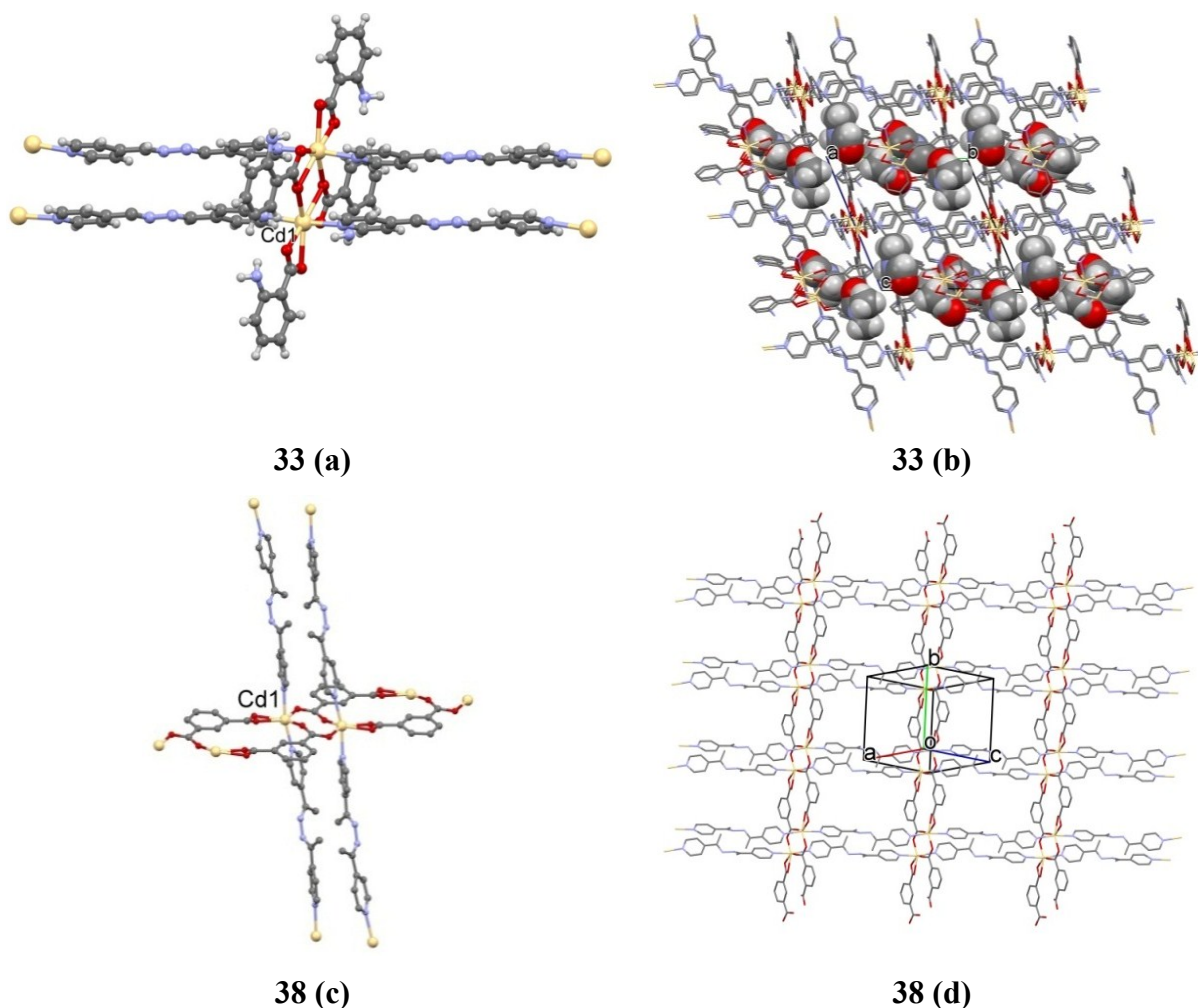


Fig. 18. (a) Fragment al lanțului coordinativ din 33; (b) împachetarea cristalină cu indicarea moleculelor de solvatare *dmf* acomodate în 33; (c) fragment al rețelei coordinative din 38; (d) reprezentarea rețelei coordinative în 38.

Împachetarea încrucișată a lanțurilor duble în compusul **33** a dus la formarea de canale în care sunt localizate moleculele oaspete *dmf*. Acest compus are o structură similară cu *PC* **29**, care a demonstrat capacitatea de a substitui moleculele oaspete. Această proprietate a fost investigată și pentru compusul **33**. În acest scop, cristalele compusului **33** au fost imersate în solvenții MeOH, EtOH și H₂O. Modificările post-sinteză au fost examinate prin spectroscopia IR și analiza PXRD (Figura 19 și 20). Spectrele IR înregistrate au indicat clar înlocuirea moleculelor de dimetilformamidă cu solventul respectiv. Banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ a dispărut din spectru, iar moleculele de solvent pot fi identificate de banda largă $\nu(\text{OH})$ din regiunea $\sim 3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ și banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ la $\sim 990\text{ cm}^{-1}$. De asemenea, s-a înregistrat modificarea benzilor grupelor amino și carboxilat, cauzate probabil de formarea legăturilor de hidrogen cu moleculele de solvent incluse. Compararea difractogramelor PXRD indică că compusul își păstrează cristalinitatea după aceste modificări (Figura 20).

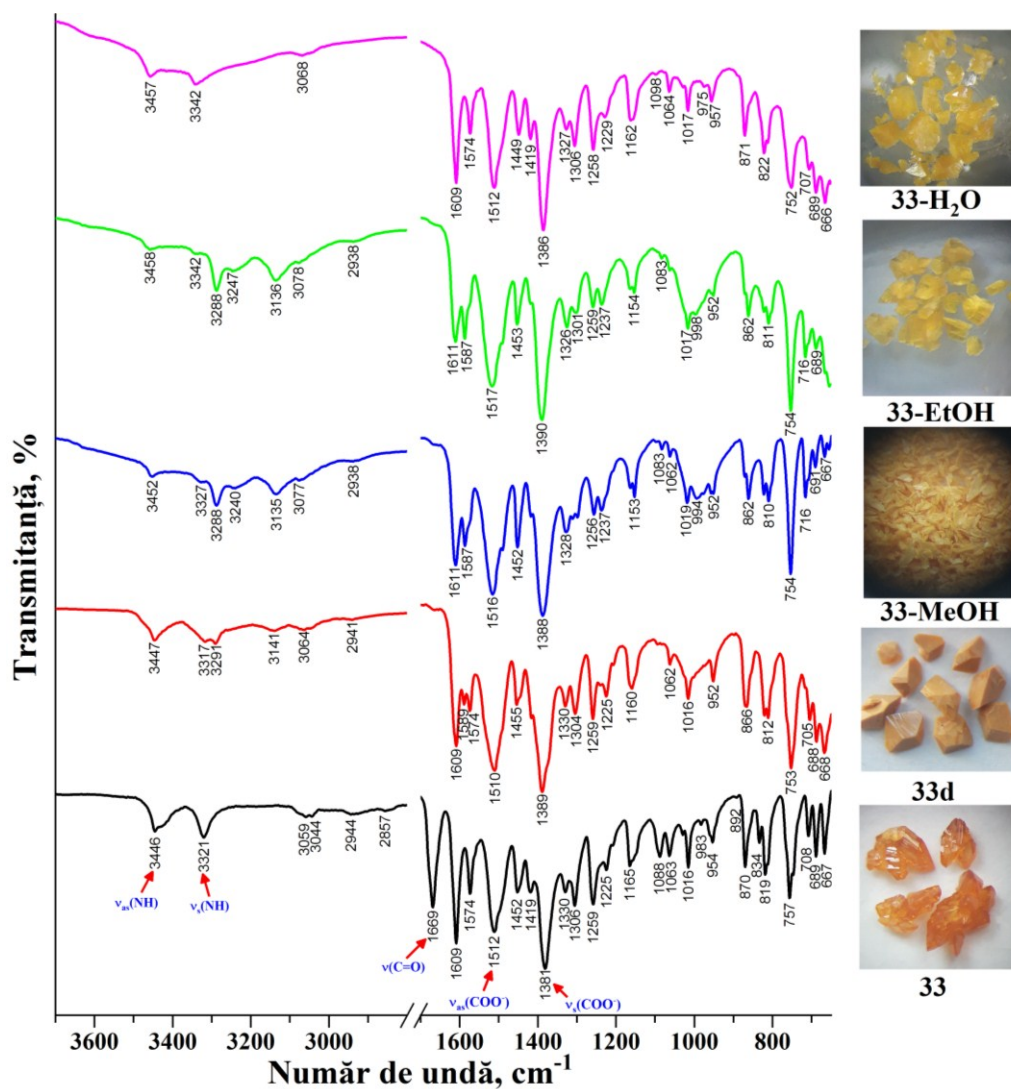


Fig. 19. Spectrele IR și imaginile cristalelor pentru compusul 33 și produsele modificate 33d, 33-MeOH, 33-EtOH și 33-H₂O.

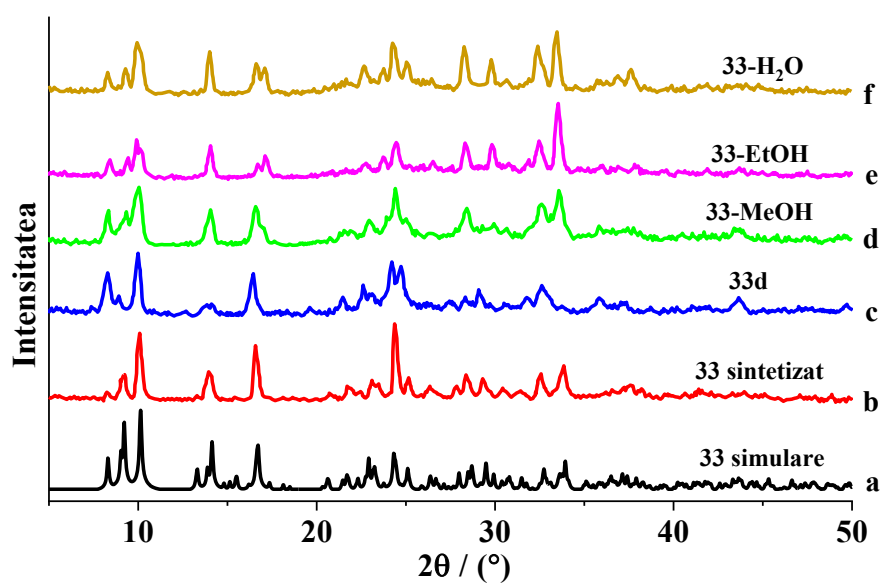


Fig. 20. Difractogramele PXRD pentru compusul 33 și produsele modificate 33d, 33-MeOH, 33-EtOH și 33-H₂O.

4.3. Polimeri coordinativi ce conțin ligandul 4,4'-bifenildicarboxilat

Selectarea liganzilor dicarboxilici distanțieri oferă posibilitatea obținerii structurilor cu cavități largi. În continuare, utilizarea acidului bifenil 4,4'-dicarboxilic în comun cu liganzii azinici metilați *3-bpmhz*, *4-bpmhz* și azometinic *bda4bPy* au condus la obținerea a trei *PCi* 3D conform schemei din Figura 21. Cu ligandul azinic dicarboxilic sintetizat *4-dbahz* a fost obținut un *PC* 3D al Cd(II).

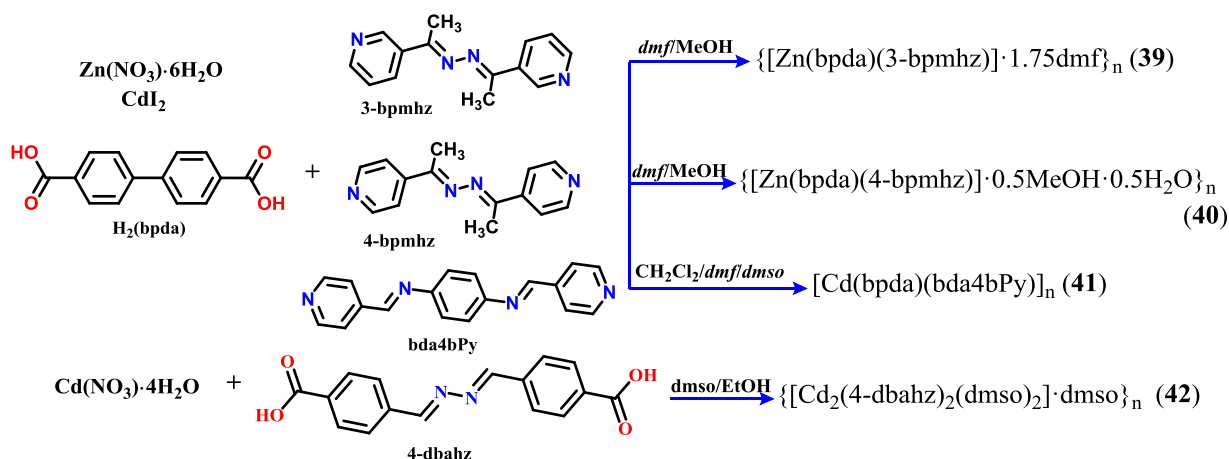


Fig. 21. Schema de sinteză pentru compușii 39-42.

În compusul **39** la cationul de Zn coordonează monodentat doi liganzi de carboxilat *bpda* și doi liganzi azinici *3-bpmhz*. Cationul Zn(II) adoptă o geometrie tetraedrică N_2O_2 (Figura 22, a) generând o rețea 3D de tip diamant cu canale mari în care se localizează molecule de *dmf* și care constituie 26,1% ($842,74 \text{ \AA}^3$) din volumul celulei elementare (Figura 22, b).

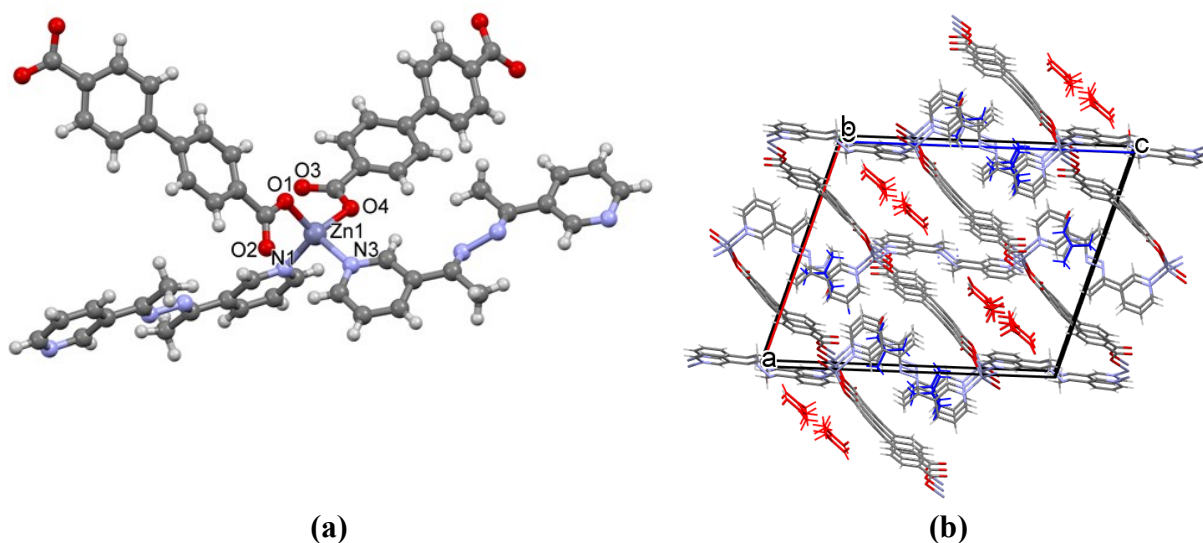


Fig. 22. (a) Cationul metalic Zn(II) și înconjurarea coordinativă din compusul 39; (b) împachetarea rețelilor evidențiind moleculele *dmf* incluse.

În compusul **40** la cationul de Zn coordinează trei liganzi dicarboxilat, unul monodentat iar ceilalți doi bidentat punte cu formarea unității binucleare. Aceștia formează o rețea 2D zinc-dicarboxilat, aceste rețele sunt unite de liganzii azinici perpendicular ce conduc la formarea rețelei 3D. Interpenetrarea acestor rețele a condus la micșorarea semnificativă a suprafeței accesibile solventului. În compusul **41**, similar ca în **40** se formează o rețea 2D Cd-dicarboxilat ce conține clusteri binucleari $[\text{Cd}_2(\text{CO}_2)_4]$, iar liganzii piloni azometinici *bda4bPy* poziționați perpendicular formează o rețea tridimensională. Aceste rețele se interpenetrează în cristal și au condus la formarea canalelor largi și înguste. Golurile reprezintă 39,7% sau $1723,6 \text{ \AA}^3$ din volumul celulei elementare (Figura 23).

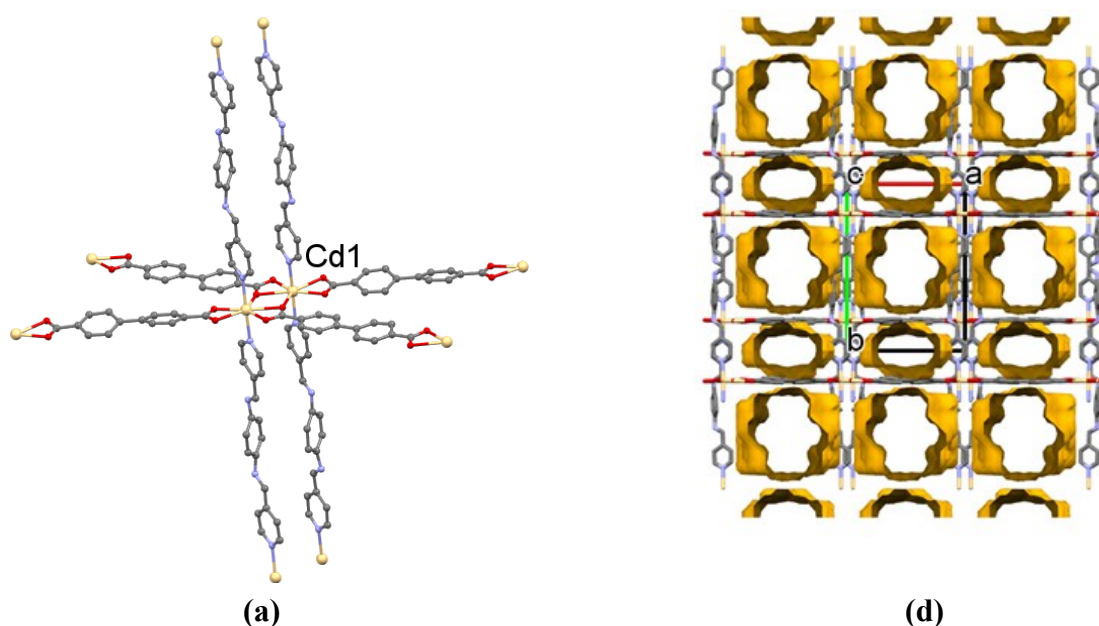


Fig. 23. (a) Reprezentarea nodului binuclear Cd(II) din 41; (b) imaginea rețelelor 3D cu indicarea suprafețelor accesibile solventului.

Un ligand nou azinic dicarboxilic 1,2-bis(acid benzoic-4-ilmetilen)hidrazină (**4-dbahz**) a fost obținut în urma reacției de condensare dintre 4-carboxibenzaldehida și sulfatul de hidrazină (Figura 24, a). Reacția dintre **4-dbahz** și $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în amestecul de solvenți *dms*o:EtOH a rezultat cu obținerea unui PC 3D cu compoziția $\{[\text{Cd}_2(4\text{-dbahz})_2(\text{dms}o)_2] \cdot \text{dms}o\}_n$ (**42**). Compusul cristalizează în sistemul triclinic. Rețeaua coordinativă este construită din clusteri tetranucleari centrosimetrice $[\text{Cd}_4(\text{COO})_8]$ cu distanțele $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ de 3,93, 3,98 și 6,62 Å. Fiecare atom de metal adoptă o geometrie de coordinare bipiramidal-pentagonală O_7 ce derivă de la patru liganzi **4-dbahz** și o moleculă de *dms*o punte pentru Cd1, iar pentru Cd2 de la trei liganzi **4-dbahz** și două molecule *dms*o coordonate în mod punte și monodentat (Figura 24, b). Clusterii conectați prin liganzii **4-dbahz** au condus la o rețea 3D de tipul $\alpha\text{-Po}$ (Figura 24, c).

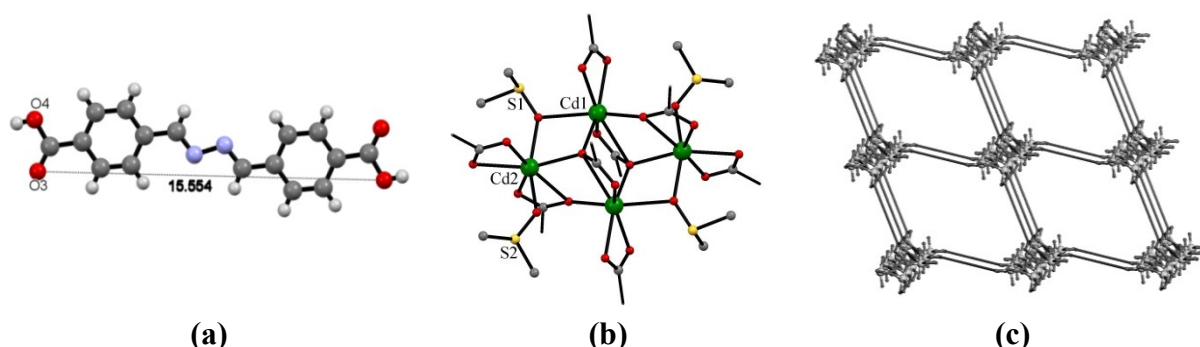


Fig. 24. (a) Structura ligandului 4-dbahz; (b) structura clusterului tetranuclear $[\text{Cd}_4(\text{COO})_8]$ în compusul 42; (c) structura rețelei 3D.

4.4. Proprietățile fotoluminescente ale compușilor ce conțin anioni carboxilat

Examinarea comparativă a spectrelor fotoluminescente în șirul compușilor carboxilați relevă emisii joase care au origine în împachetările cristaline cu aranjarea cromoforilor în moduri nefavorabile pentru emisia puternică și prezența cavităților umplute cu solvenți. Când trecem de la compuși sintetizați la formele lor desolvatate, observăm reținerea formelor spectrelor FL pentru **32/32d**, **33/33d** și **37/37d** și redistribuirea poziției vârfurilor de emisie pentru **38/38d**, însoțită de creșterea semnificativă în intensitate a emisiilor pentru formele desolvatate care permit sugerarea acestor sisteme ca senzori pentru molecule mici. Deoarece intensitatea principală a emisiilor pentru eşantioanele **31-38** este concentrată în intervalul 500-600 nm (Figura 25, a), acestea pot fi considerate ca materiale utile pentru obținerea unor surse de iluminat galbene și galbene-verzi. Spectrele de emisie pentru formele cu solvenți substituiți ale compusului **33** arată sensibilitatea acestui compus în procesul de schimb a moleculelor oaspete în special compusul manifestă o selectivitate înaltă pentru moleculele de etanol (Figura 25, b). Aceste măsurători relevă faptul că compusul ar putea fi aplicat în domeniul senzorilor pentru detectarea moleculelor de dimensiuni mici.

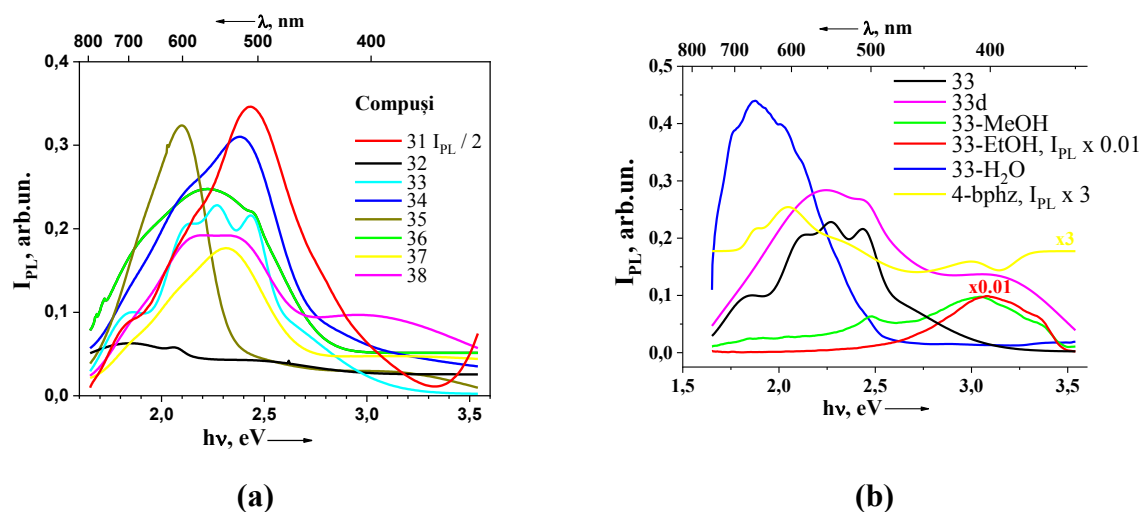


Fig. 25. Spectrele FL: (a) compușii 31-38; (b) compusul 33 și formele modificate.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Metodele de sinteză ce presupun difuzia lentă a soluțiilor reactante sau evaporarea lentă a solventului sunt eficiente pentru sinteza polimerilor coordinativi ai Zn(II)/Cd(II) cu liganzi micști de tipul azinici/azometinici N,N'-donori și diferiți anioni anorganici sau organici de tipul carboxilaților. În rezultat au fost obținute 42 combinații complexe, 21 PC – 1D, 11 – 2D, 7– 3D și 3 compuși binucleari.
2. Analizând rolul componentelor structurale în extinderea polimerilor coordinativi s-a stabilit că liganzii azinici/azometinici îndeplinesc doar rol de punte bidentată, iar ligandul anionic anorganic/organic joacă un rol semnificativ în aceste sisteme reactante. Anionii iodură voluminoși, coordinați monodentat la metal, dirijează coordinarea liganzilor punte azinici doar într-o singură direcție, cu formare de lanțuri coordinative (**1-6**). Anionii azotat, de asemenea, nu îndeplinesc rol de punte, dar se atestă o tendință spre formarea de rețele coordinative pentru compușii Cd(II) (**10** și **11**). Anionul sulfat în calitate de ligand polidentat a condus la formarea rețelelor 2D și 3D (**13, 15-19**). În compușii ce conțin liganzi monocarboxilat (**23-33**), se formează lanțuri unice sau lanțuri duble de tip scară alcătuite din blocuri de construcție $[M_2(CO_2)_4]$. În compușii cu liganzi dicarboxilat (**34-38**), cea de-a doua grupă carboxilat conectează lanțurile duble și conduce la formarea rețelelor 2D. Compușii ce conțin ligandul bifenil dicarboxilat (**39-42**) generează rețele metal-carboxilat, care mai departe sunt interconectate de liganzii piloni N,N'-donori și conduc la formarea rețelelor metal-organice 3D. În compusul **42**, grupele carboxilat și cationii Cd(II) formează clusteri tetranucleari $[Cd_4(COO)_8]$, care sunt interconectați de liganzii dicarboxilat cu formarea rețelei 3D. În unele cazuri s-a stabilit că solvenții polari cum ar fi *dmf* și apa pot împiedica coordinarea liganzilor punte la metal, respectiv formarea polimerului coordinativ (compușii **12, 14** și **20**).
3. S-a demonstrat posibilitatea formării, cu aceste componente structurale, a compușilor cu cavități ce conțin molecule de cristalizare incluse, astfel împachetarea încrucișată a lanțurilor în polimerii coordinativi 1D (**9, 15, 16, 29, 30, 32** și **33**) a condus la formarea canalelor, în compușii 2D (**11, 23, 34, 35, 37** și **38**) împachetările rețelelor generează canale sau cavități inter-strat, iar împachetarea rețelelor 3D (**18, 39-42**), de asemenea, a rezultat cu formarea cavităților cu solvenți de cristalizare. În compusul 3D **41** s-au format goluri voluminoase ce ocupă ~ 40% din volumul *CE*.
4. S-a demonstrat că activitatea fotoluminescentă în aceste serii de compuși, ce conțin cationi de Zn(II)/Cd(II) cu configurație electronică completă d^{10} , este determinată în principal de liganzii azinici/azometinici și dictată de împachetarea cristalină și amplasarea luminoforilor. Seria iodurilor cu împachetare cristalină compactă și fără solvenți de cristalizare prezintă intensități mai înalte decât liganzii azinici individuali. Pe măsura

extinderii structurilor coordinative spre rețele 3D, s-a constatat o scădere semnificativă a emisiei FL, mai joasă decât liganzii luminofori, care are origine în rețeaua cristalină mai puțin densă cu prezența cavităților ce conțin molecule de solvent. Desolvatarea compușilor ce conțin anioni anorganici relevă o creștere nesemnificativă a intensității de emisie. Curbele de emisie în seria iodurilor și azotaților prezintă profiluri similare cu maxime în regiunea galbenă a spectrului, iar în cazul sulfatilor se constată o deplasare spre regiunea albastră în raport cu liganzii luminofori. În cazul compușilor desolvatați ce conțin anioni carboxilat se constată reținerea profilurilor spectrale sau redistribuirea poziției vârfurilor de emisie însoțită de creșterea semnificativă în intensitate ceea ce permite sugerarea acestor sisteme ca senzori pentru molecule mici sau surse de iluminat galbene și galbene-verzi.

5. Pentru *PCi* 1D **29** și **33**, ce conțin canale largi, a fost demonstrată capacitatea selectivă de sorbție și schimb a moleculelor oaspete, cum ar fi sorbția moleculelor de izobutanol, formamidă și respectiv apă, metanol, etanol. Pentru compusul **29** a fost demonstrat schimbul cationilor de Cd(II) cu cationi de Cu(II).
6. A fost demonstrată particularitatea cromatică a cristalelor incolore **6** și **8** în baza izomeriei conformaționale a ligandului azinic. Răsucirea ligandului de la conformația *transoid* planară la conformația *cisoid* nonplanară în jurul legăturii N-N, provoacă deformarea sistemului de conjugare de-a lungul lanțului azinic, ceea ce duce la absența culorii pentru aceste cristale în comparație cu restul care sunt galbene-oranj.
7. Studiul curbelor termoanalitice a demonstrat faptul că stabilitatea termică în aceste serii de compuși este dependentă de natura anionului. Astfel, complexii cu anioni azotat prezintă stabilitate redusă. Complexii cu anioni iodură se descompun mai lent și la temperaturi mai înalte, iar complexii cu anioni sulfat sunt cei mai stabili cu profiluri ale curbelor TG mai complexe.
8. A fost elucidată stabilitatea chimică a liganzilor azometinici. S-a demonstrat că ligandul biperidin azometinic în condițiile de sinteză suferă scindare solvolică a legăturii azometinice și duce la formarea complexilor cu ligandul derivat piridin azometinic. S-a stabilit că reacția de solvoliză reprezintă o condiție sintetică necesară pentru obținerea complexilor cu acest ligand.
9. Analiza spectrelor IR, înregistrate pentru compuși, este în corespundere cu informațiile oferite de datele cristalografice și indică orientativ particularitățile de coordinare a liganzilor la metal. Astfel, s-a constatat că coordinarea monodentată a grupei carboxilat (**27** și **39**) deplasează banda $\nu_s(\text{COO}^-)$ spre numere de undă mai mici (1360 cm^{-1}), în raport cu valorile pentru coordinarea bidentată ($\sim 1385\text{ cm}^{-1}$). De asemenea, s-a constatat că această bandă este deplasată spre numere de undă mai mari ($\sim 1415\text{ cm}^{-1}$) în compușii cu carboxilați alifatici (**31**, **34** și **35**).

BIBLIOGRAFIE

1. LIU, Jian, THALLAPALLY, P.K., MCGRAIL, B.P., BROWN, D.R., LIU, Jun. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks. In: *Chemical Society Reviews*, 2012.vol. 41, nr. 6, pp. 2308-2322. ISSN 1460-4744.
2. LI, J.-R., SCULLEY, J., ZHOU, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. In: *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, nr. 2, pp. 869-932. ISSN 0009-2665.
3. WANG, Z., COHEN, S.M. Tandem Modification of Metal–Organic Frameworks by a Postsynthetic Approach. In: *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, nr. 25, pp. 4699-4702. ISSN 1521-3773.
4. METELITSA, A.V., BURLOV, A.S., BEZUGLYI, S.O., BORODKINA, I.G., BREN, V.A., GARNOVSKII, A.D., MINKIN, V.I. Luminescent complexes with ligands containing C=N bond. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2006, vol. 32, nr. 12, pp. 858-868. ISSN 1608-3318.
5. HALDER, A., BHATTACHARYA, B., SEN, R., GHOSHAL, D. Structural Diversity in Zn(II) Coordination Polymers Constructed by Linear N,N'-Donor Linker and Different Pseudohalides: Sorption Study and Luminescent Properties. In: *ChemistrySelect*, 2017, vol. 2, nr. 20, pp. 5783-5792. ISSN 2365-6549.
6. MAHMOUDI, G., MORSALI, A. Three new HgII metal–organic polymers generated from 1,4-bis(n-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2009, vol. 362, nr. 9, pp. 3238-3246. ISSN 0020-1693.
7. ZHENG, S.-L., CHEN, X.-M. Recent Advances in Luminescent Monomeric, Multinuclear, and Polymeric Zn(II) and Cd(II) Coordination Complexes. In: *Australian Journal of Chemistry*, 2004, vol. 57, nr. 8, pp. 703-712. ISSN 1445-0038.
8. YAM, V.W.-W., LO, K.K.-W. Luminescent polynuclear d¹⁰ metal complexes. In: *Chemical Society Reviews*, 1999, vol. 28, nr. 5, pp. 323-334.
9. MISHRA, A., KIM, H., LEE, S.C., MIN, J., LEE, M.H., CHI, K.-W. Cadmium(II) and zinc(II) coordination polymers built with an ethynyl backbone containing an unsymmetrical amide ligand: Syntheses, crystal structures, and photoluminescent properties. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2013, vol. 405, pp. 77-82. ISSN 0020-1693.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

Articole în reviste științifice cotate în baza de date ISI și SCOPUS.

1. **LOZOVAN, V.**, COROPCEANU, E.B., BOUROSCH, P.N., MICU, A., FONARI, M.S. Coordination Polymers of Zn and Cd Based on Two Isomeric Azine Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Luminescence Properties. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 45, nr. 1, pp. 11-21. ISSN 1070-3284, 1608-3318.
2. **LOZOVAN, V.**, CH. KRAVTSOV, V., COROPCEANU, E.B., ROTARU, P., SIMINEL, A.V., FONARI, M.S. Binuclear and polymeric Zn(II) and Cd(II) coordination compounds with chromophore N-((pyridin-4-yl)methylene)benzene-1,4-diamine obtained in situ: Preparation, structural and spectroscopic study. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2019, vol. 491, pp. 42-51. ISSN 0020-1693.
3. **LOZOVAN, V.**, CH. KRAVTSOV, V., GORINCIOI, E., ROTARU, A., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, N., FONARI, M.S. Chromism, positional, conformational and structural isomerism in a series of Zn(II) and Cd(II) coordination polymers based on methylated azine N,N'-donor linkers. In: *Polyhedron*, 2020, vol. 180, pp. 114411. ISSN 02775387.
4. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.Ch., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, Anatolii V., KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. Water-sulfate anion interplay in the evolution of solid state architectures and emission properties of Zn and Cd coordination networks with four azine ligands. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, vol. 286, pp. 121312. ISSN 0022-4596.
5. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.Ch., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, Nikita, KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. Seven Zn(II) and Cd(II) 1D coordination polymers based on azine donor linkers and decorated with 2-thiophenecarboxylate: Syntheses, structural parallels, Hirshfeld surface analysis, and spectroscopic and inclusion properties. In: *Polyhedron*, 2020, vol. 188, pp. 114702. ISSN 0277-5387.
6. KRAVTSOV, V.C., **LOZOVAN, V.**, SIMINEL, N., COROPCEANU, E.B., KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. From 1D to 2D Cd(II) and Zn(II) Coordination Networks by Replacing Monocarboxylate with Dicarboxylates in Partnership with Azine Ligands: Synthesis, Crystal Structures, Inclusion, and Emission Properties. In: *Molecules*, 2020, vol. 25, nr. 23, pp. 5616.

**Rezumate în culegeri științifice, însoțite de poster, prezentate și publicate la
Conferințe Naționale și Internaționale.**

1. **LOZOVAN, V.**, COROPCEANU, E.B., BOLD, V., BOUROSH, P.N. Sinteza noilor liganzi dipiridinici și asamblarea compușilor coordinativi în baza lor. In: *A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie*, Ediția a XXXIV-a, 04 – 07 oct., 2016, Călimănești-Căciulata, România, P.S.II. – 14, p. 14.
2. **LOZOVAN, V.**, COROPCEANU, E.B., BOUROSH, P.N. Synthesis and crystal structure of 1D Coordination Polymer Zn(II) with Schiff-base N,N'-Type Ligand. In: *Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society*. 21-22 sept., 2017, Chișinău, Moldova: IFA, PS-20, p. 60, ISBN 978-9975-9787-1-2.
3. **LOZOVAN, V.**, COROPCEANU, E.B., BOUROSH, P.N. New two-dimensional CdII coordination polymer bearing decanedioic acid and 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene units/ligands. In: *A XXVI-a sesiune de comunicări științifice "Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari"* Ediția a XXVI-a, 5-6 oct., 2017, Iași, P15, p. 56.
4. **LOZOVAN, V.**, COROPCEANU, E.B., BOUROSH, P.N. Synthesis And Crystal Structures Of cadmium 1D Coordination Polymers With Schiff-Base N,N'-Type Ligands. In: *27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry*, 2–6 oct., 2017, Nizhny Novgorod, p. 217, CZU: 061.6(471.41)+54:006.16.
5. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH., COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Two Three-Dimensional Cd(II) Coordination Polymers Based On Isomeric Bidentate Schiff Base Ligands. In: *XIII Международная научная конференция „Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”* 1–6 iul., 2018, Суздаль, Россия, p. 206. ISBN 978-5-904580-56-8.
6. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH., COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. New Ditopic Ligand 4-((Pyridin-4-Ylmethylene)Amino)Aniline - A Useful Linker In Crystal Design Of Binuclear And Polymeric Zn Coordination Compounds. In: *XIII Международная научная конференция „Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”* 1–6 iul., 2018, Суздаль, Россия, p. 205. ISBN 978-5-904580-56-8.
7. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH., COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. From Binuclear Complex To Two-Dimensional Coordination Polymer Originated From Zinc Sulfate And 4-Bis(4-Pyridyl)-2,3-Diaza-1,3-Butadiene Ligand, In: *XX Ukrainian Conference On Inorganic Chemistry*, 17-20 sept., 2018, Dnipro, Ukraine, P16, p. 42. ISBN 978-966-981-038-0.
8. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH., COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Coordination network based on {Cd₄} node and new linker 4,4'-(hydrazine-1,2-

- diylidenebis(methanylylidene)) dibenzoic acid. In: *9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Ediția a 9-a, 25-28 sept., 2018, Chișinău, Moldova: IFA, P25, p. 136. ISBN 978-9975-142-35-9.
9. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., ROTARU, P., PETUHOV O., FONARI, M.S. Thermal Analysis Of Binuclear Zn(II) Coordination Compound And New Bidentate Ligand, In: *The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12)*. 27-30 aug., 2018, Brasov, Romania, PS2.171, p. 537. ISBN 978-3-940237-50-7.
 10. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. One-dimensional coordination polymers of Zn and Cd assembled from 2-thiophenecarboxylic acid and 1,2-bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine ligands. In: *XXXV-Th Romanian Chemistry Conference*. Ediția a XXXV-a, 2-5 oct., 2018, Călimănești-Căciulata, Romania P.S.II.-28, p. 219.
 11. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Thermal analysis of Zn(II) coordination polymer assembled via organic and inorganic bridging ligands. In: *28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry – Eugen Segal – of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28) & 2nd Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry of Moldova (MoldTAC2)*. 9-10 May, 2019, West University of Timișoara (UVT), P34, p. 67. ISBN 978-606-675-208-4.
 12. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, PETUHOV O., V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Thermal analysis of Cd(II) coordination polymers assembled from bridging sulfate anions and N,N'-donor Schiff base ligands. In: *5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019)*. 27-30 aug., 2019, Rome, Italy, PS2,017, p. 307. ISBN 978-3-940237-59-0.
 13. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. 1D double chain Cd(II) coordination polymers assembled from 2-thiophenecarboxylic acid and N,N'-bipyridyl ligands. In: *Progrese În Știința Compușilor Organici Și Macromoleculari. A 27-a Sesiune de Comunicări Științifice*, 2-4 oct., 2019, Iași, P21, p. 86.
 14. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Two- And Three-Dimensional Cd(II) Coordination Polymers Assembled From Bridging Sulfate Anions And Isomeric N,N'-Donor Schiff Base Ligands. In: *International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry*, 9-11 oct., 2019, Chisinau, Republic of Moldova, P56, p. 122. ISBN 978-9975-62-428-2.
 15. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Two

- Isomorphous 1D Coordination Polymers Derived From Zn(II) And Cd(II) Iodide And Bridged N,N'-Donor Azomethine Ligand. In: *International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry*, 9-11 oct., 2019, Chisinau, Republic of Moldova, P57, p. 123. ISBN 978-9975-62-428-2.
16. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Single And Double Chain Zn(II) Coordination Polymers Based On Isomeric Bidentate Schiff Base Ligands. In: *International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry*, 9-11 oct., 2019, Chisinau, Republic of Moldova, P58, p. 124. ISBN 978-9975-62-428-2.
 17. GORINCIOI, E., **LOZOVAN, V.** Dosy NMR Studies Of Some Zn(II) And Cd(II) Coordination Polymers Based On Methylated N,N'-Donor Azine Ligands. In: *International Conference Achievements And Perspectives Of Modern Chemistry*, 9-11 oct., 2019, Chisinau, Republic of Moldova, P18, p. 84. ISBN 978-9975-62-428-2.
 18. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Conformational Behavior Of N,N'-Donor Azine Ligands In The Crystals Of 1D Coordination Polymers Zn(II) And Cd(II) In: *Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые Материалы И Перспективные Технологии"* 30 oct.-1 noi., 2019, Москва, Россия, P50, ISBN 978-5-6043996-2-0.
 19. **LOZOVAN, V.**, KULIKOVA, O.V., KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. Luminescent Properties Of Cd(II) Coordination Polymer Assembled From 2-Thiophenecarboxylic Acid and 1,2-Bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine Ligands. In: *12-Th International Conference "Electronic Processes In Organic And Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*, 1-5 iun., 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, p. 239.
 20. **LOZOVAN, V.**, KRAVTSOV, V.CH, COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S. 2D Cd(II) coordination polymer assembled from sebacic acid and 1,2-bis(pyridin-4-ylethylidene)hydrazine ligands. In: *Международный молодежный научный форум "Ломоносов-2020"*, 10-27 noi., 2020, МГУ Ломоносов, Москва, p. 675. ISBN 978-5-00171-642-6.

Cerere de brevet de invenție:

LOZOVAN Vasile, FONARI Marina, KRAVȚOV Victor, SIMINEL Nikita, COROPCEANU Eduard, KULIKOVA Olga, COSTRIUCOVA Natalia; *Polimer coordinativ unidimensional al cadmiului(II) în baza liganzilor 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină și acid 2-aminobenzoic, care manifestă capacitate de schimb de solvenți și activitate fotoluminescentă*. Cerere de brevet de invenție, Nr. de înr. 6732, 16 oct. 2020.

ADNOTARE

la teza cu titlul „**Sinteza și caracterizarea polimerilor coordinativi ai Zn(II) și Cd(II) în baza liganzilor punte azinici și azometinici**”, înaintată de pretendentul **LOZOVAN Vasile**, pentru conferirea gradului științific de doctor în științe chimice, la specialitatea 141.01.

“Chimie Anorganică”.

Structura tezei: Teza a fost realizată în cadrul Institutului de Chimie, laboratorului Chimie Coordinativă. Lucrarea este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 264 de titluri, 126 pagini text de bază, 103 figuri și 4 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 27 lucrări științifice, inclusiv: o cerere de brevet de invenție; 6 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS; 20 rezumate prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale.

Cuvinte-cheie: sinteză, polimeri coordinativi, liganzi azinici și azometinici, structură cristalină, caracterizare spectroscopică, fotoluminescență.

Scopul lucrării constă în sinteza și caracterizarea polimerilor coordinativi în baza cationilor Zn(II)/Cd(II) și liganzilor punte azinici și azometinici de tipul N,N'-donori în comun cu diferiți liganzi anorganici și organici, studierea proprietăților fotoluminescente și de sorbție.

Obiectivele cercetării: sinteza polimerilor coordinativi în baza cationilor Zn(II)/Cd(II) utilizând liganzi punte azinici/azometinici de tipul N,N'-donori și diferiți anioni anorganici sau organici; studierea structurii cristaline și analiza rolului ligandului anionic și solventului în extinderea și modelarea structurii polimerice; funcționalizarea compușilor sintetizați prin procedee de eliminare sau substituie a moleculelor oaspete; investigarea stabilității termice și chimice; investigarea corelației structură-proprietate în funcție de liganzii componenți, în special în cazul manifestării proprietăților fotoluminescente și de sorbție.

Noutatea și originalitatea științifică: utilizând săruri anorganice de Zn(II)/Cd(II), liganzi punte azinici/azometinici și liganzi de tip carboxilat au fost obținuți, prin metoda difuziei lente a soluțiilor reactante sau evaporării lente a solventului, 42 compuși coordinativi dintre care 39 sunt cu structură polimerică uni-, bi- și tridimensională.

Problema științifică soluționată constă în identificarea materialelor cu structură poroasă, cu capacitate de sorbție a moleculelor mici și cu proprietăți fotoluminescente.

Semnificația teoretică constă în elucidarea modalității de autoasamblare a polimerilor coordinativi și stabilirea rolului ligandului anionic și solventului în extinderea și modelarea polimerilor coordinativi. De asemenea, a fost elucidată corelația structură-proprietate în compușii sintetizați și posibilitățile de ajustare a dimensiunii porilor în funcție de liganzii utilizați.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în extinderea gamei de compuși cu structură poroasă în bază de polimeri coordinativi ai cadmiului(II) și zincului(II) cu proprietăți fotoluminescente și capacitate de sorbție și schimb a moleculelor de dimensiuni mici.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice au fost utilizate parțial în procesul instructiv-educativ desfășurat în cadrul UST. Activitatea fotoluminescentă și capacitatea de sorbție și schimb ale moleculelor oaspete sugerează posibilitatea utilizării compușilor coordinativi cu structură poroasă în domeniul senzorilor pentru detectarea moleculelor de dimensiuni mici.

АННОТАЦИЯ

к диссертации „Синтез и характеристика координационных полимеров Zn(II) и Cd(II) на основе азиновых и азометиновых мостиковых лигандов”, представленной ЛОЗОВАН Василием, соискателем на степень доктора химических наук по специальности 141.01. “Неорганическая Химия”.

Структура диссертации: Диссертация выполнена в Институте Химии, в лаборатории Координационной Химии. Написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 264 наименований, 126 страниц основного текста, 103 рисунков и 4 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 27 научных работах, в том числе: заявку на выдачу патента; 6 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных ISI и SCOPUS; 20 тезисы докладов представлены и опубликованы на Национальных и Международных Конференциях.

Ключевые слова: синтез, координационные полимеры, азиновые лиганды, кристаллическая структура, спектроскопическая характеристика, фотолюминесценция.

Целью диссертации является синтез и характеристика координационных полимеров на основе катионов Zn(II)/Cd(II) и азиновых и азометиновых мостиковых лигандов типа N,N'-доноров, вместе с различными неорганическими и органическими лигандами, исследование эмиссионных и сорбционных свойств.

Задачи исследования: синтез координационных полимеров на основе солей цинка(II) и кадмия(II) с использованием метода смешанных лигандов, включая азиновые и азометиновые мостиковые лиганды типа N, N'-доноры и различные неорганические или органические анионные лиганды; изучение кристаллических структур новых соединений и исследование роли анионного лиганда и растворителя в расширении и моделировании полимерной структуры; функционализация синтезированных соединений процессами удаления или замещения гостевых молекул; исследование термической и химической стабильности; исследование корреляции структура-свойство по компонентным лигандам, особенно в случае проявления фотолюминесцентных и сорбционных свойств.

Научная новизна и оригинальность: начиная с неорганических солей цинка(II) и кадмия(II) и продолжая замещением неорганического аниона органическими анионами, было получено 42 координационных соединения на основе азиновых и азометиновых мостиковых лигандов, из которых 39 соединений имеют одно-, двух- и трехмерную полимерную структуру.

Решенной научной задачей является идентификация материалов с пористой структурой, способных поглощать малые молекулы и обладающих фотолюминесцентными свойствами.

Теоретическая значимость состоит в выяснении способа самосборки координационных полимеров и установлении роли анионного лиганда и растворителя в расширении и моделировании координационных полимеров. Также выяснены корреляция структура-свойство в синтезированных соединениях и возможности регулирования размера пор в зависимости от используемых лигандов.

Практическое значение диссертации заключается в расширении круга веществ с пористой структурой на основе координационных полимеров кадмия(II) и цинка(II), обладающих фотолюминесцентными свойствами и способностью к сорбции и обмену малых молекул.

Внедрение научных результатов. Научные результаты частично использованы в учебно-воспитательном процессе, проводимом в университете UST. Фотолюминесцентная активность, а также абсорбционная и обменная способность молекул-гостей предполагают возможность использования координационных соединений с пористой структурой в области сенсоров для обнаружения малых молекул.

ANNOTATION

to the thesis entitled „**Synthesis and characterization of coordination polymers of Zn(II) and Cd(II) based on azine and azomethine bridging ligands**”, submitted by the pretender **LOZOVAN Vasile**, for conferring the scientific degree of doctor in chemical sciences, specialty 141.01. “Inorganic Chemistry”.

Thesis structure: The thesis was conducted at the Institute of Chemistry, in the Coordination Chemistry laboratory. It is written in Romanian and consists of introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 264 titles, 126 pages of basic text, 103 figures and 4 tables. The obtained results were published in 27 scientific papers, including: a patent application, 6 articles in peer-reviewed journals listed in the ISI and SCOPUS database and 20 abstracts presented and published at National and International Conferences.

Keywords: synthesis, coordination polymers, azine and azomethine ligands, crystal structure, spectroscopic characterization, photoluminescence.

The purpose of this thesis is synthesis and characterization of coordination polymers based on Zn(II)/Cd(II) ions and azine/azomethine bridging ligands of N,N'-donor type and additional various inorganic and organic ligands, study of photoluminescence and sorption properties.

Research objectives: synthesis of coordination polymers based on Zn(II)/Cd(II) ions using the technique of mixed coligands including azine and azomethine bridging ligands at type N,N'-donors and various inorganic or organic anionic ligands; studying the crystal structure and elucidation of the role of the anionic ligand and the solvent in the extension and modeling of the polymeric structure; functionalization of the synthesized compounds by elimination or substitution of the guest molecules; investigation of thermal and chemical stability; investigation of structure-property relationship, especially in case of photoluminescence and sorption properties.

Scientific novelty and originality: starting from inorganic salts of zinc(II) and cadmium(II) and continuing with the substitution of the inorganic anion with organic anions, 42 coordination compounds were obtained based on azine and azomethine bridge ligands, of which 39 reveal 1D, 2D and 3D-dimensional polymeric structure.

The solved scientific problem consists in identifying materials with porous structure, capable absorbing small molecules and having photoluminescent properties.

The theoretical significance consists in elucidating the way of self-assembly of coordination polymers and establishing the role of anionic ligand and solvent in the extension and modeling of coordination polymers. The structure-property correlation in the synthesized compounds and the possibilities of adjusting the pore size depending on the used ligands have been also elucidated.

The applicative value of the thesis consists in the extension of the range of substances with porous structure based on coordination polymers of cadmium(II) and zinc(II) with photoluminescent properties and capacity of sorption and exchange of small molecules.

Implementation of scientific results. The scientific results were partially used in the instructive-educational process carried out at UST. The photoluminescent activity and the absorption and exchange capacity of the guest molecules suggest the possibility of using coordination compounds with porous structure as sensors for the detection of small molecules.

LOZOVAN VASILE

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA POLIMERILOR
COORDINATIVI AI $Zn(II)$ ȘI $Cd(II)$ ÎN BAZA LIGANZILOR
PUNTE AZINICI ȘI AZOMETINICI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 12.05.2021
Hârtie offset. Tipar offset.
Coli de tipar.: 2,2

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tiraj 50 ex.
Comanda nr. 52/21

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova