

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII AL REPUBLICII MOLDOVA
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 544.14:[546.30:546.17:546.21/.22](043.3)

VITIU ALIONA

**COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE CU
LIGANZI POLIDENTAȚI CE CONȚIN AZOT, OXIGEN ȘI SULF.
SINTEZĂ, ARHITECTURĂ STRUCTURALĂ, PROPRIETĂȚI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2021

Teza a fost elaborată în laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „Tadeusz Malinowski” al Institutului de Fizică Aplicată și în laboratorul Chimie Coordinativă al Institutului de Chimie

Conducători științifici:

BOUROȘ Paulina, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător,
Institutul de Fizică Aplicată

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

Referenți oficiali:

SPÎNU Cezar Ionuț, doctor în științe exacte, domeniul chimie, profesor universitar,
Universitatea din Craiova, România

ȚAPCOV Victor, doctor în științe chimice, conferențiar universitar,
Universitatea de Stat din Moldova

Componenta Consiliului Științific Specializat:

- 1. BULHAC Ion,** președinte, doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător;
- 2. COCU Maria,** secretar științific, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător;
- 3. GULEA Aurelian,** academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar;
- 4. LOZAN Vasile,** doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător;
- 5. BÎRCĂ Maria,** doctor în științe chimice, conferențiar universitar.

Susținerea va avea loc la 2 iulie 2021, ora 14⁰⁰ (sala mică bir. 349), în ședința Consiliului științific specializat D 141.01-21-14 din cadrul Institutului de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova. Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică „Andrei Lupan” și pe pagina web a ANACEC (www.anacip.md).

Rezumatul a fost expediat la 24 mai 2021.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
Cocu Maria, dr. în științe chimice, conf. cerc.



Conducători științifici,
Bouroș Paulina, dr. în științe chimice, conf. cer.
Coropceanu Eduard, dr. în științe chimice, prof. univ.



Autor
Vitiu Aliona



(© Vitiu Aliona, 2021)

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
CONȚINUTUL TEZEI.....	7
1. DESIGNUL, STUDIUL STRUCTURAL ȘI MODUL DE ASAMBLARE A COMPUȘILOR COORDINATIVI CE CONȚIN METALE DE TRANZIȚIE ȘI LIGANZI POLIDENTAȚI CU ATOMI DONORI N, O ȘI S.....	7
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE.....	7
3. COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE ÎN BAZA LIGANZILOR HOMO- ȘI HETEROFUNCȚIONALI. STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI.....	7
3.1. Polimeri coordinativi în baza liganzilor bipyridinici.....	7
3.2. Polimeri coordinativi cu liganzi carboxilici.....	8
3.3. Compuși coordinativi cu liganzi ce conțin atomi donori N,O.....	10
4. COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE ÎN BAZA LIGANZILOR HETEROFUNCȚIONALI. STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI PROPRIETĂȚI.....	12
4.1. Polimeri coordinativi cu liganzi ce posedă atomi donori S, O.....	12
4.2. Polimeri coordinativi asamblați în baza liganzilor cu atomi donori N, O, S.....	16
4.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor în baza liganzilor heterofuncționali.....	22
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI.....	25
BIBLIOGRAFIE.....	27
LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI.....	28
ADNOTARE.....	32
АННОТАЦИЯ.....	33
ANNOTATION.....	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța temei abordate. Interesul față de polimerii coordinativi (PC) și rețelele metalo-organice (RMO) în baza metalelor de tranziție este într-o creștere intensă datorită aplicațiilor acestora în astfel de domenii cum ar fi cataliza, optica neliniară, fotoluminescența, adsorbția, etc.

Un rol deosebit în chimia combinațiilor complexe, pe lângă înșiși atomii centrali de metal, îl au liganzii cu mai mulți atomi sau grupări donore, care pot fi atât homofuncționali cu setul de atomi donori N,N sau O,O, precum și heterofuncționali, având setul de atomi donori N,O sau N,O,S, fapt ce determină un mod mai diversificat de coordinare a acestora la centrele metalice. O caracteristică a polimerilor coordinativi care conțin liganzi polifuncționali este legată des și de transformările variabile ale acestora, în funcție de condițiile de reacție. La crearea polimerilor coordinativi un rol important i se atribuie metodelor de sinteză aplicate, printre care se pot enumera: evaporarea lentă, metoda solvotermală și ultrasonarea.

Cercetarea în chimia supramoleculară modernă nu ține doar de studiul sistemelor moleculare, al determinării structurii moleculare, dar și de cel al așa-numitelor *procese de autoasamblare*, care au dus la dezvoltarea unui număr mare de sisteme chimice diversificate, obținute atât preprogramat, cât și întâmplător. Astfel, *autoasamblarea* este asocierea spontană și reversibilă a moleculelor sau ionilor în scopul obținerii unor rețele mai voluminoase și a unui număr mare de tipuri de arhitecturi metalo-supramoleculare, având formă diferită: rafturi, scări, grile, cutii, elice, din care au rezultat materiale cu proprietăți interesante.

Scopul lucrării constă în elaborarea designului, obținerea și studiul structural al seriilor de compuși ai metalelor de tranziție cu un tip de liganzi ori cu liganzi micști cu structuri de diferită dimensionalitate (0D, 1D, 2D, 3D), caracterizarea lor prin diverse metode fizico-chimice suplimentare și identificarea potențialului aplicativ al acestora.

Realizarea scopului lucrării de cercetare include următoarele obiective: crearea materialelor noi ținând cont de geometria poliedrului de coordinare al ionului de metal (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II)), de stoechiometria metal:ligand, modul de coordinare a ligandului cu atomi donori N,N, O,O, N,O, O,S și N,O,S, cât și de preferința stereochemică a cationului asamblator de arhitecturi noi; utilizarea liganzilor cu grupări funcționale atractive pentru centrul metalic utilizat, având funcție punte – liganzi potențiali pentru formarea polimerilor coordinativi. Nu se va ignora prezența unor molecule organice oaspete sau a unor molecule template, în special a

diferitor molecule de solvent organic sau molecule de apă; optimizarea metodelor de obținere a polimerilor coordinativi cu diferită dimensionalitate, de la 1D până la 3D; evidențierea interacțiunilor non-covalente (legături de hidrogen, interacțiuni de tip π - π) care contribuie la lărgirea dimensionalității structurale; caracterizarea compușilor coordinativi prin utilizarea diferitor metode fizico-chimice; identificarea potențialelor proprietăți, inclusiv cu utilitate practică în diferite domenii, ale compușilor coordinativi sintetizați.

Ipoteza de cercetare

- Cu ajutorul variației coerente a reactanților și anume: a ionilor metalici ce se disting după configurațiile electronice și razele ionice, a anionilor diferiți după sarcină și capacitatea de coordinare, precum și a modului de coordinare a liganzilor cu diferite seturi de atomi donori, atât homo-, cât și heterofuncționali, au fost obținuți **46** de compuși coordinativi. S-a evidențiat că natura solventului, temperatura, pH-ul, constituie factori importanți pentru obținerea acestor compuși.
- Compușii de Mn(II), Co(II), Cu(II) și Zn(II) au fost supuși analizei termice pentru a determina domeniul de stabilitate a acestora și temperatura la care poate fi eliminat solventul din structura compusului.
- Pentru un șir de compuși au fost studiate proprietățile luminescente, precum și cele biologice.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Designul dirijat, sinteza și studiul complex al compușilor coordinativi în baza metalelor de tranziție constituie o direcție modernă în chimia coordinativă. Mai mult decât atât, investigațiile compușilor în fază cristalină devin tot mai ușor de realizat datorită progreselor tehnologice din domeniul studiului cu raze X.

Activitatea de cercetare a fost orientată spre proiectarea și construirea dirijată a polimerilor coordinativi, în special a materialelor metalo-organice cu liganzi micști, în care se vor evidenția blocuri de construcție formate de ionii de metal cu liganzi ce posedă atomi donori O,O, N,O sau N,O,S și O,S și combinarea acestora cu liganzi din clasa bipyridinelor. Polimerii coordinativi sunt alcătuiți din ioni de metal, în cazul cel mai simplu și agenți de coordinare organici polidentati antrenati ca liganzi cu funcție punte, ca unități elementare principale unite prin intermediul legăturilor coordinative și a altor legături chimice mai slabe.

Deoarece lucrarea de cercetare prezintă rezultatele designului molecular, ale sintezei dirijate și ale determinării structurii cristaline a compușilor obținuți, inițial a fost efectuată o analiză a

literaturii de specialitate și un studiu al rezultatelor incluse în Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) [1].

Studiul cu raze X efectuat pentru toți compușii a stabilit univoc compoziția și structura acestor compuși noi, evidențiind corelația dintre rezultatele structurale și cele obținute din analiza elementală, spectroscopia IR și RMN, analiza termică combinată, difracția razelor X pe pulbere, ultima fiind îndeplinită după caz.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante țin de *elaborarea procedeeleor* optime de sinteză pentru 46 compuși, ce a dus la *asamblarea* a 38 polimeri coordinativi cu dimensionalitate de la 1D până la 3D, și *investigarea proprietăților luminescente, adsorbante și a activității biologice*.

Semnificația teoretică: a fost evidențiată influența reciprocă a metalului și a unor liganzi în prezența liganzilor bipiridinici asupra modului de coordinare și formare a polimerilor coordinativi.

Valoarea aplicativă: a fost stabilită posibilitatea utilizării polimerilor coordinativi cu cavități pentru înglobarea moleculelor mici.

Implementarea rezultatelor științifice: polimerul coordinativ al Zn(II) cu ligandul unicat cu proprietăți antifungice bune a fost propus ca inhibitor la tulpini *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și fungii *Candida albicans*. Polimerul Cd(II) cu mod nou de coordinare a sulfazalaninei a fost propus în calitate de material luminescent. Rezultatele sunt protejate prin brevete de invenție din Republica Moldova.

Publicații la tema tezei. Rezultatele cercetărilor prezentate în lucrare au constituit obiectul a 29 publicații științifice, inclusiv 8 articole, dintre care 4 – în reviste cu factor de impact, 2 brevete de invenție și 21 rezumate la conferințe naționale și internaționale de profil. În anul 2018 invențiile au fost apreciate cu 2 medalii de aur și argint la Salonul European de Invenție „Euroinvent” (Iași, România) și Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian Vuia” (Timișoara, România).

Structura tezei. Teza constă din: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 223 de titluri, 9 anexe, 118 pagini de text de bază, 62 de figuri și 5 tabele, volumul total al tezei fiind de 200 de pagini.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, polimeri, liganzi micști, difracția razelor X, luminescență.

Liganzii utilizați în sinteza compușilor coordinativi sunt: 4,4'-dipiridil (*bpy*), 1,2-bis(4-piridin)etan (*bpe*), 1,3-bis(4-piridil)propan (*bpp*), acid 1,2-benzendicarboxilic (*1,2-H₂bdc*), acid 1,3,5-benzentricarboxilic (*H₃btc*), acid 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilic (*H₂bpdc*), 2-benzoilpiridina (*bzpy*), acid 2,2'-ditiodibenzoic (*H₂dtdb*), sulfazalanina (*H₃saz*), acid 2-pirimidiltioacetic (*Hpmta*), acid 2-(4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-il)acetic (*Hrda*).

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt descrise actualitatea temei de cercetare, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, scopul, noutatea științifică a rezultatelor obținute, sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării.

1. DESIGNUL, STUDIUL STRUCTURAL ȘI MODUL DE ASAMBLARE A COMPUȘILOR COORDINATIVI CE CONȚIN METALE DE TRANZIȚIE ȘI LIGANZI POLIDENTAȚI CU ATOMI DONORI N, O ȘI S

Capitolul dat reprezintă o trecere în revistă a literaturii de specialitate privind studiul actual al dezvoltării în domeniul polimerilor coordinativi cu unele metale de tranziție aflate în diferite stări de oxidare, care pot conduce la formarea rețelelor coordinative cu dimensionalitate diferită, cu topologii și arhitecturi interesante. O atenție deosebită a fost acordată metodelor de obținere, cunoscute din literatură, printre care se pot menționa sinteza solvotermală, evaporarea lentă, ultrasonarea, iradierea cu microunde, metoda electrochimică, sinteza reticulară, care au la bază variația naturii ionului de metal, a liganzilor utilizați, cât și a solventului/solvenților.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

În capitolul dat sunt prezentate atât metodele de sinteză, cât și rezultatele analizei elementale, informație referitoare la analiza spectrală IR și studiul cu raze X, utilizate la stabilirea compoziției și structurii compușilor, inclusiv a utilajului și concluzii. Majoritatea compușilor cristalini au fost obținuți prin metoda solvotermală din fază lichidă prin amestecarea soluțiilor și a liganzilor în raport diferit. Des au fost utilizate amestecuri de solvenți precum: $C_2H_5OH:dmf$, $CH_3OH:dmf$, $C_2H_5OH:H_2O:dmf$, $CH_3OH:H_2O:dmf$.

3. COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE ÎN BAZA LIGANZILOR HOMO- ȘI HETEROFUNCȚIONALI. STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

3.1. Polimeri coordinativi în baza liganzilor bipyridinici

În acest subcapitol sunt prezentați trei PC obținuți ca rezultat al interacțiunii $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cu diferiți liganzi bipyridinici (*bpy*, *bpp*) cu funcție punte, accentul fiind pus pe comportamentul liganzilor și structura cristalină (Figura 1).

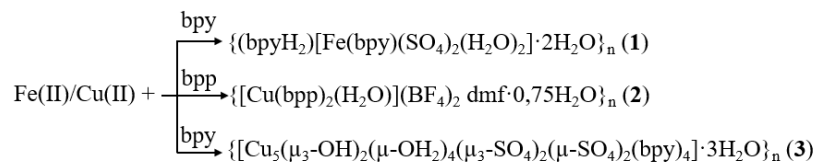


Fig. 1. Schema de sinteză a compușilor Fe(II) și Cu(II) cu liganzi bipyridinici

Studiul cu raze X efectuat la temperatura camerei a stabilit că compusul **1** cristalizează în grupul spațial $C2/c$ al singoniei monoclinice [2]. Acesta este un compus ionic, format din anioni polimerici 1D $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}_n$, sarcina căroră este compensată de cationii organici $\text{H}_2\text{bpy}^{2+}$, conținând ca molecule de cristalizare molecule de apă. Poliedrele de coordinare ale celor doi atomi de metal cristalografic independenți cu geometrie octaedrică, care determină lanțuri separate, sunt formate din setul de atomi donori N_2O_4 . Cei doi atomi de azot sunt puși la dispoziție de către doi liganzi neutri *bpy*, iar patru atomi de oxigen aparțin celor doi anioni SO_4^{2-} și celor două molecule de apă. Atât anionii anorganici, cât și moleculele de apă, sunt coordonate monodentat la lanțurile polimerice formate de liganzii exo-bidentați *bpy*.

Compusul **2** cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1$ [2, 3]. În cristal există cationi coordinativi polimerici 1D $[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}_n$, sarcina căroră este compensată de anionii $[\text{BF}_4]^-$ din sfera externă. Formarea lanțului polimeric este determinată de modul de coordinare exo-bidentat a ligandului *bpp*. Poliedrul de coordinare al metalului tetragonal-piramidal este format de setul de atomi donori N_4O : patru atomi de azot ce formează baza poliedrului aparțin celor patru liganzi *bpp*, iar atomul de oxigen, situat în poziție axială (în vârful poliedrului) – moleculei de apă.

Compusul **3** cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$. Polimerul coordinativ 3D obținut are la bază un cluster centrosimetric pentanuclear $[\text{Cu}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-OH}_2)_4(\mu_3\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-SO}_4)_2]$, în care cei cinci atomi de metal sunt uniți atât prin gupările hidroxil și moleculele de apă, cât și anionii SO_4^{2-} . Important e de menționat că ultimii prezintă mod diferit de coordinare. Formarea polimerului coordinativ este determinată atât de liganzii exo-bidentați *bpy*, care unesc clusterii metalici în straturi, cât și de anionii anorganici bidentați SO_4^{2-} , care finalizează formarea rețelei 3D. Poliedrele de coordinare ale celor trei atomi de metal cristalografic independenți diferă: doi au înconjurarea bipiramidal-tetragonală, iar unul – piramidal-tetragonală.

3.2. Polimeri coordinativi cu liganzi carboxilici

În rezultatul sintezei solvotermale au fost obținuți compuși coordinativi noi ai Zn(II) și Cd(II) prin combinarea liganzilor *bpe* și *bpp* cu ligandul *1,2-H₂bdc*. Studiul cu raze X a stabilit că au

fost obținuți trei polimeri coordinativi noi cu dimensionalitate diferită (**4–6**), în care s-a reușit antrenarea ambilor liganzi, și un compus deja cunoscut [4], în care lipsește ligandul piridinic (Figura 2).

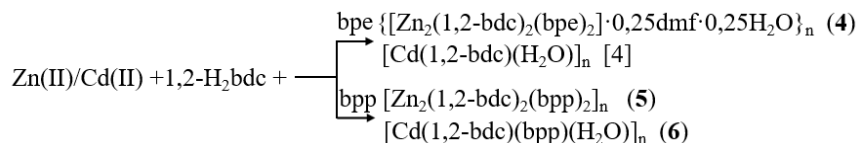


Fig. 2. Schema de sinteză a compușilor Zn(II)/Cd(II) prin combinarea liganzilor *bpe* și *bpp* cu ligandul *1,2-H₂bdc*

Compusul **4** [5] cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ al singoniei monoclinice. Compusul obținut este un compus coordinativ polimeric molecular 3D, în cristal fiind și resturi de molecule de solvent. Formarea polimerului este determinată de modul de coordinare exo-bidentat atât al liganzilor dublu deprotonați $1,2\text{-bdc}^{2-}$, cât și *bpe*. Ambii atomi de metal cristalografic independenți au poliedrele de coordinare în formă de tetraedru, formate din setul de atomi donori N_2O_2 , alcătuit din doi atomi de oxigen ce aparțin la doi liganzi diferiți $1,2\text{-bdc}^{2-}$ și doi atomi de azot ce aparțin celor doi liganzi *bpe*. Distanțele interatomice Zn–O din ambele poliedre corespund celor stabilite în compușii de Zn(II), care au poliedrul de coordinare tetraedric [6].

Compusul **5** [5], ce se deosebește de cel precedent prin antrenarea ligandului bipiridinic *bpp*, este de asemenea un polimer coordinativ 3D, care cristalizează în grupul spațial hexagonal necentrosimetric $P6_1$. Poliedrele de coordinare ale celor doi ioni Zn(II) cristalografic independenți diferă. Înconjurarea unui ion Zn(II) de formă tetraedrică este constituită din setul de atomi donori N_2O_2 , atomii de azot aparținând la doi liganzi *bpp* cristalografic independenți, iar atomii de oxigen – la doi liganzi diferiți $1,2\text{-bdc}^{2-}$. Poliedrul de coordinare al celui alt ion Zn(II) ia forma unei piramide tetragonale puternic distorsionată, formată din setul de atomi donori N_2O_3 , determinat de modul de coordinare bidentat-chelat al unui din liganzii de carboxilat.

Compusul **6** [5], un compus al Cd(II) cu aceiași liganzi ca și în **5**, este deja un compus de tip polimer 2D ce cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ al singoniei monoclinice. Poliedrul de coordinare al atomului de metal are forma unei bipiramide pentagonale formată din setul de atomi donori N_2O_5 . La crearea poliedrului de coordinare al ionului central sunt antrenati, pe lângă atomii donori ai ligandului $1,2\text{-bdc}^{2-}$ și *bpp*, și atomul de O al unei molecule de apă. Dacă în polimerul coordinativ format ligandul *bpp* acționează ca un ligand exo-bidentat, atunci aici $1,2\text{-bdc}^{2-}$ este deja un ligand tetradentat, coordonat bidentat-chelat în parte la doi atomi de metal.

La interacțiunea sării de tetrafluoroborat de Co(II)/Zn(II) cu *H₃btc* și liganzii *bpp/bpe* în condiții solvotermale s-au obținut doi compuși noi deosebiți prin blocarea grupărilor carboxilice sau metilarea acestora. Polimerul coordinativ 2D cu formula $\{[\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**) [7] cristalizează în grupul spațial *P*-1 al singoniei triclinice. Acesta are la bază clusterul tetranuclear centrosimetric la formarea căruia sunt antrenați doi anioni de hidroxil (O(1)), opt molecule de apă (O(1w) – O(4w)), patru liganzi trideprotonat *btc*³⁻, coordinați bidentat-punte. Ca urmare, ambii ioni Co(II) independenți cristalografic au poliedrele de coordinare octaedrice, formate din același set de atomi donori O₆ (Figura 3a). Formarea stratului coordinativ este determinat de modul de coordinare al ligandului carboxilic: *btc*³⁻ complet deprotonați coordonează concomitent la cinci atomi de metal – prin două grupări carboxilice, utilizând modul bidentat-punte, iar prin ultima – monodentat.

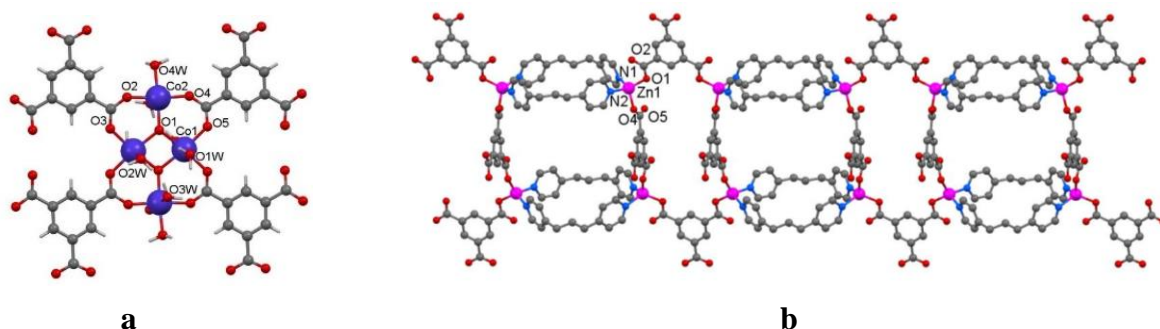


Fig. 3. a) Structura clusterului din compusul 7; b) Poliedrul de coordinare al ionului Zn(II) și modul de coordinare al componentelor rețelei polimerice din compusul 8

Compusul **8** cu formula $\{[\text{Zn}_4(\text{bpp})_4(\text{Hbtc})_3((\text{Me})\text{btc})]\cdot ((\text{Me})_2\text{Hbtc}\cdot 2\text{H}_2\text{O})_n\}$ [7] cristalizează în grupul spațial *Cmcm* al singoniei ortorombice. În cristal au fost depistați polimeri coordinativi neutri 1D $[\text{Zn}_4(\text{bpp})_4(\text{Hbtc})_3((\text{Me})\text{btc})]_n$, în care ligandul carboxilic se întâlnește bideprotonat ca *Hbtc*²⁻, cât și monometilat (*Me*)*btc*²⁻, iar ligandul *bpp* acționează ca ligand de tip punte. Ionul Zn(II) are poliedru de coordinare tetraedric, format din setul de atomi donori N₂O₂, doi atomi de oxigen aparținând la doi liganzi carboxilici diferiți *Hbtc*²⁻ și (*Me*)*btc*²⁻, iar doi atomi de azot fiind ai celor doi liganzi *bpp* (Figura 3b). În lanțul polimeric se pot evidenția macrocicluri metalice din 32 de atomi formate de carboxilați, asociate prin intermediul ciclurilor piridinice.

3.3. Compuși coordinativi cu liganzi ce conțin atomi donori N,O

În rezultatul sintezei solvotermale, la interacțiunea sării $\text{Zn}(\text{BF}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu ligandul *H₂bpdc*, a fost obținut un compus de tip polimer coordinativ 2D cu formula $\{[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{dmf}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) [8], care cristalizează în grupul spațial ortorombic *Pbca* (Figura 4a). Aici, fiecare ligand *bpdc*²⁻ coordonează bidentat-chelat la un ion metalic prin atomii de azot, iar printr-un atom de oxigen din

fiecare grupare corboxilică se unește cu alți doi ioni Zn(II) adiacenți. Poliedrul de coordinare tetragonal-piramidal al Zn(II) din **9** este format din setul de atomi donori N₂O₃, din care doi atomi de N aparțin unui ligand *bpdc*²⁻, doi atomi de oxigen sunt ai grupărilor carboxilice ale altor doi liganzi *bpdc*²⁻, iar unul din atomii de oxigen aparține unei molecule de apă (Figura 4b).

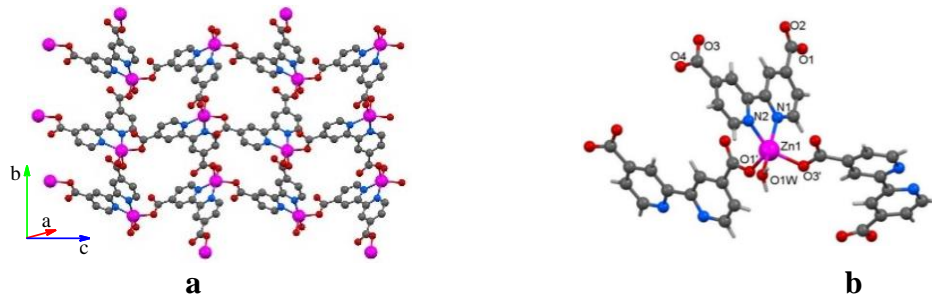


Fig. 4. a) Fragment al rețelei coordinative 2D din 9; b) Formarea poliedrului de coordinare al metalului în compusul polimeric din 9

Printre liganzii ce conțin setul heteroatomic donor N,O a fost selectată 2-benzoilpiridina (*bzpy*), un ligand alcătuit dintr-un ciclu fenilic și unul piridinic, uniți printr-o grupare carbonilică. Cu acest ligand au fost obținuți doi compuși (Figura 5). Ambii compuși sunt monomerici, unul fiind ionic, celălalt – complex molecular.

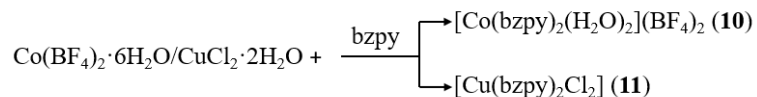


Fig. 5. Schema de sinteză a compușilor de Co(II) și Cu(II) cu 2-benzoilpiridina

Compusul complex ionic **10** [9] cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ al singoniei monoclinice. Acesta este format din cationi centrosimetrici $[\text{Co}(\text{bzpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ și anioni $[\text{BF}_4]^-$. Ionul Co(II) are poliedrul de coordinare octaedric format din setul de atomi donori N₂O₂, ce aparțin la doi liganzi *bzpy* și completat de doi atomi de O din două molecule de apă coordonate în poziții axiale. Ligandul organic coordonează bidentat-chelat cu formarea pentaciclurilor metalice, antrenând ambii atomi donori. În cristal, cationii complecși sunt conectați cu anionii $[\text{BF}_4]^-$ din sfera externă atât prin interacțiuni electrostatice, cât și prin legături de hidrogen intermoleculare O–H...F. Compusul complex **11** [9] s-a dovedit a fi un polimorf al compusului cu aceeași compoziție [10]. Deosebindu-se prin modul de împachetare, acesta a dus la o cristalizare în singonii diferite, având parametrii celulelor elementare diferiți. Compusul **11** cristalizează în grupul spațial $P-1$ al singoniei triclinice: a 7,3015(7), b 8,2013(8), c 10,8395(11) Å, α 107,777(9), β 95,380(8), γ 113,191(9)°, V 550,91(9) Å³, $Z = 1$, pe când compusul polimorf cunoscut [10] cristalizează în grupul spațial $C2/c$ al singoniei monoclinice: a 15,018(1), b 7,370(1), c 21,189(1) Å, β 110,17(1)°, V 2201,268 Å³, $Z=4$.

Cu toate acestea, ambii compuși sunt complecși moleculari centrosimetrice. Ionul central Cu(II), în ambele cazuri adoptă configurația unei bipiramide tetragonale distorsionate, formată din setul de atomi donori $N_2O_2Cl_2$, generat de către doi atomi de azot și doi atomi de oxigen aparținând celor doi liganzi neutri *bzpy*, coordinați bidentat-chelat și de doi anioni Cl^- . Modul de coordinare al liganzilor organici prin atomii N,O, cu formarea ciclurilor metalice din cinci atomi CuNCCO, este similar celui din polimorful cunoscut și din cationul complex din **10**.

4. COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE ÎN BAZA LIGANZILOR HETEROFUNCȚIONALI. STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI PROPRIETĂȚI

4.1. Polimeri coordinativi cu liganzi ce posedă atomi donori S,O

Acidul 2,2'-ditiodibenzoic (H_2dtdb) este un ligand multifuncțional, care conține atât grupări carboxilice, cât și *tio*, ceea ce-l face nu numai flexibil, deoarece în ligand pot avea loc rotații libere în jurul legăturilor simple C–S și S–S cauzate de efectul steric, dar și rigid, fapt cauzat de modul lui de coordinare. Cu toate că în BDSC există un număr impunător de compuși cu H_2dtdb , s-a reușit obținerea unui șir de compuși noi la interacțiunea sărurilor de Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu ligandul H_2dtdb , utilizând concomitent liganzii suplimentari N-donori din clasa bipiridinelor. Modificările posibile din acest ligand, stabilite în literatură, cum ar fi scindarea oxidativă, extrudarea unui atom de sulf sau introducerea unui atom suplimentar (S, C, N), au fost evidențiate și în compușii obținuți (Figura 6).

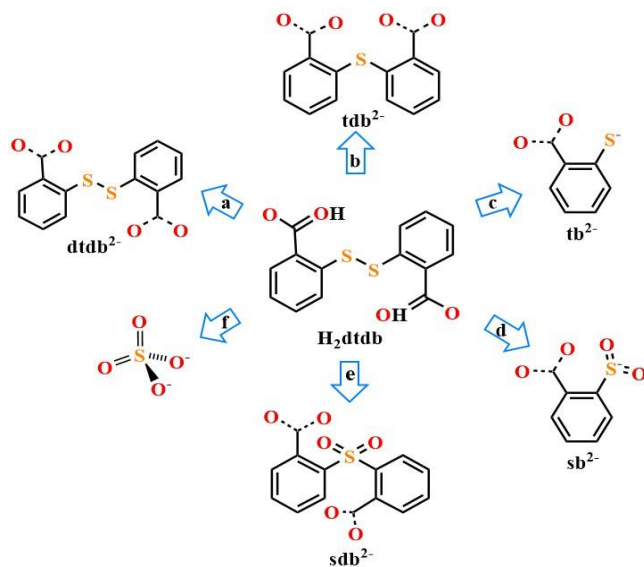


Fig. 6. Transformările ligandului H_2dtdb în compuși

Prin sinteza solvotermală la diferite condiții și schimbarea mediului de reacție au fost obținuți 12 compuși coordinativi, având dimensionalitatea de la 0D (**18**), 1D (**19**), 2D (**15**, **20**, **21**) și până la 3D (**12-14**, **22-25**), pe când compușii polimerici 1D (**16**) și 2D (**17**) au fost obținuți prin ultrasonare la încălzire. Studiul structural efectuat a stabilit în compușii **12-25** modul de coordinare pentru aceste forme modificate (Figura 7).

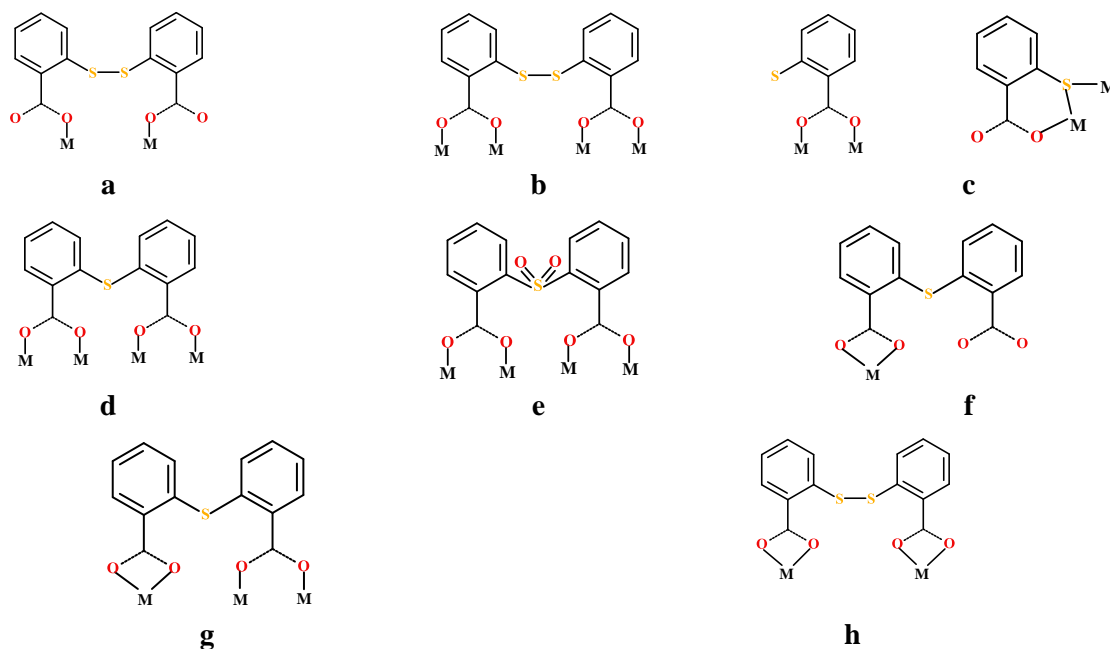


Fig. 7. Posibilitățile de coordinare ale formelor stabilite pentru ligandul H_2dtdb în compușii coordinativi 12-25

Compușii **12** și **13** cu formula generală $\{[M_2(dt db)_2(bpe)_2(EtOH)_2(H_2O)_2] \cdot dmf\}_n$ ($M = Mn(II)$ și $Co(II)$) sunt izomorfi izostructurali, cu toate că la sinteza solvotermală au fost utilizate săruri diferite (MnF_2 și $Co(BF_4)_2$). Ambii cristalizează în grupul spațial monoclinic $C2/c$. În cristalele acestor compuși au fost depistate trei rețele interpenetrante de polimeri coordinativi 3D $[M_2(dt db)_2(bpe)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]_n$. Formarea acestor compuși polimerici este cauzată atât de ligandul $H_2dt db$, antrenat ca ligand anionic nemodificat bideprotonat $dt db^{2-}$, care coordonează bidentat-punte la doi ioni de metal, folosind câte un atom de oxigen din cele două grupări carboxilice (Figura 7a), cât și de ligandul *exo*-bidentat *bpe*. Poliedrele de coordinare octaedrice ale ionilor de metal sunt formate din atomii donori N_2O_4 , antrenând la completarea lor în pozițiile axiale câte doi atomi O ce aparțin ori celor două molecule de etanol, ori celor două molecule de apă.

La interacțiunea sării de $Co(II)$ cu $H_2dt db$ și *bpe*, prin sinteza solvotermală în aceleași condiții, excepție fiind mediul (acid ori bazic), s-au obținut doi compuși absolut diferiți cu formulele

$[\text{Co}_3(\text{dtdb})_2(\text{bpe})(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ și $\{[\text{Co}_4(\text{Htb})_4(\text{tb})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{dmf}\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14** și **15**, respectiv). Acești compuși cristalizează în singonia triclinică, grupul spațial *P*-1.

Compusul **14** obținut în mediu acid este un polimer 3D în care se poate evidenția un lanț centrosimetric polimeric anorganic $[\text{Co}_3(\text{HCOO})_2]_n$, în care fiecare ligand monodeprotonat HCOO^- coordinează tridentat: monodentat printr-un atom de oxigen la un ion de metal și bidentat-punte prin celălalt atom de oxigen la alți doi ioni $\text{Co}(\text{II})$. Rețeaua polimerică este extinsă în cristal într-o unică rețea tridimensională cu ajutorul ligandului carboxilic, coordinat în forma sa bideprotonată $(\text{dtdb})^{2-}$, tetradentat la patru atomi de metal prin cei patru atomi de oxigen ce aparțin celor două grupări carboxilice (Figura 7b) și prin ligandul *exo*-bidentat *bpe*.

Compoziția și structura compusului $\{[\text{Co}_4(\text{Htdb})_4(\text{tb})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{dmf}\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**), obținut în mediul bazic, stabilite cu ajutorul studiului cu raze X au depistat formarea polimerului coordinativ 2D, care are la bază un cluster al $\text{Co}(\text{II})$ tetranuclear. Cei trei atomi de metal cristalografic independenți au poliedre de coordinare octaedrice distorsionate, fapt cauzat de setul diferit de atomi donori care participă la formarea lor. Pentru un atom de metal avem înconjurarea donora S_6 , pentru alții – O_3S_3 , iar pentru al treilea – N_2O_4 . La formarea poliedrelor de coordinare participă atât atomii de sulf și oxigen ai liganzilor tiosalicilici, obținuți la scindarea H_2dtdb , cât și atomii de oxigen – de la moleculele de apă și atomii de azot – de la ligandul punte *bpe*. Astfel, în rezultatul reacției, liganzii H_2dtdb suferă schimbări radicale, scindându-se în jumătate cu formarea acizilor tiosalicilici (H_2tb), care în compus sunt antrenați atât în forma lor monodeprotonată (*Htb*), cât și bideprotonată (*tb*) (Figura 7c).

Interacțiunea dintre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doar cu H_2dtdb , fără a implica bipiridine, în amestec de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$, a condus la obținerea a doi polimeri coordinativi diferiți atât după compoziție ($\{[\text{Cu}(\text{tdb})(\text{dmf})]\cdot \text{dmf}\}_n$ (**16**) și $[\text{Cu}_2(\text{tdb})(\text{sdb})(\text{dmf})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{dmf}\}_n$ (**17**)), cât și după dimensionalitate (1D (**16**) și 2D (**17**)) [11].

Compușii **16** și **17** cristalizează în grupuri spațiale diferite: triclinic centrosimetric *P*-1 (**16**) și monoclinic $P2_1/n$ (**17**). În polimerul 1D (**16**) se evidențiază ca unitate de construcție principală clusterul metalic binuclear centrosimetric $[\text{Cu}_2(\text{tdb})_4(\text{dmf})_2]^{4+}$, în care H_2dtdb scindează până la forma sa cu un singur atom de S, pe când polimerul coordinativ 2D (**17**) are la bază clusterul metalic binuclear centrosimetric $[\text{Cu}_2(\text{tdb})_2(\text{sdb})_2]^{4+}$, în care au fost stabilite deja două modificări ale acestui ligand (Figura 6). Atomii de metal în polimerii coordinativi au poliedrele de coordinare formate de setul O_5 . Patru din acești atomi de O aparțin liganzilor de carboxilat *tdb* și *sdb*, care coordonează tetradentat (Figura 7d, 7e), iar poliedrele de coordinare sunt completate de atomii de O din *dmf*/apă.

Compușii **18-20** au fost obținuți concomitent la interacțiunea sării CuF_2 cu H_2dtdb în prezența ligandului bpe prin sinteza solvotermală. În rezultat, acești trei compuși sunt diferiți (Figura 8): unul este de tip monomer, iar ceilalți doi – polimeri coordinativi cu dimensionalitate 1D și 2D.

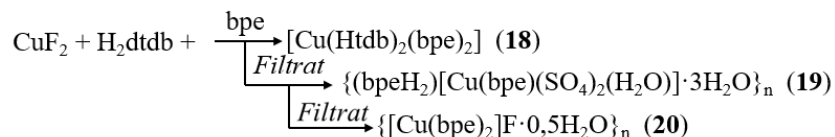


Fig. 8. Schema de sinteză a compușilor Cu(II) cu ligandul bpe și H_2dtdb

Compusul **18** și **19** cristalizează în grupul spațial $P-1$ al singoniei triclinice, iar compusul **20** – în grupul spațial tetragonal $I4_1/a$. Astfel, în compusul **18**, pentru ligandul H_2dtdb se observă aceeași scindare a legăturii S–S cu formarea monoanionului Htdb^- , care coordonează bidentat-chelat (Figura 7f), iar în compusul **19** a fost stabilită scindarea și oxidarea acestui ligand până la anionul SO_4^{2-} . Cu toate acestea, la formarea lor au fost antrenate ambii liganzi, inclusiv bpe , care coordonează în acești compuși diferit: monodentat și *exo*-bidentat. În PC 2D **20** din liganzii utilizați au fost antrenate doar bpe . În cristalul ultimului compus au fost stabilite straturi polimerice 2D cu topologia diamandoidei, având la bază cationii $[\text{Cu}(\text{bpe})_2]^+$, iar în sfera externă – anioni de F. Prin urmare, înconjurarea tetraedrică a ionului Cu(I), redus din Cu(II), din polimerul coordinativ este formată de patru atomi de N ce aparțin celor patru liganzi punte bpe .

Prin sinteza solvotermală, la interacțiunea sării $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu liganzii H_2dtdb și bpe a fost obținut polimerul coordinativ 2D $[\text{Cd}(\text{tdb})(\text{bpe})]_n$ (**21**), un compus în care sunt implicați ambii liganzi organici, cristalizat în grupul spațial monoclinic centrosimetric $P2_1/n$. Studiul cu raze X a stabilit aceeași scindare a legăturii S–S pentru ligandul H_2dtdb și formarea tdb^{2-} . Ligandul bpe coordonează *exo*-bidentat, unind doi ioni Cd(II), în timp ce carboxilatul coordonează tetradentat-chelat punte, prin doi atomi de oxigen ce aparțin unei grupări carboxilice la un atom de metal, iar prin cei doi atomi de oxigen din cealaltă grupare carboxilică – la doi atomi de metal diferiți (Figura 7g). Fiecare ion Cd(II) are poliedrul de coordonare octaedric distorsionat alcătuit din doi atomi de N ce aparțin celor doi liganzi bpe și patru atomi de oxigen – de la trei anioni tdb^{2-} .

Compușii izomorfi $[\text{Zn}(\text{dtdb})(\text{bpp})]_n$ (**22**) și $[\text{Cd}(\text{dtdb})(\text{bpp})]_n$ (**23**) au fost obținuți prin reacția dintre sărurile de tetrafluoroborat de Zn(II) și Cd(II) cu H_2dtdb și bpp în amestec $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{dmf}$. Ambii compuși, **22** și **23**, cristalizează în singonia trigonală în grupurile spațiale $P3_12_1$ și $P3_2$. Structurile acestora au evidențiat similar două moduri de coordonare a liganzilor H_2dtdb ce nu au suferit schimbări, acționând bideprotonat (Figura 7b, h). Ca urmare a funcției punte a ambilor liganzi antrenate la formarea compușilor, inclusiv a celor bpp , în cristale au fost stabilite rețele

coordinative 3D. Poliedrele de coordinare ale atomilor centrali de metal din **22** și **23** sunt formate din același set de atomi donori N_2O_4 , doi atomi de N fiind ai celor doi liganzi *bpp*, iar patru atomi de O – ai celor doi liganzi *dtdb*²⁻. Similar compușilor **22** și **23**, au fost obținuți compuși heterometalici ce conțin concomitent setul Zn(II)/Cd(II) **24** și Co(II)/Zn(II) **25**. Studiul cu raze X a stabilit că ultimii sunt izomorfi izostructurali ai compusului **22** și cristalizează în grupul spațial trigonal $P3_12_1$. Structura cristalină a compușilor **24** și **25** este similară celei stabilite în **22** și **23**. Astfel, poliedrele de coordinare ale metalelor sunt octaedrice distorsionate formate de seturile de atomi donori N_2O_4 , ce aparțin liganzilor *dtdb*²⁻ și *bpp*. Existența ambelor metale în acești compuși heterometalici a fost confirmată prin analiza elementelor la analizatorul cu raze X Xcalibur.

4.2. Polimeri coordinativi asamblați în baza liganzilor cu atomi donori N, O, S

Diversificarea compușilor coordinativi și a structurilor asamblate a fost realizată nu numai prin schimbarea ionului de metal, dar și a liganzilor utilizați, inclusiv a liganzilor organici cu atomi donori N,O,S, menținând ca ligand auxiliar liganzii din clasa bipyridinelor.

La interacțiunea sărurilor de Cd(II) și Zn(II) cu *H₃saz* și *bpe* au fost obținuți doi compuși în fază monocristalină cu formulele $\{[Cd(Hsaz)(bpe)] \cdot 0,5HCOOH\}_n$ (**26**) și $\{[Zn(Hsaz)(bpe)] \cdot 0,5dmf\}_n$ (**27**). Studiul structural al acestora a stabilit că ei cristalizează în grupul spațial triclinic $P-1$ și ambii reprezintă straturi polimerice 2D. Extinderea structurilor în acești compuși are loc prin intermediul ambilor liganzi antenați la formarea lor, având funcție punte. Liganzii *Hsaz*⁻ în **26** și **27** adoptă un mod diferit de coordinare: tetradentat – în primul și tridentat – în al doilea, deosebirea fiind în modul de coordinare a grupării de carboxilat (Figura 9). Astfel, poliedrele de coordinare ale metalelor sunt formate din seturi diferite de atomi – N_4O_2 (**26**) și N_4O (**27**). Coordinarea acestui ligand prin modul bidentat-chelat antrenând cei doi atomi de azot a fost stabilită pentru prima dată.

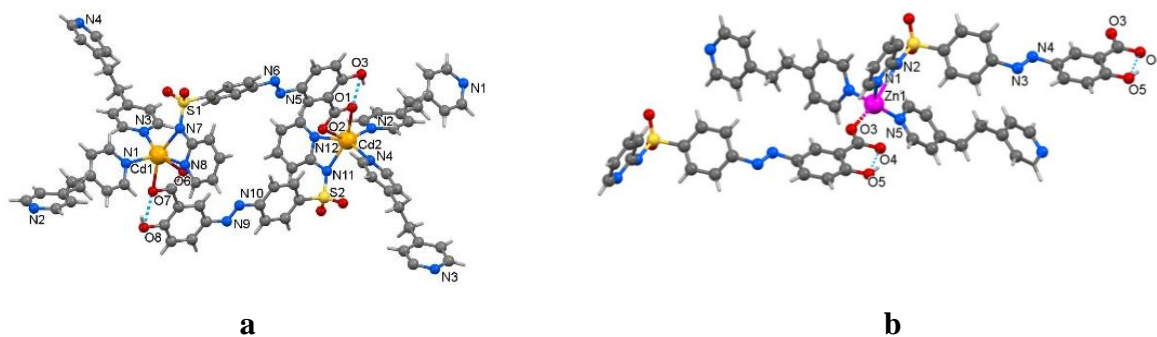


Fig. 9. a) Structura unității de construcție a polimerului coordinativ $[Cd(Hsaz)(bpe)]_n$ din **26, b) evidențierea poliedrului de coordinare al Zn(II) din **27****

Un alt ligand ce conține acest set de atomi donori utilizat a fost acidul 2-pirimidiltioacetic (*Hpmta*). O atenție aparte a necesitat studiul modului de antrenare al acestuia, evidențiind rolul important al pH-ului soluției, stabilind condițiile optime de creare a compușilor metalelor de tranziție.

În rezultatul interacțiunii sării $Mn(piv)_2$ doar cu *Hpmta*, în medii $C_2H_5OH:NH_4OH$ și $CH_3OH:NH_4OH$, folosind baia cu ultrasunet timp de 15–30 min, au fost obținuți doi compuși diferiți $[Mn(pmta)_2(H_2O)_2]_n$ (**28**) și $[Mn(pmta)_2(H_2O)_4]$ (**29**). Ambii cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$. Poliedrele de coordinare centrosimetrice ale ionilor Mn(II) în **28** și **29** au setul de atomi donori similar O_6 (Figura 10a, b). Important e că primul compus este un polimer coordinativ 2D, iar celălalt este un compus monomeric, fapt explicat prin modul diferit de coordinare al ligandului *pmta*⁻, care, într-un caz, coordinează bidentat prin ambii atomi de oxigen din gruparea carboxilică la doi atomi de metal, iar în celălalt – ca ligand monodentat.



Fig. 10. Poliedrele de coordinare ale ionului metalic în 28 (a) și 29 (b)

Compușii **30–32** au fost obținuți la interacțiunea sărurilor de Mn(II), Co(II) și Zn(II) cu *Hpmta* și *bpy*. Cei trei compuși noi obținuți cristalizează în același grup spațial triclinic centrosimetric $P-1$. Acești compuși izomorfi cu structuri izostructurale au formulele similare $\{[Mn(bpy)(H_2O)_4](pmta)_2\}_n$ (**30**), $\{[Co(bpy)(H_2O)_4](pmta)_2\}_n$ (**31**) și $\{[Zn(bpy)(H_2O)_4](pmta)_2\}_n$ (**32**). Ei sunt compuși ionici, care includ cationii polimerici centrosimerici 1D $[Me(bpy)(H_2O)_4]^{2+}_n$, Me = Mn(II), Co(II), Zn(II), respectiv, iar anionii *pmta*⁻ sunt antrenați doar în sfera externă. Poliedrele de coordinare ale ionilor de metal în acești compuși au geometrie octaedrică, formată din setul de atomi donori N_2O_4 , doi atomi de azot fiind generați de către doi liganzi *bpy*, iar patru atomi de oxigen aparținând la patru molecule de apă.

Compusul polimeric cu formula $\{[Cd(pmta)(bpy)(H_2O)](BF_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (**33**), în care s-a reușit coordonarea acestor liganzi la atomul de metal, cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$. Formarea polimerului 2D este determinată și de modul de coordinare a ligandului *pmta*⁻ bidentat-chelat prin setul O,S la atomul Cd(1), iar la un atom de metal vecin bidentat-chelat – prin ambii atomi de oxigen din gruparea carboxilică (Figura 11a). Prin urmare, acest ligand coordinează

tetradentat punte, formând lanțuri polimerice coordinative, acestea fiind extinse până la strat prin intermediul liganzilor *bpy*. Poliedrul de coordinare al atomilor de cadmiu, format din setul de atomi N_2O_4S , este completat de un atom de oxigen, care aparține unei molecule de apă.

Utilizând metoda solvotermală, schimbând doar ionul de metal și ligandul bipyridinic, a fost obținut compusul $\{[Zn_2(pmta)_3(bpe)_2(H_2O)_2](BF_4) \cdot 0,25H_2O\}_n$ (**34**), care cristalizează în grupul spațial *P*-1 al singoniei triclinice. Acest compus ionic este format din cationi polimerici coordinativi $[Zn_2(pmta)_3(bpe)_2(H_2O)_2]^+_n$, sarcina cărora este compensată de cea a anionilor $[BF_4]^-$ din sfera externă. În el, cei doi atomi Zn(1) și Zn(2) cristalografic independenți au poliedrele de coordinare diferite, octaedric și trigonal-bipiramidal, formate din seturile de atomi N_2O_4 și N_2O_3 (Figura 11b). În acest compus ligandul *pmta*⁻ nu implică la coordinare atomul de sulf, cu toate că acționează ca și *bpe*, ca liganzi cu funcție punte.



Fig. 11. a) Poliedrul de coordinare al ionului Cd(II) și modul de coordinare al ligandului *pmta*⁻ din 33, b) Poliedrele de coordinare evidențiate ale atomilor Zn(1) și Zn(2) din 34

Compușii $\{[Cd(pmta)(bpe)(H_2O)](BF_4) \cdot 0,25H_2O\}_n$ (**35**) și $[Cd(pmta)_2(bpe)]_n$ (**36**) au fost obținuți dintr-o reacție similară însă la pH=9. Acești compuși, diferiți după natura lor, unul fiind ionic, celălalt – complex molecular, cristalizează în grupuri spațiale diferite: ortorombic *Pbam* și monoclinic *C2/c*. Acești compuși sunt polimeri coordinativi cu dimensionalitate diferită – 2D și 1D (**35** și **36**, respectiv) și au la bază ligandul *exo*-bidentat *bpe*, cel ce dictează formarea lanțurilor în cristal, însă în primul *pmta*⁻ este cel ce determină extinderea lanțurilor până la strat. Aici se poate menționa modul diferit de coordinare a liganzilor *pmta*⁻ din **35**, spre deosebire de **36**, cât și a celor din ultimul, fapt ce explică formarea lanțurilor duble în ultimul (Figura 12). Poliedrele de coordinare ale atomilor centrali sunt formate de seturi ce diferă prin atomii donori: N_2O_4S în **35** și N_2O_5 în **36**, astfel, cu și fără implicarea atomilor de S din *pmta*⁻.

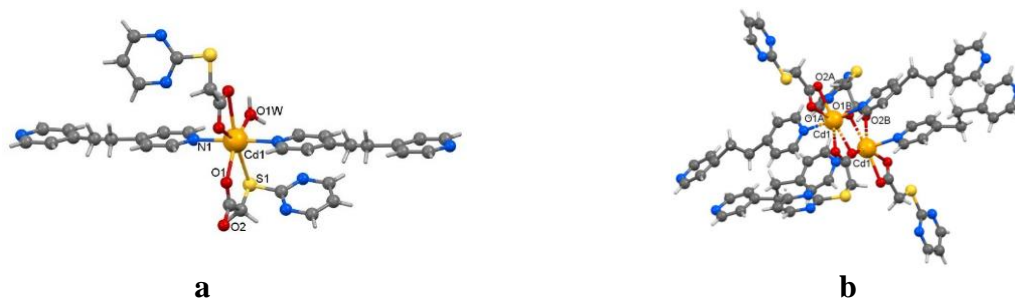


Fig.12. Poliedrele de coordonare ale Cd(II) din 35 (a), 36 (b) și modul de coordonare a $pmta^-$

Compusul Zn(II) cu ligandul $pmta^-$ și bpp $\{[Zn(pmta)_2(bpp)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**37**), ce cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$, are la bază polimerul coordinativ molecular 1D $[Zn(pmta)_2(bpp)]_n$. Poliedrul de coordonare al ionului Zn(II) este tetraedric și este format din setul de atomi donori N_2O_2 cu antrenarea a doi atomi N ai liganzilor bpp și doi atomi O din grupările carboxilice ale celor doi liganzi $pmta^-$. Formarea polimerului se datorează doar ligandului *exo*-bidentat bpp , iar liganzii cristalografic independenți $pmta^-$ coordonează monodentat, fiecare printr-un atom de oxigen al grupărilor carboxilice.

Compusul Cd(II) cu aceiași liganzi $[Cd(pmta)_2(bpp)_2(H_2O)]_n$ (**38**) a fost obținut prin metoda solvotermală la pH=8. Acesta cristalizează în grupul spațial ortorombic $P2_12_12_1$. Poliedrul de coordonare al atomului de metal, în formă de bipiramidă pentagonală, este similar cu cel stabilit pentru Cd(II) cu bpe (**36**) și este format din setul de atomi donori N_2O_5 . Dacă în ultimul, la formarea poliedrului este implicat ligandul $pmta^-$ cu funcție punte, atunci în compusul **38**, din cei cinci atomi de O, patru aparțin la doi liganzi $pmta^-$. Fiecare este coordonat bidentat-chelat, unul din care aparține moleculei de apă, iar atomii de N aparțin la doi liganzi bpp (Figura 13a). În rezultat, acest compus este un polimer coordinativ cu dimensionalitatea 1D.

Compusul $[Co(pmta)_2(bpe)(H_2O)_2]_n$ (**39**) cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$. Ionul Co(II) are poliedrul de coordonare octaedric centrosimetric, format din setul de atomi N_2O_4 , atomii N aparținând la doi liganzi bpe , atomii O – liganzilor $pmta^-$ și celor două molecule de apă (Figura 13b). În rezultat, acest polimer este 1D și este determinat doar de ligandul *exo*-bidentat bpe .

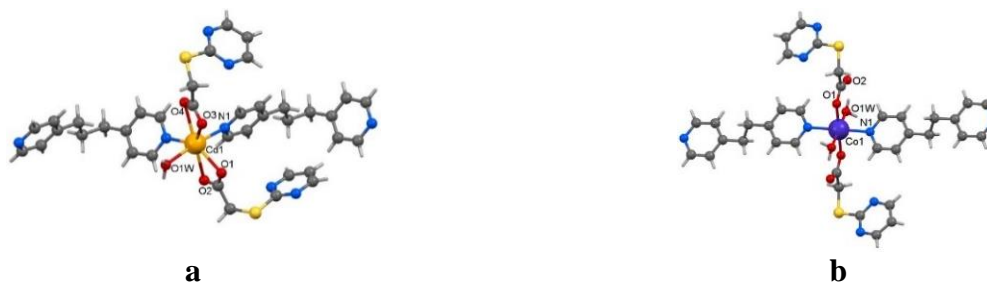


Fig. 13. Poliedrul de coordonare al ionilor (a) Cd(II) în 38, (b) Co(II) în 39

Compușii complecși izomorfi **40–42** sunt izostructurali și cristalizează în grupurile spațiale monoclinice $P2_1/c$ și $P2_1/n$. Aceștia sunt compuși la obținerea cărora a fost antrenat un alt ligand ce conține mai mulți atomi donori, inclusiv S – acidul rodanin-3-acetic. Compușii obținuți sunt compuși complecși moleculari mononucleari centrosimetrice cu formula $[M(rda)_2(H_2O)_4]$, M fiind Co(II), Ni(II) și Zn(II). Poliedrele de coordinare octaedrice similare ale metalelor în compușii dați sunt formate din setul de atomi O_6 , patru din ei fiind atomi de O din cele patru moleculele de apă coordonate, iar doi atomi de O aparținând la doi liganzi rda^- coordinați mododentat printr-un atom de oxigen al grupării carboxilice (Figura 14a). Moleculele de apă coordonate formează legături de hidrogen intra- și intermoleculare, în care, ca acceptor, sunt antrenați atomii de oxigen necoordinați ai grupărilor carboxilice din liganzii organici și atomul de oxigen carbonilic de pe lângă pentaciclu (Figura 14b).

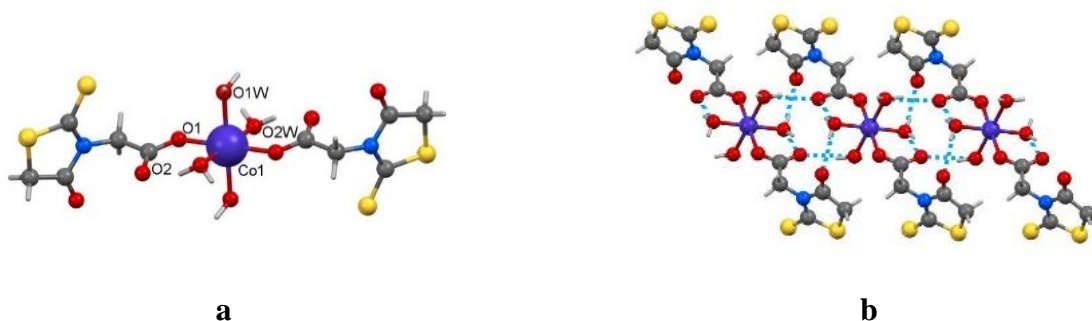


Fig. 14. a) Poliedrul de coordinare al metalului din compusul 40, b) Modul de împachetare în cristal al compușilor prin intermediul legăturilor de hidrogen O–H···O

Compusul **43**, care cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$, este unul de tip polimer coordinativ 1D, formarea căruia este cauzată de funcția punte a ligandului organic bideprotonat nou $5,5'-rda-rda^{2-}$, ce coordonează *exo*-bidentat prin doi atomi de oxigen din grupările carboxilice terminale la doi atomi de metal [12]. Formula acestui compus este $[Zn(5,5'-rda-rda)(dmf)_2(H_2O)_2]_n$. Poliedrul de coordinare al atomului de metal central are forma unui octaedru și este format din setul de atomi donori O_6 , doi atomi de oxigen aparținând celor doi anioni $5,5'-rda-rda^{2-}$, iar ceilalți patru atomi de oxigen aparținând celor două molecule dmf și celor două molecule de apă (Figura 15a). Prin intermediul legăturilor de hidrogen, lanțurile polimerice din cristal se unesc în straturi. În cristal se evidențiază interacțiuni de tipul $S \cdots S$ (3,493 Å) ce conduc la asamblarea prin pseudohexaciclurile SCSSCS a straturilor într-o rețea supramoleculară tridimensională (Figura 15b).

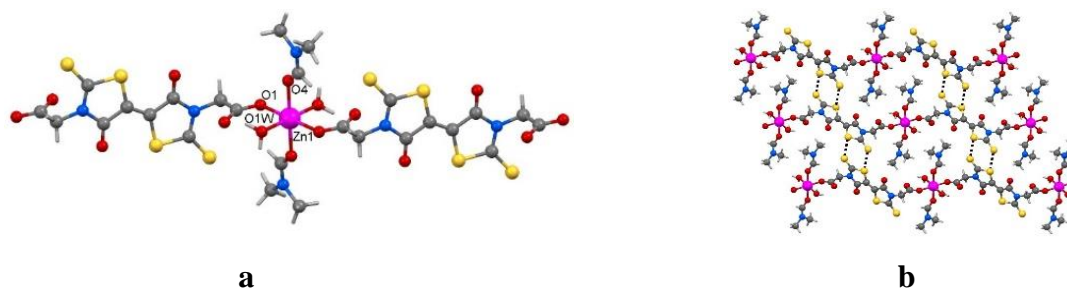


Fig. 15. a) Poliedrul de coordinație al ionului Zn(II) din 43, b) fragment al aranjamentului reciproc al lanțurilor 1D din cristal

Încercările de a obține polimeri coordinativi cu *Hrda* prin adăugarea liganzilor din clasa bipyridinelor a dus la obținerea a doi compuși cu formulele $[\text{Co}(\text{rda})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**44**) și $[\text{Cd}(\text{rda})_2(\text{bpe})]_n$ (**45**).

Compusul polimeric **44** cristalizează în grupul spațial monoclinic $C2/c$. În cristal au fost depistați polimeri coordinativi 1D, formarea cărora este cauzată doar de ligandul bipyridinic. Înconjurarea ionului Co(II) adoptă configurația octaedrică formată din setul de atomi donori N_2O_4 cu implicarea moleculelor de apă (Figura 16a). Compusul **45**, care cristalizează în grupul spațial triclinic $P-1$, a evidențiat lanțuri polimerice formarea cărora se datorează, de asemenea, doar ligandului *exo*-bidentat bipyridinc. Polymerul coordinativ 1D în ultimul este în formă de panglică (dublat) și are la bază unitățile binucleare $[\text{Cd}(\text{rda})_2]_2$, asocierea cărora este cauzată de modul diferit de coordinație a liganzilor *rda*⁻ (Figura 16b), mod similar celui stabilit în **36** pentru *pmta*⁻.

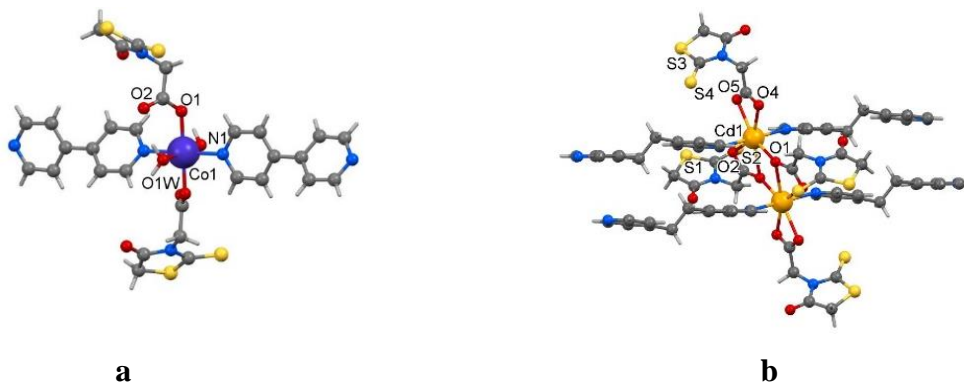


Fig. 16. Poliedrele de coordinație ale Co(II) și Cd(II) din 44 (a) și 45 (b)

La interacțiunea sării de tetrafluorborat de Co(II) cu *Hrda* și *bpe* în sinteza solvotermală a fost obținut compusul $[\text{Co}(\text{gly})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (**46**) deja cunoscut (*gly* – glicină) [13]. Astfel, în așa condiții dure, ligandul *Hrda* suferă modificări esențiale și această metodă nu poate fi utilizată la crearea compușilor cu *Hrda*.

4.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor în baza liganzilor heterofuncționali

Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR)

Spectrele în IR pentru compusul **16** și **17** cu benzile la 1608 cm^{-1} și 1618 cm^{-1} indică prezența inelelor fenilice determinate doar de prezența ligandului *H₂dtdb*. Mai mult, existența acestui ligand în compușii dați este confirmată și de vibrațiile asimetrice de întindere ale grupărilor carboxilice $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, observate în regiunea 1657 cm^{-1} pentru **16** și 1655 cm^{-1} – pentru **17**, și de benzile $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ din regiunea 1394 cm^{-1} (**16**) și 1388 cm^{-1} (**17**). Benzile de absorbție la 700 și 670 cm^{-1} aparțin vibrațiilor de întindere $\nu(\text{C-S})$ determinate de liganzi *tdb* și *sdb* din compușii **16** și **17**. În spectrul compusului **17**, banda $\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ prezentă la 1388 cm^{-1} se suprapune cu banda $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, în timp ce banda $\nu_{\text{s}}(\text{S=O})$ este observată la 1098 cm^{-1} . Acest fapt indică și oxidarea ligandului cu formarea grupărilor $=\text{SO}_2$. Benzile de la ~ 1155 și $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ aparțin vibrațiilor de întindere $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$ și $\nu(\text{CH}_3)$ caracteristice moleculelor *dmf* din acești compuși. Prezența moleculelor de apă în compusul **17** este indicată de semnalul $\nu(\text{OH})$ la $\sim 3414\text{ cm}^{-1}$.

Spectrele IR ale compușilor **12–15** și **18–22**, **24**, **25** sunt similare și confirmă prezența ligandului *H₂dtdb* și a liganzilor piridinici prin vibrațiile tipice ale inelelor aromatice, cât și ale grupărilor carboxilice. Excepție sunt compușii **19** și **20**, în care ligandul *H₂dtdb* se oxidează până la anionul SO_4^{2-} și în spectru apare semnalul în regiunea 1034 cm^{-1} , iar benzile caracteristice oscilațiilor inelului aromatic sunt în regiunile 1634 cm^{-1} (**19**) și 1611 cm^{-1} (**20**). Semnalele observate în regiunea $1034\text{--}1059\text{ cm}^{-1}$ și $683\text{--}610$ (**19**), $1033\text{--}1079\text{ cm}^{-1}$ (**20**) sunt atribuite prezenței anionilor SO_4^{2-} și F^- .

În spectrele IR ale compușilor **30**, **32**, **34**, **35** se observă benzile corespunzătoare inelelor aromatice ale ligandului *Hpmta* și ale celor bipiridinici *bpy* și *bpe*. Acestea s-au depistat în regiunile $1547\text{--}1565\text{ cm}^{-1}$ (**30**), $1545\text{--}1554\text{ cm}^{-1}$ (**32**), $1550\text{--}1563\text{ cm}^{-1}$ (**34**) și $1552\text{--}1567\text{ cm}^{-1}$ (**38**). Vibrațiile cu frecvențele caracteristice ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) și ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) ale grupărilor din ligandul *Hpmta* sunt în regiunea $1607\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ și $1368\text{--}1392\text{ cm}^{-1}$ (**30**), 1617 cm^{-1} și $1350\text{--}1379\text{ cm}^{-1}$ (**32**), $1610\text{--}1646\text{ cm}^{-1}$ și $1357\text{--}1377\text{ cm}^{-1}$ (**34**), $1610\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$ și 1290 cm^{-1} (**35**). Benzile de absorbție $\nu(\text{C-S})$ sunt înregistrate la 678 cm^{-1} (**30**), 697 cm^{-1} (**32**), 712 cm^{-1} și 710 cm^{-1} (**35**) și aparțin vibrațiilor de întindere ale ligandului *Hpmta*. Prezența moleculelor de apă în compuși este indicată de semnalul $\nu(\text{OH})$ la $\sim 3546\text{ cm}^{-1}$.

Spectroscopia RMN

Studiile spectrale ^1H și ^{13}C RMN pentru compusul **43** confirmă structura acestuia în soluție de $\text{DMSO-}d_6$. Experiențele RMN 1D (^1H , ^{13}C , DEPT) și 2D heteronucleare ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC și $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC) au fost înregistrate prin secvențe de puls standard.

Comportamentul termic al compușilor în baza ligandului H₂dtdb.

Procesul de descompunere termică a compușilor Mn(II), Co(II), Cu(II) și Zn(II) decurge similar cu compusul **12**, care pierde din masă îndată ce este supus încălzirii. Pe curbele DTG și DTA se observă două minime caracteristice, care pot fi atribuite volatilizării a două molecule de apă. Până la 140 °C are loc o pierdere de 2,7% (2,8% calc.). Începând cu 150 °C, pe curba DTA se observă un minim endoterm cauzat de volatilizarea *dmf* și a etanolului. Pierdere sumară a masei este de 12,9% (12,9% calc.), procesul finalizându-se la 202 °C. La 250 °C are loc descompunerea parțială a ligandului *dtdb* prin ruperea a două molecule de acid formic, pierdere de masă fiind de 7,1% (7,1% calc.). La 330 °C se observă începutul unei pierderi de masă însoțită de un efect endoterm, proces atribuit eliminării ligandului *bpe*, degradarea termică continuând cu procese complexe de pierdere a masei și regrupare cu formarea compușilor intermediari. Astfel, la 490 °C se observă topirea compusului intermediar format. Degradarea totală a părții organice are loc la 720 °C, odată cu formarea rezidului sub formă de Mn₂O₃, care rămâne stabil până la 1015 °C după ce începe să se descompună.

Proprietățile luminescente

Descrierea proprietăților luminescente atât pentru PC ai Zn(II) și Cd(II), cât și pentru liganzii în parte (*H₂dtdb*, *H₃saz*, *H_pmta*, *H_rda*), a permis clasificarea lor drept substanțe cu un potențial de utilitate în domeniul luminescenței.

Spectrele de luminescență atât pentru compușii **12**, **22** și **23**, cât și pentru ligandul *H₂dtdb* au evidențiat că maximele benzilor de emisie înregistrate pentru unele combinații se află, practic, în același interval (450 – 500 nm). Maxima de emisie a ligandului *H₂dtdb* este la 447 nm (lungimea de undă, $\lambda_{ex} = 391$ nm) și ea poate fi atribuită tranzițiilor $\pi^* \rightarrow \pi$. O bandă de emisie pentru compusul **23** este observată la 465 nm. Deoarece este dificil pentru ionul Cd(II) să se oxideze sau să se reducă datorită configurației d^{10} , ca urmare, emisia compusului **23** poate fi atribuită emisiilor de transfer de sarcină intraligand din *dtdb*, datorită asemănării benzilor de emisie. În comparație cu ligandul *H₂dtdb*, emisiile pentru compusul **23** înregistrează o ușoară schimbare la 467 nm. În cazul compușilor **12** și **22** se observă o intensitate mai mică în spectrul de luminescență cu maxime în domeniul spectrului vizibil, cu energie de 2,5 sau 2,8 eV.

Spectrul de luminescență al ligandului *H₃saz* demonstrează o bandă slabă la 1,95 eV (630 nm), iar cel al ligandului *bpe* prezintă două benzi intense la 2,84 eV (425 nm) și 3,35 eV (374 nm), prezența cărora poate fi atribuită fragmentelor cromofore ale ligandului respectiv. Astfel, compusul **26** emite fluorescență violetă cu maximul caracteristic la 2,87 eV (430 nm), ce poate fi

atribuită tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$. Iar spectrele de luminescență înregistrate atât pentru compușii **33**, **34**, **35** ce au la bază ligandul *Hpmta*, cât și pentru fiecare ligand în parte, au demonstrat că cea mai intensă bandă corespunde ligandului *Hpmta*, acest lucru fiind depistat prin maximum de intensitate în domeniul 2,6 eV (467 nm).

Compușii **42** și **45**, ce conțin ligandul *Hrda*, au evidențiat că compusul **42** demonstrează cea mai intensă bandă la 1,9 eV (650 nm), fapt cauzat de natura metalului și a sferei geometrice de coordinare formate din setul de atomi donori O₆. Proprietățile luminescente ale compusului **42**, spre deosebire de cele ale compusului **45**, evidențiază o scădere a intensității în domeniul 2,15 eV (575 nm), iar spectrul de luminescență obținut pentru ligandul *Hrda* demonstrează o bandă slabă la 2,5 eV (495 nm), de unde se poate presupune că luminescența are loc datorită tranziției $\pi-\pi^*$ în ligand.

Testările microbiologice ale compusului Zn(II)

Proprietățile biologice ale compusului **43** au fost testate pe o serie de tulpini standard de bacterii *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și fungii *Candida albicans* (Tabelul 1). În rezultatul testărilor biologice s-a demonstrat că compusul **43** manifestă proprietăți antifungice și antibacteriene excelente la valori mici ale CMI, ($\mu\text{g/ml}$), care sunt net superioare celor caracteristice compușilor de referință din literatură.

Tabelul 1. Concentrația minimă de inhibiție a compusului 43 față de *E. coli*, *S. aureus* și *C. albicans*

Test – microorganisme utilizate	Diluțiile succesive binare									
	1:2	1:4	1:8	1:16	1:32	1:64	1:128	1:256	1:512	1:1024
[Zn(5,5'-Rda-Rda)(dmf)₂(H₂O)₂]_n										
<i>E. coli</i> ATCC 25922 (5 x10 ⁸ UFC/ml)	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
<i>S. aureus</i> ATCC 6538 5x10 ⁸ UFC/ml)	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
<i>C. albicans</i> ATCC 10231 (3,5 x10 ⁷ UFC/ml)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- Manifestă activitate antibacteriană și antifungică

+ Nu manifestă activitate antibacteriană și antifungică.

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică soluționată și descrisă în această teză ține de stabilirea condițiilor optime de obținere a compușilor coordinativi cu dimensionalitate diferită, evidențiind corelația sinteză - structură - caracteristici spectrale - proprietăți. Pentru prima dată a fost stabilit un mod nou de coordonare al sulfazalaninei la Cd(II) și Zn(II). Pentru acidul 2,2'-ditiobenzoiac au fost scoase în evidență așa modificări, precum scindarea oxidativă sau extrudarea unui atom de S în procesul de complexare. A fost elaborată metoda de sinteză a compusului de Zn(II) cu un ligand unicat, rezultat al condensării acidului 2-(4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-il) acetic. Totodată, pentru un șir de compuși au fost investigate proprietățile luminescente.

Din lucrările efectuate putem concluziona următoarele:

1. A fost elaborat designul și selectate metodele de obținere și studiere pentru **46** materiale metalo-organice în baza metalelor de tranziție Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi polidentati, în special micști, pentru care prin metoda difracției razelor X a fost stabilită structura. S-a stabilit că pentru creșterea monocristalelor sunt favorabile atât agitarea componentilor cu/fără încălzire, evaporarea lentă, cât și baia cu ultrasunet și metoda solvotermală.
2. Stabilirea compoziției și structurii compușilor sintetizați a fost efectuată prin antrenarea mai multor metode moderne de cercetare (analiza elementală, spectroscopia în IR, RMN ^1H și ^{12}C , analiza termogravimetrică, difracția razelor X pe monocristal).
3. Blocarea grupărilor carboxilice prin metilare a condus la obținerea a doi compuși noi prin metoda solvotermală ca rezultat al interacțiunii sărurilor $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ și $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ cu ligandul *H₃btc* și *bpe/bpp*. Acești compuși noi s-au dovedit a fi polimerii coordinativi, diferiți atât după compoziție, cât și după topologie.
4. Utilizarea în calitate de ligand a acidului *bpdcH₂* cu grupări carboxilice, cât și piridinice în componența sa a condus la obținerea unui nou polimer coordinativ. Spectrele de luminescență înregistrate pentru $\{[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ și ligandul liber în parte au evidențiat emisii pentru complexul polimeric de două ori mai puternice decât în cazul ligandului necoordinat, fenomenul fiind atribuit interacțiunilor ligand-metal (LMCT).
5. S-a constatat valoare mai ridicată a volumului cavităților în rețelele cristaline ale compușilor polimerici **9** (33,2% din volumul total al celulei elementare) și **15** (30% din volumul celulei), fapt ce relevă posibile proprietăți de adsorbție esențiale.

6. În compușii obținuți la interacțiunea sărurilor de Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu ligandul *H₂dtdb* au fost stabilite un șir de modificări pentru acest ligand, legate de scindarea oxidativă, extrudarea unui atom de sulf, ce a condus la antrenarea în coordonarea acestui atomului de S, rezultând atât compuși discreți (0D), cât și a PC cu dimensionalități diferite (1D – 3D).
7. S-au evidențiat moduri noi de coordonare pentru sulfazalanina, ligand organic cu atomi donori N, O și S, din polimerii coordinativi 2D ai Zn(II) și Cd(II). Măsurătorile emisiei luminescente efectuate pentru compusul de Cd(II) **26**, cât și pentru liganzii în parte *H₃saz* și *bpe* au permis concluzia că emiterea fluorescentă violetă cu maximumul caracteristic la 2,87 eV (430 nm) pentru compusul metalic să fie atribuită tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$.
8. Evaluarea capacității de inhibare a microorganismelor prin metoda diluției pentru o serie de tulpini standarde de bacterii *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) și fungii *Candida albicans* (ATCC 10231) pentru compusul de Zn(II) cu ligandul nou obținut în baza condensării acidului rodanin-3-acetic (**43**) a stabilit proprietăți antifungice și antibacteriene bune.

RECOMANDĂRI

Pentru obținerea compușilor coordinativi ai metalelor de tranziție cu structuri de diferită dimensionalitate (0D – 3D) în baza liganzilor micști se recomandă utilizarea atât a metodei evaporarea lentă, cât și a metodei solvotermală și ultrasonarea, acestea asigurând un randament mai mare în timp mai scurt.

Pentru obținerea polimerilor coordinativi cu dimensiuni controlate prin parametrii de reacție (tipul și concentrația reactanților, temperatura de reacție, pH-ul soluției) se recomandă metoda solvotermală care asigură reproducerea lor pe scară mai largă.

Proprietățile luminescente ale materialelor metalo-organice de tip polimer coordinativ permit utilizarea acestora ca materiale potențiale la proiectarea dispozitivelor emițătoare de lumină de tip diodă.

Se recomandă de a investiga în calitate de preparate antimicrobiene/antifungice, a compușilor care conțin în componență chinolină ori derivații ei, datorită activității sporite ai acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. ALLEN F.H., et al. Applications of the Cambridge Structural Database in chemical education. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2010, vol. 43. pp. 1208–1223. DOI: [10.1107/S0021889810024155](https://doi.org/10.1107/S0021889810024155)
2. VITIU, A. Novel iron(II) and copper(II) polymeric coordination compounds with N,N'-bipyridine-type ligands: synthesis and characterization. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2019, DOI: [10.19261/cjm.2019.569](https://doi.org/10.19261/cjm.2019.569)
3. VITIU, A. Sinteza și studiul cu raze X a unui nou compus al Cu(II) cu 1,3-bis(4-piridil)propan. În: *Învațământul superior: Tradiții, Valori, Perspective*, 2018, vol. 1, pp. 186–190. ISBN 978-9975-76-252-6
4. ROBL, C. Komplexe mit aromatischen Carbonsäuren. V. Über die Schichtstruktur von $\text{Cd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. In: *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1988, vol. 566(1), pp. 144–150. DOI: [10.1002/zaac.19885660119](https://doi.org/10.1002/zaac.19885660119)
5. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. New Zn(II) and Cd(II) Coordination Polymers with 1,2-Benzenedicarboxylic Acid: Synthesis and Structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 45(2), pp. 81–91. DOI: [10.1134/S1070328419020106](https://doi.org/10.1134/S1070328419020106)
6. ZHENG, Y.-Q., ZHANG, J., LIU, J.-Y. New Zn(II) coordination polymers with 1,3-bis(4-pyridyl)-propane: syntheses, crystal structures and properties. In: *CrystEngComm*, 2010, vol. 12, pp. 2740–2748. DOI: [10.1039/b927448k](https://doi.org/10.1039/b927448k)
7. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. Synthesis and Structure of New Zn(II) and Co(II) Coordination Polymers with 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, vol. 43(11), pp. 745–752. DOI: [10.1134/S1070328417110100](https://doi.org/10.1134/S1070328417110100)
8. VITIU, A., et.al. A novel 2D zinc(II) coordination polymer based on 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid: synthesis, crystal structure and photoluminescence property. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2018, vol. 13(1), pp. 30–35. DOI: [10.19261/cjm.2018.479](https://doi.org/10.19261/cjm.2018.479)
9. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. New Cu(II) and Co(II) Complexes with 2-Benzoylpyridine: Syntheses and Crystal Structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 45(11), pp. 804–808. DOI: [10.1134/S1070328419110101](https://doi.org/10.1134/S1070328419110101)
10. MAŁECKI, J., et al. X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 2-benzoylpyridine. In: *Polyhedron*, 2011, vol. 30, pp. 410–418. DOI: [10.1016/j.poly.2010.11.013](https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.11.013)
11. GOROBET, A., et. al. Sulfur extrusion and sulfur oxidation of 2,2'-dithiodibenzoic acid in combination with Cu(II) ion and in the absence of co-ligands: Structural, spectroscopic and thermogravimetric evidence. In: *Polyhedron*, 2018, vol. 151, pp. 51–57. DOI: [10.1016/j.poly.2018.05.013](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.013)

12. VITIU, A., et. al. Synthesis and Biological Properties of the Novel Coordination Compound with Rhodanine-3-Acetic Acid. In: *IFMBE Proceedings, Springer*, 2020, vol. 77, pp. 713–717. DOI: [10.1007/978-3-030-31866-6_126](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_126).
13. ZHAO, X.-J., DU, et. al. Formation of cobalt(II)–piperazine supramolecular systems under different organic acid mediums: synthesis, characterization and crystal structures. In: *Journal of Molecular Structure*, 2004, vol. 692(1-3), pp. 155–161. DOI: [10.1016/j.molstruc.2004.01.025](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.025)

LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice:

1. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. Synthesis and Structure of New Zn(II) and Co(II) Coordination Polymers with 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, vol. 43(11), pp. 745–752. DOI: [10.1134/S1070328417110100](https://doi.org/10.1134/S1070328417110100).
2. VITIU, A., et. al. Sulfur extrusion and sulfur oxidation of 2,2'-dithiodibenzoic acid in combination with Cu(II) ion and in the absence of co-ligands: Structural, spectroscopic and thermogravimetric evidence. In: *Polyhedron*, 2018, vol. 151, pp. 51–57. DOI: [10.1016/j.poly.2018.05.013](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.013).
3. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. New Zn(II) and Cd(II) Coordination Polymers with 1,2-Benzenedicarboxylic Acid: Synthesis and Structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 45(2), pp. 81–91. DOI: [10.1134/S1070328419020106](https://doi.org/10.1134/S1070328419020106).
4. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. New Cu(II) and Co(II) Complexes with 2-Benzoylpyridine: Syntheses and Crystal Structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2019, vol. 45(11), pp. 804–808. DOI: [10.1134/S1070328419110101](https://doi.org/10.1134/S1070328419110101).

Articole în reviste din Registrul Național de profil, categoria A:

1. VITIU, A., et. al. A Novel 2D Zinc(II) coordination polymer based on 2,2'- bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid: synthesis, crystal structure and photoluminescence property. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2018, vol. 13(1), pp. 30-35. DOI: [10.19261/cjm.2018.479](https://doi.org/10.19261/cjm.2018.479).
2. VITIU, A. Novel iron(II) and copper(II) polymeric coordination compounds with N,N'-bipyridine-type ligands: synthesis and characterization. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2019, vol. 14(1), pp. 120–127 . DOI: [10.19261/cjm.2019.569](https://doi.org/10.19261/cjm.2019.569).

Articole în culegeri științifice:

Internaționale (peste hotare):

1. VITIU, A., et. al. Synthesis and Biological Properties of the Novel Coordination Compound with

Rhodanine-3-Acetic Acid. In: IFMBE Proceedings, Springer, 2020, vol. 77, pp. 713–717. DOI: 10.1007/978-3-030-31866-6_126.

Naționale cu participare națională:

1. VITIU, A. Sinteza și studiul cu raze X a unui nou compus al Cu(II) cu 1,3-bis(4-piridil)propan. *Învățământul superior: Tradiții, Valori, Perspective* 28-29 septembrie, 2018, vol. 1. pp. 186-190. ISBN 978-953-51-0724-8.

Lucrări publicate în culegeri ale conferințelor internaționale:

1. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROȘ, P. Synthesis and X-ray characterization of di- and tricarboxylate Zn(II) 1D and 3D coordination polymers with bipyridine ligands. A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie. Călimănești-Căciulata, România. 4-7 octombrie 2016. P.S.II. – 20, pp. 20.
2. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROȘ, P. Porous coordination polymers of Co(II) and Zn(II) tricarboxylate with 1,2-bis(4-pyridyl)propane. New trend and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection 10th Edition. Timisoara, Romania. 08-09 June 2017, pp.61.
3. VITIU, A., et. al. Zilele Academiei Iașene. A XXVI-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”. Iași, România. 5-6 octombrie 2017, P03. pp. 44.
4. VITIU, A., et. al. pH-dependent synthesis of Zn(II) and Cd(II) mixed-ligand Coordination polymers: structure and luminescent properties. New trend and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection 11th Edition. Timisoara, Romania. June 28-29, 2018, pp. 45.
5. VITIU, A., et. al. Complexes with 2,2'- Dithiobisbenzoic Acid Ligand: Syntheses, X-ray study and TGA analysis. The „12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC-12)”. Brașov, Romania, 27-30 august 2018. PS1.169, pp. 353.
6. VITIU, A., et. al. Compuși coordinativi ai unor metale tranziționalecu acidul 2,2'-ditiobibenzoic în prezența punților bipyridinice. Calimanești-Căciulata, Vâlcea, România. 2-5 octombrie 2018, pp. 10.
7. VITIU, A., et. al. Heterometallic coordination polymers: synthesis and X-ray study. 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry –Eugen Segal- of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy (CATCAR28), and Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry of Moldova (MoldTAC2). Book of Abstracts, Symposium Programme. West University of Timișoara. Timișoara, România. 9-10 mai 2019, PP45, pp. 78. ISBN: 978-606-675-208-4.
8. VITIU, A., et. al. New 2D Cd(II) coordination polymer constructed from 2,2'-dithiodibenzoic acid

- and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: solvothermal syntheses and x-ray study În:” New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems technique and environmental protection”. Timișoara, România, 06-07 June 2019, pp. 39.
9. VITIU, A., et. al. A novel Co(II) porous coordination layer: synthesis, structure and thermal analysis. 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis. Roma, Italy, 27-30 August 2019, PS2.023, pp. 313.
 10. VITIU, A., et. al. Two New Zn(II) Coordination Compounds with Rhodanine-3-Acetic Acid: Synthesis and Biological Properties. 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. Constanta-Mamaia, Romania. 4-7 september 2019, S1-048.
 11. VITIU, A., et. al. Compuși coordinativi ai unor metale tranziționale cu acidul 2-(4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-il)acetic. Zilele Academice Iașene a XXVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași. Iași, România. 2 - 4 octombrie 2019, Co6, pp. 38.
 12. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROSH, P. Synthesis and X-ray study of Co(II) and Cu(II) mononuclear compounds with 2-benzoylpyridine. 8th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics. Chisinau, Republic of Moldova. 12-16 september 2016, DSCM 21P., pp. 144. ISBN: 978-9975-71-819-6.
 13. VITIU, A., et. al. Competition between dicarboxylic and bipyridine ligands at Cu(II) and Zn(II) coordination. În: The 6th International Conference „Ecological & Environmental Chemistry - 2017”. Chisinau, Republic of Moldova. 2-3 march 2017, pp. 178. ISBN: 978-9975-51-810-9.
 14. VITIU, A., et. al. Design, Synthesis and structure of three mixed-ligand Zn(II)/Cd(II) coordination polymers. În: The 6th International Conference „Ecological & Environmental Chemistry - 2017”. Chisinau, Republic of Moldova. 2-3 march 2017, pp. 187. ISBN: 978-9975-51-810-9.
 15. VITIU, A., et. al. Preparation, spectroscopic, TGA and X-ray study of $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{dmf}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ coordination polymer. The „4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4)”. Chișinău, Republic of Moldova. 28-31 august 2017, PS3.20. pp. 416. ISBN: 978-3-940237-47-7.
 16. VITIU, A., et. al. A new Cd(II) laminar 2D solid with sulfasalazine: preparation, structure and luminescent properties. Humboldt Kolleg. Program & Abstracts. Chișinău, 2017. Multidisciplinary in Modern Science for the Benefit of Society. Chișinău, Republic of Moldova. 21-22 septembrie 2017, pp. 44-45. ISBN: 978-9975-9787-1-2.
 17. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROȘ, P. Sinteza și studiul cu raze X a polimerului 1D al Fe(II) în fază cristalină ce conține 4,4'-dipiridină. The 9th International Conference “Microelectronics and Computer Science” & The 6th Conference of Physicists of Moldova.

- Chişinău, Republic of Moldova. 19 - 21 octombrie 2017. pp. 461. ISBN: 978-9975-4264-8-0.
18. VITIU, A., COROPCEANU, E., BOUROȘ, P. Synthesis of new Co(II) and Ni(II) mononuclear compounds with rhodanine-3-acetic acid. 9th International Conference on materials science and condensed matter physics. Chişinău, Republic of Moldova. 25-28 september 2018, DSCM P26. pp. 137. ISBN: 978-9975-142-59-5.
19. VITIU, A., et. al. Cu(II) Coordination polymers constructed from flexible 2,2'-dithiodibenzoic acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry. Chişinău, Republic of Moldova. 9-11 october 2019, P67, pp. 133. ISBN: 978-997 5-62-428-2.

Brevete de invenții și materiale la saloane de invenții

1. VITIU, A., et. al. Compus coordinativ polimeric al cadmiului (II) cu acidul 2-hidroxi-5-[[4-[(2-piridinilamino)sulfonil]fenil]azo]benzoic și 1,2-bis(4-piridin)etan care manifestă activitate luminescentă. Nr.4597. BOPI nr. 10/2018.
2. VITIU, A., et. al. Compus coordinativ polimeric al zincului cu ligand nou obținut prin condensare, care manifestă activitate antifungică și antibacteriană. Nr.4640, BOPI nr.7/2019.
3. VITIU, A., et. al. Catena-(bis(μ 4-(6-hidroxi-3-((4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil)-diazetil)benzoato-O,O',N,N'))-1,2-bis(4-piridin)etan -dicadmiu) acid formic ce manifestă proprietăți luminescente. Proceedings of the 10th edition of Euroinvent european exhibition of creativity and innovation. Iași, România. 17-18 mai 2018, RO.238. MD.55. pp. 217-218.
4. VITIU, A., et. al. Catena-(bis(μ 4-(6-hidroxi-3-((4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil)-diazetil)benzoato-O,O',N,N'))-1,2-bis(4-piridin)etan -dicadmiu) acid formic ce manifestă proprietăți luminescente. Salonul internațional de invenție-inovație Traian Vuia. Timișoara, 13-15, iunie 2018, pp. 83. ISBN: 978-606-35-0215-6.
5. VITIU, A., et. al. Catena-(bis(μ 4-(6-hidroxi-3-((4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil)-diazetil)benzoato-O,O',N,N'))-1,2-bis(4-piridin)etan -dicadmiu) acid formic ce manifestă proprietăți luminescente. Societatea inventatorilor din România Invent-Invest. Chişinău, Republica Moldova. 13-15, noiembrie 2018.
6. VITIU, A., et. al. Catena-(bis(μ 4-(6-hidroxi-3-((4-(piridin-2-ilsulfamoil)fenil)-diazetil)benzoato-O,O',N,N'))-1,2-bis(4-piridin)etan -dicadmiu) acid formic ce manifestă proprietăți luminescente. Expoziția Internațională Specializată Infoinvent. Chişinău, Republica Moldova. 20-23 noiembrie 2019, Part II, pp. 180.

ADNOTARE

Vitiu Aliona, „Compuși coordinativi ai unor metale tranziționale cu liganzi polidentati ce conțin azot, oxigen și sulf. Sinteză, arhitectură structurală, proprietăți”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2021.

Structura tezei: introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie din 223 de titluri, 9 anexe, 118 pagini de text de bază, 62 figuri și 5 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 29 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi, polimeri, liganzi micști, difracția razelor X, luminescență.

Scopul lucrării: obținerea compușilor metalelor de tranziție cu liganzi homo- și heterofuncționali cu structuri de diferită dimensionalitate și identificarea potențialului aplicativ.

Obiectivele cercetării: elaborarea procedeelelor de sinteză și stabilizarea designului compușilor coordinativi, inclusiv polimerici, în baza sărurilor metalelor Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II) cu liganzi ce conțin seturi de atomi donori N,N, O,O, N,O, O,S și N,O,S; sintetizarea compușilor proiectați, determinarea structurii cristaline prin difracția razelor X și caracterizarea proprietăților fizico-chimice și a activității biologice ale unor compuși.

Noutatea și originalitatea științifică constă în optimizarea procedeelelor de sinteză a 46 compuși coordinativi, evidențiind corelația date structurale - caracteristici spectrale - proprietăți. Pentru prima dată a fost stabilit un mod nou de coordonare al sulfazalaninei la Cd(II) și investigate proprietățile luminescente ale acestui compus. Au fost scoase în evidență modificările pentru acidul 2,2'-ditiobenzoinic, precum scindarea oxidativă sau extrudarea unui atom de S. A fost elaborată metoda de sinteză a compusului de Zn(II) cu un ligand unicat, rezultat al condensării acidului 2-(4-oxo-2-tioxotiazolidin-3-il)acetic.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante țin de *elaborarea procedeelelor* optime de sinteză pentru 46 compuși, care au condus la *crearea* a 38 polimeri coordinativi cu dimensionalitate de la 1D până la 3D, și *investigarea proprietăților luminescente, adsorbante și a activității biologice*.

Semnificația teoretică: a fost evidențiată influența reciprocă a metalului și a unor liganzi în prezența liganzilor biperidinici asupra modului de coordonare și formare al polimerilor coordinativi.

Valoarea aplicativă: posibilitatea utilizării polimerilor coordinativi poroși pentru înglobarea moleculelor mici.

Implementarea rezultatelor științifice: polimerul coordinativ al Zn(II) cu ligandul unicat cu proprietăți antifungice și antibacteriene bune a fost propus ca inhibitor pentru tulpinile *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* și de fungii *Candida albicans*. Polimerul Cd(II) cu mod nou de coordonare al sulfazalaninei a fost propus în calitate de material luminescent. Rezultatele sunt protejate cu brevete de invenție din R. Moldova.

АННОТАЦИЯ

Витиу Алёна, диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук „Координационные соединения некоторых переходных металлов с полидентатными лигандами, содержащими азот, кислород и серу. Синтез, структурная архитектура, свойства”, Кишинэу, 2021.

Структура диссертации: введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиография из 223 наименований, 9 приложений, 118 страниц основного текста, 62 рисунков и 5 таблиц. Результаты опубликованы в 29 научных работах.

Ключевые слова: координационные соединения, координационные полимеры, смешанные лиганды, рентгеноструктурный анализ, люминесценция.

Цель работы: получение координационных соединений переходных металлов различной размерности с гомо- и гетерофункциональными лигандами, выявление их потенциальных свойств.

Задачи исследования: дизайн координационных соединений, в т. ч. полимерного типа, на основе металлов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с N,N, O,O, N,O, O,S и N,O,S-лигандами; синтез новых соединений, определение кристаллической структуры методом РСА, исследование физико-химических и биологических свойств.

Новизна и научная оригинальность: оптимизация методов синтеза для 46 координационных соединений, выявление взаимосвязи структура - спектральные данные - свойства. Впервые установлен новый способ координации сульфазаланина в координационном полимере Cd(II). Разработан метод синтеза координационного полимера Zn(II) с уникальным лигандом – результатом конденсации 2-(4-оксо-2-тиоксотиазолидин-3-ил) уксусной кислоты. Выявлены модификации 2,2'-дитиодибензойной кислоты, связанные с окислительным расщеплением связи или экструзией одного атома S.

Полученные результаты способствуют решению научной проблемы связанной с разработкой методов синтеза, что привело к получению 38 полимеров 1D, 2D и 3D размерности, а также исследованием люминесценции, адсорбции и биологической активности.

Теоретическая значимость: взаимное влияние компонентов на способ координации лигандов и образование полимеров.

Практическая значимость: использование координационных полимеров для включения малых молекул.

Внедрение научных результатов: координационный полимер Zn(II) с уникальным лигандом с противогрибковыми и антибактериальными свойствами был предложен как ингибитор штаммов *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. В качестве люминесцентного материала был предложен координационный полимер Cd(II) с новым способом координирования сульфазаланина. Результаты защищены патентами Республики Молдова.

ANNOTATION

Vitiu Aliona, „Coordination compounds of transition metals with polydentate ligands containing nitrogen, oxygen and sulfur. Synthesis, structural architecture, properties”, PhD thesis in chemistry, Chisinau, 2021.

Thesis structure: introduction, 4 chapters, conclusions and recommendations, literature containing 223 references, 9 attachments, 118 pages of basic text, 62 figures and 5 tables. The obtained results are published in 29 scientific publications.

Keywords: coordination compounds, polymer, mixed ligands, X-ray diffraction, luminescence.

The purpose of the thesis: design, synthesis, and structural study of transition metal compounds of different dimensionality with homo- and heterofunctional ligands and identification of their properties for potential application.

Research objectives: design of coordination compounds, including polymers, based on Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II) metals with ligands containing N,N, O,O, N,O, O,S and N,O,S donor atoms; synthesis of new designed compounds, determination of their crystal structure by X-ray diffraction and characterization of physico-chemical and biological properties.

Novelty and scientific originality: optimization of the synthesis methods of 46 coordination compounds, the correlation of structural data-spectral characteristics-properties. For the first time, a new way of coordination of sulfazalanine in Cd(II) coordination polymer was established. The synthesis of Zn(II) coordination polymer with unique ligand, resulting from condensation of 2-(4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl) acetic acid has been elaborated. Modification for 2,2'-dithiodibenzoic acid, such as oxidative cleavage or extrusion of atom S, has been established.

The obtained results that contribute to the solving of an important scientific problem are related to the elaboration of the optimal synthesis for 46 coordination compounds, including 38 coordination polymers with dimensionality from 1D to 3D, and the investigation of luminescent and adsorption properties, and biological activity.

Theoretical significance: the mutual influence of metals and ligands in the presence of bipyridine ligands on the formation of coordination polymers.

Practical importance: the possibility of using coordination polymers with cavities for the incorporation of small molecules.

Implementation of the scientific results: A Zn(II) coordination polymer with new ligand exhibiting excellent antifungal and antibacterial properties has been proposed as an inhibitor in *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans* strains. A Cd(II) coordination polymer with newly coordinated sulfazalanine was suggested as a luminescent material. Results protected by patents of the Republic of Moldova.

VITIU ALIONA

**COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE CU
LIGANZI POLIDENTAȚI CE CONȚIN AZOT, OXIGEN ȘI SULF. SINTEZĂ,
ARHITECTURĂ STRUCTURALĂ, PROPRIETĂȚI**

141.01. CHIMIE ANORGANICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 14 mai 2021

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Coli de tipar.: 2,0 coli de autor

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Tiraj 100 ex.

Comanda nr. 16

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