

**MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII AL REPUBLICII MOLDOVA
INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII “D. GHIȚU”**

**Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: [538.9:546.56]:548(043.3)**

MELNIC ELENA

**ROLUL LEGĂTURILOR COORDINATIVE ȘI A INTERACȚIUNILOR π - π ÎN
EDIFICAREA ARHITECTURII SUPRAMOLECULARE ÎN CRISTALELE
COMPUȘILOR COMPLECȘI DE CUPRU. STUDIUL CU RAZE X**

133.04. – FIZICA STĂRII SOLIDE

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIȘINĂU, 2022

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

Conducător științific:

KRAVȚOV Victor, dr. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., Institutul de Fizică Aplicată

Referenți oficiali:

CULIUC Leonid, acad., dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Institutul de Fizică Aplicată

ȘIKIMAKA Olga, dr. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., Institutul de Fizică Aplicată

Componența Consiliului Științific Specializat:

URSACHI Veaceslav, președinte, dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., AȘM.

CONDREA Elena, secretar științific, dr. în șt. fiz.-mat., IEN „D. Ghițu”.

LOZAN Vasile, dr. hab. în șt. chimice, conf. cerc., Institutul de Chimie.

CLOCHIȘNER Sofia, dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cerc., Institutul de Fizică Aplicată.

FILIPPOVA Irina, dr. în șt. fiz.-mat., Institutul de Fizică Aplicată.

Susținerea va avea loc la 26 iulie 2022, ora 14⁰⁰, în ședința Consiliului Științific Specializat D 133.04-22-9 din cadrul Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, str. Academiei, 3/3, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova, biroul 102.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală ”A. Lupan” și pe pagina web a ANACEC (www.cnaa.md).

Rezumatul a fost expedit la „22” iunie 2022

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat,

CONDREA Elena, dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.



Conducător științific,

KRAVȚOV Victor dr. în șt. fiz.-mat., conf. cerc.



Autor

MELNIC Elena



© Melnic Elena, 2022

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
CONȚINUTUL TEZEI.....	7
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	23
BIBLIOGRAFIE.....	25
LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI.....	27
ADNOTARE.....	31
SUMMARY.....	32
АННОТАЦИЯ.....	33

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Necesitatea tot mai stringentă de a obține materiale cristaline noi avansate cu proprietăți funcționale și cu potențiale aplicații impune dezvoltarea metodelor de creare direcționată a acestor materiale și studierea aprofundată a forțelor intra- și intermoleculare ce influențează structura și proprietățile lor. O abordare importantă în obținerea materialelor cu arhitecturi cristaline dorite este cea de tipul “*bottom - up*”, apariția cărei a fost motivată de dezvoltarea nanotehnologiei și reflectată de afirmația laureatului Premiului Nobel, fizicianului teoretician R. Feynman: “Care ar fi proprietățile materialelor, dacă am putea aranja atomii așa cum am dori?” [1]. Una din căile de creare a materialelor cristaline cu structură dorită, care a realizat acest concept, este bazată pe ingineria cristalelor, pe înțelegerea, explicarea și utilizarea interacțiunilor intermoleculare ce acționează între blocurile moleculare. În prezent un succes incontestabil îi aparține designului și creării materialelor funcționale noi realizate pe baza legăturilor coordinative și de hidrogen, interacțiuni puternice și direcționate. Cu toate acestea, un rol vital, fiind implicate în majoritatea proceselor biologice și în cunoașterea fundamentală a vieții, îi aparține interacțiunilor mai slabe, participarea cărora în designul structurilor cristaline este mai dificil de prevăzut. Printre interacțiunile slabe, mai esențiale și mai dezbătute, sunt cele de tip π - π *stacking*, care reprezintă de obicei interacțiunile dintre sistemele aromatice. Potențialul indiscutabil al acestora a fost conștientizat și aplicat în diverse domenii pentru prepararea multor materiale funcționale cu proprietăți fotoconductive, cu transfer de sarcină, materiale semiconductoare polimerice, pentru detectarea explozivilor, ș. a. Tot aceste interacțiuni sunt responsabile de agregarea proteinelor și ADN-ului cu moleculele medicamentelor. În același timp, interacțiunile π - π *stacking* în compușii complecși ai metalelor de tranziție cu liganzi aromatici sunt mai puțin studiate. Un număr relativ mic de structuri cristaline ale compușilor coordinativi de Cu(II) cu liganzi aromatici chelați cu stereochimie de piramidă tetragonală relevă că aceștea pot servi ca candidați atractivi pentru proiectarea arhitecturilor supramoleculare extinse stabilizate prin interacțiuni de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclurilor formate prin legături coordinative. Prin urmare, pentru înțelegerea mai profundă a naturii acestui tip de interacțiuni mai complicat, pentru estimarea puterii lor energetice, pentru evaluarea efectului de chelatare asupra acestor interacțiuni intermoleculare, precum și pentru obținerea controlului asupra lor, mai sunt necesare și alte studii suplimentare. Acest fapt ne-a motivat să ne implicăm și să studiem intens acest domeniu, stabilind scopul și obiectivele lucrării de cercetare.

Scopul lucrării: studiul interacțiunilor π - π *stacking* în structurile cristaline ale compușilor coordinativi mono-, di- și polinucleari ai Cu(II) cu liganzi aromatici și elucidarea rolului metalociclului în aceste interacțiuni pe baza unui șir de materiale noi.

Pentru realizarea scopului s-au stabilit următoarele **obiective**:

- ❖ proiectarea și identificarea metodelor optime de preparare și creștere a monocristalelor compușilor coordinativi ai Cu(II) cu liganzi aromatici;
- ❖ investigarea și caracterizarea compușilor prin studiul cu raze X;
- ❖ dezvoltarea interacțiunilor intermoleculare de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclului și analiza statistică a acestora;
- ❖ stabilirea contribuției interacțiunilor de tip π - π *stacking* în edificarea motivelor supramoleculare;
- ❖ evaluarea energiei acestor interacțiuni și a proprietăților spectroscopice.

Ipoteza de cercetare prezumă că interacțiunile intermoleculare de tip π - π *stacking* între liganzii aromatici se intensifică semnificativ prin coordinarea lor la ionul Cu(II) și devin una dintre cele predominante în structura cristalină supramoleculară. Aceste interacțiuni ce duc la formarea sintonului supramolecular previzibil vor sta la baza conceptului ingineriei cristalelor pentru a crea motive supramoleculare robuste în structura cristalină a compușilor.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificare a metodelor de cercetare alese. Prin aplicarea principiilor ingineriei cristalelor, strategiei *building block*, precum și prin diversificarea condițiilor de sinteză, cercetările efectuate în această lucrare au permis evindencierea designului unor noi compuși cu structuri atât discrete, cât și extinse ai Cu(II) cu liganzi, având la bază un sistem aromatic pronunțat. Un motiv pentru cercetarea unor astfel de sisteme constă în posibilele interacțiuni de tip π - π *stacking* la nivel supramolecular, generate între componentele aromatice ale acestor specii complexe, conducând la stabilizarea acestor arhitecturi. Un alt motiv, care ne-a determinat să investigăm acești compuși, în special interacțiunile de tip π - π *stacking* din cristalele lor, constă în rolul lor aplicativ reflectat destul de larg în literatură, și anume impactul lor în diverse domenii, variind de la știința materialelor până la biologia moleculară. Necâtând la interesul sporit pentru studierea acestor interacțiuni fine, numărul relativ mic de structuri cristaline ale compușilor complecși de Cu(II) cu liganzi aromatici chelați cu o stereochemie de piramidă pătrată nu permit studierea fiabilă numai în baza datelor existente. Acest fapt ne-a motivat să proiectăm și să creăm un șir model de compuși coordinativi noi mono-, di- și polinucleari ai Cu(II) cu liganzi aromatici pentru dezvoltarea corelației reciproce dintre legăturile coordinative și interacțiunile π - π *stacking*. În plus, există încă dificultăți cauzate de lipsa unei tehnici aprobate și metode fizico-chimice specializate pentru studiul acestora. O încercare de a compensa cumva această lacună ne-a stimulat de a studia problema dată folosind metoda difracției razelor X pe monocristal, cât și metode cuanto-chimice. Alegerea metodelor se datorează faptului că studiul cu raze X oferă informații directe cu privire la aranjarea atomilor într-o moleculă, iar calculele cuanto-chimice permit atât examinarea teoretică a interacțiunilor care apar în sistem, cât și estimarea energiei acestora. Adicional, pentru unii reprezentanți, s-a efectuat analiza elementală și spectroscopia IR, care au furnizat date despre compoziția acestora.

Pentru studiul sistematic al geometriei interacțiunilor de tip π - π *stacking* cu antrenarea

metalociclului din structurile compușilor complecși de Cu(II) cu stereochimie de piramidă tetragonală a fost efectuată o analiză statistică a datelor din literatură, utilizând Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) – un depozit mondial de date structurale pentru compuși organici și organometalici [2]. Această bază de date furnizează informații structurale detaliate despre un număr enorm de cristale și oferă oportunități pentru analiza statistică a diferitor interacțiuni în cristale, identificând formarea sintonilor supramoleculari. În majoritatea cazurilor, alegerea metodei și bazei utilizate pentru calculele teoretice este o sarcină destul de dificilă, fiind necesar de a găsi un consens dintre calitatea calculului și timpul rezonabil pentru acesta. De aceea, pentru înțelegerea factorilor care dirijează preferințele geometrice ale interacțiunilor de tip π - π *stacking* și estimarea impactului lor energetic s-a utilizat *Analiza suprafețelor Hirshfeld* (SH) [3, 4], un instrument convenabil și accesibil, implementat în programul CrystalExplorer17.5 [5]. Acest program oferă posibilitatea de a calcula într-un timp rezonabil parametrii necesari utilizând modelul energetic CE-B3LYP cu densitatea electronică B3LYP/6-31G(d, p), în timp ce calculele pentru structurile cu un număr mare de atomi, prin aplicarea metodelor cu precizie mai înaltă ca DFT, *ab initio*, cuanto-chimice, sunt mai dificil de realizat.

Elucidarea mecanismului interacțiunilor de tip π - π *stacking* în compușii coordinativi cu liganzi aromatici s-a executat prin efectuarea calculelor electrostatice pentru unii reprezentanți, generând suprafața potențialului electrostatic molecular (PEM) cu ajutorul programului Gaussian 16 [6]. Metodele de cercetare aplicate la realizarea acestei lucrări reprezintă metode actuale, utilizate activ de comunitatea științifică internațională din domeniu, care oferă un grad de competitivitate pe plan internațional a rezultatelor obținute, confirmat prin publicații în reviste internaționale cu factor de impact, participări la conferințe științifice internaționale.

Noutatea și originalitatea științifică: determinarea structurii cristalelor a 37 compuși noi de Cu(II) cu liganzi aromatici și dezvăluirea efectului de chelatare asupra interacțiunilor de tip π - π *stacking*. Pentru prima dată, pentru aceste sisteme, prin calculele structurii electronice, au fost evidențiate adițional particularitățile interacțiunilor de tip π - π *stacking*.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: obținerea cristalelor model pentru compușii cu liganzi aromatici coordinați la metal, studiul structurii și caracteristicilor geometrice ale cărora au permis identificarea și evaluarea energetică a efectului de intensificare a interacțiunilor de tip π - π *stacking*, fapt ce a dovedit posibilitatea de a prezice și a utiliza astfel de interacțiuni în proiectarea de noi cristale, extinzând paradigma ingineriei cristalelor bazată pe interacțiuni slabe pentru crearea altor materiale noi funcționale.

Semnificația teoretică: Conceptul de intensificare a interacțiunilor π - π *stacking* prin coordinarea ligandului aromatic la metal, evaluarea teoretică a factorilor care afectează interacțiunile *stacking* și calculele energiei a astfel de interacțiuni în cristalele compușilor

coordinativi de Cu(II) cu liganzi aromatici, demonstrează contribuția semnificativă a interacțiunilor π - π *stacking* la stabilizarea motivelor supramoleculare și necesitatea luării în considerare a acestora la modelarea materialelor noi.

Implementarea rezultatelor științifice: procesul de obținere a compusului coordinativ dinuclear al Cu(II) cu interacțiuni π - π *stacking* intra- și intermoleculare (32) format prin condensarea *in situ* a 2,3-bis (2-piridil) pirazina cu acetilacetona poate fi utilizat la crearea a noi compuși bioactivi. Rezultatul este protejat prin brevet de invenție al Republicii Moldova.

Publicații la tema tezei: Rezultatele cercetărilor la tema tezei sunt publicate în 28 lucrări științifice, dintre care 5 articole sunt în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS (*Solid State Sciences, Crystal Growth & Design, The Journal of Physical Chemistry C., Revue Roumaine de Chimie*), 1 articol - în revista națională (*Moldavian Journal of the Physical Sciences*), 18 teze ale comunicărilor - la conferințe și simpozioane. Dintre acestea - 5 sunt de un singur autor.

Volumul și structura tezei: Teza constă din introducere, cinci capitole, concluzii și recomandări, bibliografie din 360 surse, 139 pagini de text de bază, 8 tabele, 86 figuri și 12 anexe.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** este argumentată actualitatea temei de cercetare, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, sunt relevate ipoteza de cercetare, scopul, obiectivele cercetării, noutatea științifică a rezultatelor obținute. De asemenea, aici este prezentată sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese, precum și conținutul capitolelor tezei.

În **primul capitol** „*Structura cristalelor compuşilor coordinativi ai Cu(II) cu implicarea liganzilor aromatici și rolul interacțiunilor noncovalente în edificarea arhitecturilor supramoleculare*”, este prezentată analiza situației în domeniul ingineriei cristalelor și conține date din literatură despre studiile și realizările referitoare la compușii complecși ai Cu(II) în fază cristalină cu liganzi aromatici și la interacțiunile de tip π - π *stacking* stabilite în sistemele supramoleculare, precum și reliefaarea provocărilor actuale. Sunt reflectate principalele etape de dezvoltare a ingineriei cristalelor, factorii ce au influențat progresul semnificativ al dezvoltării și implementării acestora, precum și impactul pozitiv asupra studiului materiei cristaline, utilizând metodele difracției razelor X pe monocristal. Sunt descrise interacțiunile de tip π - π *stacking* dintre sistemele aromatice și, în special, al celor care implică fragmentele metalochelate. Tot aici sunt descrise preferințele geometrice ale interacțiunilor de tip π - π *stacking* și metodele teoretice de evaluare a energiei acestor interacțiuni, precum și investigarea contribuției lor. Este discutată importanța practică a combinațiilor complexe ale Cu(II) și rolul lor aplicativ determinat de interacțiunile de tip π - π *stacking*. În baza analizei literaturii s-au evidențiat problemele care mai necesită studii suplimentare, ceea ce a condiționat formularea scopului și obiectivelor lucrării de cercetare.

Al doilea capitol „Metode de sinteză, analiză și cercetare” relevă proiectarea, metodele de sinteză, separare și purificare a compușilor coordinativi obținuți, datele cristalografice experimentale, descrierea echipamentului experimental și a programelor utilizate la determinarea și vizualizarea structurii cristaline. Capitolul include de asemenea metode teoretice și tehnici computaționale folosite pentru determinarea proprietăților structurii electronice și pentru estimarea energiei interacțiunilor π - π *stacking* stabilite între molecule.

Al treilea capitol „Arhitecturi moleculare și supramoleculare în baza unităților building-block monocationice $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$, BB = diamine aromatice. Prepararea și caracteristica structurală” conține patru subcapitole, în care se reflectă schemele de sinteză, caracterizarea structurală detaliată a 17 compuși coordinativi atât cu structură discretă, cât și a celor cu structură extinsă, ce conțin fragmentul $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ (AA =anionul acetilacetonat (*acac*) sau anionul aldehidei salicilice (*sal*); BB =2,2'-dipiridină (*bpy*); 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridină (*Me₂bpy*); 2,2'-dipirimidină (*bipym*) și 1,10-fenantrolină (*phen*)) (Figura 1 a, b), precum și investigarea interacțiunilor π - π *stacking* ce conduc la stabilizarea arhitecturilor supramoleculare. Sinteza majorității compușilor discutați în lucrare și studiul cu raze X a cristalelor tuturor compușilor s-au efectuat în Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T. Malinowski”. Sinteza compușilor **1-4**, **9**, **10** și **15** a fost realizată de echipa Prof. Marius Andruh din România (în baza colaborării științifice) [7, 8, 9].

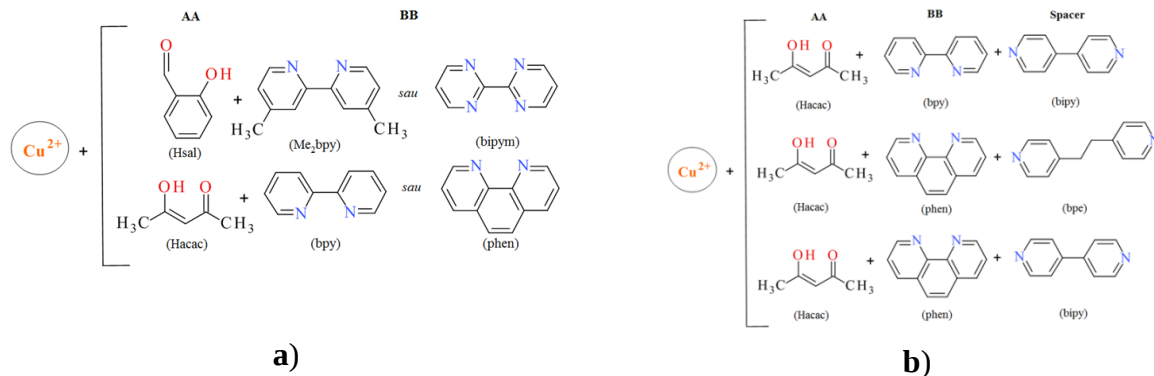


Fig. 1. Reprezentarea schematică a componentelor blocurilor de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ utilizate la prepararea compușilor mononucleari (a) și dinucleari (b)

Alegerea unor astfel de blocuri de construcție a fost condiționată de preferința ionilor $\text{Cu}(\text{II})$ pentru formarea stereochemiilor plan-pătrate sau pătrat – piramidale. Utilizând blocurile de construcție menționate, variind anionii și solvenții, s-au obținut 10 compuși complecși mononucleari, dintre care 4 sunt ionici, iar ceilalți neutri, și 4 compuși complecși dinucleari. Toți acești compuși cristalizează în grupe spațiale centrosimetrice a diferitor singonii. Atomul de cupru în majoritatea compușilor posedă o stereochemie de piramidă tetragonală formată de setul de atomi donori N_3O_2 , cu excepția compusului **1**, în care metalul manifestă o geometrie plan-

pătrată N_2O_2 .

Compușii **5-8**, fiind undeva asemănători cu **1-4**, au planele bazale fixate de liganzii chelatici *acac* și *phen*, care formează metalocicluri din șase și cinci atomi, respectiv, în timp ce poziția apicală din polidrul de coordinare este ocupată de atomul de oxigen al H_2O în **5**, al *dmf* în **6**, al NO_3 în **8** și de atomul de Cl în **7**. Structurile compușilor **5** și **6** constau din cationi complecși mononucleari și din anioni BF_4^- necoordinați, în timp ce complecșii **7** și **8** au structuri neutre, conținând și molecule de cristalizare de metanol (Figura 2).

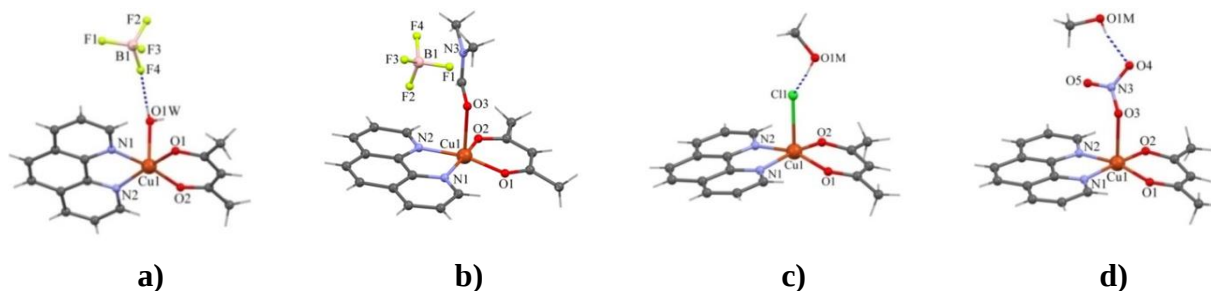


Fig. 2. Structurile moleculare ale compușilor: 5 (a), 6 (b), 7 (c) și 8 (d)

Este de așteptat că complecșii mononucleari cu doi liganzi chelatici poziționați planar, care formează în rezultatul coordinării două metalocicluri, vor favoriza interacțiunile de tip π - π stacking.

Împachetările cristaline relevă că cationii complecși planari $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$, uniți prin centru de simetrie, formează între ei interacțiuni de tip π - π stacking cu antrenarea unuia sau a ambelor metalocicluri, generând în structura cristalină motive supramoleculare robuste infinite sau discrete cu diverse moduri de suprapunere (Figura 3).

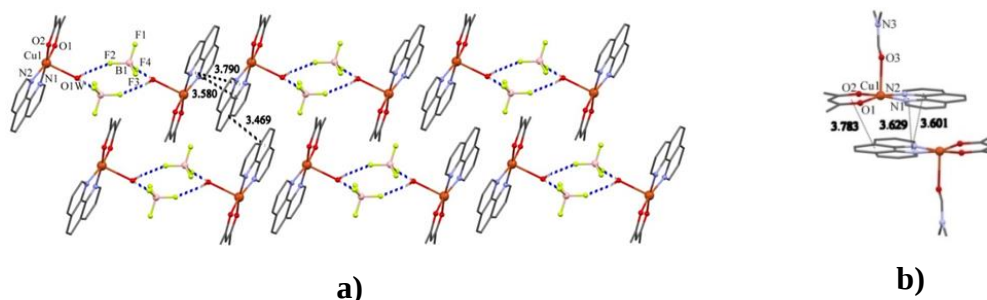


Fig. 3. Motiv supramolecular infinit stabilizat de legăturile de hidrogen și de interacțiunile π - π stacking în 5 (a) și motiv discret în 6 stabilizat prin interacțiuni π - π stacking (b)

Având ca scop studiul interacțiunilor slabe și rolul lor în edificarea arhitecturilor supramoleculare, ne-am propus să investigăm contribuția interacțiunilor de tip π - π stacking pentru unii compuși mononucleari cercetați (**1-5** și **7**), utilizând drept instrument - analiza suprafeței Hirshfeld [10]. Pentru efectuarea acestei analize, precum și a calculului contribuției diferitor interacțiuni intermoleculare, s-au folosit rezultatele studiilor structurale și programul CrystalExplorer 17.5 [11, 12].

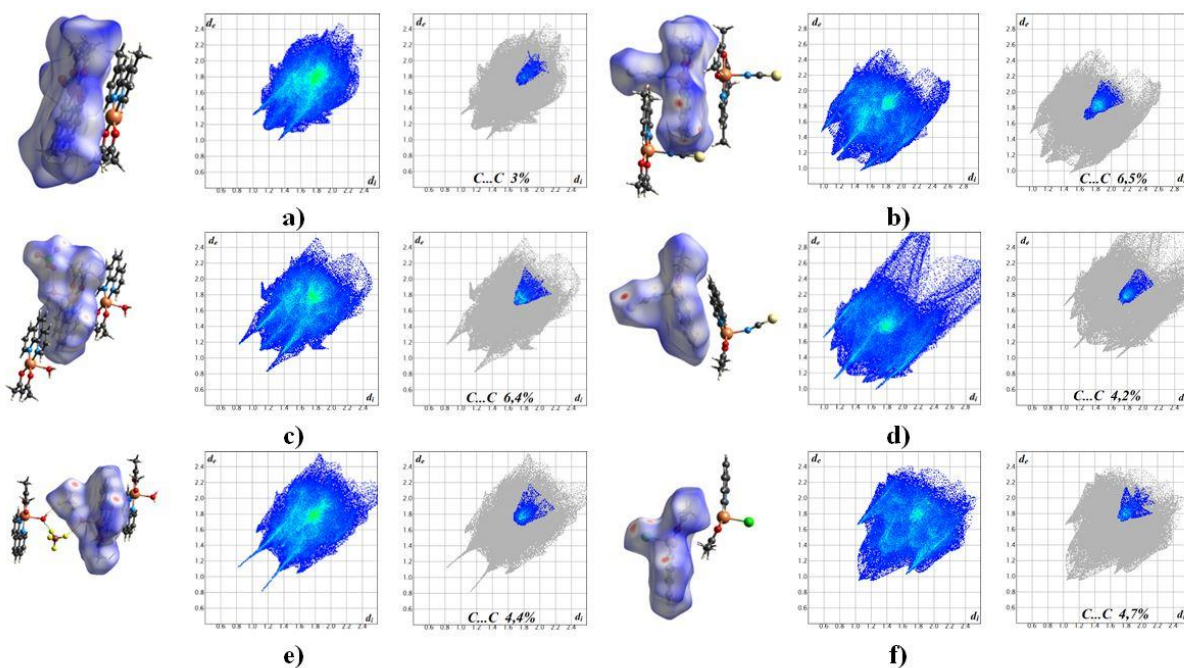
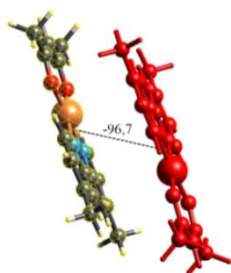


Fig. 4. Suprafețele Hirshfeld și reprezentarea contribuției interacțiunilor de tip π - π stacking prin diagramele de amprentă pentru compușii: 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) și 7 (f)

Din analiza graficelor de amprentă s-a observat că o contribuție majoră SH provine din două tipuri de contacte, $C\cdots H$ și $H\cdots H$, cu valorile procentuale în intervalele 11,6-26,8% și 18,1-47,5%, respectiv. SH ale compușilor menționați au fost reprezentate grafic în intervalul 0,4-2,4 Å pentru fiecare d_e și d_i . Contribuția interacțiunilor $C\cdots C$, care în mare parte sunt atribuite interacțiunilor π - π stacking, corespunde intervalului 3,0-6,5% din SH și apar pe graficele de amprentă ca un triunghi unic la aproximativ $d_e = d_i \approx 1,7$ Å (Figura 4). Aceste interacțiuni contribuie în cea mai mare parte la asamblarea compușilor.

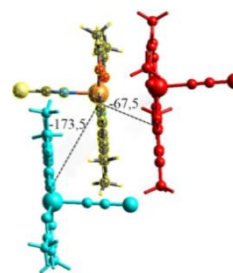
Pentru interpretarea contribuției interacțiunilor intermoleculare și pentru estimarea impactului lor energetic s-a calculat energia acestor interacțiuni în cadrul programului CrystalExplorer 17.5, care permite calcularea energiei interacțiunilor dintre perechi de molecule dintr-un cristal prin însumarea a patru componente energetice înmulțite la factorii scalari corespunzători: $E_{\text{tot}} = k_{\text{ele}}E_{\text{ele}} + k_{\text{pol}}E_{\text{pol}} + k_{\text{dis}}E_{\text{dis}} + k_{\text{rep}}E_{\text{rep}}$ (1) unde E_{ele} - energia electrostatică clasică de interacțiune dintre distribuțiile de sarcină moleculare neperturbate, E_{pol} - energia de polarizare, calculată ca suma polarizabilităților izotrope ale atomilor înmulțită cu pătratul câmpului electric local cauzat de un alt monomer, E_{dis} - corecția de dispersie a lui Grimme D2 însumată după perechile de atomi intermoleculari și E_{rep} - energia de schimb-repulsie calculată între distribuțiile de sarcină a monomerilor, condiționată de suprapunerea a două funcții de undă, iar factorii scalari au valorile optime $k_{\text{ele}} = 1,057$, $k_{\text{pol}} = 0,740$, $k_{\text{disp}} = 0,871$, $k_{\text{rep}} = 0,618$, determinate prin calibrarea energiilor de interacțiune B3LYP-

D2/6-31G(d,p) corectate cu contrapozitie pentru 1794 de perechi de molecule/ioni extrase din 171 de structuri cristaline experimentale [11, 12].



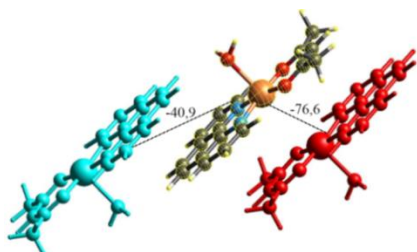
Symop	R	Modelul energetic/ densitatea electronica	E _{ele}	E _{pol}	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot}
-x, -y, -z	4,01	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-34,4	-7,0	-116,2	74,5	-96,7

a)



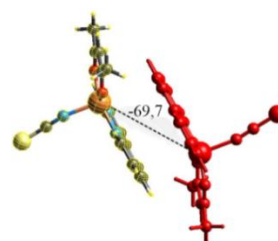
Symop	R	Modelul energetic/ densitatea electronica	E _{ele}	E _{pol}	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot}
-x, -y, -z + 1/2	4,88	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-8,1	-5,4	-108,7	64,3	-67,5
-x, -y, -z	5,90	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-91,1	-50,2	-108,9	88,8	-173,5

b)



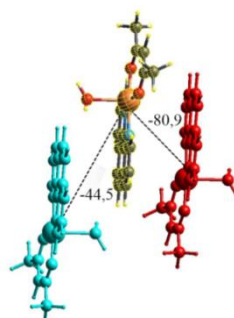
Symop	R	Modelul energetic/ densitatea electronica	E _{ele}	E _{pol}	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot}
-x, -y, -z	4,35	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-15	-12,3	-117	81,3	-76,6
-x, -y, -z	7,62	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-9,3	-3,3	-61,3	40,1	-40,9

c)



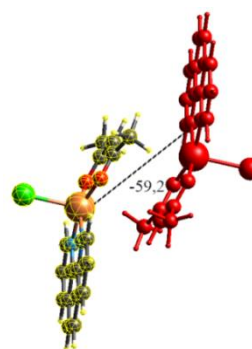
Symop	R	Modelul energetic/ densitatea electronica	E _{ele}	E _{pol}	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot}
-x, -y, -z	5,78	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-10,2	-3,9	-110	64,4	-69,7

d)



Symop	R	Modelul energetic/ densitatea electronica	E _{ele}	E _{pol}	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot}
-x, -y, -z	4,51	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-19,6	-8,3	-108,2	65,1	-80,9
-x, -y, -z	7,72	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-10,3	-3,0	-64,7	40,4	-44,5

e)



Symop	R	Modelul energetic/ densitatea electronica	E _{ele}	E _{pol}	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot}
-x, -y, -z	6,53	CE-B3LYP/ B3LYP/6-31G(d,p)	-15,8	-2,0	-75,2	39,7	-59,2

f)

Fig. 5. Reprezentarea interacțiunilor π - π stacking dintre complexii vecini cu notarea energiei totale (kJ/mol) 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) și 7 (f)

Evaluând energia de interacțiune în dimeri, s-a constatat că valorile obținute variază de la -40,9 kJ/mol până la -173,5 kJ/mol (Figura 5), ceea ce indică prezența unor puternice interacțiuni π - π *stacking* cu implicarea fragmentelor chelate [13]. Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că energia de dispersie este dominantă celei electrostatice. Odată cu extinderea sistemelor aromatice și a suprafeței de suprapunere, precum și datorită unei delocalizări electronice sporite, crește impactul energiei de dispersie, fapt ce conduce la stabilitatea dimerilor supramoleculari. Datele obținute evidențiază că energia interacțiunilor dintre molecule, care implică ciclurile chelate, este mai mare decât cea a interacțiunilor dintre fragmentele aromatice, ceea ce indică la o stabilizare mai puternică a dimerilor supramoleculari.

Pentru cunoașterea naturii interacțiunilor de tip π - π *stacking* în compușii coordinativi cu liganzi aromatici, s-au executat unele calcule electrostatice pentru anumiți reprezentanți. Pentru complexii **5** și **7**, unul fiind neutru, iar celălalt încărcat pozitiv, s-au generat suprafețele potențialului electrostatic molecular (PEM) (Figura 6).

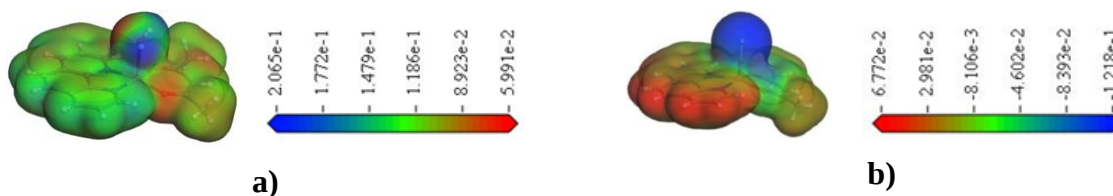


Fig. 6. Hărțile potențialului electrostatic pentru compusul 5 (a) și compusul 7(b)

Analiza PEM a evidențiat polarizarea electrostatică a complexilor, care duce la formarea dipolilor și apariția momentelor de dipol, favorizând crearea ulterioară a dimerilor prin intermediul interacțiunilor de tip *stacking*. Hărțile PEM calculate reflectă polarizarea inelelor aromatice condiționată de coordinarea liganzilor aromatici la atomul de metal, care permite controlul asupra geometriei interacțiunilor de tip π - π *stacking*.

Compușii [Cu(sal)(bipym)(ClO₄)] (**9**) și [Cu(sal)(Me₂bpy)(ClO₄)] (**10**) s-au obținut cu scopul de a studia stabilitatea interacțiunilor π - π *stacking* dintre planele bazale ale complexilor de cupru cu înconjurare pătrat-piramidală, înlocuind ligandul monoanionic *acac* cu anionul *sal* cu un sistem π extins, precum și ligandul *phen*, folosit anterior, cu ligandul *bipym*. În cristalele acestor compuși, de asemenea, similar are loc formarea dimerilor supramoleculari centrosimetrice.

Împachetările cristaline ale compușilor dinucleari **11-13** cu compozițiile [Cu₂(acac)₂(bpy)₂(bipy)](BF₄)₂ (**11**), [Cu₂(acac)₂(bpy)₂(bpe)](BF₄)₂·2(H₂O) (**12**) și [Cu₂(acac)₂(phen)₂(bipy)](BF₄)₂ (**13**) relevă formarea motivelor supramoleculare infinite asemănătoare, stabilizate de interacțiunile π - π *stacking* dintre fragmentele planare [Cu(AA)(BB)]⁺ (AA=*acac* și BB=*bpy/phen*). Analizând arhitectura supramoleculară în **13**, se poate menționa, că datorită unei suprafețe aromatice extinse a *phen*, are loc alternarea a două

moduri de interacțiuni stacking: interacțiunile duble între *acac* și *phen* și interacțiunile între fragmentele *phen*, conducând la formarea lanțurilor supramoleculare infinite (Figura 7).

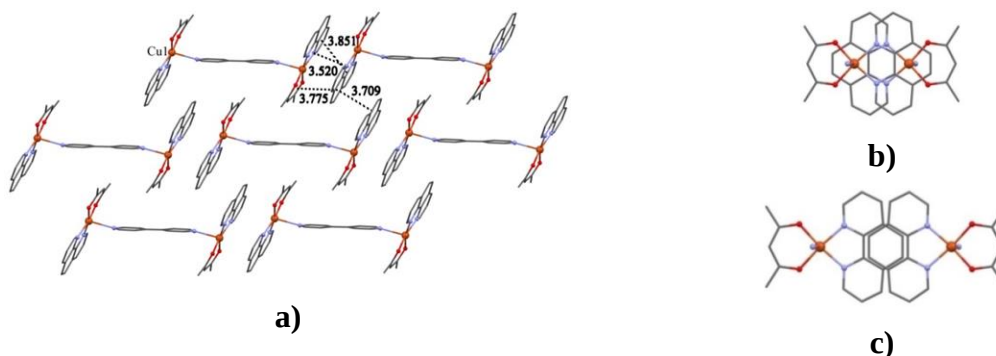


Fig. 7. Împachetarea cristalină a compusului 13 (a), interacțiuni π - π stacking intralanț (b), interacțiuni π - π stacking între unitățile dinucleare ale lanțurilor adiacente (c)

Compusul **14** cu compoziția $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{bpy})_2]](\text{BF}_4)_4$ reprezintă un exemplu neobișnuit, datorită prezenței unităților structurale de tip monomer și dimer. În monomerul cationic molecula de apă ocupă poziția apicală, distanța Cu-O1w fiind 2,338(6) Å, iar în dimerul dicationic poziția apicală din înconjurarea cuprului este ocupată de atomii de oxigen ai *acac* adiacenți, distanța fiind 2,770(5) Å (Figura 8 b). Unitățile mononucleare se unesc prin interacțiuni π - π stacking, iar suprapunerea lor indică o distanță interplanară de 3,283(3) Å și formarea dimerilor supramoleculari. Dimerii sunt uniți între ei prin interacțiuni π - π stacking ce acționează între liganzii *bpy*, generând lanțuri supramoleculare (Figura 8 a). Între entitățile dimerice $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{bpy})_2]$, de asemenea, se identifică interacțiuni π - π stacking între liganzii *bpy* ai dimerilor adiacenți, care, în continuare, propagă lanțuri supramoleculare (Figura 8 b).

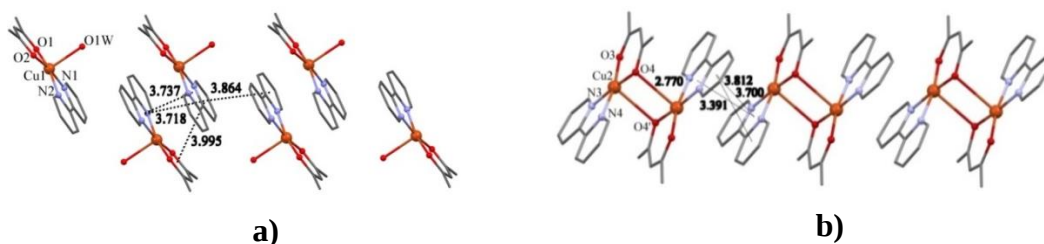


Fig. 8. Lanțuri supramoleculare infinite generate prin interacțiuni π - π stacking în 14: între unitățile mononucleare $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (a), între fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ (b)

Analiza interacțiunilor π - π stacking din compușii mononucleari și dinucleari cu blocul $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ evidențiază că interacțiunile π - π stacking identificate în complexii mononucleari rămân caracteristice și pentru structurile complexelor dinucleari, dovedind fiabilitatea sintonului supramolecular ce antrenează metalociclurile.

Analiza SH pentru doi reprezentanți dinucleari (**11** și **12**) ce conțin blocul de construcție $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]^+$ relevă o contribuție majoră a SH, care provine din două tipuri de contacte,

C $\cdots$ H și H $\cdots$ H, cu valorile procentuale de 21,8% și 38,8% (în **11**), 19,8% și 39,7% (în **12**). Pentru fiecare compus s-a calculat contribuția interacțiunilor C $\cdots$ C, care preponderent corespund interacțiunilor π - π *stacking*, având valorile procentuale de 3% și 3,7% din SH (Figura 9).

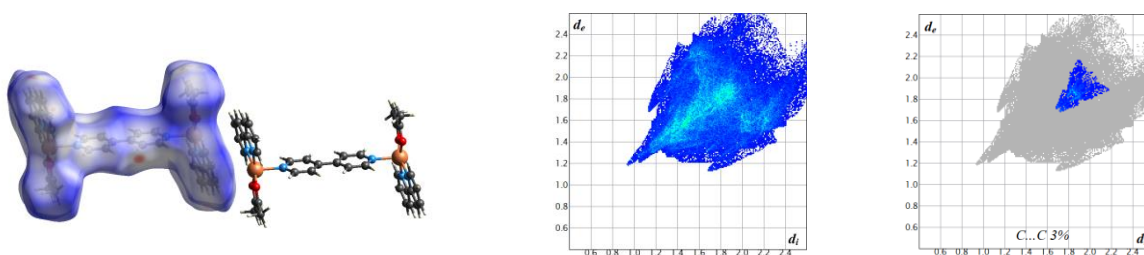


Fig. 9. Suprafața Hirshfeld d_{norm} și reprezentarea contribuției interacțiunilor π - π *stacking* prin digrame de amprentă pentru compusul **11**

În rezultatul evaluării valorii energetice de interacțiune a moleculelor vecine, se poate menționa că E_{tot} variază între -41,1 kJ/mol și -47,7 kJ/mol (Figura 10).

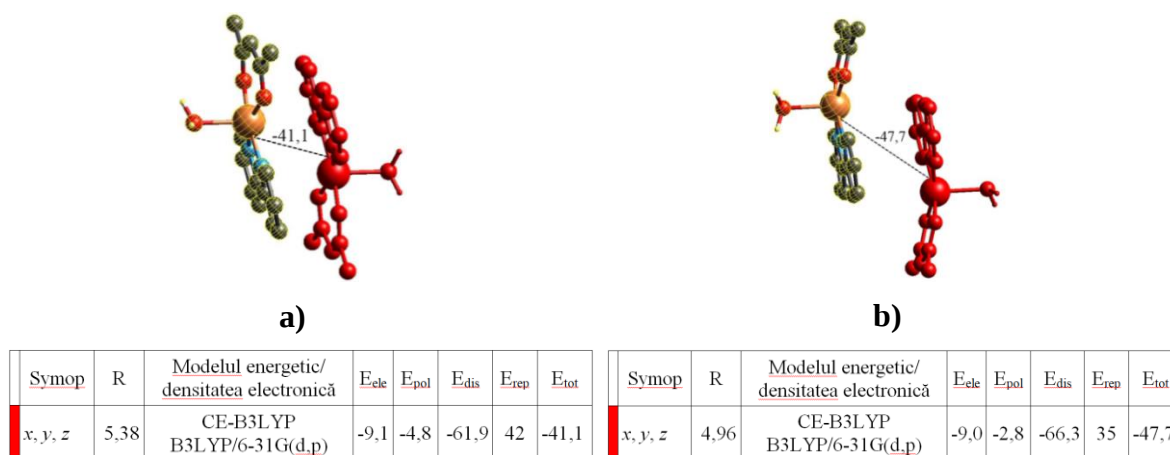


Fig. 10. Energia totală (kJ/mol) a interacțiunilor π - π *stacking* în **11 (a) și în **12**(b)**

Suprafețele PE pentru dimerii **11** și **12**, relevă că în rezultatul polarizării moleculelor apar interacțiunile dipol-dipol, energia cărora este 101,592 kJ/mol în **11** și 94,588 kJ/mol în **12**, care ulterior favorizează crearea dimerilor prin intermediul interacțiunilor de tip *stacking* (Figura 11).

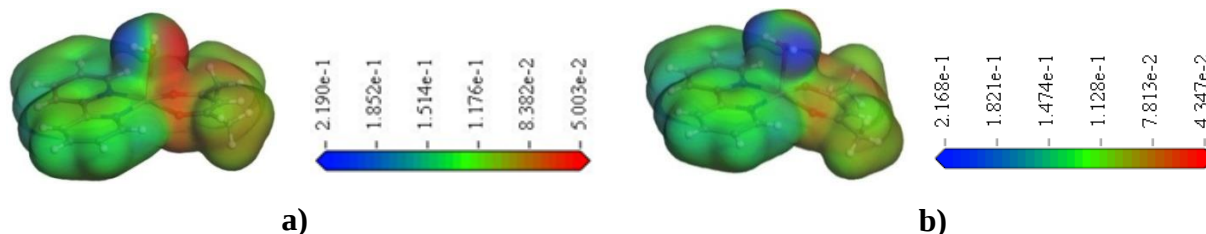


Fig. 11. Hărțile potențialului electrostatic pentru compusul **11(a) și compusul **12**(b)**

Pentru extinderea dimensionalității structurilor care conțin blocul $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ și

studiul interacțiunilor *stacking* în acestea, s-au preparat trei compuși coordinativi de tip polimer 1D, **15-17**. Din studiul structurilor cristaline ale acestora se observă că prezența anionilor apicali voluminoși de ClO_4^- (în **15**) sau NO_3^- (în **17**), lipsa ligandului aromatic chelatic și modul hexacoordinat al metalului condiționează lipsa interacțiunilor de tip *stacking* (Figura 12).

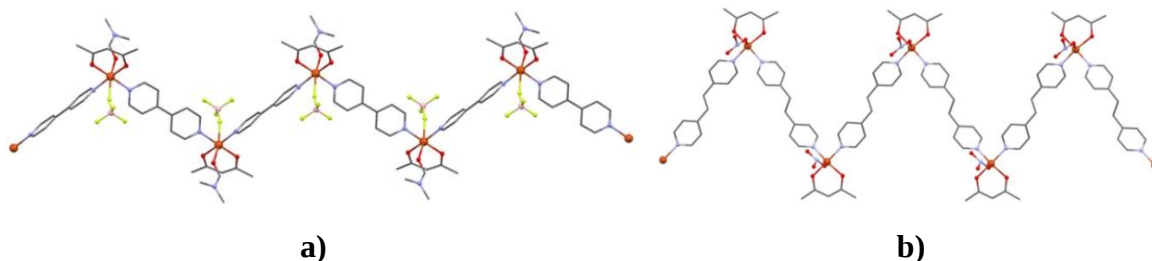


Fig. 12. Structura cristalină a compusului 16 (a) și a compusului 17 (b)

Necesitatea unui studiu și evidențierea unor regularități stabile repetabile a interacțiunilor intermoleculare din compuși coordinativi de Cu(II) sunt dictate de exploatarea largă a acestora ca forme medicamentoase cu eficacitate antitumorală pronunțată, care deseori este atribuită anume acestor interacțiuni [14, 15]. Motivați de aceasta, s-a efectuat un studiu statistic comparativ al interacțiunilor noncovalente prezente în structurile supramoleculare ale compușilor originali *vis-à-vis* de cei asemănători din literatură. Pentru studiul sistematic al geometriei interacțiunilor π - π *stacking* cu implicarea metalociclului format de liganzii aromatici în structurile compușilor complecși de Cu(II) cu stereochemie de piramidă tetragonală s-au utilizat date din literatură ce reflectă aceste interacțiuni în compușii ce conțin fragmentele [Cu(acac)(phen)], [Cu(acac)(bpy)] și [Cu(acac)(Me₂bpy)]. Analiza statistică s-a realizat în baza a 53 de structuri cristaline, 12 dintre care sunt originale din lucrarea dată.

În rezultatul analizei compușilor ce conțin în compoziția sa fragmentul [Cu(acac)(phen)] s-a observat că molecula de *phen* coordnată la ionul Cu(II), formează un sistem aromatic planar extins, format din patru inele condensate ce aparțin atât ligandului de *phen*, cât și metalociclului său. Folosind criteriile menționate, s-au identificat 31 de compuși, în care se includ și 7 structuri din lucrarea dată. În majoritatea structurilor identificate prevalează orientarea “*head-to-tail*” al fragmentelor, care dezvăluie diferite moduri de suprapunere cu distanțele intermoleculare Cu...Cu diferite în intradimerul format prin interacțiuni π - π *stacking*, indiferent cu implicarea sau nu a metalociclorilor. În baza geometriei de aranjament ce ar duce la interacțiuni π - π *stacking* s-au identificat șase moduri de suprapunere (Figura 13). Modul **I** de suprapunere (18 exemple) prezintă zona cea mai numeroasă și include atât inelele chelate, cât și inelele fenilice, iar conform modului **VI** (4 exemple) se suprapun numai metalociclurile formate de *acac* cu ionul de metal și ca rezultat în aceste structuri distanțele dintre centroizi sunt cele mai scurte, 3,200-3,591 Å (Figura 13 a, f). În continuare, s-au identificat 6 structuri în care modul de suprapunere

are loc conform modului **II** cu implicarea metalociclului (Figura 13 b). Modurile de suprapunere **III** (7 structuri) și **IV** (8 structuri), aproape similare cu cele care generează interacțiuni π - π *stacking* între liganzii de *phen* (Figura 13 c, d), indică că la formarea interacțiunilor π - π *stacking* nu sunt antrenate ciclurile chelate.

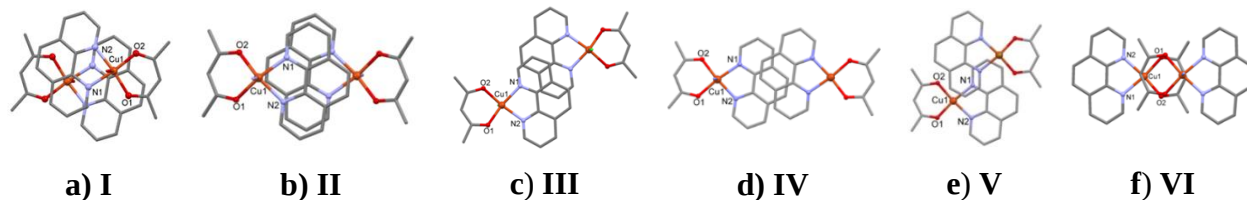


Fig. 13. Modurile de suprapunere *stacking* între fragmentele [Cu(acac)(phen)]

O analiză similară a complexelor din BDSC care conțin fragmente planare [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me₂bpy)], deci cu sisteme aromatice mai reduse decât *phen*, a evidențiat 22 structuri cristaline ale complexelor cu stereochimie de piramidă tetragonală, 18 complecși ce conțin fragmentul [Cu(acac)(bpy)] și 4 cu [Cu(acac)(Me₂bpy)], din care 5 compuși sunt originali din această lucrare. Analiza rezultatelor a arătat că complecșii de Cu(II) ce conțin liganzii *bpy*/Me₂*bpy* pot avea două orientări diferite, și anume, „*head-to-head*” și „*head-to-tail*”. Analizând posibilele moduri de interacțiune dintre aceste fragmente s-au identificat opt tipuri de aranjamente reciproce ale fragmentelor cu evidențierea motivului *stacking* (Figura 14). Modul **I** de suprapunere, similar celui identificat pentru fragmentul [Cu(acac)(phen)], este cel mai numeros și include 10 structuri, evidențiind cea mai extinsă zonă de suprapunere cu antrenarea atât a metalociclurilor, cât și a inelelor aromatice ale liganzilor *bpy*/Me₂*bpy*. Modurile de suprapunere **III** (3 exemple) și **IV** (1 exemplu) sunt asemănătoare, ambele demonstrând orientarea "față-în- față", dar spre deosebire de modul **III**, suprapunerea **IV** arată o aliniere perfectă "față-în- față" și o aranjare neparalelă reciprocă cu deplasare (Figura 14 c, d). Modul **V** cu o zonă mică de suprapunere a fost identificat, doar în literatură, doar pentru un exemplu care implică numai inelele de piridină ale *bpy* cu distanța de 3,798 Å (Figura 14 e). Cu toate acestea, analizând împachetările cristaline ale compușilor dinucleari originali **11** și **12** și interacțiunile π - π *stacking*, s-au evidențiat câte două moduri de suprapunere **V** și **VII** în **11**, iar **V** și **VIII** în **12**. Interacțiunile π - π *stacking* care au loc după modul de suprapunere **V** antrenează fragmentele *bpy* din lanțurile adiacente, iar cele conform modurilor de suprapunere **VII** și **VIII** au loc între fragmentele aromatice intralanț. De asemenea, s-a observat că modul de suprapunere **VIII**, în care sunt implicate ambele cicluri chelate din cinci atomi, este reflectat în rezultatul interacțiunilor π - π *stacking* din compusul dinuclear **14** (Figura 8). În rezultatul acestui studiu se poate conclua că modurile de suprapunere **VII** și **VIII** n-au fost identificate în exemplele analizate din literatură, dar sunt caracteristice pentru structurile **1**, **11**, **12** și **14** din lucrarea dată.

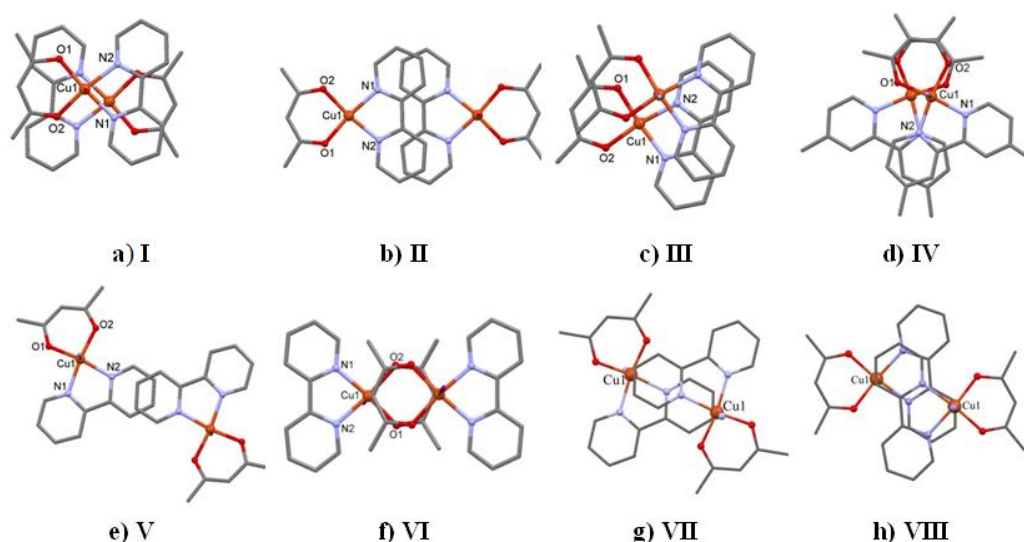


Fig. 14. Modurile de suprapunere *stacking* ale fragmentelor [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me₂bpy)]

Analiza statistică a structurilor cristaline ale complexelor cu stereochimie piramidal-tetragonală care conțin fragmentul [Cu(acac)(AA)], în care AA denotă *phen*, *bpy* sau *Me₂bpy*, efectuată atât pe baza datelor experimentale, cât și a celor din literatură, relevă că interacțiunile π - π *stacking* între aceste fragmente sunt interacțiunile intermoleculare dominante din acești complecși, indiferent de natura lor ionică sau neutră. De asemenea s-a evidențiat că astfel de interacțiuni nu se observă în structurile complexelor cu stereochimie bipiramidal – tetragonală.

În continuare, **în al patrulea capitol**, bazându-ne pe interesul în progres și valoarea biologică a compușilor coordinativi de Cu(II) cu dimensionalitate redusă, s-au creat 12 compuși coordinativi noi cu configurație răsucită care conțin fragmentele [Cu(phen)]²⁺ și [Cu(bpy)]²⁺, patru din care sunt complecși mononucleari, **18-21**, trei dinucleari, **22-24**, și cinci compuși polimerici, **25-29**. Compușii dați au servit ca structuri model pentru identificarea interacțiunilor π - π *stacking* și a impactului lor la crearea arhitecturilor supramoleculare în astfel de sisteme.

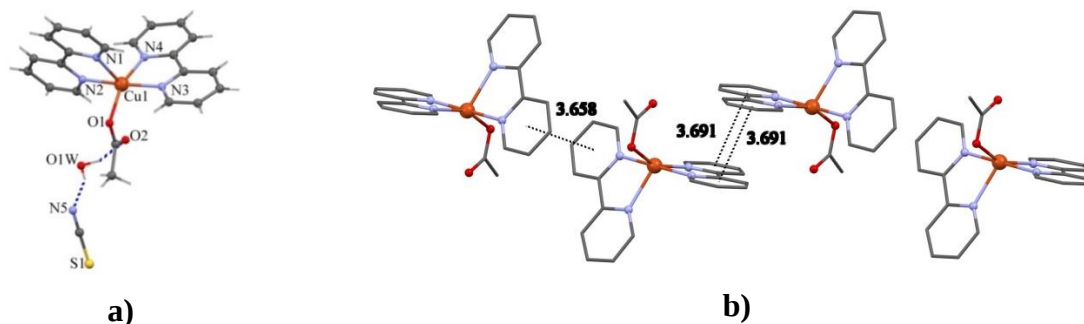


Fig. 15. Unitatea mononucleară a compusului 18 (a), agregarea supramoleculară a cationilor [Cu(CH₃COO)(bpy)₂]⁺ stabilizată prin interacțiuni de tip π - π *stacking* (b)

Împachetarea cristalină în $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**18**) (Figura 15 a) dezvăluie apariția interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* între două molecule de *bpy* centrosimetrice ce combină cationii $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bpy})_2]^+$ în lanțuri supramoleculare. Analizând această arhitectură s-a observat că liganzii *bpy* sunt antrenați diferit în aceste interacțiuni, atât cu participarea doar unui singur inel piridinic, cât și cu interacțiunea ambelor fragmente de piridină (Figura 15 b).

Studiul structurilor cristaline ale compușilor coordinativi **19-21** relevă că compușii **19** și **20** cristalizează în singonia monoclinică în grupurile spațiale $C2/c$ și $P2_1/c$ respectiv, pe când compusul **21** cristalizează în grupul spațial $P-1$ al singoniei triclinice. Poliedrul de coordinare al ionului Cu(II) în aceștea adoptă o stereochemie distorsionată de tip intermediară între piramidă tetragonală și bipiramidă trigonală. Compușii **19** și **20** reprezintă complecși neutri cu anionul de sulfat coordinat la centrul metalic, în timp ce **21** reprezintă o structură ionică compusă din cationi complecși $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ având anioni de sulfat în sfera exterioară.

Compararea împachetărilor cristaline în structurile **19-21** a evidențiat că în structura **19**, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)]\cdot\text{MeOH}$, molecula de metanol este atașată la anionul de sulfat printr-o legătură de hidrogen de tipul $\text{OH}\cdots\text{O}$, distanța $\text{O}\cdots\text{O}$ este 2,84(1) Å și unghiul OHO 170° (Figura 16 a). Asamblarea acestor entități legate prin legături de hidrogen este stabilizată de interacțiunile $\pi-\pi$ *stacking* dintre fragmentele de *phen* ale complecșilor $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{SO}_4]$ uniți prin centrele de inversiune. La nivel supramolecular, datorită simetriei C_2 a complexului molecular, ambii liganzi chelatici de *phen* interacționează prin intermediul interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* cu acelaș mod de suprapunere, rezultând în motive de tip tijă (Figura 16 a). Distanța dintre centroizii inelelor suprapuse are valoarea de 3,539(2) Å (Figura 16 b), iar cea interplanară este de 3,497(2) Å.

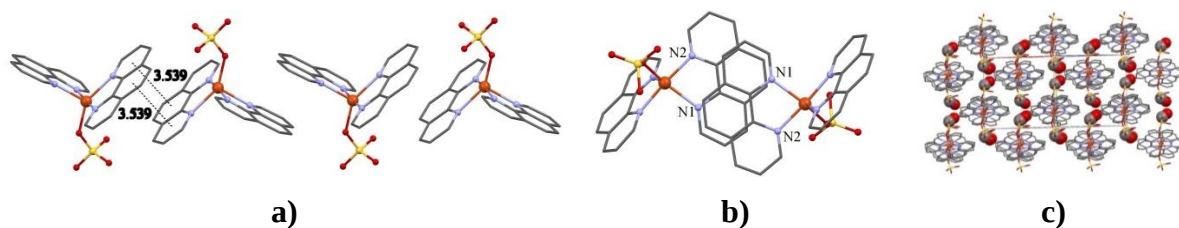


Fig. 16. Interacțiuni $\pi-\pi$ *stacking* în **19 (a), modul de suprapunere a moleculelor de *phen* (b), incluziunea moleculelor de metanol în rețeaua cristalină (c)**

Structura cristalului compusului **20**, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)]\cdot\text{dmf}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, relevă că unitățile structurale $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{SO}_4]$ se află în poziții generale în celula elementară primitivă de formă monoclinică. La nivel supramolecular, unitățile mononucleare interacționează prin legături $\pi-\pi$ *stacking* dintre liganzii de *phen*, formând lanțuri de tip tijă (Figura 17 a). Împachetarea cristalină a evidențiat două moduri de interacțiuni $\pi-\pi$ *stacking* (Figura 17 b). Un prim mod de interacțiune se stabilește numai între inelele fenil ale liganzilor *phen* (identificați prin atomii

N(1) și N(2)), legați prin centru de inversiune, care indică o aranjare de tip *față-în-față*.

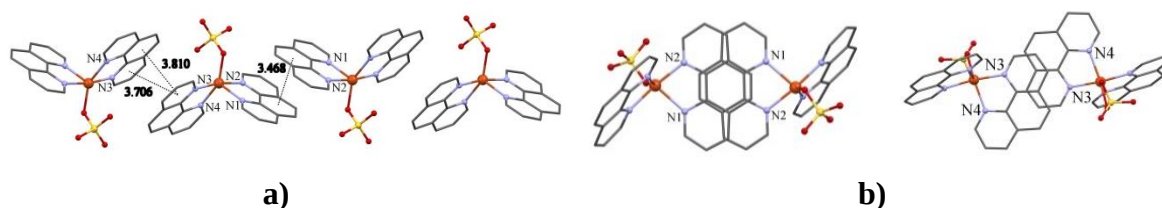


Fig. 17. Interacțiuni *stacking* în **20 (a), modurile de suprapunere a liganzilor de *phen* (b)**

Al doilea tip de interacțiune este caracteristică pentru cealaltă pereche de liganzi *phen* (identificați prin atomii N(3) și N(4)) legați prin centru de simetrie, în care se suprapun două inele piridinice în parte și un inel piridinic cu unul de tip fenil.

În compusul **21**, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, anionul sulfat se află în sfera exterioară a complexului cationic, iar poziția coordinativă respectivă este ocupată deja de molecula de apă. Numărul mare de molecule de apă, inclusiv cele coordonate, conduce la formarea regiunilor hidrofilice anionice continui care unesc unitățile mononucleare aquacationice $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Împachetarea cristalină a compusului **21** relevă regiuni hidrofilice sub formă de panglici dictate de legături de hidrogen, care includ clusteri centrosimetrice din șase molecule de apă. În pofida impactului crucial al legăturilor de hidrogen în stabilizarea structurii cristaline, acest compus, de asemenea, demonstrează menținerea interacțiunilor *stacking* între fragmentele chelatice ale *phen*.

Analiza SH pentru doi reprezentanți mononucleari, unul fiind neutru (**20**), iar celălalt - cu sarcină (**21**) ai compușilor ce conțin blocul de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})_2]^{2+}$ ($\text{AA} = \text{bpy}$ sau *phen*) indică la o contribuție majoră a interacțiunilor $\text{C} \cdots \text{H}$ și $\text{H} \cdots \text{H}$ cu valorile procentuale corespunzătoare 20,9% și 35,9% (în **20**), 23,1% și 40,8% (în **21**). Din graficele de amprentă se observă că contribuția interacțiunilor $\text{C} \cdots \text{C}$, care în mare parte corespund interacțiunilor π - π *stacking* sunt de 7,4% în **20** și 9,0% în **21** din SH și apar ca forme triunghiulare la $d_e = d_i \approx 1,7$ Å (Figura 18).

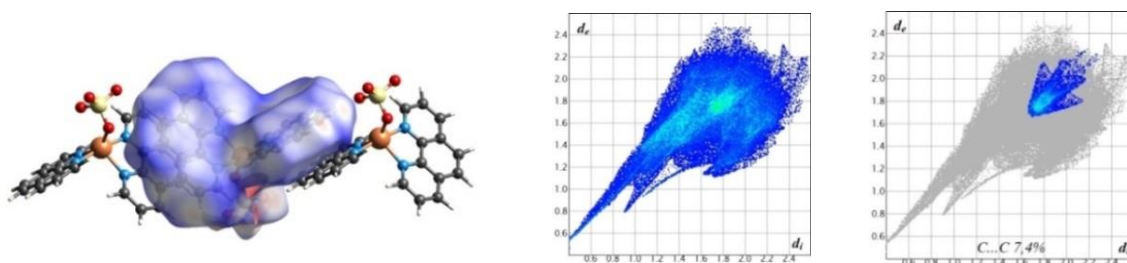


Fig. 18. Suprafețele Hirshfeld d_{norm} și reprezentarea contribuției π - π *stacking* prin digramele de amprentă pentru **20**

Rezultatele evaluării energetice a interacțiunilor π - π *stacking* la care participă ambii liganzi chelatici *phen*, relevă că valorile energetice de interacțiune a moleculelor E_{tot} variază între

-39,3 kJ/mol și -56,3 kJ/mol (Figura 19).

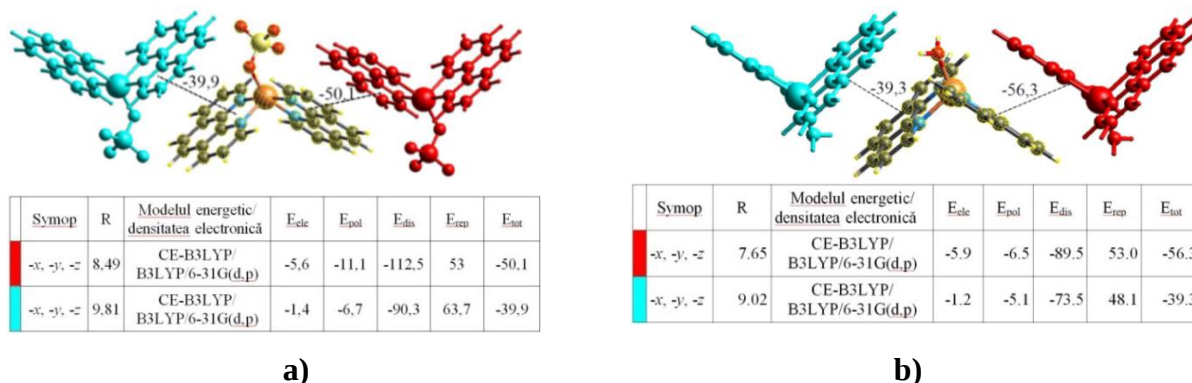


Fig. 19. Reprezentarea interacțiunilor π - π stacking stabilite între perechile de molecule cu notarea valorilor energiei totale (kJ/mol) în 20 (a) și în 21(b)

Pentru reprezentanții **20** și **21**, unul neutru, iar altul cu sarcină, s-au calculat PEM, care indică la polarizarea moleculelor (Figura 20). Interacțiunile dipol-dipol, generate de polarizarea moleculelor, cu energia de 61,003 kJ/mol în **20** și 277,38 kJ/mol în **21**, au un impact direct asupra formării ininteracțiunilor π - π stacking între norii electronici π ai fragmentelor aromatice.

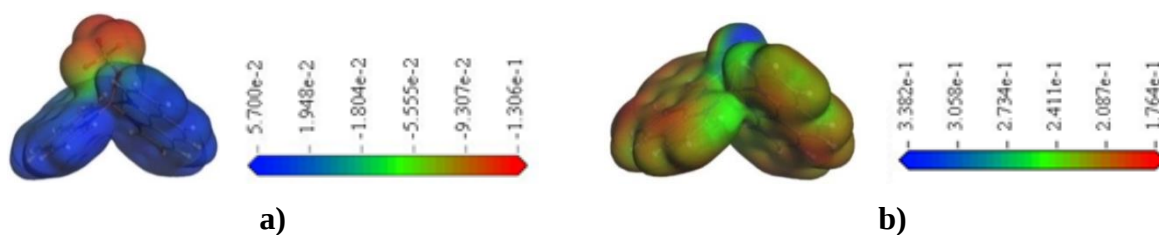


Fig. 20. Hărțile potențialului electrostatic pentru compușii 20(a) și 21(b)

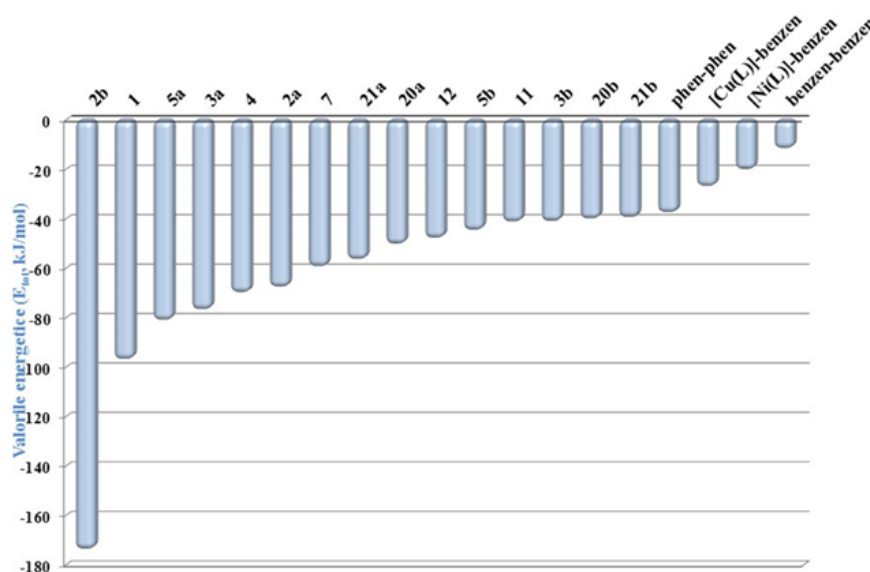


Fig. 21. Diagrama de comparație a valorilor energetice ale interacțiunilor π - π stacking pentru reprezentanții investigați vis-a-vis de cei din literatură

În rezultatul evaluării estimative a eficacității energetice a interacțiunilor π - π stacking pentru **1-5**, **7**, **11**, **12**, **20** și **21** s-a evidențiat că energia acestor interacțiuni este mai mare în compușii coordinativi, în care la generarea interacțiunilor stacking sunt antrenate și metalociclurile, pe când

în compușii organici sau în cei coordinativi cu un singur inel aromatic, energia este mai mică (Figura 21).

O altă gamă de combinații complexe cu structură discretă mai voluminoasă o reprezintă complexii dinucleari. În acest context, au fost obținuți și izolați trei compuși dinucleari ai Cu(II) $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{dmf}$ (**22**), $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{bpe})(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (**23**) și $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{bpe})(\text{NCS})_4]$ (**24**), care conțin fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ și $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$. Din compuși dinucleari **22-24**, numai **22** reprezintă un compus de tip solvat cu includerea solventului *dmf* în rețeaua cristalină. În lipsa legăturilor de hidrogen puternice, interacțiunile mai slabe de tipul π - π *stacking* au un impact semnificativ asupra diferitor motive structurale. În această structură, anionul liniar SCN^- care ocupă poziția apicală în poliedrul ionului Cu(II) este situat aproape în acelaș plan cu ligandul punte *bipy* și acest fapt asigură o aproximare eficientă a vecinătății

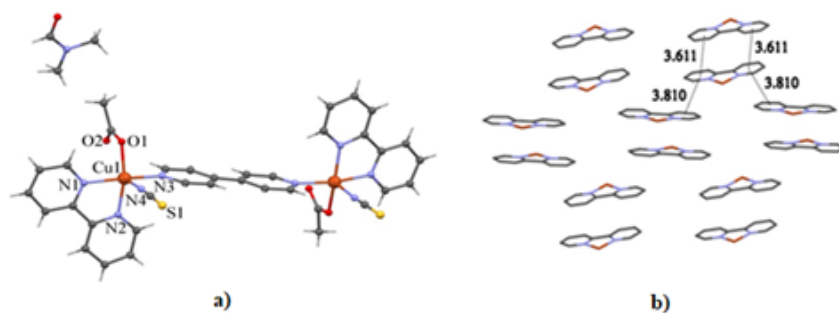


Fig. 22. Structura dinucleară a compusului 22 (a), | interacțiuni π - π *stacking* stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ (b)

unităților dinucleare cu formarea unui motiv structural de tipul *zid de cărămidă dublu* susținut de interacțiunile π - π *stacking* dintre liganzii aromatici chelatici *bpy* (Figura 22). Spre deosebire de **22**, în compusul **23**, care nu conține molecule de solvent, liganzii *phen* uniți centrosimetric formează o coloană stabilizată prin interacțiunile π - π *stacking*, iar la generarea acestor interacțiuni participă numai fragmentele aromatice. Continuând studiul acestor interacțiuni în structurile extinse, s-au preparat cinci compuși polimerici 1D, **25-29**, ce conțin numai un ligand chelatic și anume cel aromatic. Cercetarea lor a evidențiat că anionii voluminoși sau liganzii neutri coordinați la metal în poziții apicale ecranează parțial fragmentele aromatice chelate și creează impedimente sterice, ceea ce împiedică suprapunerea esențială a fragmentelor aromatice, astfel încât numai fragmentele marginale ale lor pot participa la interacțiunile de tip π - π *stacking*. Un alt factor ce duce la absența acestor interacțiuni este aranjamentul neparalel al fragmentelor $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$, caz stabilit în structura **27**.

Pentru realizarea obiectivului propus de a elucida corelația structură-proprietate pentru compușii cercetați, s-au cercetat proprietățile luminescente pentru câțiva reprezentanți mononucleari (**19 - 21**) și polimerici (**25 - 29**). Studiul spectral al acestora a evidențiat rezultate numai pentru complexul **21** în stare solidă și ligandul cristalin *phen*. O analiză a curbelor de emisie pentru compusul **21** relevă că ambele probe prezintă o bandă largă cu un maxim de intensitate la lungimea de undă 470 nm (2,65 eV), care poate fi atribuită emisiilor *phen*. Această

bandă demonstrează o micșorare de 3 ori a intensității luminiscentei complexului față de cea a moleculei de *phen* liberă. Pentru compusul complex **21** s-a observat că are loc stingerea pronunțată a benzii de emisie centrată la 470 nm (Figura 23). Această stingere poate fi atribuită caracterului paramagnetic d^9 al Cu(II) , fapt foarte cunoscut, precum și descompunerii neradiative a tripletului ce corespunde H-agregatelor și interacțiunilor *stacking*. Calculele TDA-DFT au permis ca această dublă emisie să fie identificată ca fosforescență determinate de stările excitate triplete centrate pe ligand $n - \pi^*$ și $\pi - \pi^*$. Pentru probele polimerilor coordinativi **25-29** diagramele dependenței spectrale ale luminiscentei indică suprapunerea mai multor procese radiative. În comparație cu liganzii de reper, intensitatea fotoluminescenței relevă o scădere de 250 de ori în **27** și 50 de ori în **29**, deoarece cationii de cupru sunt cei mai activi stingători de luminiscentă. Pentru compusul **26** nu s-a înregistrat niciun răspuns, iar pentru polimerii coordinativi **25**, **27** și **29** s-au înregistrat răspunsuri la 450 nm, iar pozițiile maximelor largi, foarte slabe și nestructurate sunt deplasate în domeniul roșu al luminii vizibile. În baza investigațiilor luminiscente s-a observat că toți compușii cercetați manifestă proprietăți fotoluminiscente de stingere, fapt ce ar putea fi atribuit ionului Cu^{2+} coordonat și interacțiunilor $\pi - \pi$ *stacking*.

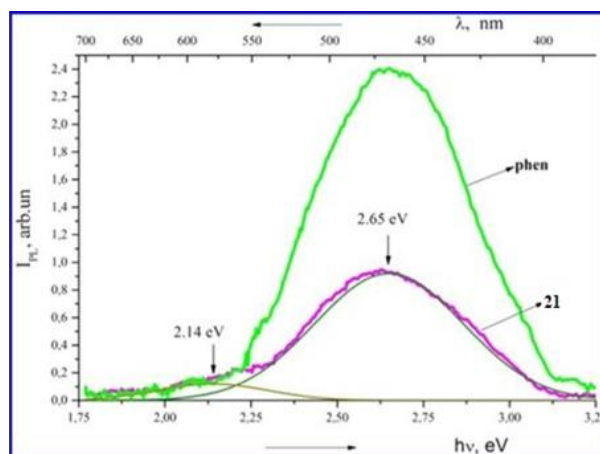


Fig. 23. Spectrul de emisie al compusului **21 și al ligandului liber de *phen*.**

Pe baza datelor structurale putem menționa că doar doi, dintre toți compușii, cristalizează în grupe spațiale necentrosimetrice. Compusul **28** cristalizează în grupul spațial $P2_1$, iar **29** în grupul spațial $P2_12_12_1$, ceea ce indică la faptul că acești compuși ar putea fi candidați potențiali pentru aplicații optice neliniare (NLO). Comportamentul NLO pentru acești compuși s-a evaluat folosind tehnica Kurtz-Perry funcționând la 1907 nm. Răspunsul NLO înregistrat pentru **29**, egal cu 0,1 comesurabil cu cel al ureei standard, față de valoarea nulă pentru **28**, ar putea fi atribuit disponibilității celor două tipuri diferite de lanțuri în **29**, neutre și cationice, precum și asimetriei celor două centre de coordonare Cu(II) cu anionii BF_4^- slab coordinați. Aceste particularități sunt cele ce asigură polarizarea ușoară a acestuia.

În continuare, în **capitolul cinci**, pentru elucidarea limitelor de aplicabilitate și fiabilitate ale sintonilor supramoleculari pe baza liganzilor aromatici și anionici coordinați la ionul Cu(II) , precum și pentru identificarea factorilor ce împiedică interacțiunile *stacking*, s-a proiectat crearea noilor cristale cu antrenarea ligandului aromatic multifuncțional 2,3-bis(2-piridil)pirazina (*bppz*). Acest ligand poate fi atât de tip chelatic, cât și de tip punte, prezentând mai multe moduri de

coordinare. În acest context, prin controlul temperaturii de cristalizare sau solvenților, s-au stabilit condițiile optime de proiectare și creare ale 8 compuși coordinativi ai Cu(II) cu structuri discrete și polimerice având blocurile [Cu(II)(bppz)(acac)] și [Cu(II)(bppz)(ox)], (Figura 24).

Analiza împachetărilor cristaline ale acestor compuși relevă că, necătând la flexibilitatea ligandului *bppz*, sintonul supramolecular creat prin interacțiunile intermoleculare

π - π *stacking* rămâne unul fiabil în majoritatea compușilor. E de menționat că în comparație cu compușii ce conțin liganzi cu un sistem aromatic mai rigid, în aceștea interacțiunile *stacking* se

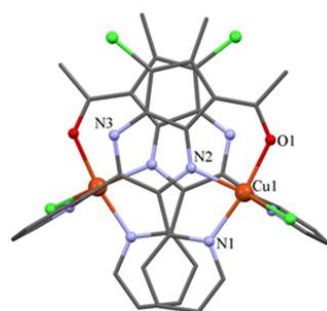


Fig. 25. Interacțiuni π - π *stacking* intradimer în 32

neutru [Cu₂(acbppz)₂(Cl)₄]·2(MeOH) (32), se demonstrează posibilitatea formării *in situ* a unui ligand monoanionic neobișnuit *acbppz*⁻ ca produs de condensare al *bppz* cu rezidul de *acac* și antrenarea sa la generarea interacțiunilor π - π *stacking* intra- și intermoleculare (Figura 25).

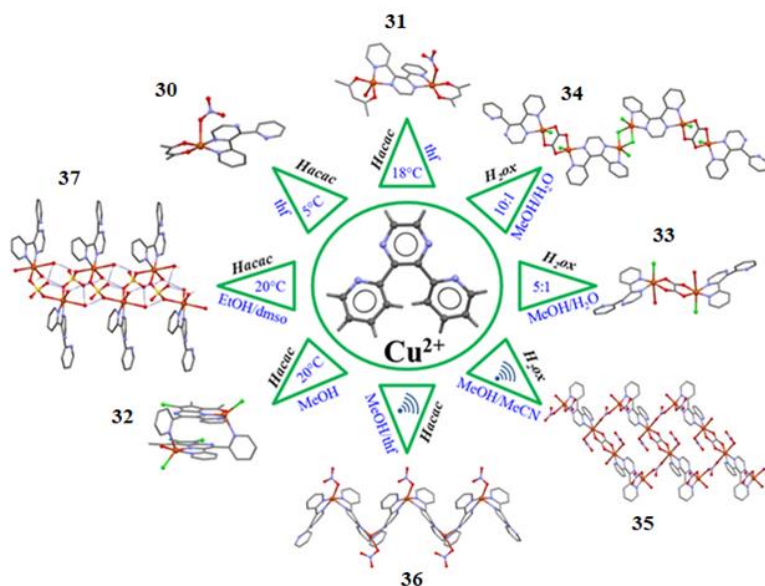


Fig. 24. Structurile cristaline ale compușilor coordinativi 30–37 cu evidențierea condițiilor de sinteză

generează mai mult între fragmentele aromatice și cu implicarea mai redusă a metalociclurilor. De asemenea se poate menționa că lipsa acestor interacțiuni este cauzată de anionii voluminoși ce coordonează în poziții apicale ale poliedrului și de modul hexacoordinat al atomului de cupru. Tot în acest capitol, prin prisma complexului dimeric

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Rezultatele experimentale și teoretice prezentate în această lucrare au permis de a formula următoarele **concluzii generale** importante, ce țin de investigarea interacțiunilor de tip π - π *stacking* în diverse arhitecturi supramoleculare ale cristalelor compușilor coordinativi ai Cu(II) atât discreți mono-, dinucleari, cât și polimerici cu liganzi aromatici:

1. A fost elaborat designul dirijat și au fost identificate procedeele optime reproductive de obținere a 37 compuși coordinativi noi mono-, di-nucleari și polimerici ai Cu(II) cu liganzi

aromatici și diverși liganzi adiționali, care au permis evaluarea particularităților și a impactului interacțiunilor π - π *stacking* cu antrenarea metalociclului în edificarea structurilor supramoleculare în cristalele compușilor complecși.

2. S-a stabilit că în structurile cristaline ale compușilor complecși ai Cu(II) cu stereochemie de piramidă tetragonală/plan-pătrată, care conțin fragmentul planar [Cu(acac)(AA)], în care AA denotă liganzi aromatici chelatici, interacțiunile intermoleculare π - π *stacking*, inclusiv cele ce antrenează metalociclurile, între aceste fragmente sunt dominante și reprezintă sintonul supramolecular previzibil pentru generarea unui motiv supramolecular robust.

3. S-a constatat că prezența legăturilor de hidrogen clasice în structurile complecșilor cu stereochemie de piramidă tetragonală ce conțin fragmentele [Cu(acac)(phen)] sau [Cu(acac)(bpy)] nu interferează apariția interacțiunilor π - π *stacking*, dar suplinează impactul lor asupra structurii supramoleculare afectând doar modul de suprapunere a acestor fragmente. În astfel de structuri se observă formarea motivelor supramoleculare robuste și repetitive.

4. Structurile cristaline ale compușilor dinucleari, ce conțin două fragmente [Cu(acac)(AA)] unite prin liganzi de tip punte, care relevă interacțiuni π - π *stacking* cu implicarea metalociclurilor, similar structurilor mononucleare, confirmă repetabilitatea remarcabilă și evidențiază robustitatea acestor interacțiuni. În acest sens crearea legăturilor coordinative suplimentare nu împiedică apariția interacțiunilor *stacking*.

5. Toate structurile compușilor coordinativi atât cu structură discretă, cât și a polimerilor coordinativi, care conțin unul sau două fragmente chelatrice cu liganzi aromatici [Cu(II)(bpy)]²⁺ sau [Cu(II)(phen)]²⁺, cu excepția compusului **27**, relevă motive supramoleculare infinite 1D și 2D stabilizate prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking*. Materialele polimerice obținute demonstrează posibilitatea utilizării schimbului solvent-anion în pozițiile de coordinare apicale ale Cu(II). Modul de suprapunere a fragmentelor aromatice, inclusiv cu metalociclurile, depinde în mod substanțial de liganzii adiționali coordinați la metal.

6. S-a evidențiat că absența interacțiunilor de tip *stacking* este determinată de impedimentele sterice create de modul hexacoordinat al ionului Cu(II) în compușii **27** și **33**, iar în compușii **35** și **36** cauzate de liganzii voluminoși apicali utilizați.

7. Evaluarea corelației structură – proprietăți luminescente, efectuată în baza măsurărilor spectrale pentru câțiva compuși ai Cu(II), a relevat stingerea luminescenței, ceea ce se explică prin descompunerea neradiativă a tripletului corespunzător agregatelor și interacțiunilor π - π *stacking*. Testarea proprietăților NLO pentru compușii necentrosimetrici **28** și **29** a relevat un răspuns optic neliniar evident doar pentru compusul **29**, fapt ce poate fi atribuit prezenței a două tipuri diferite de lanțuri, neutre și cationice, precum și asimetriei celor două centre de coordinare metalice cu anionii BF₄⁻ slab coordinați.

8. S-a stabilit că controlul temperaturii de cristalizare sau al sistemului de solvenți în sintezele

ligand aromatic *bppz* - liganzii anionici *acac* / *ox* a permis dirijarea fină și obținerea a opt compuși complecși ai Cu(II) cu diverse structuri discrete și polimerice. În cinci structuri din cele opt a fost stabilită prezența interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking*.

9. Complexul dimeric neutru $[\text{Cu}_2(\text{acbppz})_2(\text{Cl})_4]$ din **32** este unic și demonstrează posibilitatea formării *in situ* a unui ligand monoanionic neobișnuit *acbppz*⁻ ca produs de condensare al *bppz* cu rezidiul de *acac* și implicarea sa în interacțiunile de tip $\pi-\pi$ *stacking* atât intramoleculare cu participarea metalociclului, cât și intermoleculare realizate între dimeri.

10. Analiza hărților potențialului electrostatic molecular, analiza suprafeței Hirshfeld și calculul energiei interacțiunilor intermoleculare dintre fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{AA})]$ sau $[\text{Cu}(\text{AA})]$ indică la o contribuție semnificativă a interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* la energia totală de interacțiuni intermoleculare și explică stabilitatea lor în cristal. Anume coordinarea ligandului aromatic la ionul Cu(II) determină polarizarea acestor complecși și intensificarea interacțiunilor *stacking*. Repetabilitatea remarcabilă a interacțiunilor *stacking* dintre aceste fragmente și calculul energiei de interacțiune permit concluzionarea despre importanța lor la dezvoltarea și utilizarea în ingineria cristalelor.

În baza cercetărilor efectuate putem **recomanda următoarele:**

- Fiabilitatea și repetabilitatea ridicată a sintonilor în baza interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ *stacking* cu participarea liganzilor aromatici coordinați la metal și a metalociclurilor formate de aceștia ne permite să recomandăm astfel de sintoni drept interacțiune intermoleculară sigură în ingineria cristalelor complecșilor de cupru (II) cu liganzi aromatici.
- Este recomandabil de a folosi sintonii supramoleculari identificați pentru crearea unor motive structurale previzibile prin alternarea legăturilor coordinative combinate cu interacțiunile de tip $\pi-\pi$ *stacking*.
- Contribuția energetică dezvăluită pentru un astfel tip de *stacking* în structură trebuie luată în considerație la evaluarea mecanismului de intercalare în acțiunile biologice ale medicamentelor pe baza compușilor de cupru cu liganzi aromatici și la mecanismul de andocare moleculară.
- Efectul de stingere a luminescenței identificat pentru unii din compușii studiați ar putea recomanda utilizarea acestora în calitate de senzori fluorescenți pentru detectarea ionilor Cu(II).

BIBLIOGRAFIE

1. FEYNMAN, R. There's plenty of room at the bottom. In: *Engineering and Science*. 1960, vol. 4, nr. 2, pp. 22-36. ISSN 0013-7812.
2. BATTLE, G.M., FERRENCE, G.M., and ALLEN, F.H. Applications of the Cambridge

Structural Database in chemical education. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2010, vol. 43. pp. 1208–1223. ISSN: 1600-5767.

3. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. In: *Theoretica Chimica Acta*. 1977, vol. 44, pp. 129–138. ISSN: 0040-5744.

4. SPACKMAN, M.A. and BYROM, P. G. A novel definition of a molecule in a crystal. In: *Chemical Physics Letters*. 1997, vol. 267, nr. 3-4, pp. 215–220. ISSN 0009-2614.

5. TURNER, M.J., et al. CrystalExplorer 17.5, University of Western Australia, Australia, 2017.

6. FRISCH, M.J., et al. Gaussian 16, Rev. C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

7. MADALAN, A.M., et al. Chemistry at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of mononuclear copper(II) and heteronuclear Cu(II)–Hg(II) and Cu(II)–Co(II) complexes containing [Cu(AA)(BB)]- moieties (AA=acetylacetonate, salicylaldehyde; BB=1,10-phenanthroline, Me₂bipy=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine). In: *Inorganica Chimica Acta*. 2004, vol. 357, pp. 4151–4164. ISSN 0020-1693.

8. MĂDĂLAN, A.M., MELNIC, E., KRAVTSOV, V.CH., SIMONOV, YU.A., SCHMIDTMANN, M., MÜLLER, A., ANDRUH, M. Sinteza, caracterizarea structurală și spectrală a doi noi compuși de tipul [Cu(sal)(AA)(ClO₄)] (sal= anionul aldehidei salicilice, AA= 4,4' – dimetil-2,2' – bispiridil și 2,2' - bispirimidină). In: *Revue Roumaine de Chimie*. 2004, vol. 55, pp. 678-682. ISSN 0035-3930

9. MĂDĂLAN, A.M., RUIZ-PÉREZ, C., MELNIC, E., KRAVTSOV, V. and ANDRUH, M. Mononuclear and one-dimensional polynuclear Cu(II) complexes with two diferent chelatic ligands. syntheses, structural and spectral characterization of [Cu(acac)(phen)(H₂O)] and [Cu(acac)(bipym)(ClO₄)]_n. In: *Revue Roumaine de Chimie*. 2005, vol.50, pp.11-17. ISSN 0035-3930

10. MCKINNON, J.J., JAYATILAKA, D. and SPACKMAN, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. In: *Chemical Communications*. 2007, pp. 3814-3816. ISSN 1364-548X.

11. WOLFF, M.A., et al. CrystalExplorer 17.5. University of Western Austr. 2012

12. TURNER, M.J., et al. CrystalExplorer 17.5, University of Western Australia, Australia, 2017

13. MALENOV, D.P. and ZARIĆ, S.D. Strong *stacking* interactions of metal-chelate rings are caused by substantial electrostatic component. In: *Dalton Transactions*. 2019, vol. 48, pp. 6328-6332. ISSN 1477-9234.

14. LI, Sh., et al. *Stacking* Interactions and DNA Intercalation. In: *Journal of Physical Chemistry B*. 2009, vol. 113, nr. 32, pp. 11166-11172. ISSN 1520-6106

15. GALINDO-MURILLO, R., et al. *π-Stacking* between Casiopeinas® and DNA bases. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011, vol. 13, nr. 32, pp. 14510–14515. ISSN 1463-9076

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole în reviste științifice

1. **MELNIC, E.**, KRAVTSOV, V.Ch., KRÄMER, K., LEUSEN, Jan., DECURTINS, S., LIUB, Sh.-X., KÖGERLER, P., BACA, S.G. Versatility of copper(II) coordination compounds with 2,3-bis(2-pyridyl) pyrazine mediated by temperature, solvents and anions choice. In: *Solid State Sciences*. 2018, vol. 82, pp. 1–12. ISSN 1293-2558.
2. **MELNIC, E.**, COROPCEANU, E.B., FORNI, A., CARIATI, E., KULIKOVA, O.V., SIMINEL, A.V., KRAVTSOV, V.Ch. and FONARI, M.S. Discrete Complexes and One-Dimensional Coordination Polymers with $[\text{Cu(II)(2,2'-bpy)}]^{2+}$ and $[\text{Cu(II)(phen)}]^{2+}$ Corner Fragments: Insight into Supramolecular Structure and Optical Properties. In: *Crystal Growth & Design*. 2016, vol. 16, pp. 6275–6285. (articol selectat pentru coperta frontală a revistei). ISSN 1528-7483.
3. **MELNIC, E.** Stacking interactions in the crystal structures of mixed ligand square-pyramidal copper(II) complexes with aromatic 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine ligands and acetylacetonate. In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2016, vol. 15, pp. 193-207. ISSN 1810-648X.
4. **MELNIC, E.**, COROPCEANU, E.B., KULIKOVA, O.V., SIMINEL, A.V., ANDERSON, D., RIVERA-JACQUEZ, H.J., MASUNOV, A.E., FONARI, M.S. and KRAVTSOV, V.Ch. Robust Packing Patterns and Luminescence Quenching in Mononuclear $[\text{Cu(II)(phen)}_2]$ Sulfates. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014, vol. 118, pp. 30087–30100. ISSN 1932-7447.
5. MADALAN, A.M., RUIZ-PÉREZ, C., **MELNIC, E.**, KRAVTSOV, V., ANDRUH, M. Mononuclear and one-dimensional polynuclear Cu(II) complexes with two diferent chelatic ligands. syntheses, structural and spectral characterization of $[\text{Cu(acac)(phen)(H}_2\text{O)}]$ and $[\text{Cu(acac)(bipym)(ClO}_4\text{)}]_n$. In: *Revue Roumaine de Chimie*. 2005, vol. 50, pp.11-17. ISSN 0035-3930
6. MĂDĂLAN, A.M., **MELNIC, E.**, KRAVTSOV, V.CH., SIMONOV, Y.A., SCHMIDTMANN, M., MÜLLER, A., ANDRUH, M. Sinteza, caracterizarea structurală și spectrală a doi noi compuși de tipul $[\text{Cu(sal)(AA)(ClO}_4\text{)}]$ (sal= anionul aldehydei salicilice, AA= 4,4' – dimetil-2,2' – bispiridil și 2,2' - bispirimidină). În: *Revue Roumaine de Chimie*. 2004, vol. 55, pp. 678-682. ISSN 0035-3930

Rezumate ale comunicărilor științifice

1. **MELNIC, E.**, CHUMAKOV, Yu.M., KRAVTSOV, V.Ch. Hirshfeld surface analysis of π - π

stacking interactions in the crystals of Cu(II) complexes with aromatic ligands. The 13th Edition "New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection", 7-8 Octombrie, 2021, România, p. 49

2. MELNIC, E., KANMAZALP, S.D., CHUMAKOV, Yu.M., KRAVTSOV, V.Ch. Stacking interactions in the crystals of cu(II) complexes with acetylacetonate and N,N-aromatic ligands:structural and theoretical study. 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chişinău, 25-28 Septembrie, 2018, DSCM P3, p. 114. ISBN -978-9975-142-35-9.

3. MELNIC, E., KRAVTSOV, V. Supramolecular structure of dinuclear Cu(II) acetylacetonate complexes with bidentate aromatic ligands. The 10th Edition "New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection", June 08-09, 2017, Timisoara, România, p. 54

4. MELNIC, E., KRAVTSOV, V. Ch. Stacking Interactions in Mono- and Dinuclear Cu(II) acetylacetonate Complexes with Bidentate Aromatic Ligands. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chişinău, 12-16 Septembrie, 2016, DSCM 29P, p. 152. ISBN 978-9975-71-819-6.

5. MELNIC, E. Crystal Engineering of Two 1-D Coordination Polymers Based on Copper(II) Units Bridged by Bipyridine Exo-Ligands. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chişinău, 12-16 Septembrie, 2016, DSCM 6P, p. 130. ISBN 978-9975-71-819-6.

6. MELNIC, E., BACA, S.G., KRAVTSOV, V.Ch. Structural Characterization of 1D Copper(II) Coordination Polymers with 2,3-bis(2-pyridyl)-pyrazine Ligand. 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chişinău, 12-16 Septembrie, 2016, DSCM 14P, p.137. ISBN 978-9975-71-819-6.

7. MELNIC, E. X-ray structures of mononuclear and polymeric Cu(II) acetylacetonate complexes with bidentate ligands containing nitrogen donor atoms. The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chişinău, 8-9 Octombrie, 2015, P71, p.100. ISBN 978-9975-62-327-8.

8. MELNIC, E., BACA, S.G., KRAVTSOV, V.Ch. Synthesis and crystal structures of oxalato- and sulfato-bridged copper(II) complexes with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. The XVIII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chişinău, 8-9 Octombrie, 2015, P70, p.99. ISBN 978-9975-62-327-8.

9. MELNIC, E., COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S., KRAVTSOV, V.Ch. Anion exchange in Cu(II) one-dimensional coordination polymers with Cu-(2,2'-bipy) and Cu-(o-phen) corner fragments. The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter

Physics, 16-19 Septembrie, 2014, Chişinău, DSCM 29P, pp. 163.

10. MELNIC, E. Synthesis and Crystal structure of a novel 1D copper(II) polymer formed conjointly with μ -2,3- bis(2-pyridyl)-pyrazine, μ -oxalate, and μ -chloro ligands. The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 16-19 Septembrie, 2014, Chişinău, DSCM 21P, p. 155.

11. MELNIC, E., COROPCEANU, E.B., FONARI, M.S., KRAVTSOV, V.Ch. Synthesis and crystal structure of mono- and binuclear copper(II) complexes with 2,2'-bipyridine. The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chişinău, 28-30 Mai, 2014, P041, p. 92. ISBN 978-9975-62-371-1.

12. MELNIC, E., BACA, S.G., KRAVTSOV, V.Ch. Supramolecular interactions in the crystals of Copper(II) complexes based on 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry,, 24-26 Octombrie, 2012, Chişinău, P59, pp. 149-150. ISBN 978-9975-62-327-8.

13. MELNIC, E., BACA, S.G., KRAVTSOV, V.Ch. Structural characterization of mono- and dinuclear copper(II) complexes with 2,3-bis(2-pyridyl)-pyrazine and acetylacetonate. 6th International Conference on Matirials Science and Condensed Matter Physics, 11-24 Septembrie, 2012, Chişinău, p. 99. ISBN 978-9975-66-290-1.

14. MELNIC, E. Studiul roentgenostructural al interacţiunilor intermoleculare de tip π - π între metalociclurile complecşilor plan pătratici de cupru(II) cu liganzi aromatici. Conferinţa fizicienilor din Moldova CFM- 2005, 19-20 octombrie 2005, Chişinău, pp. 106-107.

15. MELNIC, E., KRAVTSOV, V.Ch., MADALAN, A.M., ANDRUH, M. The role of π - π stacking interaction in solid state metal-organic assemblies based on $[\text{Cu(II)(AA)(BB)}]^+$ building block". XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 20-24 Iunie, 2005, Chişinău, p. 248. ISBN 9975-62-136-8.

16. MELNIC, E., KRAVTSOV, V.Ch., MADALAN, A.M., ANDRUH, M., .SIMONOV, Yu. A., LIPKOWSKI, J.. The utilization of weak coordination bonds and π - π stacking interactions for generation of extended supramolecular structures based on $[\text{Cu(AA)(BB)}]^+$ building-blocks. Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on Supramolecular Chemistry, November 24-27, 2003, Kyiv, pp.164-167

17. MELNIC, E., MADALAN, A.M., KRAVTSOV, V.Ch., SIMONOV, Yu.A., LIPKOWSKI, J., ANDRUH M. Crystal structures of mono- and heteronuclear complexes containing $[\text{Cu(AA)(BB)}]^+$ moieties. The Ist International Conference of the Moldavian Chemical Society "Achievements and perspectives of modern chemistry" 6-8 Octombrie, 2003, Chişinău, PP028, p. 93.

18. КРАВЦОВ, В.Х., СИМОНОВ, Ю.А., МЕЛЬНИК, Л., ЛИПКОВСКИЙ, Я., МАДАЛАН, А.М., АНДРУХ, М. Строение и супрамолекулярная архитектура новых моно и гетероядерных комплексов, содержащих фрагмент [Cu(AA)(BB)]. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии 10 – 13 июня, 2003, Киев, pp. 285-286. ISBN 966-594-467-3.

Brevet de invenție și materiale la saloanele de inventică

1. MELNIC, E., KRAVȚOV, V., BACA, S. Procedeu de obținere a compusului coordinativ al cuprului(II): bis(μ_2 -1-(7-cloro-6-metil-2,3-bis(piridin-2-il)-5H-ciclopenta[b]pirazin-5-il)etanonă)-dicloro-di-cupru(II) metanol solvat. *Brevet de invenție* nr. 4653 C07F 1/08. din 2020.07.31

2. MELNIC, E., KRAVTOV, V., BACA, S. Process for Producing the Coordination Compound of Copper(II): Bis(μ_2 -1-(7-chloro-6-methyl-2,3-bis(pyridine-2-yl)-5H-cyclopenta[b]pyrazine-5-yl)ethanone)-dichloro-di-copper(II) Methanol Solvate. MD109, p.237. Proceedings of The 13th Edition of Euroinvent Europe an Exhibition of Creativity and Innovation, 20-22 May, 2021, Iași, România. ISSN 2601-4564.

3. MELNIC, E., KRAVTOV, V., BACA, S. Process for producing a copper(ii) coordination compound: bis(μ_2 -1-(7-chloro-6-methyl-2,3-bis(pyridin-2-yl)-hyclopenta[b]pyrazin-5-yl)ethanone)-dichloro-di-copper(II) methanol solvate. Inventica 2020, 29th – 31st of July 2020, Iași-România, p. 452. ISSN 1844-7880

4. MELNIC, E., KRAVȚOV, V., BACA, S. Procedeu de obținere a compusului coordinativ al cuprului(II): bis(μ_2 -1-(7-cloro-6-metil-2,3-bis(piridin-2-IL)-5H-ciclopenta[B]pirazin-5-IL)etanonă)-dicloro-di-cupru(II) metanol solvat. În: Catalog oficial "Infoinvent 2019". Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT 2019. Ediția a XVI-a, 20-23 noiembrie, AGEPI, Chișinău, Republica Moldova, p. 31—32.

ADNOTARE
Melnic Elena

„Rolul legăturilor coordinative și al interacțiunilor π - π în edificarea arhitecturii supramoleculare în cristalele compușilor complecși de cupru. Studiul cu raze X”

Teză de doctor în științe fizice, Chișinău, anul 2022.

Structura tezei: introducere, 5 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie din 360 referințe, 139 pagini de text de bază, 8 tabele, 86 figuri și 12 anexe. Rezultatele obținute au fost desiminate în 28 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: compuși coordinativi ai Cu(II), liganzi aromatici, ciclu metalic, structură cristalină și electronică, interacțiuni de tip π - π *stacking*, măsurări spectroscopice.

Scopul lucrării: studiul interacțiunilor π - π *stacking* în structurile cristaline ale compușilor coordinativi mono-, di- și polinucleari ai Cu(II) cu liganzi aromatici și elucidarea rolului metalociclului în aceste interacțiuni pe baza unui șir de materiale noi.

Obiectivele cercetării: proiectarea și identificarea metodelor optime de preparare și creștere a monocristalelor compușilor coordinativi ai Cu(II) cu liganzi aromatici; investigarea și caracterizarea compușilor prin studiul cu raze X; dezvăluirea interacțiunilor intermoleculare de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclului și analiza statistică a acestora; stabilirea contribuției interacțiunilor de tip π - π *stacking* în edificarea motivelor supramoleculare; evaluarea energiei acestor interacțiuni și a proprietăților spectroscopice.

Noutatea și originalitatea științifică: determinarea structurii cristalelor a 37 compuși noi de Cu(II) cu liganzi aromatici și dezvăluirea efectului de chelatare asupra interacțiunilor de tip π - π *stacking*. Pentru prima dată, pentru aceste sisteme, prin calculele structurii electronice, au fost evidențiate adițional particularitățile interacțiunilor de tip π - π *stacking*.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante: obținerea cristalelor model pentru compușii cu liganzi aromatici coordinați la metal, studiul structurii și caracteristicilor geometrice ale cărora au permis identificarea și evaluarea energetică a efectului de intensificare a interacțiunilor de tip π - π *stacking*, fapt ce a dovedit posibilitatea de a prezice și a utiliza astfel de interacțiuni în proiectarea de noi cristale, extinzând paradigma ingineriei cristalelor bazată pe interacțiuni slabe pentru crearea altor materiale noi funcționale.

Semnificația teoretică: Conceptul de intensificare a interacțiunilor π - π *stacking* prin coordinarea ligandului aromatic la metal, evaluarea teoretică a factorilor care afectează interacțiunile *stacking* și calculele energiei a astfel de interacțiuni în cristalele compușilor coordinativi de Cu(II) cu liganzi aromatici, demonstrează contribuția semnificativă a interacțiunilor π - π *stacking* la stabilizarea motivelor supramoleculare și necesitatea luării în considerare a acestora la modelarea materialelor noi.

Valoarea practică: stabilitatea interacțiunilor π - π *stacking* revelată în structurile de Cu(II) cu liganzi aromatici oferă posibilitatea utilizării acestora în ingineria cristalelor și la modelarea mecanismelor de intercalare a moleculelor bioactive din sistemele biologice.

Implementarea rezultatelor științifice: procesul de obținere a compusului coordinativ dinuclear al Cu(II) cu interacțiuni π - π *stacking* intra- și intermoleculare (32) format prin condensarea *in situ* a 2,3-bis (2-piridil) pirazina cu acetilacetona poate fi utilizat la crearea a noi compuși bioactivi. Rezultatul este protejat prin brevet de invenție al Republicii Moldova.

SUMMARY

Melnic Elena

„The role of coordinative bonds and π - π interactions in the formation of supramolecular architecture in the crystals of copper coordination compounds. X-ray study”

Thesis for scientific degree of Doctor in Physical Sciences, Chisinau, 2022.

Thesis structure: introduction, 5 chapters, conclusions and recommendations, bibliography of 360 references, 139 pages of basic text, 8 tables, 86 figures and 12 annexes. The results obtained were disseminated in 28 scientific papers.

Keywords: Cu(II) coordination compounds, aromatic ligands, metallocycle, crystalline and electronic structure, π - π *stacking* interactions, spectroscopic measurements.

The purpose of the thesis: Study of π - π -*stacking* interactions in the crystal structures of mono-, di- and polynuclear Cu(II) coordination compounds with aromatic ligands and elucidation of the role of the metallocycle in these interactions based on a number of new materials.

Research objectives: design and identification of methods for the preparation of Cu(II) coordination compounds with aromatic ligands; characterization of compounds by X-ray diffraction analysis; identification of π - π *stacking* intermolecular interactions involving the metallocycle and their statistical analysis; establishing the contribution of π - π *stacking* interactions in the construction of supramolecular motifs; evaluation of the energy of these interactions and spectroscopic properties.

Novelty and scientific originality: consists in determining the crystal structure of 37 new Cu(II) compounds with aromatic ligands and revealing the chelating effect on π - π *stacking* interactions. For the first time, for these systems, the particularities of the electronic structure were calculated, which explains the nature of π - π *stacking* interactions.

The results obtained that contribute to solving an important scientific problem: the creation of model crystals of compounds with aromatic ligands coordinated to the metal, the study of their structure and intermolecular interactions allowed to reveal and evaluate the effect of enhancement of π - π *stacking* interactions due to coordination. The possibility of predicting and using such interactions in the design of new crystals has been established, which expands the crystal engineering paradigm based on weak interactions to create new materials.

Theoretical significance: The concept of enhancing π - π *stacking* interactions by coordinating the aromatic ligand to the metal, the theoretical evaluation of the factors influencing the stacking interactions and the energy calculations of such interactions in the crystals of Cu(II) coordination compounds with aromatic ligands demonstrates the significant contribution of π - π *stacking* interactions to stabilize supramolecular motifs and the need to take them into account when modeling new materials.

Practical importance: the stability of the π - π *stacking* interactions revealed in Cu (II) structures with aromatic ligands offers the possibility of their use in crystal engineering and for modeling the mechanisms of intercalation of bioactive molecules in biological systems.

Implementation of the scientific results: the process of obtaining the dinuclear coordination compound of Cu(II) with π - π intra- and intermolecular π - π *stacking* interactions (32) formed by *in situ* condensation of 2,3-bis (2-pyridyl) pyrazine and acetylacetone can be used to create new bioactive compounds. The result is protected by the patent of the Republic of Moldova.

АННОТАЦИЯ

Мельник Елена

„Роль координационных связей и π - π взаимодействий в создании супрамолекулярной архитектуры в кристаллах комплексных соединений меди. Рентгеноструктурный анализ” диссертация на соискание ученой степени доктора физических наук, Кишинэу, 2022 г.

Структура диссертации: введение, 5 глав, общие выводы и рекомендации, библиография из 360 наименований, 12 приложений, 139 страниц основного текста, 86 рисунков и 8 таблиц. Результаты опубликованы в 28 научных работах.

Ключевые слова: координационные соединения Cu(II), ароматические лиганды, металлоцикл, кристаллическая и электронная структура, π - π *стэкинг*-взаимодействия, спектроскопические измерения.

Основная цель работы: изучение π - π -стэкинг взаимодействий в кристаллических структурах моно-, ди- и полиядерных координационных соединений Cu(II) с ароматическими лигандами и выявление роли металлоцикла в этих взаимодействиях на основе ряда новых материалов.

Задачи исследования: дизайн и идентификация методов получения координационных соединений Cu(II) с ароматическими лигандами; РСА соединений; выявление π - π -стэкинг межмолекулярных взаимодействий с участием металлоцикла и их статистический анализ; установление вклада π - π *стэкинг* взаимодействий в построение супрамолекулярных мотивов; оценка энергии взаимодействий и спектроскопических свойств.

Новизна и научная оригинальность результатов: определение кристаллической структуры 37 новых соединений Cu(II) с ароматическими лигандами и выявление хелатирующего эффекта на π - π *стэкинг* взаимодействия. Для этих систем впервые были рассчитаны особенности электронной структуры, объясняющие природу π - π *стэкинг* взаимодействий.

Результаты, способствующие решению важной научной задачи: создание модельных кристаллов соединений с ароматическими лигандами координированными к металлу и исследование их структуры и межмолекулярных взаимодействий в них позволило выявить и оценить эффект усиления стэкинг взаимодействия за счет координации. Установлена возможность предсказания и использования таких взаимодействий при конструировании новых кристаллов, что расширяет парадигму инженерии кристаллов на основе слабых взаимодействий для создания новых материалов.

Теоретическая значимость: Концепция усиления π - π *стэкинг* взаимодействий за счет координации ароматического лиганда к металлу, теоретическая оценка факторов, влияющих на стэкинг взаимодействия и расчеты энергии таких взаимодействий в кристаллах в координационных соединений Cu(II) с ароматическими лигандами, подтверждает существенный вклад π - π *стэкинг* взаимодействий в стабилизацию супрамолекулярных мотивов и доказывает необходимость их учета при модклировании новых материалов. **Практическая ценность:** выявленная стабильность π - π *стэкинг* взаимодействий в структурах Cu(II) с ароматическими лигандами дает возможность их использования в инженерии кристаллов и для моделирования механизмов интеркаляции биоактивных молекул в биологических системах.

Внедрение научных результатов: процесс получения биядерного координационного соединения Cu(II) образованный *in situ* конденсацией 2,3-бис(2-пиридил) пиразина и ацетилацетона с внутри- и межмолекулярными π - π *стэкинг* взаимодействиями (32), может быть использован для создания новых биологических активных соединения. Результат защищен патентом Республики Молдова.

MELNIC ELENA

**ROLUL LEGĂTURILOR COORDINATIVE ȘI A INTERACȚIUNILOR π - π ÎN
EDIFICAREA ARHITECTURII SUPRAMOLECULARE ÎN CRISTALELE
COMPUȘILOR COMPLECȘI DE CUPRU. STUDIUL CU RAZE X**

133.04. – FIZICA STĂRII SOLIDE

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 16 iunie 2022	Formatul hârtiei: 60x84 1/16.
Hârtie offset. Tipar offset.	Tiraj: 70 ex.
Coli de tipar: 2,0 coli de autor	Comanda nr. 18-2022

Societatea Comercială IUTASTAN S.R.L.

Str. A. Pușkin 14, Chișinău, MD-2012, Republica Moldova