

INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: [538.9:546.56]:548(043.2)

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

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific:



KRAVȚOV Victor,
dr., conf. cerc.

Autor:



MELNIC Elena

CHIȘINĂU, 2022

© Melnic Elena, 2022

CUPRINS

ADNOTARE	6
SUMMARY	7
АННОТАЦИЯ	8
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	10
LISTA ABREVIERILOR	17
INTRODUCERE	19
1. STRUCTURA CRISTALELOR COMPUȘILOR COORDINATIVI AI Cu(II) CU IMPLICAREA LIGANZILOR AROMATICI ȘI ROLUL INTERACȚIUNILOR NONCOVALENTE ÎN EDIFICAREA ARHITECTURILOR SUPRAMOLECULARE	27
1.1. Principiile ingineriei cristalelor. Noțiuni generale	27
1.1.1. Interacțiuni π - π stacking cu implicarea fragmentelor metalo-chelate	39
1.2. Structura cristalină a compușilor coordinativi discreți și polimerici ai Cu(II) cu implicarea liganzilor aromatici	42
1.3. Importanța practică a combinațiilor complexe ale Cu(II) și rolul lor aplicativ determinat de interacțiunile de tip π - π stacking	47
1.4. Concluzii la capitolul 1	51
2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE	53
2.1. Metode de sinteză și cristalizare utilizate la prepararea compușilor	53
2.2. Metode și echipamente utilizate pentru analiză și caracterizare	55
2.3. Concluzii la capitolul 2	64
3. ARHITECTURI MOLECULARE ȘI SUPRAMOLECULARE ÎN BAZA UNITĂȚILOR BUILDING-BLOCK MONOCATIONICE [Cu(AA)(BB)]⁺, BB=DIAMINE AROMATICE. PREPARAREA ȘI CARACTERISTICA STRUCTURALĂ	65
3.1. Identificarea interacțiunilor de tip stacking în structurile cristaline discrete pe baza unităților de construcție [Cu(AA)(BB)] ⁺	65
3.2. Compuși complecși cu structuri extinse în baza unităților de construcție monocationice [Cu(AA)(BB)] ⁺	88
3.3. Analiza statistică și comparativă a compușilor discutați în lucrare <i>vis-a-vis</i>	91

	de sistemele $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ din literatură	
3.3.1.	Interacțiuni de tip π - π <i>stacking</i> între fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})]$	92
3.3.2.	Interacțiuni de tip π - π <i>stacking</i> între fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ sau $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]$	94
3.4.	Concluzii la capitolul 3	97
4.	INTERACȚIUNILE SUPRAMOLECULARE ÎN STRUCTURILE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI $\text{Cu}(\text{II})$ CE CONȚIN FRAGMENTELE $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ ȘI $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$	98
4.1.	Structuri discrete în combinații complexe <i>phen</i> sau <i>bpy</i>	98
4.2.	Structuri extinse prin <i>bipy</i> sau <i>bpp</i> în combinațiile complexe ale $\text{Cu}(\text{II})$	110
4.3.	Concluzii la capitolul 4	122
5.	DESIGNUL, PREPARAREA, STRUCTURA ȘI INTERACȚIUNILE FINE INTERMOLECULARE ÎN COMPUȘI COORDINATIVI AI $\text{Cu}(\text{II})$ CU LIGANDUL <i>BPPZ</i>	124
5.1.	Structuri discrete ale compuşilor complecși de $\text{Cu}(\text{II})$ în baza ligandului <i>bppz</i>	124
5.2.	Compuși complecși de tip polimer ai $\text{Cu}(\text{II})$ în baza ligandului <i>bppz</i>	131
5.3.	Concluzii la capitolul 5	136
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	137
	BIBLIOGRAFIE	140
	ANEXE	173
Anexa 1.	Detalii privind sinteza compuşilor 1-37	174
Anexa 1.1.	Sinteza compuşilor coordinativi 1-17	174
Anexa 1.2.	Sinteza compuşilor coordinativi 18-29	176
Anexa 1.3.	Sinteza compuşilor coordinativi 30-37	180
Anexa 2.	Distanțe interatomice și unghiurile de valență selectate pentru compuşii 1-37	183
Anexa 3.	Parametrii legăturilor de hidrogen din structurile unor compuşii	194
Anexa 4.	Parametrii interacțiunilor π - π <i>stacking</i> în structurile complecșilor ce conțin fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})]$	196
Anexa 5.	Parametrii interacțiunilor π - π <i>stacking</i> în structurile complecșilor ce conțin fragmentele $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ sau $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]$	198
Anexa 6.	Compararea valorilor energetice a interacțiunilor π - π <i>stacking</i> între	200

	moleculele ce antrenează fragmentele metalochelatice și a celor dintre fragmentele aromatice pentru reprezentanții evaluați din punct de vedere energetic	
Anexa 7.	Orbitalii esențiali ai lui Kohn-Sham în complexul $[\text{Cu}(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ optimizat în simetria C_2	201
Anexa 8.	Spectrele de luminescență pentru compușii 25, 27, 29 și liganzii liberi <i>bpy</i> , <i>phen</i> , <i>bipy</i> și <i>bpp</i>	204
Anexa 9.	Formulele moleculare ale compușilor descriși în teză și tipul lor (monomeri, dimeri, polimeri)	205
Anexa 10.	Brevet de invenție	206
Anexa 11.	Diplome de participare la Saloane de invenție și la conferințe	207
Anexa 12.	Articol, care reflectă rezultatele cercetării date, prezentat pe coperta frontală a revistei internaționale <i>Crystal Growth & Design</i>	208
	DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	209
	CURRICULUM VITAE	211

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 соединениях Cu(II) с ароматическими лигандами, подтверждает существенный вклад π - π *стэкинг* взаимодействий в стабилизацию супрамолекулярных мотивов и доказывает необходимость их учета при моделировании 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.

LISTA TABELELOR

	Pagina
Tabelul 2.1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-6	58
Tabelul 2.2. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 7-12	59
Tabelul 2.3. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 13-18	60
Tabelul 2.4. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 19-24	61
Tabelul 2.5. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 24-30	62
Tabelul 2.6. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 31-37	63
Tabelul 4.1. Stările inferioare excitate ale <i>phen</i> liber în stare fundamentală și geometriile optimizate ale stării excitate relaxate prin diferite constrângeri de simetrie: energia de excitare, lungimea de undă, forțele oscilatorii și configurațiile HOMO-LUMO	120
Tabelul 4.2. Stările inferioare excitate pentru complexul $[\text{Cu}(\text{phen})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ într-o stare excitată și una relaxată	121

LISTA FIGURILOR

	Pagina
Figura 1.1. Difractometru modern automatizat cu patru grade de libertate Xcalibur, înzestrat cu detector spațial-sensibil CCD pentru studiul cu raze X (a) și imaginea de difracție pe ecranul computerului (b)	30
Figura 1.2. Reprezentarea schematică: strategia “Node - and - Spacer” (a), lanț liniar (b) și lanț de tip zig-zag (c). Exemple de polimeri coordinativi 1D cu diverse topologii: lanț de tip liniar cu <i>codul de referință din BSDC</i> (DEDJAX) [19] (d) și lanț de tip zig-zag <i>codul de referință din BSDC</i> (DAGJUT) [20] (e)	31
Figura 1.3. Unitate <i>paddle-wheel</i> care poate funcționa ca un <i>linker</i> liniar, ca bloc de construcție pătrat sau octaedric, sau ca unitate secundară de construcție [32]	33
Figura 1.4. Exemple de sintoni robuști în baza legăturilor de hidrogen: (a) hetero-sinton grupă carboxilică...grupă piridină, (b) hetero-sinton grupă hidroxilică...grupă piridină, (c) homo-sinton grupă carboxilică...grupă carboxilică și (d) homo-sinton grupă amidă...grupă amidă	35
Figura 1.5. Moduri ale interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> : paralel, față-în-față (<i>face-to-face</i>) cu deplasare (a), paralel, față-în-față fără deplasare (b), sub formă de T, muchie-față (<i>edge-to-face</i> , <i>T-shape</i>) (c) și caracteristicile geometrice ale acestei interacțiuni (d). Cg sunt centroizii inelelor aromatice	36
Figura 1.6. Interacțiuni de tip $\pi-\pi$ <i>stacking</i> între fragmente de tip: chelat-aromatic (a) și chelat-chelat (b), interacțiuni de tip $\pi-\pi$ <i>stacking</i> între fragmente chelatrice formate: de ligandul 2,2'-dipiridină (<i>bpy</i>) (c, d) și de 1,10-ortofenantrolină (<i>phen</i>) (e, f) în diferite proiecții, unde M=metal	40
Figura 1.7. Structura moleculară a ligandului 2,3-bis (2-piridil) pirazină (<i>bppz</i>) [187]	45
Figura 1.8. Diagrama schematică a modurilor de coordinare a ligandului <i>bppz</i> în complexii metalici (după datele bazei BDSC, ConQuest, versiunea 2.0.3) [208]	46
Figura 1.9. Reprezentarea schematică a unor aplicații ale interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> în ingineria materialelor și pentru bio-aplicații	50
Figura 2.1. Reprezentarea suprafeței Hirshfeld utilizând funcția d_{norm}	57
Figura 3.1. Reprezentarea schematică a componentelor blocului de construcție $[Cu(AA)(BB)]^+$ utilizat la prepararea compușilor mononucleari	65
Figura 3.2. Diagrama schematică de obținere a complexilor mononucleari ce conțin blocul de construcție $[Cu(AA)(BB)]^+$ (AA= <i>acac/sal</i> ; BB= <i>Me₂bpy</i> , <i>phen</i> sau	66

bipym)

- Figura 3.3. Structura moleculară a compusului **1** (a); coloană stabilizată de interacțiunile π - π *stacking* dintre cationii $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]^+$ cu indicarea distanței dintre centroizii metalociclurilor (b); vedere perpendiculară a modului de suprapunere a complexilor (c, d) 67
- Figura 3.4. Structura moleculară a compusului **2** (a); diagrama împachetării cristaline (b); modul de suprapunere a complexilor cu implicarea metalociclului format de *acac* la generarea interacțiunilor *stacking* (c); interacțiuni de tip π - π *stacking* $\text{Me}_2\text{bpy} \cdots \text{Me}_2\text{bpy}$ (d) 68
- Figura 3.5. Structura moleculară a compusului **3** (a); fragment al împachetării cristaline ce relevă lanțuri supramoleculare stabilizate de legăturile de hidrogen și de interacțiunile π - π *stacking* dintre metalocicluri, precum și a stratului supramolecular stabilizat la interacțiunea lanțurilor adiacente prin interacțiuni π - π *stacking phen-phen* (b), modul de suprapunere a metalociclurilor *acac* și *phen* (c) și a liganzilor *phen* (d) 69
- Figura 3.6. Structura moleculară a compusului **4** (a); diagrama împachetării cristaline (b), interacțiuni π - π *stacking* între liganzii *phen* și modul lor de suprapunere (c) 70
- Figura 3.7. Structurile moleculare ale compușilor: **5** (a), **6** (b), **7** (c) și **8** (d) 71
- Figura 3.8. Împachetarea compusului **5** cu evidențierea legăturilor de hidrogen dintre moleculele de apă coordonate și anionii BF_4^- , precum și a interacțiunilor π - π *stacking* (a), modul de suprapunere intralanț a liganzilor *phen* și metalociclu (b) și interlanț între liganzii *phen* (c) 71
- Figura 3.9. Reprezentarea dimerului supramolecular dintre complexii cationici stabilizat prin interacțiuni π - π *stacking* în **6** (a), modul de suprapunere a liganzilor *acac* și *phen* (b) 72
- Figura 3.10. Lanțuri supramoleculare stabilizate prin interacțiuni π - π *stacking* în cristalele complexilor neutri **7** (a) și **8** (b) 73
- Figura 3.11. Structurile moleculare ale compușilor **9** (a) și **10** (b) 74
- Figura 3.12. Fragment din diagrama de împachetare (a), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile structurale (b) pentru compusul **9** 74
- Figura 3.13. Fragment din diagrama de împachetare (a), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile mononucleare (b) pentru 75

compusul **10**

Figura 3.14.	Diagrama de distribuție a interacțiunilor intermoleculare pe baza analizei graficelor de amprentă ale SH pentru compușii 1-5 și 7	76
Figura 3.15.	Caracteristicile Suprafeței Hirshfeld d_{norm} cu relevarea interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ <i>stacking</i> și reprezentarea contribuției acestora prin digramele de amprentă pentru structurile compușilor: 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) și 7 (f)	77
Figura 3.16.	Reprezentarea interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> dintre complexii vecini cu notarea energiei totale (kJ/mol) 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) și 7 (f)	78
Figura 3.17.	Reprezentarea hărților potențialului electrostatic: pentru compusul 5 (a) și compusul 7 (b) și a vectorului de polarizare cu unele caracteristici electrostatice pentru dimerii de tip <i>stacking</i> în 5 (c) și în 7 (d)	79
Figura 3.18.	Reprezentarea schematică a blocurilor de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ utilizate la prepararea compușilor dinucleari	80
Figura 3.19.	Diagrama schematică de obținere a complexilor dinucleari ce conțin blocul de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ ($\text{AA}=\text{Hacac}$; $\text{BB}=\text{bpy}$ sau <i>phen</i>)	80
Figura 3.20.	Structurile unităților cationice dinucleare în 11 (a) și 12 (b)	81
Figura 3.21.	Fragment din diagrama de împachetare pentru compusul 11 (a), modul de realizare a interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> dintre unitățile dinucleare intralanț (b), interacțiuni $\pi-\pi$ <i>stacking</i> stabilite între unitățile dinucleare ale lanțurilor vecine (c)	82
Figura 3.22.	Fragment din diagrama de împachetare în compusul 12 (a), modul de realizare a interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> dintre unitățile dinucleare intralanț (b), interacțiuni $\pi-\pi$ <i>stacking</i> stabilite între unitățile dinucleare ale lanțurilor vecine (c)	82
Figura 3.23.	Structura unității cationice dinucleare în 13 (a), fragment din diagrama de împachetare în compusul 13 (b), modul de realizare a interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> dintre unitățile dinucleare intralanț (c), interacțiuni $\pi-\pi$ <i>stacking</i> stabilite între unitățile dinucleare ale lanțurilor adiacente (d)	83
Figura 3.24.	Lanțuri supramoleculare infinite generate prin interacțiuni $\pi-\pi$ <i>stacking</i> în compusul 14 : între unitățile mononucleare $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (a), între fragmentele dinucleare $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ (b), împachetarea cristalină ce ilustrează două tipuri de lanțuri supramoleculare paralele care se dezvoltă de-a lungul axei cristalografice <i>b</i> (c)	85

Figura 3.25.	Diagramele de distribuție a interacțiunilor intermoleculare pe baza analizei graficelor de amprentă ale SH pentru compușii 11 (a) și 12 (b)	86
Figura 3.26.	Suprafețele Hirshfeld d_{norm} cu relevarea interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ <i>stacking</i> și reprezentarea contribuției acestora prin digramele de amprentă pentru structurile compușilor 11 în (a) și 12 în(b)	86
Figura 3.27.	Reprezentarea interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> dintre dimerii autoasamblați cu notarea energiei totale (kJ/mol) în 11 (a) și în 12 (b)	87
Figura 3.28.	Reprezentarea hărților potențialului electrostatic: pentru compusul 11 (a) și compusul 12 (b) și a vectorului de polarizare cu unele caracteristici electrostatice pentru dimerii de tip <i>stacking</i> în 11 (c) și în 12 (d)	87
Figura 3.29.	Schema de obținere a compusului 15	88
Figura 3.30.	Structura cristalină a compusului 15 (a), fragment din diagrama de împachetare pentru compusul 15 (b)	89
Figura 3.31.	Schema de obținere a compusului 16	89
Figura 3.32.	Structura de tip lanț <i>zig-zag</i> a compusului 16	90
Figura 3.33.	Schema de obținere a compusului 17	90
Figura 3.34.	Structura de tip lanț <i>zig-zag</i> a compusului 17	90
Figura 3.35.	Orientarea antiparalelă (“ <i>head-to-tail</i> ”) a fragmentelor [Cu(acac)(phen)]	92
Figura 3.36.	Varietatea modurilor de suprapunere <i>stacking</i> între fragmentele [Cu(acac)(phen)]; reprezentare perpendiculară planului de suprapunere al fragmentelor	93
Figura 3.37.	Histograma de distribuție a compușilor conform modurilor de suprapunere a fragmentelor [Cu(acac)(phen)]	94
Figura 3.38.	Reprezentarea orientărilor fragmentelor [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me ₂ bpy)]: orientarea paralelă (a), orientarea antiparalelă (b)	94
Figura 3.39.	Diverse moduri de suprapunere <i>stacking</i> ale fragmentelor [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me ₂ bpy)]; Reprezentarea perpendiculară pe planul fragmentelor suprapuse	95
Figura 3.40.	Histograma de distribuție a compușilor conform modurilor de suprapunere a fragmentelor [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me ₂ bpy)]	96
Figura 4.1.	Diagrama schematică de obținere a complexșilor mononucleari ce conțin fragmentele [Cu(phen)] ²⁺ și [Cu(bpy)] ²⁺	98
Figura 4.2.	Structura complexului 18 : reprezentarea unității mononucleare (a), agregarea	99

	supramoleculară a cationilor $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bpy})_2]^+$ stabilizată prin interacțiuni de tip $\pi-\pi$ <i>stacking</i> (b), împachetarea compusului 18 de-a lungul direcției cristalografice [0-11] (c)	
Figura 4.3.	Structurile moleculare ale compușilor 19 (a), 20 (b) și 21 (c)	100
Figura 4.4.	Împachetarea componentelor în 19 : bandă a complexilor susținută de către interacțiunile $\pi-\pi$ <i>stacking</i> (a), modul de suprapunere a moleculelor de <i>phen</i> (b), modul de incluziune a moleculelor de metanol în rețeaua cristalină (c)	101
Figura 4.5.	Împachetarea cristalină a compusului 20 : bandă supramoleculară susținută de către interacțiunile $\pi-\pi$ <i>stacking</i> (a), două moduri de suprapunere a liganzilor chelatici de <i>phen</i> (b), fragment de împachetare cu evidențierea includerii moleculelor de apă în rețeaua cristalină dintre benzi (c)	102
Figura 4.6.	Împachetarea cristalină în 21 : fragmente cationice $[\text{Cu}(\text{phen})_2 \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ încorporate în rețeaua hidrofilă (a), vedere a panglicii formată prin legături de hidrogen dintre moleculele de apă și anionii de sulfat (b)	103
Figura 4.7.	Reprezentarea motivelor <i>stacking</i> în 21 : bandă cationică susținută de interacțiuni $\pi-\pi$ <i>stacking</i> (a), modurile de suprapunere a liganzilor <i>phen</i> (b)	104
Figura 4.8.	Diagramele de distribuție a interacțiunilor intermoleculare pe baza analizei graficelor de amprentă ale SH pentru compușii 20 (a) și 21 (b)	104
Figura 4.9.	Suprafețele Hirshfeld d_{norm} cu relevarea interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ <i>stacking</i> și reprezentarea contribuției acestora prin digramele de amprentă pentru structurile compușilor 20 (a) și 21 (b)	105
Figura 4.10.	Reprezentarea interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> stabilite între perechile de molecule cu notarea valorilor energiei totale (kJ/mol) în 20 (a) și în 21 (b)	105
Figura 4.11.	Reprezentarea hărților potențialului electrostatic: pentru compusul 20 (a) și compusul 21 (b) și a vectorului de polarizare cu unele caracteristici electrostatice pentru dimerii de tip <i>stacking</i> în 20 (c) și în 21 (d)	106
Figura 4.12.	Diagrama de comparație a valorilor energetice ale interacțiunilor $\pi-\pi$ <i>stacking</i> pentru reprezentanții investigați	107
Figura 4.13.	Diagrama schematică de obținere a compușilor dinucleari 22-24	107
Figura 4.14.	Structura dinucleară a compusului 22 (a), interacțiuni $\pi-\pi$ <i>stacking</i> stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ (b), amplasarea moleculelor de <i>dmf</i> în rețeaua cristalină (c), prezentarea canalelor infinite de-a lungul axei cristalografice c (d)	108

Figura 4.15.	Reprezentarea moleculei dinucleare 23 (a), fragment al stratului supramolecular stabilizat de interacțiunile π - π <i>stacking</i> (b)	109
Figura 4.16.	Reprezentarea moleculei dinucleare 24 (a), interacțiuni π - π <i>stacking</i> stabilite între $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (b)	110
Figura 4.17.	Diagrama schematică de obținere a polimerilor coordinativi 25-29	111
Figura 4.18.	Fragment al lanțului polimeric 1D neutru de tip <i>zig-zag</i> în 25 (a), împachetarea compusului 25 evidențiindu-se interconectarea lanțurilor prin intermediul legăturilor de hidrogen cu antrenarea moleculelor de apă și a interacțiunilor π - π <i>stacking</i> (b), motivul <i>stacking</i> stabilit între fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ (c)	112
Figura 4.19.	Fragment al lanțului polimeric 1D neutru din 26 (a), interacțiuni π - π <i>stacking</i> stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (b)	113
Figura 4.20.	Fragment al lanțului polimeric 1D cationic în 27 (a), strat supramolecular cu evidențierea legăturilor de hidrogen stabilite între lanțurile polimerice coordinative (b)	114
Figura 4.21.	Fragment al lanțului polimeric 1D în 28 (a), împachetarea cristalină (b), interacțiuni π - π <i>stacking</i> stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (c)	115
Figura 4.22.	Reprezentarea lanțurilor polimerice în 29 (a), fragment al împachetării cristaline (b), interacțiuni π - π <i>stacking</i> stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (c)	116
Figura 4.23.	Spectrul de emisie al compusului 21 și al ligandului liber de <i>phen</i>	118
Figura 4.24.	Orbitalii principali Kohn–Sham în starea de bază a <i>phen</i>	119
Figura 5.1.	Schema de obținere a compușilor complecși cu structură discretă 30-33	125
Figura 5.2.	Structura moleculară a compusului 30 (a), dimeri supramoleculari în 30 stabiliți prin interacțiuni π - π <i>stacking</i> (b)	126
Figura 5.3.	Structura moleculară a compusului 31 (a), interacțiuni π - π <i>stacking</i> (b), modurile de suprapunere a fragmentelor (c,d), fragment al împachetării cristaline (e)	127
Figura 5.4.	Reprezentarea schematică a procesului de condensare a <i>bppz</i> și <i>acac</i> ⁻ care a condus la formarea ligandului nou <i>acbppz</i> ⁻ în compusul 32	128
Figura 5.5.	Structura moleculară a compusului 32 (a), suprapunerea liganzilor intradimer (b)	129
Figura 5.6.	Împachetarea cristalină a compusului 32 cu topologie de tip „ <i>zid de</i>	130

cărămidă”, evidențiindu-se interacțiunile π - π *stacking* (a), interacțiuni π - π *stacking* între straturi (b)

- Figura 5.7. Structura moleculară a compusului **33** (a), clusterul octanuclear ciclic hibrid apă-clor $[(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Cl})_2]^{2-}$ (b) 131
- Figura 5.8. Diagrama schematică de obținere a polimerilor coordinativi **34-37** 132
- Figura 5.9. Fragment al lanțului polimeric din **34** (a), modul de realizare al interacțiunilor π - π *stacking* între liganzii *bppz* (b) 133
- Figura 5.10. Reprezentarea tetramerului din **35** (a), fragment al stratului stabilizat prin intermediul legăturilor de hidrogen în **35** (b) 134
- Figura 5.11. Lanț polimeric 1D din **36** (a), împachetarea lanțurilor și clusterilor anionici (b) 135
- Figura 5.12. Interacțiuni π - π *stacking* stabilite între lanțurile interpenetrate din **37** 136

LISTA ABREVIERILOR

BDSC	baza de Date Structurale Cambridge
CCD	dispozitiv cu cuplaj de sarcină (<i>charge-coupled device</i>)
MBBs	blocuri moleculare de construcție (<i>molecular building blocks</i>)
SBBs	blocuri supermoleculare de construcție (<i>supermolecular building blocks</i>)
SBUs	unități secundare de construcție (<i>secondary building units</i>)
MOM	materialele metal-organice poroase
MOF	rețele metaloorganice
LMOF	rețele metal-organice poroase luminescente
CCs	familia Casiope'inas R a compușilor de cupru
SOD	superoxid dismutaza
<i>phen</i>	1,10-ortofenantrolină
<i>bpy</i>	2,2'-dipiridină
<i>Me₂bpy</i>	4,4'- dimetil-2,2'-dipiridină
<i>bipym</i>	2,2'-dipirimidină
<i>bipy</i>	4,4'-dipiridină
<i>bpe</i>	1,2'-bis(4-piridil)-etan
<i>bpp</i>	1,3-di(4-piridil)propan
<i>bppz</i>	2,3-bis(2-piridil)-pirazină
<i>(acbppz)⁻</i>	1-(7-cloro-6-metil-2,3-bis(piridin-2-il)-5H-ciclopenta[b]pirazin-5-il)etanone)
<i>cbtc</i>	tetraanionul 1,2,3,4-ciclobutantetracarboxilat
<i>Hacac</i>	acetilacetona
<i>Hsal</i>	aldehida salicilică
<i>H₂ox</i>	acidul oxalic
MeOH	metanol
EtOH	etanol
<i>thf</i>	tetrahidrofuran
<i>dmf</i>	N,N'-dimetilformamidă
<i>dmsO</i>	dimetilsulfoxid
SH	suprafața Hirshfeld
DFT	teoria funcțională a densității
PEM	potențial electrostatic molecular

Cg	centroid al fragmentului aromatic sau chelatic
Cg _{Py}	centroidul inelului piridic din <i>phen</i> sau <i>bpy</i>
Cg _M	centroidul metalociclului format de ligandul aromatic
Cg _{Mac}	centroidul metalociclului format de <i>acac</i>
Cg _{Ph}	centroidul inelului fenil din <i>phen</i>
Cg _{Msal}	centroidul metalociclului format de <i>sal</i>
Cg _{Pz}	centroidul inelului pirazinic din ligandul <i>bppz</i>
Cg _{C5}	centroidul pentaciclului din (<i>acbppz</i>) ⁻
Cg _{M6}	centroidul metalociclului din șase membri format prin coordinarea (<i>acbppz</i>) ⁻ la metal
Cg _{M5}	centroidul metalociclului din cinci membri format prin coordinarea (<i>acbppz</i>) ⁻ la metal
SAV	gol accesibil pentru solvent
HOMO	orbitalul molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	orbitalul molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
H-L	HOMO-LUMO
NLO	optic neliniar
SGH	armonica de ordinul doi
1D	unidimensional
2D	bidimensional
p	puternic
m	mediu
fp	foarte puternic
s	slab
fs	foarte slab

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța problemei abordate

Necesitatea tot mai stringentă de a obține materiale cristaline noi avansate cu proprietăți funcționale și potențiale aplicații, cum ar fi suporturi fizice pentru stocarea și prelucrarea informației, compuși complecși cu proprietăți electrice, magnetice, optice, medico-biologice utile pentru adsorbția selectivă și separarea moleculelor mici, impune dezvoltarea metodelor de creare direcționată a acestor materiale, determinarea structurii atomice și cristaline a acestora, precum și studierea aprofundată a factorilor, forțelor intra- și intermoleculare ce influențează aceste proprietăți. Toate aceste cerințe au condiționat creșterea și dezvoltarea extraordinară a științei și ingineriei materialelor, care reliefează importanța materialelor pentru aplicațiile de inginerie și edifică suportul necesar pentru selectarea, modificarea sau crearea materialelor noi capabile să îndeplinească anumite criterii specifice pentru implementarea lor în diverse domenii.

O abordare foarte importantă în obținerea materialelor pentru crearea unei anumite arhitecturi cristaline dorite e cea de tipul “*bottom - up*”, adică de la simplu la complex, apariția cărei a fost motivată de dezvoltarea nanotehnologiei, reflectată de afirmația laureatului Premiului Nobel, fizicianului teoretician R. Feynman prin întrebarea “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 ingineria cristalelor proclamată pentru prima dată la Reuniunea Societății Fizice Americane (1955) de către Pepinsky [2, p. 971] și definită drept designul și sinteza structurilor în stare solidă cu proprietăți dorite, bazate pe înțelegerea, explicarea și utilizarea interacțiunilor intermoleculare ce acționează între blocurile moleculare. În prezent, ingineria cristalelor reprezintă nu doar o disciplină a științei materialelor, dar vine cu raționamente și legități noi care conduc la o înțelegere mai bună a efectelor structurale și la posibilitatea obținerii dirijate a materialelor noi. Cercetările efectuate în acest domeniu au deschis perspective noi pentru diverse domenii ale științei cum ar fi: fizica și chimia corpului solid, chimia coordinativă, chimia organică, anorganică și supramoleculară, fizica cuantică, ș.a. Ingineria cristalelor reprezintă un domeniu de cercetare emergent, arialul căruia a evoluat de la proiectarea structurilor până la proiectarea proprietăților, utilizând interacțiunile intermoleculare dintre blocurile de construcție neutre sau ionice și de la efectul variației în structuri a blocurilor de construcție la asamblarea moleculară în forme cristaline. O contribuție esențială la proiectarea rațională a materialelor funcționale, îi aparține progresului utilajului

experimental cu raze X, metodelor și programelor de determinare și vizualizare a structurilor cristaline.

Pe parcursul multor ani, comunitatea științifică în domeniul compușilor organici și metaloorganici și-a concentrat atenția asupra studiului interacțiunilor covalente urmând ideea obținerii și investigării moleculelor noi. În prezent, însă, prioritățile sunt orientate spre crearea materialelor funcționale noi pe baza blocurilor moleculare de construcție unite prin diferite interacțiuni în corpuri solide. Deși toate interacțiunile dintr-un cristal, în principiu, sunt electromagnetice, ele diferă prin natura și prin puterea lor energetică, clasificându-se în covalente, coordinative, de hidrogen, interacțiuni *stacking*, interacțiuni halogen...halogen, interacțiuni Van Der Waals și altele.

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. Aceste tipuri de interacțiuni utilizate în calitate de instrumente pentru ingineria cristalelor sunt bine reprezentate în două tipuri de materiale cristaline: carcase metal-organice (polimeri coordinativi) și co-cristale moleculare. Legăturile coordinative utilizate în ingineria cristalelor pentru crearea compușilor coordinativi, în general, sunt mai slabe ca legăturile covalente și mai trainice decât interacțiunile intermoleculare care formează sintonul supramolecular - unitate structurală robustă formată prin interacțiuni intermoleculare. În general, cu cât interacțiunile sunt mai slabe, cu atât este mai dificil de prevăzut participarea lor în designul structurilor cristaline. Cu toate acestea, interacțiunile slabe joacă un rol vital fiind implicate în majoritatea proceselor biologice, iar studierea acestora poate duce la o cunoaștere fundamentală a vieții. Un rol important pentru înțelegerea fundamentală a naturii asamblării moleculare aromatice în cristale îi revine interacțiunilor de tip π - π *stacking*, care reprezintă interacțiunea sistemelor aromatice. Astfel de interacțiuni au fost în centrul atenției încă de la începutul dezvoltării ingineriei cristalelor și rămân cele mai dezbătute interacțiuni noncovalente din chimia supramoleculară, iar potențialul indiscutabil al acestora a fost conștientizat și aplicat în diverse domenii. Interacțiunile π - π *stacking*, dezvăluite atât în cristalele organice monocomponente, cât și în cele multicomponente, au avut un impact pozitiv la obținerea dispozitivelor cu fotoconductivitate excelentă, la formarea canalelor eficiente de transfer de sarcină atât pentru molecule mici, cât și pentru materiale semiconductoare polimerice, s-au utilizat la detectarea explozivilor pe bază de compuși nitroaromatici și la prepararea multor materiale funcționale. Majoritatea studiilor asupra interacțiunilor π - π *stacking* s-au ocupat de molecule aromatice, în primul rând, datorită rolului lor semnificativ pentru proteine și structura ADN-ului. Cu toate acestea, în ultimul deceniu, prin numeroase studii s-a relevat că la generarea interacțiunilor π - π *stacking* în compuși complecși ai

metalelor de tranziție cu liganzi aromatici, care sunt de un interes esențial pentru știința materialelor și ingineria cristalelor, pot fi implicate și alte molecule sau fragmente nearomatische cu legături duble și legături delocalizate, ca de exemplu, inelele metalochelatice. Cercetările și analiza statistică în Baza de Date Structurale Cambredge (BDSC) [3] a parametrilor geometrici în structurile cristaline ale compușilor complecși cu configurația plan-pătrată a metalului arată preferința inelelor aromatice de a forma interacțiuni *stacking* cu inelele chelatice decât cu alte inele aromatice, indicând la asemănarea caracterului interacțiunilor π - π *stacking* dintre inelele chelatice cu cele dintre două molecule de benzen. Această preferință poate fi confirmată prin calculul energiilor interacțiunilor care implică fragmentul chelat și care, deseori, sunt similare sau chiar mai mari decât energiile interacțiunilor π - π *stacking* dintre fragmentele aromatice.

Un număr relativ mic de structuri cristaline ale compușilor complecși de Cu(II) cu liganzi aromatici chelați cu o stereochimie de piramidă tetragonală relevă ca acestea pot servi ca candidați atractivi pentru proiectarea arhitecturilor supramoleculare extinse stabilite prin interacțiuni de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclurilor. Prin urmare, pentru înțelegerea mai profundă a naturii acestor interacțiuni mai complicate, 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.

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.

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 evindențierea 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, care pot fi 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. Necătând 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 stereochimie 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 dezvăluirea corelației reciproce dintre legăturile coordinative și interacțiunile π - π *stacking*. În plus, există încă dificultăți cauzate de lipsa unei tehnici dovedite 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.

Pentru determinarea structurii cristaline a acestor compuși s-a folosit metoda de difracție cu raze X pe monocristal, fiind una din cele mai precise metode de determinare și precizare a compoziției și structurii substanței în fază cristalină. Adicional la această metodă, pentru unii reprezentanți, s-a efectuat analiza elementală și spectroscopia IR care de asemenea ne-au furnizat date despre compoziția acestora.

Pentru studiul sistematic al geometriei interacțiunilor de tip π - π *stacking* cu antrenarea metalociclului în structurile compușilor complecși de Cu(II) cu stereochimie de piramidă

tetragonală a fost efectuată, de asemenea, o analiză statistică a datelor din literatură, utilizând Baza de Date Structurale Cambredge – un depozit mondial de date structurale pentru compuși organici și organometalici. 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 sintoni supramoleculari și oferind exemple despre posibilele poziții reciproce ale fragmentelor moleculare.

În majoritatea cazurilor, alegerea metodei și bazei utilizate pentru calculele teoretice este o sarcină destul de dificilă, este necesar de a găsi un consens între calitatea calculului și timpul rezonabil necesar pentru acesta. De aceea, pentru înțelegerea factorilor care guvernează preferințele geometrice ale interacțiunilor de tip π - π *stacking* și estimarea impactului lor energetic s-a utilizat *Analiza suprafețelor Hirshfeld*, un instrument convenabil și accesibil, implementat în programul CrystalExplorer17.5. 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 structuri mari, 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. Analiza hărților potențialului electrostatic relevă zonele cu cel mai mare deficit sau surplus de electroni și producerea unei polarizări electrostatice a moleculelor, care conduce la formarea dipolilor și apariția momentelor de dipol, favorizând crearea ulterioară a dimerilor prin intermediul interacțiunilor de tip *stacking*.

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 și simpozioane științifice internaționale.

Lucrarea a fost efectuată în Laboratorul *Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski”* al Institutului de Fizică Aplicată în cadrul mai multor proiecte de cercetare:

20.80009.5007.15 „Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale” (2020 - 2023); 18.80013.16.03.03/it ”Materiale anorganice / organice hibride noi bazate pe ligandul triimidazol activ optoelectronic” (2018-2019); 16.00353.50.05A „Crystal engineering approach for design and tuning the architecture of

functional metal-organic materials” (2016-2017); 15.819.02.03F „Elaborarea designului și fabricarea compușilor coordinativi în baza metalelor 3d și liganzilor polidentati cu diverse seturi de atomi donori” (2015-2016); SCOPES IZ73Z0_152404/1 ”Sinteza, studiul experimental și teoretic al materialelor magnetice bistabile bazate pe clusterii combinați în baza metalelor 3d și 3d-4f: Perspective pentru aplicații practice.” (2014-2017); 15.817.02.06F ”Materiale multifuncționale oxicalcogenice și metaloorganice cu proprietăți magnetice, adsorbitive și luminescente avansate: sintetizare, studiu experimental, modelare și aplicații” (2015-2018); 14.518.02.04A „Ingineria cristalelor la crearea materialelor metaloorganice cu proprietăți cooperative” (2014-2015) și 08.817.05.024F „Structura și interacțiunile fine în compuși organici, coordinativi și supramoleculari în vederea stabilirii rolului lor în geneza proprietăților fizice și farmaceutice performante” (2009-2010).

Rezultatele cercetărilor efectuate au fost publicate în 6 articole în reviste științifice recenzate (unul fără coautori), 1 brevet de invenție cu care s-a participat la 3 saloane de invenție și 18 rezumate care au fost prezentate la conferințe naționale și internaționale.

Sumarul capitolelor tezei

Teza constă din adnotări în limbile română, rusă și engleză, lista abrevierilor, introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia din 360 surse, 12 anexe, declarația privind asumarea răspunderii, 140 de pagini text de bază, 86 de figuri și 8 tabele, volumul total al tezei fiind de 216 de pagini.

În *Introducere* se prezintă actualitatea și importanța problemei abordate, se expun scopul, obiectivele cercetării, ipoteza de cercetare, sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese, volumul, structura tezei și sumarul compartimentelor de bază ale tezei.

Capitolul 1 „*Structura cristalelor compușilor coordinativi ai Cu(II) cu implicarea liganzilor aromatici și rolul interacțiunilor noncovalente în edificarea arhitecturilor supramoleculare*” al tezei este compus din patru subcapitole, care sunt destinate analizei situației în domeniul ingineriei cristalelor și conțin date din literatură despre studiile și realizările anterioare 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.

În primul subcapitol 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 principiile și strategiile ei de bază. De asemenea, sunt descrise realizările remarcabile în dezvoltarea cristalografiei, echipamentului și metodelor ce stau la baza determinării structurilor cristaline. Este evidențiată noțiunea de sinton supramolecular și rolul interacțiunilor intermoleculare la generarea acestuia și la edificarea arhitecturilor supramoleculare. Partea preponderentă a acestui subcapitol este dedicată studiului analitic al interacțiunilor de tip π - π *stacking* dintre sistemele aromatice, dar 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.

Subcapitolul al doilea este dedicat studiului bibliografic referitor la structura cristalină a compușilor coordinativi discreți și polimerici ai Cu(II) cu implicarea liganzilor aromatici, relevând factorii principali ce condiționează crearea arhitecturii cristaline finale a acestora.

În al treilea subcapitol este discutată importanța practică a combinațiilor complexe ale Cu(II) și rolul lor determinat de interacțiunile de tip π - π *stacking*, identificând principalele domenii aplicative cu un rol vital și tehnologic pentru societate.

În baza analizei literaturii au fost evidențiate problemele, care mai necesită studii suplimentare, ceea ce a condiționat formularea scopului și obiectivelor lucrării de cercetare.

Capitolul 2 „*Metode de sinteză, analiză și cercetare*”, structurat în trei subcapitole, 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.

Capitolul 3 „*Arhitecturi moleculare și supramoleculare în baza unităților building-block monocationice [Cu(AA)(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 ce conțin fragmentul [Cu(AA)(BB)]⁺ atât cu structură discretă, cât și a celor cu structură extinsă, și investigarea interacțiunilor π - π *stacking* ce conduc la stabilizarea arhitecturilor supramoleculare. În continuare, în acest capitol este prezentat un studiu statistic comparativ al interacțiunilor noncovalente prezente în structurile supramoleculare ale compușilor originali *vis-à-vis* de cei asemănători din literatură. Analiza suprafeței Hirshfeld, evaluarea proprietăților structurii electronice și calculul energiei interacțiunilor intermoleculare, pentru unii reprezentanți ai acestui capitol, indică la o contribuție mai semnificativă a interacțiunilor π - π *stacking* la energia totală a interacțiunilor intermoleculare

și explică stabilitatea lor în cristal.

Capitolul 4 „*Interacțiunile supramoleculare în structurile compușilor coordinativi ai Cu(II) ce conțin fragmentele $[Cu(phen)]^{2+}$ și $[Cu(bpy)]^{2+}$* ” este alcătuit din patru subcapitole, în care se prezintă schemele de sinteză a 12 compuși coordinativi, se analizează și se discută caracteristicile structurale ale compușilor noi obținuți din acest compartiment, se identifică interacțiunile de tip π - π *stacking* și se examinează impactul lor la crearea arhitecturilor supramoleculare. Pentru evidențierea contribuției interacțiunilor π - π *stacking* la crearea structurii cristaline, pentru explicarea stabilității și repetabilității acestora, pentru unii reprezentanți s-a efectuat analiza suprafeței Hirshfeld, calculul proprietăților electronice și calculul estimativ al energiei acestor interacțiuni. Spectrele de emisie ale unor compuși din acest capitol indică stingerea luminescenței, fapt ce se poate atribui centrului paramagnetic d^9 Cu(II) și interacțiunilor π - π *stacking*.

Capitolul 5 „*Designul, prepararea, structura și interacțiunile fine intermoleculare în compuși coordinativi ai Cu(II) cu ligandul bppz*” conține trei subcapitole și include sinteza și studiul structural pentru 8 compuși coordinativi ai Cu(II) cu ligandul chelatic bppz. În acest capitol este de menționat că prepararea *in situ* a diferitor compuși coordinativi ai Cu(II) cu structuri discrete și polimerice, prin controlul temperaturii de cristalizare sau solvenților, prezintă o cale prospectivă pentru proiectarea materialelor cristaline noi cu diferite topologii și proprietăți. Tot în acest capitol, prin prisma complexului dimeric neutru $[Cu_2(acbppz)_2(Cl)_4] \cdot 2(MeOH)$, se demonstrează posibilitatea formării *in situ* a unui ligand monoanionic neobișnuit $acbppz^-$ ca produs de condensare al bppz cu rezidiul de acac și antrenarea sa la generarea interacțiunilor de tip π - π *stacking* intra- și intermoleculare.

1. STRUCTURA CRISTALELOR COMPUȘILOR COORDINATIVI AI Cu(II) CU IMPLICAREA LIGANZILOR AROMATICI ȘI ROLUL INTERACȚIUNILOR NONCOVALENTE ÎN EDIFICAREA ARHITECTURILOR SUPRAMOLECULARE

1.1. Principiile ingineriei cristalelor. Noțiuni generale

Dezvoltarea și progresele unei societăți moderne nu este posibilă fără materiale noi avansate și funcționale cu potențiale aplicații în tehnologiile informaționale, ca sensori, pentru stocarea și separarea gazelor, în calitate de preparate medico-biologice, precum și în diverse ramuri ale economiei naționale. Acest scop nu poate fi realizat fără utilizarea fizicii corpului solid, ingineriei cristalelor, chimiei coordinative și supramoleculare, care contribuie esențial, prin aplicarea tehnologiilor moderne performante. Proprietățile materialelor solide depind nu numai de atomii, ionii și moleculele ce le constituie, dar de poziționarea spațială și de interacțiunea dintre ei. Acest fapt motivează savanții să caute diverse modalități pentru a controla aranjamentul particulelor în așa compuși, fiind dirijați de acea întrebare istorică a laureatului Premiului Nobel, fizicianului teoretician R. Feynman “Care ar fi proprietățile materialelor, dacă am putea aranja atomii așa cum am dori?” [1]. Cu atât mai mult, acest savant a propus o abordare tehnologică a miniaturizării materialelor prin manipularea și controlul obiectelor microscopice numită „Nanotehnologie” folosind un set de instrumente ale naturii pentru a construi un nano-obiect din atom cu atom sau moleculă cu moleculă. Luând în considerare viitorul potențial al nanoștiinței, prepararea materialelor metaloorganice avansate de diferite dimensionalități, precum și crearea unei anumite arhitecturi moleculare dorite, se poate menționa că o importanță deosebită o are metoda „*bottom - up*”. Acest concept s-a utilizat la realizarea ingineriei cristalelor, definită ca designul și sinteza structurilor moleculare în stare solidă cu proprietăți dorite, bazate pe înțelegerea și utilizarea interacțiunilor intermoleculare.

Termenul de *Ingineria cristalelor* a fost introdus de Pepinsky la Reuniunea Societății Fizice Americane în 1955, care a afirmat că “cristalele cu proprietăți avantajoase pot fi proiectate” [2]. Apoi, G. M. J. Schmidt a implementat acest termen în contextul reacțiilor fotochimice organice [4]. Prin termenul de “*ingineria cristalelor*” după Schmidt se subînțelege că cristalele, în circumstanțe specifice, ar putea fi considerate ca o sumă a unei serii de recunoaștere moleculară, auto-asamblare, auto-organizare, ș.a. Originile *ingineriei cristalelor* provin încă de la începutul studiului cristalografiei cu raze X, când savanții Bragg au observat asemănări între

structurile cristaline ale naftalinei și antracenului [5]. Cu toate acestea, un progres semnificativ al dezvoltării și implementării ingineriei cristalelor s-a marcat abia la sf. sec. XX - înc. sec. XXI, datorită evoluției utilajului experimental pentru studiul difracției razelor X pe monocristal, tehnicii computaționale mai performante și programelor specializate, care sunt utilizate atât la îmbunătățirea determinării structurii cristaline și la vizualizarea ei, cât și la dezvoltarea bazei de date structurale, analiza, reflectarea și prelucrarea datelor.

Pentru anticiparea și dirijarea cu materialele noi obținute, e necesară o bună cunoaștere a compoziției, structurii atomice și cristaline a acestora. Poziționarea moleculelor în cristalele compușilor complecși este determinată, în principiu, de interacțiunile intermoleculare. Cu toate acestea, predicția fiabilă a împachetării cristaline continuă să rămână o problemă nesoluționată. Alături de dezvoltarea unor abordări teoretice ale problemei date, este necesară o analiză statistică a rezultatelor din baza de date structurale (BDSC), care vizează stabilirea legităților structurale. Este foarte importantă identificarea celor mai tipice interacțiuni intermoleculare, evidențiate prin sintoni supramoleculari și motive stabile supramoleculare, care pot fi utilizate la predicția structurilor materialelor solide cristaline noi.

Din lucrările lui Desiraju se conclud, că ingineria cristalelor reprezintă o ramură a chimiei supramoleculare care se referă la starea solidă cristalină fiind definită ca: *“înțelegerea interacțiunilor intermoleculare în contextul ambalării cristaline și în utilizarea unei astfel de concepție la proiectarea de noi solide cu proprietăți fizice și chimice dorite”* [6, p. 265]. Această definiție a fost verificată în timp și astăzi acest subiect include trei activități de cercetare diferite, formând un proces continuu: (1) studiul interacțiunilor intermoleculare; (2) studiul modurilor de împachetare bazate pe aceste interacțiuni în scopul elaborării unei strategii de creare a cristalelor și (3) studiul proprietăților cristalelor [7, p. 8347].

După descoperirea razelor X în 1895 de către Wilhelm Röntgen (primul Premiu Nobel în fizică, 1901), difracției razelor X pe cristale de Max von Laue în 1912 (Premiul Nobel în fizică, 1914) și după obținerea Premiului Nobel în 1915 de către W. H. Bragg și W. L. Bragg „pentru meritele lor în analiza structurii cristaline folosind razele X” s-a născut cristalografia cu raze X - cel mai puternic instrument pentru studierea structurii materiei. Pentru dezvoltarea și utilizarea acestei metode au fost decernate mai mult de 20 de premii Nobel. Aspectul matematic al acestei metode tine de distribuția densității electronice în cristale conform unei funcții periodice tridimensionale, care poate fi interpretată prin seria Fourier:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}, \quad (1.1)$$

modulele coeficienților $|F(hkl)|$, cunoscuți ca amplitudinile structurale ale reflexiilor hkl , pot fi ușor determinate direct din intensitățile reflexelor difracției razelor X pe cristale

$$I_{hkl} \Rightarrow F_{hkl}^2 \Rightarrow |F_{hkl}|, \quad (1.2)$$

în care h, k, l sunt numere întregi ce corespund indicilor planelor atomice din ecuația lui Bragg. Pentru determinarea exactă sau cu o anumită probabilitate a fazelor amplitudinilor structurale,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi(hkl)}, \quad (1.3)$$

au fost elaborate și inițiate așa numitele metode directe bazate pe relația produsului triplu al fazelor structurale, fiind distribuite în apropiere de zero

$$F(h_1, k_1, l_1) F(-h_2, -k_2, -l_2) F(-h_1, -h_2, -k_1, -k_2, -l_1, -l_2), \quad (1.4)$$

$$\varphi(h_1, k_1, l_1) \varphi(-h_2, -k_2, -l_2) \varphi(-h_1, -h_2, -k_1, -k_2, -l_1, -l_2) \approx 0, \quad (1.5)$$

și pentru care, în 1985, H. A. Hauptman și J. Karle au fost decernați cu Premiul Nobel „pentru realizările lor remarcabile în dezvoltarea metodelor directe pentru determinarea structurilor cristaline”. O altă abordare a problemei fazelor se bazează pe funcția interatomică a vectorilor Patterson, propusă în 1935, care poate fi calculată numai după modulele $|F(hkl)|$ fără cunoșterea fazei [8, 9]

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw), \quad (1.6)$$

Funcția Patterson dă posibilitatea de a determina poziția atomilor “grei”, numărul de electroni ai cărora este mai mare de două ori decât în atomii de tip carbon, azot ori oxigen. Poziția atomilor “grei” se utilizează în metoda atomilor “grei” la calcularea setului inițial de faze. Mai multe calcule succesive ale seriei Fourier ale densității electronice cu rafinarea fazelor fac posibilă determinarea poziției tuturor atomilor din structură, datorită noilor atomi detectați în structură. Rafinarea acestor poziții și a parametrilor vibrațiilor termice ale atomilor se realizează prin metoda celor mai mici pătrate, folosind toate reflexiile de difracție măsurate.

Difractometrele moderne cu raze X cu detectoare CCD, care posedă rezoluție spațială și

sensibilitate ridicată, permit relativ rapid, de obicei în câteva ore și cu o precizie ridicată, determinarea poziției și măsurarea intensităților reflexiilor de difracție. Datele experimentale fac posibilă determinarea poziției atomilor în structură cu o eroare mai mică de 0,01 Å (Figura 1.1).

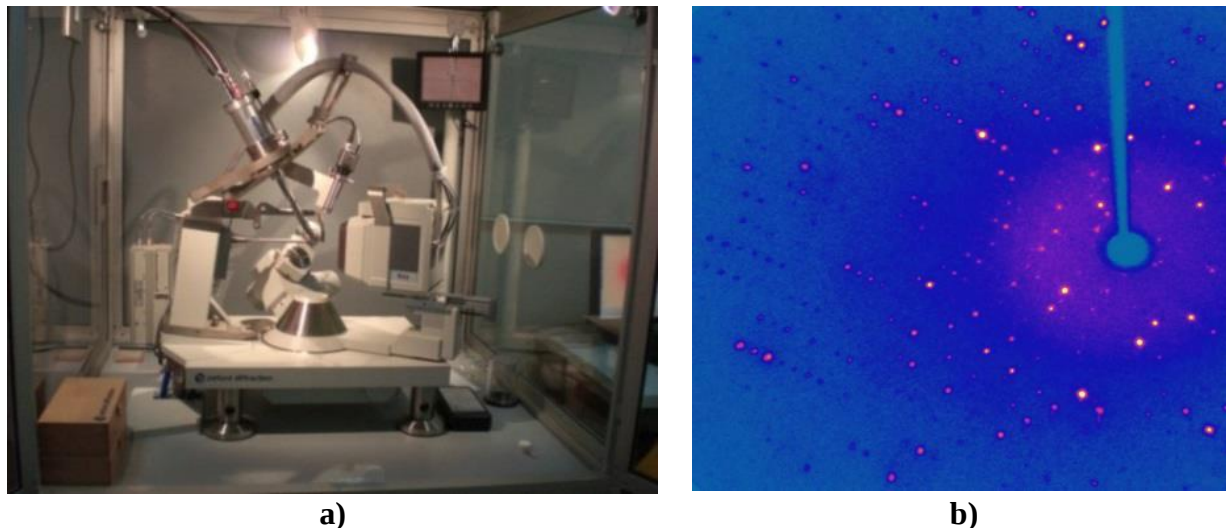


Fig.1.1. Difractometru modern automatizat cu patru grade de libertate Xcalibur, înzestrat cu detector spațial-sensibil CCD pentru studiul cu raze X (a) și imaginea de difracție pe ecranul computerului (b)

Anume introducerea noilor detectoare bidimensionale în vasta practică experimentală, pe la sf. sec. XX-lea, a avut un impact revoluționar asupra dezvoltării studiilor structurale cu raze X.

De la descoperire și până în prezent, cristalografia cu raze X rămâne instrumentul principal utilizat la caracterizarea structurilor materialelor și ocupă un rol deosebit în ingineria cristalelor. Procedul modern de determinare a structurii, folosind cristalografia cu raze X, a dus la o evoluție de la simpla analiză structurală la identificarea corelației proprietăți - structură a materialului. Dezvăluirea acestei corelații are o contribuție esențială la proiectarea rațională a materialelor funcționale.

Cele două strategii principale utilizate în ingineria cristalelor au la bază, atât legătura coordinativă, cât și sintonul supramolecular format prin interacțiuni mai slabe. Posibilitățile de utilizare ale acestor interacțiuni în calitate de instrumente pentru ingineria cristalelor sunt bine ilustrate de două tipuri de materiale cristaline: carcase metal-organice (polimeri coordinativi) și co-cristale moleculare, respectiv. Legăturile coordinative utilizate în ingineria cristalelor pentru crearea polimerilor coordinativi, în general, sunt mai slabe ca legăturile covalente și mai puternice decât interacțiunile intermoleculare care formează sintonul supramolecular.

În 1989 și 1990, savanții Hoskins și Robson [10-12], extinzând activitatea de sistematizare a lui Wells a structurilor rețelelor anorganice [13, p.172, 14], au pus baza domeniilor compușilor organometalici și polimerilor coordinativi. În lucrările lor, ei au propus abordarea strategiei "*nod and spacer*" (Figura 1.2), care s-a bucurat de mare succes la proiectarea și crearea arhitecturilor extinse [12, 15, 16, pp. 261-265], permițând utilizarea arhitecturilor și topologiilor cristalelor compușilor anorganici în calitate de model pentru crearea cristalelor compușilor metaloorganici, implicând molecule organice [17, 18].

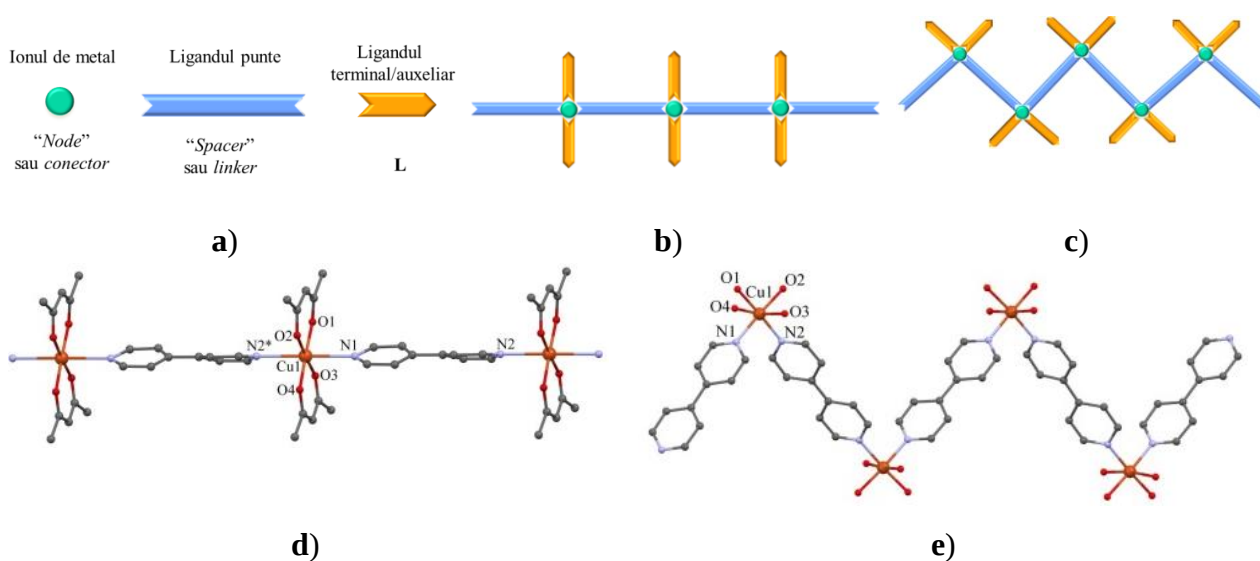


Fig. 1.2. Reprezentarea schematică: strategia "*Node - and - Spacer*" (a), lanț liniar (b) și lanț de tip zig-zag (c). Exemple de polimeri coordinativi 1D cu diverse topologii: lanț de tip liniar cu codul de referință din BSCD (DEDJAX) [19] (d) și lanț de tip zig-zag codul de referință din BSCD (DAGJUT) [20] (e)

Ulterior, această strategie a fost demonstrată și utilizată de mai mulți savanți din lume la formarea unei game largi de sisteme poroase pentru stocarea gazelor, cataliză, crearea materialelor moleculare multifuncționale, materialelor moleculare cu proprietăți magnetice și conductoare de curent electric [21-23]. Obținerea sistemelor cu proprietățile menționate anterior necesită folosirea unor strategii de sinteză care ar permite controlul dimensionalității și topologiei rețelelor de coordonare, controlul naturii, precum și nuclearitatea compusului coordinativ. Compușii coordinativi cu structuri extinse, de obicei, conțin două componente principale, "*node*" și "*spacer*", care sunt definite de reagenții inițiali, dar și de liganzii auxiliari/terminali, contraanionii și moleculele „oaspete” necoordinate sau template. De obicei, la obținerea polimerilor coordinativi, ionii metalelor de tranziție pot fi utilizați în calitate de "*node*"

definiți de numărul de coordinare și poliedrul de coordinare ai acestora. În funcție de metalul de tranziție și starea lui de oxidare, numărul de coordinare poate varia de la 2 la 7, generând diverse stereochimii, care la rândul lor pot fi liniare, de forma T- sau Y, tetraedrice, plan-pătrate, octaedrice, pătrat-piramidale, trigonal-bipiramidale, trigonal-prismatice, pentagonal-bipiramidale, precum și formele distorsionate ale acestora [24-26].

Liganzii utilizați în construcția polimerilor coordinativi au funcția de “*spacer*” și unesc ionii de metal între ei. Prepararea polimerilor coordinativi necesită, de obicei, utilizarea proliganzilor multidentati, care conțin doi sau mai mulți atomi donori. Astfel de liganzi care îndeplinesc funcția de punte, în dependență de numărul de atomi donori, se numesc di-, tri-, tetratopici. De o importanță deosebită sunt liganzii de tip punte rigizi, deoarece oferă un anumit control asupra efectelor sterice în timpul procesului de asamblare. Pentru obținerea unei varietăți de topologii structurale, important este alegerea prudentă a proliganzilor organici, care prin urmare determină proprietățile lor.

Alte strategii de succes ale ingineriei cristalelor se bazează pe utilizarea blocurilor moleculare de construcție (*MBBs-molecular building blocks*), care oferă un mare potențial pentru proiectarea rațională și sinteza materialelor funcționale, precum și a nanostructurilor, reprezentând o evoluție a abordării “*node-and-spacer*” [11, 27, 28]. Această abordare simplifică problema complexă a predicției structurii într-o problemă simplă a arhitecturii rețelei (cum ar fi construirea lucrurilor din blocuri LEGO), care s-a dovedit a fi una de succes în asamblarea dirijată metal-ligand. Dimensiunea mai mare a blocurilor moleculare anorganice de construcție (clustere de coordinare), în comparație cu ionii metalici, a oferit progrese fără precedent în ceea ce privește scara și posibilitatea de a încorpora clustere pre-proiectate cu proprietăți fizice dorite în rețelele polimerice de diverse dimensionalități. Clusterelor organometalice discrete mari, construite pe baza blocurilor moleculare de construcție, pot fi utilizate cu succes în calitate de blocuri supermoleculare de construcție (*SBBs- supermolecular building blocks*) la edificarea structurilor extinse [29, 30]. Construcția solidelor extinse din blocuri moleculare de construcție este de mare interes, datorită avantajelor pe care le oferă pentru proiectarea materialelor, deoarece permite formarea directă a structurilor țintă, precum și conferirea materialelor în stare solidă proprietăți fizice dorite ale blocurilor moleculare de construcție și pentru realizarea cristalelor funcționale. Progresul esențial în utilizarea blocurilor moleculare a fost realizat, datorită conceptului de unități secundare de construcție (*SBUsecondary building units*), care facilitează înțelegerea și prezicerea topologiilor structurilor. Unitățile secundare de construcție sunt complexe moleculare și entități cluster în care modurile de coordinare ale ligandului și înconjurările de coordinare ale metalului pot fi utilizate la transformarea acestor fragmente în

structuri extinse, folosind *linkeri* politopici [31]. Luarea în considerare a caracteristicilor geometrice și chimice ale unităților secundare de construcție și ale *linkeri*-lor, conduce la predicția topologiei rețelei și, la rândul său, la proiectarea și sinteza unei clase noi de materiale cu structuri robuste. Utilizarea acestor abordări, datorită în mare măsură capacității de a viza blocuri moleculare de construcție specifice cu geometrie și direcționalitate dată (de ex., liniare, pătrate, octaedrice etc.), a condus la un progres considerabil în ceea ce privește proiectarea solidelor funcționale. Unul dintre cele mai frecvente exemple de blocuri moleculare de construcție, datorită capacității de formare cu metale diferite, este unitatea $M_2(O_2CR)_4A_2$ de tip *paddle-wheel*, care poate fi considerată atât ca bloc molecular de construcție, cât și ca unitate secundară de construcție, în funcție de tipul de extindere (Figura 1.3).

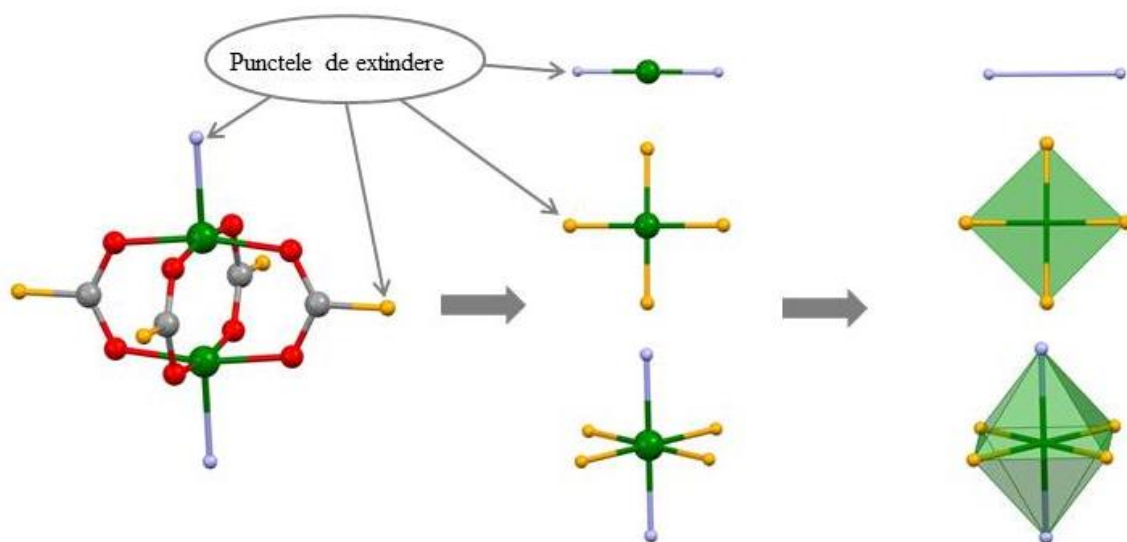


Fig. 1.3. Unitate *paddle-wheel* care poate funcționa ca un *linker* liniar, ca bloc de construcție pătrat sau octaedric, sau ca unitate secundară de construcție [32]

În calitate de blocuri moleculare de construcție pot fi utilizate structuri bidimensionale extinse prin combinarea lor cu diferiți liganzi de tip *spaser* pentru crearea structurilor tridimensionale. O astfel de abordare este cunoscută ca strategia *pillaring* (pilonilor) [32]. Utilizarea principiilor ingineriei cristalelor a condus la formarea a unui număr enorm de cristale ale polimerilor coordinativi. Printre ei se evidențiază materialele metaloorganice (MOM), care includ și rețelele metaloorganice (MOF) [33, 34] asemănătoare zeoliților metaloorganici poroși [35] cu contribuții semnificative în numeroase domenii aplicative, inclusiv, dar nu limitat, la stocarea și separarea gazelor, la transportul și eliberarea controlată a medicamentelor, ș.a.

O altă abordare a ingineriei cristalelor se bazează pe utilizarea interacțiunilor intermoleculare realizate în cadrul sintonilor supramoleculari. Sintonii supramoleculari din cristale sunt unități structurale robuste formate prin interacțiuni intermoleculare, cum ar fi legăturile de hidrogen, interacțiunile de tip π - π *stacking*, interacțiunile halogen...halogen, interacțiunile lipofile și altele [36]. Toate aceste interacțiuni, de regulă, sunt mai slabe decât legăturile covalente și cele coordinative.

Inginerii cristalografi în lucrările lor urmăresc scopul de a dirija și studia modul de asamblare a moleculelor cu formarea solidului în faza cristalină și, prin urmare, sunt preocupați de predicția structurii cristaline, de polimorfism, de relevarea importanței relative a diferitor tipuri de forțe intermoleculare și a influenței lor asupra structurii moleculare [37]. În rezultatul mai multor studii, s-a remarcat că forțele responsabile de aranjamentul reciproc al moleculelor în cristale sunt determinate de ierarhia diferitor interacțiuni. Selectivitatea procesului de auto-organizare depinde atât de informațiile moleculare stereoelectronice cauzate de componenta moleculară, cât și de condițiile externe folosite pentru citirea, recunoașterea și explicarea acestei informații din arhitecturile supramoleculare finale [38]. Pentru proiectarea structurilor cristaline, un factor esențial îl reprezintă cunoașterea forțelor interacțiunilor intermoleculare posibile și natura lor [39-41]. Interacțiunile intermoleculare inductoare în procesul de asamblare a unei game largi de arhitecturi supramoleculare sunt cele de natură necovalentă [42-44].

Ca urmare, caracteristica cheie și repetitivă a tuturor compuşilor supramoleculari constă în asamblarea diferitor componente, care se face prin intermediul interacțiunilor noncovalente, din care mai importante, din punct de vedere energetic, pot fi menționate legăturile de hidrogen și interacțiunile de tip π - π *stacking*. Legătura de hidrogen este una dintre cele mai explicabile tipuri de interacțiuni noncovalente [45], care reprezintă o forță puternică de organizare în proiectarea solidelor, datorită direcționalității, selectivității și formării sale reversibile la temperatura camerei [46, pp. 294, 299]. Alte forțe noncovalente, cu o esențială contribuție în procesele de auto-asamblare și recunoaștere moleculară, sunt interacțiunile π - π *stacking* [47]. Pe parcursul evoluției studiului acestor interacțiuni au existat și unele incertitudini cu privire la natura fizică a lor. Încă în lucrarea lui Robertson [48], 70 de ani în urmă, a fost pusă întrebarea: “*Având în vedere structura moleculară a unui compus, care este structura cristalului?*” Cu alte cuvinte, cum are loc recunoașterea reciprocă a moleculelor în timpul procesului de cristalizare? Odată cu creșterea necesității de obținere a compuşilor cu arhitectură dorită, a apărut o nouă disciplină: *chimia supramoleculară*. În 1987, odată cu obținerea Premiului Nobel de către Jean-Marie Lehn, în baza lucrărilor echipei sale de cercetători [49-52], această disciplină a fost marcată și recunoscută ca o disciplină importantă de sine stătătoare [53, 54], definită ca: “*chimia de dincolo de moleculă*”,

care studiază “*organizarea arhitecturii de o complexitate înaltă ce rezultă din asocierea a două sau mai multe entități chimice unite prin forțe intermoleculare*”. Conceptele chimiei supramoleculare au schimbat substanțial modul de gândire al oamenilor de știință, deschizând calea spre știința adaptativă și evolutivă. Recunoașterea moleculară, informația înregistrată de molecule, descrierea și înțelegerea fenomenelor de auto-asamblare, precum și ale celor de auto-organizare, reprezintă momente esențiale în dezvoltarea științei materialelor contemporane. Recunoașterea moleculară, ca și transportul selectiv al ionilor metalici, a contribuit esențial la dezvoltarea spectaculoasă a biochimiei, iar fenomenele de auto-asamblare dirijate de ioni metalici, sintezele compușilor de tip grilă sau scările moleculare au inițiat chimia metalosupramoleculară. În acest domeniu au fost publicate un șir de lucrări științifice. Dunitz [55, p. 2]., bazându-se pe argumentele lui Lehn asupra paradigmei chimiei supramoleculare, a fost primul care s-a exprimat clar în acest sens, evidențiind că cristalul reprezintă o supramoleculă perfectă și că cunoașterea interacțiunilor intermoleculare și controlul asupra acestora este la fel de important pentru prepararea cristalelor, cum ar fi controlul asupra legăturilor covalente în sinteza moleculară [36, 56, 57]

Totuși, legăturile de hidrogen sunt cele mai puternice interacțiuni intermoleculare, și actualmente, cele mai răspândite. Analiza BDSC a relevat că în prezența anumitor grupe funcționale în cristal, cu o mare probabilitate, se vor forma sintoni de tipul celor prezentați în Figura. 1.4. și această probabilitate se va apropia de 100% în lipsa altor grupe concurente de tip donor-acceptor [58, 59].

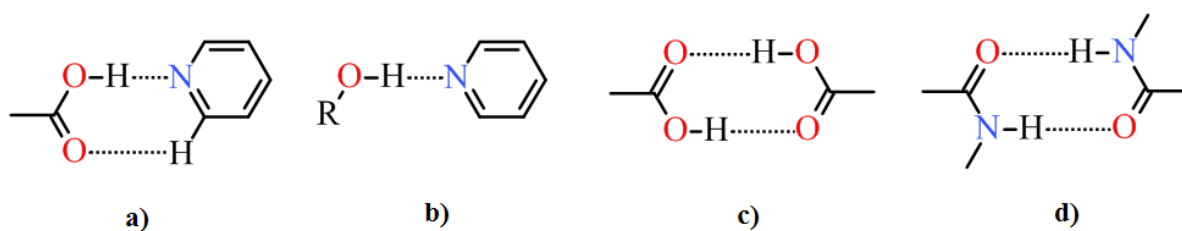


Fig. 1.4. Exemple de sintoni robuști în baza legăturilor de hidrogen: (a) hetero-sinton grupă carboxilică...grupă piridină, (b) hetero-sinton grupă hidroxilică...grupă piridină, (c) homo-sinton grupă carboxilică...grupă carboxilică și (d) homo-sinton grupă amidă...grupă amidă

Cel mai reușit concept de sinotoni supramoleculari bazați pe legăturile de hidrogen s-a manifestat la crearea de solide farmaceutice multicomponente în baza ingredientelor

farmaceutice active cunoscute pentru a-și îmbunătăți profilul farmaceutic. Co-cristalizarea produselor farmaceutice cu molecule netoxice este o metodă potențial fiabilă pentru modificarea proprietăților fizice și tehnice ale medicamentelor, cum ar fi solubilitatea, rata de dizolvare, stabilitatea, hidroscopicitatea și compresibilitatea, fără a modifica comportamentul farmacologic al medicamentului. Moleculele ingredientelor farmaceutice active nu se schimbă din punct de vedere covalent atunci când formează un co-cristal [60]. E de menționat că legăturile de hidrogen joacă un rol important nu numai în corpurile solide, dar și la crearea materiei vii, datorită participării lor la un șir de procese biochimice, stabilizând stucturile numeroaselor molecule din organisme vii: ADN, ARN, proteine, ș.a. De exemplu, în stuctura ADN-ului catenele antiparalele sunt unite între ele prin legăturile de hidrogen dintre bazele azotate ale acestora, iar în proteine sunt responsabile de structura secundară.

Din șirul interacțiunilor noncovalente cea de tip π - π *stacking* presupune interacțiunea dintre sistemele aromatice. Această interacțiune π - π *stacking* a fost în centrul atenției încă de la începutul dezvoltării domeniului ingineriei cristalelor și este una dintre cele mai controversate interacțiuni supramoleculare, care se manifestă nu numai în cristale și în proprietățile lor fizice, dar și în sistemele biologice [61]. Interacțiunile de tip *stacking* sunt determinate pe baza geometriei aranjamentului reciproc al fragmentelor aromatice, evidențiind trei moduri care schematic sunt prezentate pentru molecule de benzen (Figura 1.5)

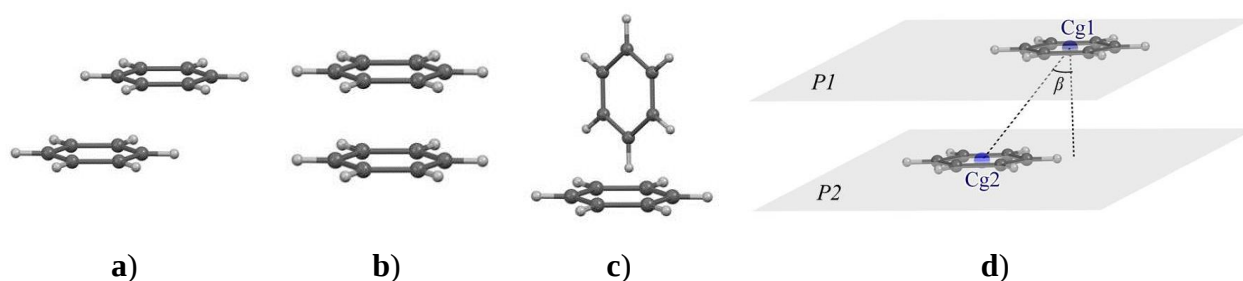


Fig. 1.5. Moduri ale interacțiunilor π - π *stacking*: paralel, față-în-față (*face-to-face*) cu deplasare (a), paralel, față-în-față fără deplasare (b), sub formă de T, muchie-față (*edge-to-face*, *T-shape*) (c) și caracteristicile geometrice ale acestei interacțiuni (d). Cg sunt centrozii inelelor aromatice

Deși interacțiunile dintre sistemele aromatice sunt cunoscute de peste o jumătate de secol, acestea sunt una dintre cele mai dezbătute interacțiuni noncovalente din chimia supramoleculară [62, 63]. În ultimele două decenii s-a înregistrat o creștere sporită a publicațiilor ce țin de această temă: dacă în 1981-1990 au fost publicate aproximativ 300 de lucrări, atunci în 1991-2000 -

aproximativ 1200, în 2001-2010 - aproximativ 6700, iar în 2011-2020 – de ordinul 10840 [64].

În 2019 acestui subiect i-a fost dedicat un număr special al revistei *Crystal Growth & Design*, intitulat „ π - π stacking in Crystal Engineering: Fundamentals and Applications”.

În 1990, Hunter și Sanders, au propus un model simplu și evident bazat pe concurența dintre forțele electrostatice și van der Waals pentru a explica varietatea de geometrii observate pentru aceste interacțiuni și pentru a prezice cantitativ energiile lor [65], precum și impactul substituenților și heteroatomilor [66]. Acești autori au postulat existența unei suprapuneri atractive prin interacțiunile van der Waals, care sunt proporționale cu suprafața de contact ale ambelor componente. Această suprapunere se datorează unei atracții între un nor electronic π încărcat negativ al unuia dintre inele și un nor electronic σ încărcat pozitiv al celuilalt inel. Orientarea relativă a ambelor inele este determinată de repulsiile electronice dintre ambele sisteme π încărcate negativ [67, 68]. Din acest motiv, atunci când un sistem aromatic este suprapus în mod paralel, este normal de observat că inelele aromatice nu sunt aliniate absolut, unul este ușor deplasat față de celalt, minimizând respingerea π - π și maximizând atracția σ - π . De fapt, există puține exemple în care inelele aromatice sunt aranjate într-un mod total suprapuse [69, 70]. Cele mai des întâlnite sunt aranjamentele cu deplasare (*offset*) și în formă de T, deoarece în ambele cazuri predomină atracția σ - π . În cazul existenței interacțiunilor π - π stacking s-a demonstrat că la suprapunerea cu deplasare, se poate stabili o serie de valori orientative pentru distanțe și unghiuri între straturile ambelor inele aromatice [71, 72]. În mod fundamental, la evaluarea interacțiunilor π - π stacking, parametrii care trebuie luați în considerare sunt: distanța dintre centroizii fragmentelor aromatice suprapuse (Cg1-Cg2), distanța centroid aromatic-plan și unghiul diedru interplanar centroid···centroid (Figura 1.5 d). Pentru măsurarea deplasării unui inel față de celălalt, se folosește unghiul β , care reprezintă unghiul format între vectorii centroid-centroid (Cg1-Cg2) și centroid-plan (Cg1-P2/Cg2-P1) pentru ambele inele aromatice. În mod normal, acest unghi are valoarea în intervalul 16-40°, iar la valoarea mai mare de 40° inelele sunt considerate a fi prea deplasate unul față de celălalt pentru ca interacțiunea π - π stacking să fie una eficientă. Când inelele aromatice sunt paralele unghiul diedru este zero. În general, interacțiunile noncovalente sunt observate în structurile cristaline și sunt recunoscute atât în fragmente paralele, cât și în cele aproximativ paralele.

Deși o interacțiune π - π stacking este, în general, mai slabă decât o legătură covalentă, acțiunea de cooperare a multor astfel de interacțiuni poate conduce la specii supramoleculare, care, din punct de vedere termodinamic și cinetic, sunt destul de stabile la diverse condiții. Interacțiunile π - π stacking sunt dificil de prezis și de dirijat, în special în prezența altor interacțiuni mai puternice, cum ar fi legăturile coordinative și legăturile de hidrogen [73]. Cu

toate acestea, de-a lungul ultimelor două decenii, savanții s-au implicat activ în manipularea interacțiunilor noncovalente, urmărind ca scop prepararea rațională a arhitecturilor supramoleculare. Cu atât mai mult, pe lângă investigațiile experimentale, se efectuează mai multe calcule teoretice pentru interpretarea caracteristicilor comune ale interacțiunilor π - π *stacking* [74-76]. Stabilitatea acestor interacțiuni a fost explicată în termeni de energie electrostatică, dispersie, inducție, repulsie de schimb, interacțiune directă între substituent și inelul aromatic, moment cvadrupolar, efect al solventului, ș.a. Aceste studii se bazează, de asemenea, pe calcule teoretice pentru dimeri în vacuum. Aplicabilitatea acestor modele pentru cristale în stare solidă a fost studiată din punct de vedere al frecvenței de realizare a celor trei geometrii diferite ale interacțiunilor π - π *stacking*, utilizând analiza statistică a structurilor cristaline cunoscute.

Interacțiunile π - π *stacking* reprezintă interacțiuni slab direcționale și din punct de vedere energetic sunt mai slabe decât legăturile de hidrogen, fapt demonstrat și prin compararea energiei pentru interacțiunile tipice aromatice/aromatice care indică valori de aproximativ 10 kJ/mol și ale energiei legăturilor de hidrogen între molecule neutre cu valoare de 15-40 kJ/mol [77]. Spre deosebire de legăturile de hidrogen, ce sunt bine înțelese, interpretate ca interacțiuni electrostatice puternice și direcționale, interacțiunile π - π *stacking* sunt mai dificil de modelat și explicat. Această dificultate apare din cauza prezenței multiplelor puncte de contact intermoleculare și a dependenței puternice față de grupurile funcționale implicate [78]. Cea mai stabilă interacțiune de tip π - π *stacking* a fost pentru un dimer de benzen cu o geometrie paralelă-deplasată, valoarea energiei de interacțiune fiind de -11,4 kJ/mol [79, p. 3451].

Dezvăluirea contribuției interacțiunilor π - π *stacking* în asamblarea supramoleculară este importantă pentru înțelegerea fundamentală a naturii intrinsece a asamblării moleculare. Potențialul enorm al acestor interacțiuni a fost conștientizat și s-a aplicat în diverse domenii, de la știința materialelor la biologia moleculară. Interacțiunile π - π *stacking*, realizate atât în cristalele organice monocomponente, cât și în cele multicomponente, au condus la obținerea dispozitivelor cu fotoconductivitate excelentă. S-a constatat că aceste interacțiuni au jucat un rol vital în formarea canalelor eficiente de transfer de sarcină atât pentru molecule mici, cât și pentru materiale semiconductoare polimerice [80]. Laureatul Premiului Nobel din 2016, Fraser Stoddart și colaboratorii săi au folosit fragmente moleculare cu surplus de π electroni și deficit de π electroni pentru a crea o navetă moleculară (mașină moleculară), care poate fi declanșată de un proces chimic și electrochimic [81]. Interacțiunea π - π *stacking* a fost, de asemenea, utilizată la detectarea explozivilor pe bază de compuși nitroaromatici [82, 83]. Fosforescența ultralungă a moleculelor de triimidazol cu sistem aromatic extins apare grație agregării acestor molecule prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* [84]. De asemenea, s-a constatat că aceste interacțiuni

pot juca un rol decisiv în ingineria cristalelor solidelor poroase [85, 86].

Se cunoaște o varietate mare de compuși aromatici care diferă după mărime (de la molecula mică de benzen până la grafen 2D infinit) și compuși heteroaromatici cu diferite tipuri de substituenți incluși în aceștia, precum și metalo-chelați cu legături delocalizate [87]. Toți acești compuși dezvăluie interacțiuni π - π *stacking* similare în cristale, evidențiind că contribuția energetică a diferitor componente ale acestor interacțiuni variază în diverse sisteme. E de remarcat faptul că interacțiunile de tip π - π *stacking* pot duce nu numai la formarea dimerilor, ci și la structuri infinite, inclusiv cu formă de stive și straturi. Înțelegerea naturii acestor interacțiuni și capacitatea de a prezice și controla geometria și arhitectura lor în cristal ar putea să servească la crearea de noi materiale avansate.

1.1.1. Interacțiuni π - π *stacking* cu implicarea fragmentelor metalo – chelate

Majoritatea studiilor privind interacțiunile de tip π - π *stacking* se referă totuși la fragmentele aromatice ale moleculelor organice [68, 76, 78, 88], dar există lucrări care arată că la formarea unor astfel de interacțiuni asemănătoare celor de tip *stacking*, pot participa și alte fragmente moleculare cu legături duble [89, 90] și legături delocalizate, ca de exemplu, inelele metalochelatice [91-95]. Recent, acest subiect fiind intens studiat a condus la recunoașterea participării ciclurilor metalochelatice la interacțiunile de tip π - π *stacking* în compușii metalelor de tranziție cu liganzi organici [96-99]. Fragmentele metalochelatice și moleculele organice aromatice sunt constituenți obișnuiți ai multor materiale organometalice (MOM), care au o varietate atractivă de proprietăți, cum ar fi adsorbția, magnetismul, conductivitatea, luminescența, proprietățile optice neliniare și catalitice [22, 100-103]. Proprietățile acestor materiale sunt determinate, printre altele, și de interacțiunile π - π *stacking* dintre fragmentele chelatice [104-109].

S. D. Zarić și echipa sa, analizând datele din BDSC, au identificat și arătat prezența interacțiunilor π - π *stacking* între fragmente de tipul chelat-aromatic sau chelat-chelat din structurile cristaline ale mai multor compuși complecși ai metalelor de tranziție [108-110]. Extinzând aceste cercetări asupra complecșilor tuturor metalelor de tranziție, Sredojevic și coautorii săi au identificat aranjamente de tip *stacking* cu implicarea diferitor fragmente metalochelatice și au arătat tendința ciclului chelat de a interacționa cu cel aromatic independent [91, 111-113].

O analiză statistică a rezultatelor din BDSC, și anume a parametrilor geometrici din structurile cristaline ale compușilor complecși cu configurația plan-pătrată a metalului, a arătat o

posibilă preferință a inelelor aromatice C_6 pentru formarea interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ *stacking* cu ciclurile chelatice, precum și că caracterul interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* dintre ciclurile chelatice [98, 116, 117] este similar interacțiunilor dintre inelele aromatice (Figura 1.6) [78, 110, 118].

În baza acestor studii, precum și în baza calculelor cuantice ale energiei interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ *stacking*, care implică fragmentul chelat, s-a relevat că interacțiunile de tip chelat-aromatic sunt cu mult mai puternice decât cele de tip aromatic-aromatic. De exemplu, energiile interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* între metalociclurile formate de atomii de Cu și Ni cu ligandul aromatic $C_3H_3O_2$ și moleculele de benzen sunt de -26,74 kJ/mol și, respectiv, -19,96 kJ/mol [78, 119], în timp ce energia interacțiunii benzen-benzen este -11,42 kJ/mol [76, 78]. Calculul energiei interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ *stacking* dintre un inel de benzen cu un fragment de tip chelat, indică că aceste interacțiuni sunt mai puternice comparativ cu cele benzen-benzen [108].

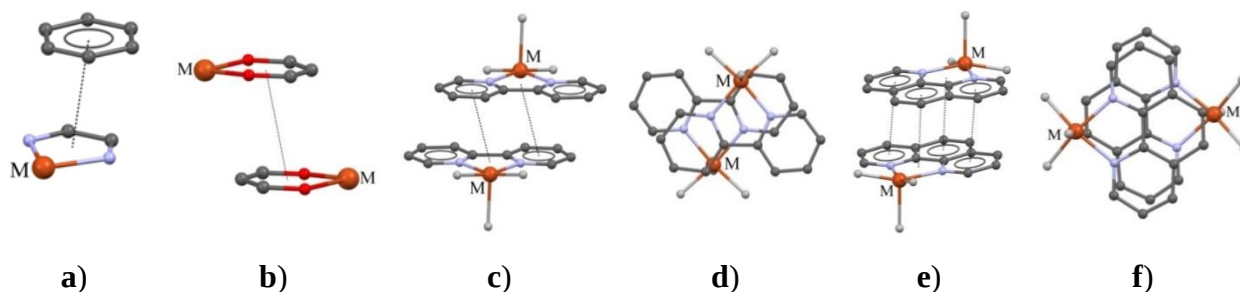


Fig. 1.6. Interacțiuni de tip $\pi-\pi$ *stacking* între fragmente de tip: chelat-aromatic (a) și chelat-chelat (b), interacțiuni de tip $\pi-\pi$ *stacking* între fragmente chelatice formate: de ligandul 2,2'-dipiridină (*bpy*) (c, d) și de 1,10-ortofenantrolină (*phen*) (e, f) în diferite proiecții, unde M=metal

S-a revelat că interacțiunile $\pi-\pi$ *stacking* ale metalociclurilor formate din liganzi aromatici și monoanionici, situați în planul bazal al compușilor coordinativi ai Cu(II) cu o geometrie de piramidă pătrată, a poliedrului de coordinare, poate servi ca un sinton supramolecular și poate fi folosit în calitate de instrument al ingineriei cristalelor pentru a forma o arhitectură previzibilă a cristalului [118-121]. Un alt aspect important al creării direcționate a materialelor noi este luarea în considerare a posibilelor interacțiuni supramoleculare în cristale, care includ interacțiuni de tip $\pi-\pi$ *stacking* cu implicarea fragmentelor metalochelate. Interacțiunile de tip $\pi-\pi$ *stacking* în cazul sistemelor aromatice simple, cum ar fi benzenul, piridina, sunt, de obicei, caracterizate geometric prin distanțele dintre planele fragmentelor care interacționează, distanțele centroid-centroid (Cg1-Cg2), valoarea deplasării, care poate fi determinată de unghiurile dintre vectorul normal și distanța centroid-centroid. Pentru sistemele

extinse, care includ mai multe fragmente aromatice conjugate, de exemplu fenantrolină, chinolină, metalociclurile formate din liganzi aromatici sau liganzi cu legături delocalizate, lipsește o descriere geometrică, general acceptată, ale interacțiunilor *stacking* corespunzătoare. Acest lucru este cauzat de natura neorientativă a acestui tip de interacțiuni, ceea ce face dificilă descrierea cantitativă și compararea diferitor astfel de interacțiuni [122].

Pentru investigarea și cuantificarea contribuțiilor diferitor interacțiuni intermoleculare, în împachetările cristaline, cristalografii și cercetătorii care activează în domeniul ingineriei cristalelor utilizează pe larg un instrument, numit *analiza suprafețelor Hirshfeld* [123].

Analiza suprafețelor Hirshfeld a devenit un instrument apreciabil, datorită proprietăților legate de dimensiunea și forma suprafețelor Hirshfeld, care oferă o imagine asupra naturii și puterii interacțiunilor intermoleculare dintre blocurile moleculare de construcție ale cristalelor [124]. Suprafața Hirshfeld a provinit de la încercarea de a defini spațiul ocupat de o moleculă dintr-un cristal în scopul partiționării densității electronice cristaline în fragmente moleculare. Suprafețele Hirshfeld au fost denumite în cinstea lui F.L. Hirshfeld, care n-a inventat suprafața Hirshfeld, dar a creat schema de „partiționare” pentru definirea atomilor în molecule [125]. Acest fapt l-a motivat pe Spackman să generalizeze conceptul pentru definirea unei molecule dintr-un cristal și l-a numit *suprafață Hirshfeld* [126]. În cazul partiționării originale Hirshfeld [125], distribuția sarcină-densitate $\rho(r)$ a unei molecule este repartizată printre atomi proporțional cu contribuțiile lor la densitatea promoleculară totală $\rho^{pro}(r)$. Promolecula fiind alcătuită dintr-o însumare a densităților atomice medii ale stării de bază $\rho_i^{at}(r)$ [127]. Funcția pondere, care reprezintă raportul $w_i(r) = \rho_i^{at}(r) / \rho^{pro}(r)$ și determină ponderea relativă a densității moleculare față de fiecare atom, variază în intervalul $0 < w_i < 1$. Desigur, în cazul unui cristal, $\rho^{pro}(r)$ se referă în mod analog la procrystalul definit și omologii lui care ar putea fi atomi, grupări funcționale, molecule sau chiar agregate. La cea mai recentă partiționare Hirshfeld la definirea unei suprafețe, prin metoda suprafeței propusă de Spackman și Byrom [126], s-a utilizat $w_i(r) = 0,5$. Prin urmare, densitatea sarcinii în cadrul așa-numitei suprafețe Hirshfeld (SH) este dominată de contribuțiile atomilor din interiorul suprafeței, pe când densitatea sarcinii în afara suprafeței este dominată de atomii vecini din cristal. S-a constatat că această schemă previne suprapunerea între suprafețe și în același timp garantează proximitatea maximă între ele.

Această metodă a fost implementată în programul CrystalExplorer [128], care reprezintă un program general și poate fi utilizat nu numai pentru extragerea suprafețelor moleculare Hirshfeld într-un cristal, dar și pentru suprafețe atomice sau funcționale într-o anumită moleculă discretă sau polimer.

1.2. Structura cristalină a compușilor coordinativi discreți și polimerici ai Cu(II) cu implicarea liganzilor aromatici

Arhitectura cristalină finală a compușilor coordinativi este condiționată de un șir de factori cum ar fi: a) algoritmul de coordinare al ionului de metal; b) raportul stoichiometric metal-ligand; c) prezența liganzilor cu funcție punte și auxiliari; d) prezența moleculelor “oaspete” sau template; e) rolul contra-anionilor (coordinați, în punte, necoordinați); f) contribuția forțelor noncovalente [19, 35, 93, 129-132]. De exemplu, în rezultatul utilizării unui raport ligand-metal de 1:1 se pot obține lanțuri 1D cu topologie liniară sau de tip *zig-zag* [133]. Proliganzii polidentati cu grupe donore ale azotului și oxigenului sunt intens utilizați ca tectoni pentru obținerea polimerilor coordinativi, datorită diverselor moduri de coordinare și a abilității funcției de “punte” a acestora. Exemple evidente de liganzi cu funcție punte sunt 4,4'-dipiridina (*bipy*) și derivații acestora, care la rândul lor reprezintă blocuri moleculare atractive cu capacitate de a forma diferite arhitecturi, cum ar fi lanțuri unidimensionale [134, 135], scări [136], rețele bidimensionale [131, 137] și tridimensionale [138-140]. În cazul compușilor coordinativi discreți, arhitectura cristalină este determinată de interacțiuni intermoleculare mai slabe, cum ar fi legăturile de hidrogen, interacțiunile de tip *stacking*, forțele van der Waals, care sunt în general mai puțin previzibile decât ansamblurile bazate pe legăturile coordinative.

Asamblarea unui cristal nu este doar o legătură geometrică a sintonilor, dar adesea reprezintă rezultatul concesiiei sau a interferenței reciproce între sintonii adiacenți. În consecință, interferența sintonilor poate fi o problemă majoră în ingineria sistematică a cristalelor, mai ales dacă conduce la neconcordanța între structurile moleculare și cristaline. Și dimpotrivă, fiabilitatea sintonului sau capacitatea acestuia de a menține stabilitatea în prezența altor interacțiuni concurente în cristal este un atribut important în proiectarea structurii cristaline.

Ingineria MOM cu proprietăți specific funcționale, care folosește abordarea moleculară a blocurilor de construcție, se axează pe studierea și înțelegerea diferitor interacțiuni implicate în procesele de auto-asamblare [33]. Proiectarea și dezvoltarea metodelor sintetice raționale ale materialelor cu proprietăți dorite rămâne încă o provocare în domeniul științei materialelor. Și deși, în ultimul deceniu, s-au realizat progrese semnificative în această direcție, declarația editorului revistei “Nature” John Maddox este încă relevantă: „*Una dintre divergențele continui din științele fizice este că, în general, cunoscând compoziția chimică chiar și a celor mai simple solide cristaline, rămâne imposibil să se prevadă structura*” [141, p.201]. Materialele metal-organice sunt formate din centre metalice (ioni sau grupuri de metale ca componentă anorganică) și liganzi organici, care sunt reprezentate prin structuri discrete (de exemplu, poliedre metal-organice, sfere sau nanoboluri, poligoane metal-organice) sau polimerice (de exemplu, polimeri

coordinativi poroși, rețele metal-organice) [142, 143]. În acest context, interesul oamenilor de știință s-a focusat asupra compușilor complecși ai metalelor de tranziție, precum și asupra polimerilor coordinativi, folosind sisteme de liganzi chelatici de tip oxalat și/sau N-donori și liganzi cu funcție punte, care ar putea fi utilizați ca materiale magnetice sau cromofori moleculari [130, 144, 145]. Perspectiva ingineriei cristalelor are la bază utilizarea ionilor metalelor de tranziție determinată de geometria principalilor complecși de tip *building block*, care poate fi controlată în acele direcții ce sunt dictate de geometria de coordonare a centrului metalic. Diferite combinații metal/ligand organici și utilizarea simultană a diferitor liganzi reprezintă o strategie eficientă pentru obținerea speciilor metal-organice, deoarece crește variabilitatea topologică a acestora, ce respectiv duce la creșterea gradului de aplicativitate [146-148]. În prezent activitatea de cercetare este orientată spre proiectarea dirijată și construirea atât a compușilor coordinativi de diferite dimensionalități, cât și a arhitecturilor supramoleculare ale metalelor de tranziție cu liganzi micști de tip dipiridinic, cum ar fi 1,10-fenantrolină (phen), 2,2'-dipiridină (bpy), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridină (*Me₂bpy*), și carboxilici, ca acetilacetona (*Hacac*) sau acidul oxalic. Avantajul utilizării acestor liganzi constă în natura bidentat - chelată N-N/O-O de coordonare care asigură o stabilitate crescută a blocurilor de construcție moleculare.

Acetilacetona poate fi funcționalizată în diferite poziții, deoarece reprezintă un ligand cu multiple posibilități de coordonare ce formează o gamă variată de structuri. Modul de coordonare bidentat al *acac* conduce la formarea ciclurilor chelate din șase membri [149]. De obicei, acetilacetona, se comportă ca acid, fiind deprotonată și formând anionul *acac*⁻. Coordonarea chelată a acetilacetonei, prin intermediul atomilor donori de oxigen, la ionii metalelor de tranziție conduce la formarea compușilor complecși destul de stabili [122, 150, 151].

Dipiridinele și analogii acestora, cum ar fi 1,10-fenantrolina, precum și fenantrolinele substituie, sunt utilizate pe scară largă la formarea compușilor coordinativi [152-156], datorită aplicațiilor lor potențiale în electrochimie, cataliză, chimie analitică, biochimie ș.a. [157-163]. Acești liganzi neutri, datorită naturii lor chelate în complecșii metalici, controlează în mod eficient comportamentul de coordonare la centrul metalic. În acest context, au fost studiați unii dintre liganzii substituiți cu dipiridină și fenantrolină. De la descoperirea dipiridinei la sf. sec. al XIX-lea, ligandul dipiridină a fost utilizat pe scară largă în complexarea ionilor metalici datorită stabilității sale redox puternice și abilității de funcționalizare [164]. Interesul științific pentru compușii complecși de cupru cu liganzi de tip dipiridină este într-o creștere continuă și se datorează aplicabilității lor potențiale în calitate de agenți antimicrobieni, antivirali, antiinflamatori, antitumorali, inhibitori de enzime sau nucleaze chimice, ceea ce joacă un rol foarte important în procesele vieții [158, 165, 166].

Compușii de cupru(II), de asemenea, au atras o mare atenție ca agenți chimioterapeutici, mai ales după descoperirea spectaculoasă că $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ clivează ADN-ul, după care mai apoi, mai mulți complecși de cupru au fost propuși ca agenți anticancerogeni [165, 167, 168]. De asemenea, pe parcursul mai multor decenii, compușii coordinativi ai Cu(II) au devenit și obiecte atractive pentru domenii ca magnetochimia și biochimia [165, 169-171]. În chimia coordinativă și supramoleculară, liganzii dipiridinici ca *bipy*, *bpe* și *bpp* sunt utilizați în calitate de liganzi punte, care în funcție de blocurile de construcție și condițiile experimentale contribuie la generarea sistemelor coordinative extinse cu diferite dimensionalități și topologii [172-174].

Diversitatea structurală a compușilor complecși de cupru, atât a celor cu Cu(I), cât și a celor cu Cu(II), a fost intens studiată, datorită utilizării lor pe scară largă în diferite domenii de aplicare. Proprietățile compușilor complecși de cupru sunt dependente de starea de oxidare a acestuia, de natura liganzilor coordinați și a atomilor donori, care conduc la diverse geometrii de coordonare, iar apoi la asamblarea supramoleculară. În majoritatea compușilor cu Cu(I), atomul de metal posedă coordonarea tetraedrică sau liniară, în timp ce cei cu Cu(II) admit mai multe numere și moduri de coordonare. Ionul cupru(II) este bine cunoscut pentru flexibilitatea sa de a adopta diferite geometrii de coordonare, ca de exemplu: tetracoordinat poate prezenta o înconjurare plan-pătrată (4), cel pentacoordinat poate avea o geometrie de piramidă tetragonală - (4+1), bipiramidă trigonală - (3+2, 3+1+1) sau una intermediară, iar atomul cu numărul de coordonare șase poate avea o stereochimie de bipiramidă tetragonală (4+2, 4+1+1). Geometria de piramidă tetragonală - este una foarte frecventă, în care legătura metal - ligand apical, de obicei, fiind mai lungă și mai slabă decât legăturile de la baza poliedrului de coordonare. Acest lucru face posibilă înlocuirea ligandului apical, în același timp, păstrând liganzii de la baza poliedrului de coordonare. Complecșii cu liganzi mici pot fi o platformă pentru studierea modificării treptate a înconjurării ionului Cu(II). Din perspectiva ingineriei cristalelor, compușii complecși de Cu(II) cu o geometrie de piramidă tetragonală și cu liganzi aromatici chelați sunt candidați atractivi pentru proiectarea arhitecturilor supramoleculare extinse stabilizate prin interacțiuni de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclurilor [122, 176]. Geometria de coordonare a complecșilor de cupru(II) este într-o dependență directă de liganzi, coliganzi și contra ioni [160, 176-178]. Liganzii aromatici chelați (*bpy*, *phen* și derivații lor) coordinați la cupru(II) favorizează interacțiunile intermoleculare de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclurilor, care la rândul lor joacă un rol important în stabilizarea structurilor supramoleculare solide extinse [179]. Molecula de *phen* ce coordonează la ionul de metal generează un sistem planar extins format din patru inele condensate: două cicluri piridinice, un inel aromatic (C_6) și un fragment chelat [113], iar ligandul *bpy* mai mic, care formează trei

cicluri cu ionul metalic (două de piridină și unul chelat), prezintă o tendință progresivă de formare a compușilor cu interacțiuni de tip π - π *stacking* între sistemele π ale diverselor grupări aromatice [180].

Interesul față de compușii coordinativi cu dimensiuni reduse, precum și al polimerilor coordinativi ce includ blocuri de construcție Cu(II)-phen în care persistă motive π - π *stacking* stabile în împachetarea cristalină, a fost reflectat într-o serie de cercetări [71, 94, 111, 181, 182]. Necesitatea studierii minuțioase și dezvăluirii fragmentelor recurente robuste în astfel de compuși cu dimensiuni reduse sunt dictate de vasta lor exploatare în calitate de forme medicinale. Printre factorii care influențează activitatea citotoxică, rolul decisiv îi aparține planarității liganzilor aromatici N,N-diimină, evidențiată de eficiența mai mare a derivaților cu structură fenantrolinică în comparație cu cei cu structură dipiridinică [158, 165].

Proliganzii multifuncționali cu atomi de azot donori ce conțin fragmente de piridină [183-185] prezintă un interes considerabil pentru crearea structurilor coordinative mono- și polinucleare, datorită capacității lor de a lega două sau mai multe centre metalice și care conțin, de asemenea, sisteme π delocalizate. Combinațiile organometalice complexe ale Cu(II) cu derivați de pirazină, piridină și pirimidină se disting atât prin proprietățile lor magnetice [186, 187], cât și prin activitatea antimicrobiană și antitumorală [165, 188], fiind candidați promițători pentru utilizare în diverse domenii ale tehnologiei și medicinei. Proligandul 2,3-bis (2-piridil) pirazină (*bppz*) (Figura 1.7), care aparține acestei clase, a fost sintetizat pentru prima dată în 1959 [189], pe când structura lui a fost determinată prin metoda cu raze X abia în 1991 [190]. Acest ligand, care poate fi atât de tip chelatic, cât și de tip punte, prezintă mai multe moduri de coordinare și poate fi utilizat la crearea compușilor complecși mono-, di- și polinucleari.

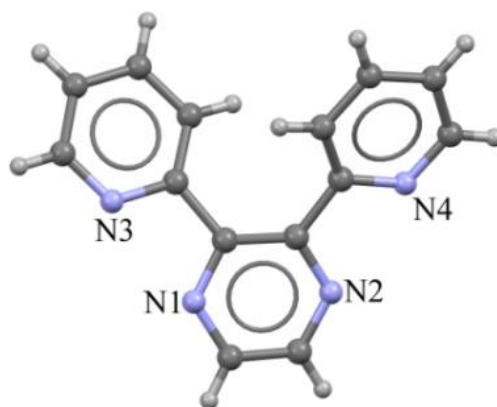


Fig. 1.7. Structura moleculară a ligandului 2,3-bis (2-piridil) pirazină (*bppz*) [187]

O analiză a datelor referitoare la modurile de coordinare a ligandului

2,3-bis (2-piridil) pirazină în combinațiile complexe ale metalelor de tranziție, extrase din BDSC (ConQuest Version 2.0.3.) [3], indică că acest ligand multifuncțional poate adopta șase moduri de coordonare diferite (Figura 1.8), care conduc la formarea compușilor complecși mono-, di- și polinucleari. În rezultatul analizei acestor moduri de coordonare s-a observat că cele mai dominante sunt cel bidentat chelat cu formarea ciclului din cinci atomi (I) (50 exemple) [191-210] caracteristic pentru compușii discreți, precum și modul bis-chelat cu funcție punte (II) (38 exemple) [200, 211-220] ce conduce la formarea dimerilor și polimerilor coordinativi. Natura versatilă a acestui ligand îi oferă posibilitatea de a coordina într-un mod exclusiv și anume chelatic prin atomii de azot terminali cu formarea hepta-ciclului (III) (9 exemple) [221-226]. Rareori, acest ligand adoptă modul de coordonare chelatic combinat cu cel monodentat cu funcție punte (IV) (14 exemple) [208, 210], ca urmare poate uni trei metale coordinând chelatic la un metal și monodentat la alte două (V) (1 exemplu) [210] și bis-monodentat (VI) (6 exemple) [227-231]. În compușii complecși ai Cu(II) cu acest ligand s-au identificat următoarele moduri de coordonare a ligandului *bppz*: tipul I - 17 exemple, tipul II - 11 exemple, în timp ce tipul IV este doar în 3 exemple, iar tipul V – într-un exemplu. Compuși complecși ai Cu(II) în care ligandul *bppz* ar poseda modurile de coordonare III și VI n-au fost încă identificați. Un șir de publicații relevă că combinațiile complexe, în care ligandul *bppz* funcționează drept punte și facilitează propagarea schimbului magnetic între centrele metalice paramagnetice, pot reprezenta obiecte de interes pentru studiul relațiilor magneto-structurale [183, 186, 187].

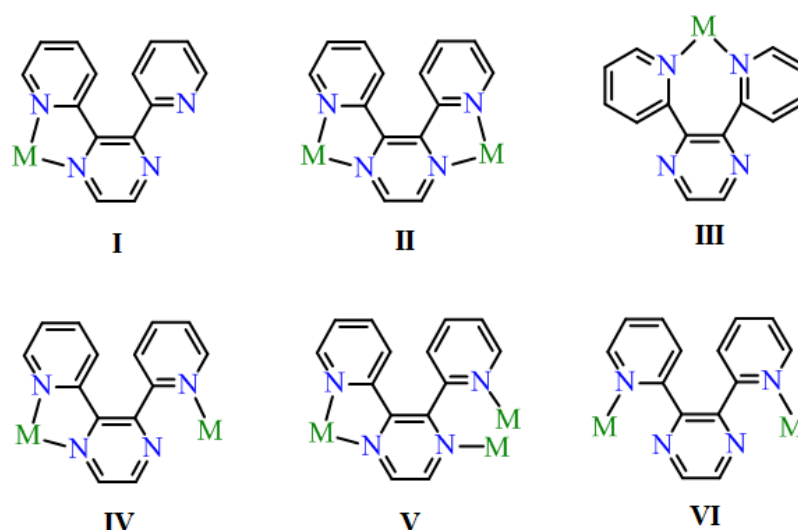


Fig. 1.8. Diagrama schematică a modurilor de coordonare a ligandului *bppz* în complecși metalici (după datele bazei BDSC, ConQuest, versiunea 2.0.3) [208]

1.3. Importanța practică a combinațiilor complexe ale Cu(II) și rolul lor aplicativ determinat de interacțiunile de tip π - π stacking

Dezvoltarea rapidă a domeniului tehnologic, precum și a industriei farmaceutice, se datorează obținerii materialelor multifuncționale noi. În prezent, materialele metaloorganice prezintă o varietate atractivă de materiale cu proprietăți utile, ca magnetismul molecular, conductivitate, luminescență, proprietăți optice neliniare, catalitice și medico-biologice [108, 188, 232, 233-236]. Fragmentele metalochelatice, precum și moleculele aromatice organice, sunt constituenți comuni ai multor dintre aceste materiale, iar interacțiunile noncovalente dintre aceste fragmente, adesea, determină proprietățile lor. Interacțiunea π - π stacking și legătura de hidrogen sunt cele două forțe intermoleculare relativ slabe, dar de obicei, prezente în cristalele solizilor moleculari și a polimerilor coordinativi, iar cooperativitatea lor, deseori, determină stabilitatea și funcționalitatea solidului [237]. Printre proprietățile de cooperare asociate acestor interacțiuni sunt deseori cele magnetice [105, 238]. În funcție de orbitalele implicate în schimbul sau super-schimbul de interacțiuni, interacțiunea magnetică rezultantă poate fi de natură feromagnetică sau antiferomagnetică [239]. Mai multe cercetări și studii în domeniul magnetismului molecular au reliefat rolul și impactul interacțiunilor π - π stacking asupra interacțiunilor magnetice, care se manifestă printr-o cuplare magnetică reglabilă și puternică între centrele paramagnetice, în unele cazuri, suficient de puternică pentru a produce o magnetizare spontană la temperatura camerei [240]. Integrala de schimb magnetic este determinată de suprapunerea norilor π din fragmente aromatice ale moleculelor vecine din excimerul format. O astfel de integrală este mai evidentă în cazul unei suprapuneri paralele ideale a inelelor aromatice implicate, iar interacțiunile de tip π - π stacking dintre fragmentele aromatice acționează ca organizatori ai arhitecturii cristaline și, în unele cazuri, ca mediatori ai cuplajului cu schimb magnetic. În plus, interacțiunea magnetică prin intermediul interacțiunilor slabe elucidează caracteristicile forțelor intermoleculare implicate și modularea lor prin interacțiunea moleculelor cu centrii paramagnetici [88]. În acest sens, au fost evidențiate mai multe studii experimentale și teoretice bazate pe teoria funcțională a densității (DFT), care ulterior au fost aplicate cu succes pentru asigurarea înțelegerii unui astfel de schimb magnetic prin intermediul interacțiunilor slabe [241, 155, 237, 242, 243].

Un alt domeniu de aplicare a strategiilor ingineriei cristalelor și manifestarea interacțiunilor noncovalente de tip π - π stacking este domeniul semiconductorilor organici, care reprezintă un arial de cercetare în plină expansiune cu proiectarea materialelor cu conductivitate ridicată. Mai multe cercetări au demonstrat că creșterea conductivității și maximizarea

proprietăților de transport de sarcină a unui material organic sunt favorizate de interacțiunile π - π *stacking* [244-246].

În prezent, un interes deosebit ține de studiile proprietăților optice ale MOF-urilor. Combinarea proprietăților lor structurale unice cu caracteristicile optice permit utilizarea MOF-urilor ca platforme pentru aplicațiile senzoriale. Mărimea și proprietățile cavităților din MOF-uri poroase pot fi reglate într-un mod delicat prin selectarea adecvată a ionilor metalici și a liganzilor. În consecință, interacțiunea oaspete-gazdă poate fi optimizată, ceea ce influențează luminescența rețelei și realizează detectarea specifică a analitului. În acest sens, au fost sintetizate mai multe MOF-uri luminescente (LMOF) pentru detectarea cationilor metalici, anionilor și moleculelor mici, [247, 248]. Una dintre cele mai semnificative aplicații este capacitatea lor de a detecta substanțele nitroaromatice [249], care joacă un rol crucial în antiterorism și securitatea internă. Începând cu lucrarea de pionierat a echipei lui Li [250] această direcție a fost intens studiată și dezvoltată prin proiectarea și sintetizarea a zeci de MOF-uri noi [251-253]. Mecanismul de detectare a substanțelor explozibile este caracterizat prin fenomenul de stingere a luminescenței LMOF-urilor în prezența nitroaromaticelor, care este cauzată, în general, de transferul de electroni de la benzile de valență la benzile de conducție ale MOF-urilor bogate în electroni, apoi la molecula nitroaromatică cu deficit de electroni [254]. În rezultatul mai multor studii s-a constatat că forțele intermoleculare slabe (interacțiunile de tip π - π *stacking* și legăturile de hidrogen) ocupă un loc esențial în procesul de transfer de electroni intermoleculari. Interacțiunile π - π *stacking* furnizează suprapunerea orbitalelor moleculare între donator și acceptor (analit și sensor), care servesc drept o punte de transfer de electroni destul de eficientă. Legăturile de hidrogen, singure, nu oferă suficient impact pentru transferul de electroni, dar în cooperare cu interacțiunile de tip π - π *stacking* induc ușor un transfer intermolecular de electroni, care ulterior conduc la stingerea puternică a luminescenței senzorului MOF [255]. Deci, în proiectarea senzorilor MOF pentru substanțele nitroaromatice, interacțiunea dintre analit și senzor poate fi optimizată prin introducerea situsurilor capabile să formeze legături de hidrogen (și anume grupe imide, grupe amino), precum și liganzi aromatici care conduc la formarea interacțiunilor de tip π - π *stacking*.

E cunoscut faptul că procesele biologice au la bază ansambluri moleculare complexe construite prin intermediul forțelor intermoleculare slabe ca: legături de hidrogen, interacțiuni π - π *stacking*, van der Waals, interacțiuni hidrofobe ș.a. Aceste interacțiuni noncovalente determină structura biomacromoleculelor, cum ar fi ADN-ul și proteinele, de asemenea fiind responsabile de procesul de recunoaștere moleculară [256], de secvențierea ADN-ului și plierea proteinelor [100], proiectarea receptorilor moleculari [257, pp. 5-6], obținerea supramoleculelor [21, 148],

fabricarea senzorilor [105, 261], transportul selectiv de ioni și molecule prin membrane [259, 260], eliberarea controlată a medicamentelor [146], reacții enzimaticе și formarea de agregate mai mari [261], stabilizarea complexilor gazdă-oaspete [262, 263], ș. a. (Figura 1.9). Rolul interacțiunilor π - π *stacking* în ADN și ARN este de o importanță indiscutabilă, deoarece interacțiunea intra- și interstratulare de nucleobază contribuie la stabilizarea structurii și influențează intercalarea în ADN, împreună cu legătura de hidrogen, rezultând la o stivuire a perechilor de bază și la generarea structurii sale caracteristice elicoidale [264]. Pe baza acestui fapt, au fost concepute un număr mare de medicamente intercalate [265].

Printre metalele de tranziție, cuprul, de asemenea, a fost studiat extensiv și s-a dovedit a fi un candidat promițător pentru prepararea medicamentelor [165, 266, 267]. Încă din 1968, s-a constatat că cuprul posedă o afinitate ridicată de legare a ADN-ului [268, 269] și că reprezintă un element esențial pentru majoritatea organismelor aerobe, fiind implicat în numeroase procese biologice și utilizat ca cofactor structural și catalitic [167, 270, 271]. Această coeziune este dependentă de dimensionalitatea complexului de cupru, de afinitatea electronică și de geometria aductului format, determinând o modificare ireversibilă a structurii conformaționale a ADN-ului. Conform acestor observații, un număr mare de compuși complecși de cupru au fost și sunt încă testați în calitate de medicamente care vizează ADN-ul. În acest context, o atenție deosebită este acordată compușilor complecși de cupru(II) ce includ liganzi N-donori datorită capacității lor înalte de a interacționa cu ADN-ul și eficacității lor antitumorale *in vitro*. Majoritatea agenților anti-tumorali sunt constituiți din compuși cu masă moleculară mică care penetrează toate țesuturile trecând prin membrana celulelor. În general, s-a demonstrat că caracteristicile fizico-chimice, cum ar fi planaritatea, hidrofobicitatea, dimensionalitatea, natura coligandului, precum și stereochemia complexului metalic joacă un rol important în determinarea modului de unire / intercalare a compușilor de cupru la ADN. O mai bună înțelegere a acestor mecanisme ar trebui să permită proiectarea rațională a unor noi compuși complecși de cupru cu activitate anticancer mai specifici și utili în depășirea rezistenței la medicamente. În acest sens, compuși coordinativi de cupru au relevat perspective optimiste [267, 269, 272, 273], presupunând că manifestă o toxicitate mai mică pentru celulele normale în raport cu cele canceroase. Metabolismul modificat al celulelor canceroase și răspunsul diferențial (între celulele normale și cele tumorale) la cupru este un motiv pentru dezvoltarea compușilor complecși de cupru care posedă proprietăți antineoplazice. Pentru o cunoaștere amplă a funcțiilor multiple pe care le posedă acest ion metalic în procesele fiziologice au fost studiate și publicate un șir de lucrări, care relevă aspectele fundamentale ale chimiei și biochimiei cuprului [271], rolul acestuia în medicină [274], în patologia și tratamentul bolilor Menkes și Wilson [275, 276] și în terapia

tulburărilor neurodegenerative [277]. În încercarea de a realiza acest lucru, moleculele mici cu capacitatea de legare a cuprului care sunt ușor de sintetizat și manipulat structural au devenit un subiect atrăgător [278].

Încă de prin anii 70 Fukuda și Sone au raportat compuși complecși ai Cu(II) cu liganzi micști chelați *phen/bpy* [279]. De asemenea s-au mai raportat o serie de compuși utilizând doar liganzi *phen* și acetilacetona (*acac*) cu diferiți anioni [280-282]. Familia Casiope'inas R a compușilor de cupru (CC_s) a fost cercetată activ încă din anii 1980 [283, 284] și deja sunt aprobați pentru studii clinice sub formă de medicamente antitumorale. Din studiile efectuate s-a evidențiat că compușii complecși mononucleari ai Cu(II) ce conțin acetat/salicilat și *phen/bpy* indică o activitate mimetică SOD (SOD-superoxid dismutaza) ridicată. Sinteza de compuși cu masă moleculară mică cu activitate SOD-mimetică reprezintă un avantaj în domeniul farmaceutic [285]. Unul dintre studiile compușilor complecși ai Cu(II) cu *phen*, a relevat că $[Cu(CH_3COO)_2(phen)]$ și $[Cu(sal)(phen)]$ posedă o activitate antitumorală HepG2, A-498 și A-549 de aproximativ șapte ori mai mare decât cea a cisplatinei [235, 286, 287]. Aceste cercetări au arătat că compușii de Cu(II) studiați indică o activitate biologică antitumorală promițătoare atât *in vitro*, cât și *in vivo* [288-290].

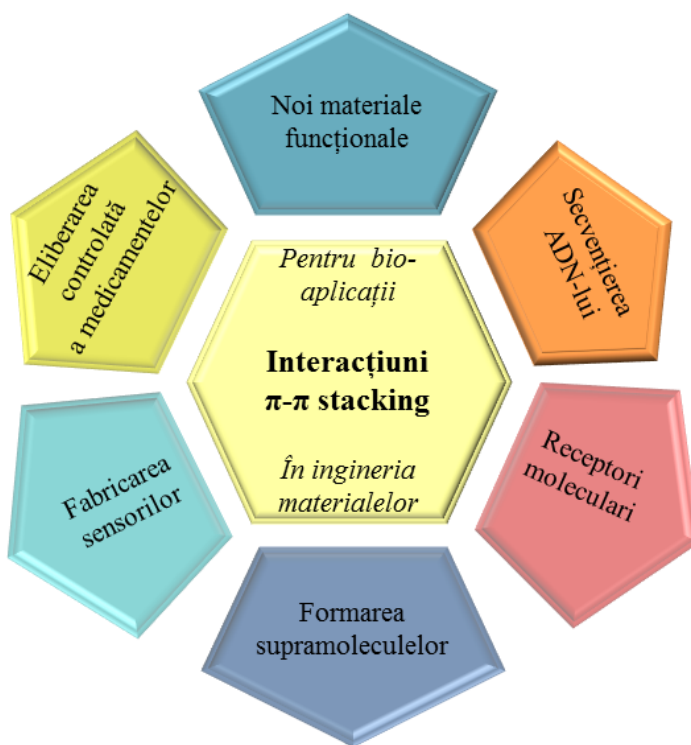


Fig.1.9. Reprezentarea schematică a unor aplicații ale interacțiunilor $\pi\text{-}\pi$ stacking în ingineria materialelor și pentru bio-aplicații

Studiul naturii și rolului interacțiunilor noncovalente este foarte important atât pentru experimentatori, cât și pentru teoreticieni în dezvoltarea și crearea direcționată a materialelor noi funcționale cu semnificație aplicativă, deoarece astfel de interacțiuni pot afecta în mod semnificativ proprietățile solidelor (solubilitatea, stabilitatea, conductivitatea, magnetismul, proprietăți optice, cataliza) și comportamentul moleculelor în soluție în cazul acțiunii lor biologice.

1.4. Concluzii la capitolul 1

Necesitatea inepuizabilă de noi materiale avansate pentru dezvoltarea tehnologiilor stimulează identificarea și progresul metodelor de preparare rațională a acestora, precum și soluționarea problemei „structură-proprietate”. Una dintre metodele de creare a materialelor cristaline solide cu o structură previzibilă prin realizarea abordării „*bottom-up*” este ingineria cristalelor, care a fost dezvoltată pe scară largă și aplicată la înc. sec. XXI.

Analiza literaturii reliefează că dezvoltarea acestei metode a fost condiționată și facilitată de:

- Dezvoltarea analizei cu raze X, difractometriei cu raze X, programelor specializate, computerelor și apariției utilajului de specialitate mai performant, care oferă o soluție completă pentru determinarea, vizualizarea și caracterizarea structurii cristaline a materialelor, precum și conduce la simplificarea și eficientizarea măsurărilor și calculelor speciale.
- Baza de Date Structurale Cambridge, care reprezintă unul dintre cele mai integre și actualizate depozite de date structurale ce include un software, care oferă analiza completă despre structurile cristaline ale unei game largi de compuși. E de menționat, că topologia identificată în compușii anorganici și metaloorganici poate fi utilizată în calitate de șablon și transferat în structurile cristaline ale compușilor noi.
- Dezvoltarea conceptului și a noțiunilor specifice ingineriei cristalelor, cum ar fi abordarea „*node-and-spacer*”, blocuri moleculare de construcție, blocuri supermoleculare de construcție, unități de construcție secundare ș. a.

În același timp, crearea de noi materiale cristaline necesită o înțelegere profundă a interacțiunilor interatomice și intermoleculare:

- Legăturile coordinative (în polimeri, clusteri) și sintonii pe baza legăturilor de hidrogen sunt destul studiate și utilizate cu succes în designul compușilor, pe când interacțiunile de tip π - π *stacking* dintre fragmentele aromatice, deși sunt suficient studiate, nu sunt atât de

utilizate pentru designul cristalelor din cauza caracterului lor slab și nedirecționat. Și mai puțin au fost studiate interacțiunile de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclului.

- Pentru evaluarea naturii și puterii energetice a interacțiunilor intermoleculare poate fi utilizată *Analiza suprafețelor Hirshfeld* – un instrument convenabil și accesibil, care oferă posibilitatea de a calcula, într-un timp rezonabil, parametrii necesari, în timp ce calculele pentru structuri mari, prin utilizarea metodelor mai precise ca DFT, ab initio, cuantochimice, sunt practic imposibile.
- Complecșii de cupru sunt intens studiați, datorită utilizării lor pe scară largă în diferite domenii de aplicare. Grație modului de coordonare plan-pătrat și pătrat-piramidal, acești compuși au devenit modele atractive pentru studierea interacțiunilor de tip π - π *stacking* cu implicarea metalociclului, în deosebi, în acei ce includ liganzi aromatici și un ligand adițional monoanionic. Numărul mic de astfel de obiecte studiate deja evidențiază o posibilă interacțiune stabilă, fapt care motivează o cercetare mai profundă în această direcție.

2. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CERCETARE

2.1. Metode de sinteză și cristalizare utilizate la prepararea compușilor

O parte semnificativă a fizicii stării solide, ca teorie generală, este axată pe studiul cristalelor, deoarece materialele cristaline manifestă adesea proprietăți electrice, semiconductoare, dielectrice, magnetice, optice sau mecanice, care pot fi exploatate în tehnologie, inginerie, medicină, ș.a. Pentru studiul oricărui material cristalin, sinteza eșantioanelor pure și fără defecte este primul pas către înțelegerea profundă a proprietăților sale fizice. Creșterea monocristalelor este foarte esențială la studierea structurii atomico-cristaline prin metoda difracției cu raze X, dar deseori, această etapă este dificil de prognozat, datorită influenței unor factori externi sau unor constrângeri experimentale. Calitatea joasă a eșantionului obținut duce, adesea, la complicarea analizei proprietăților fizice, împiedicând progresul științific. În același timp, necesitatea materialelor cu proprietăți funcționale în stare solidă a provocat comunitatea academică și de cercetare să caute și să dezvolte noi strategii sintetice și tehnici de creștere a cristalelor.

Pentru prepararea materialelor solide noi, cercetate în această lucrare, și anume prepararea compușilor coordinativi ai Cu(II) cu structuri discrete și extinse, s-au utilizat reactive procurate din surse comerciale fără să necesite purificare suplimentară. Toți compușii cercetați au fost obținuți prin sinteze efectuate în fază lichidă prin dizolvarea solutului (sare-proligand) în solvent sau în amestec de solvenți. Pe parcursul studiului s-au utilizat mai multe metode de sinteză (metoda clasică, solvotermală, metoda difuziei, ultrasonică), dar cele mai eficiente și mai puțin costisitoare s-au dovedit a fi două: metoda clasică și cea de tratare prin ultrasonare. Modificând raportul stoichiometric, diversificând solventul, temperatura sintezei și de cristalizare, s-au identificat condiții optime de preparare și cristalizare a monocristalelor potrivite pentru studiul cu raze X și alte cercetări. O condiție necesară pentru cristalizarea unei mase solide dizolvate într-un solvent pur sau mixt, este crearea unei soluții suprasaturate. Solventul din care este cristalizat un material influențează morfologia cristalelor și rata de creștere a acestora. Efectele influenței solventului asupra morfologiei și ratelor de creștere ale cristalelor din soluții sunt legate de solubilitatea compusului cristalizant în solvent și de natura interfeței cristal - soluție.

Majoritatea compușilor cercetați au fost preparați prin metoda clasică, iar cristalizarea a avut loc prin tehnica evaporării lente. În această tehnică, suprasaturația necesară cristalizării s-a produs prin evaporarea solventului la o temperatură constantă. Masa în exces a substanței pentru

cristalizare depinde de solubilitatea compusului în solvent și de viteza de evaporare a solventului. Cu toate acestea, pe măsură ce cantitatea de solvent scade și cristalul crește, concentrația de impurități crește în soluție și ca consecință crește concentrația de impuritate și în cristal. Pentru a reduce un astfel de efect, este necesar să se utilizeze volume mai mari de solvenți.

Un alt factor ce influențează procesul de cristalizare este temperatura. Variația temperaturii și impactul ei asupra solubilității, vitezei de evaporare și nivelului de suprasaturație poate conduce la depunerea diferitor cantități de cristale, care pot să difere atât după formă și culoare, cât și compoziție. De exemplu, compușii mononuclear **30** și dinuclear **31** au fost obținuți prin procedee de sinteză similare, dar la temperatură de cristalizare diferită (18°C pentru **30** și 5°C pentru **31**), fapt ce ne demonstrează că temperatura este un factor influent în ingineria cristalelor.

Un alt exemplu de menționat este prepararea polimerului coordinativ anhidru **34** și a compusului opulent în apă **33**, care au fost obținuți prin procedee de sinteză similare numai cu o diferență a cantității de apă utilizate în reacție (1ml comparativ cu 0,5ml). Comparatia lor indică la o influență considerabilă a apei asupra structurii produselor finale, demonstrând că compoziția și structura rămân în mare parte imprevizibile, iar apa este, într-adevăr, revanșa pentru ingineria cristalelor.

Cinci din compușii studiați în lucrarea dată (**7**, **8**, **17**, **35** și **36**) au fost obținuți prin *metoda de ultrasonare*, variind numai temperatura apei din baie și timpul de ultrasonare. Ultrasonarea reprezintă un procedeu, care este adesea folosit pentru dizolvarea eficientă și rapidă a probelor. Acest procedeu se bazează pe agitarea mecanică inițiată de efectele cavitaționale, cauzate de traversarea undelor ultrasonore prin lichide. Procesul de cavitație se realizează în momentul când undele ultrasonore ating o frecvență foarte înaltă 42 kHz, adică se formează zone de înaltă presiune (compresie), după care urmează o rarefiere) cu formarea bulelor minuscule, care se extind la o dimensiune nesustenabilă și apoi se distrug. Extinderea și distrugerea bulelor crează puncte fierbinți localizate, care ating presiuni instantanee de peste 100 MPa, iar ciocnirile ulterioare și răcirea bruscă provoacă reacții chimice și descompuneri care inițiază cristalizarea prin formarea unei nucleații rapide. Pentru compușii care nu s-au cristalizat rapid pe parcursul vibrații ultrasonice, cristalizarea s-a realizat utilizând tehnica evaporării lente. Aplicarea metodei ultrasonice are un șir de efecte pozitive: obținerea soluțiilor suprasaturate, inițierea unei nucleații rapide, adică crearea germenilor de cristalizare, reducerea impurităților pe suprafața cristalelor, cristalele precipitate sunt mai uniforme, creșterea vitezei de cristalizare, micșorarea timpului de cristalizare, ș.a. Detaliile privind sinteza compușilor **1-37** sunt prezentate în Anexa 1.

2.2. Metode și echipamente utilizate pentru analiză și caracterizare

Compușii noi au fost caracterizați printr-o serie de metode în funcție de natura lor: analiza elementală, spectroscopia în infraroșu și analiza cu raze X. De asemenea pentru unii compuși au fost studiate proprietățile luminescente.

Difracția razelor X pe monocristalele a compușilor coordinativi obținuți a fost efectuată cu ajutorul diferitor difractometre: *Nonius Kappa CCD* din Institutul de Chimie Fizică din Varșovia (Polonia) pentru compușii **1-3** și **10**, *KUMA CCD* din Universitatea Adam Mickiewicz din Poznan (Polonia) pentru **4**, *Bruker AXS SMART* (pentru **9**), *Enraf Nonius CAD4* din Universitatea La Laguna (Spania) (pentru **15**) și *Xcalibur EOS* din Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski” al Institutului de Fizică Aplicată (pentru **5-8**, **11-14** și **16-37**), toate utilizând radiația $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor din structurile cristaline și stabilirea parametrilor geometrice pentru toți compușii au fost efectuate cu ajutorul programelor *SHELXS97* și *SHELXL97*, *SHELXL2014* [291, 292]. Datele cristalografice și detaliile precizării structurilor sunt prezentate în tabelele 2.1-2.6. Pozițiile atomilor de H, în majoritatea compușilor, au fost determinate din sintezele Fourier, ceilalți atomi de H au fost determinați din considerente geometrice folosind și unele restricții. Informațiile despre structurile compușilor coordinativi în format „cif” (Crystallographic Information File) au fost depozitate în BDSC [3]. Structurile din figuri au fost reprezentate folosind programul *Mercury* [293]. Indicele de împachetare a lui Kitaigorodskii [294] și golurile accesibile pentru solvent din unele structuri au fost calculate cu ajutorul programului *PLATON* [295].

Analiza elementală pentru C, H, N în unii compuși sintetizați noi a fost determinată cu ajutorul analizatorului elemental Elementar Analysensysteme GmbH Vario El III în cadrul Centrului Chimie Fizică și Nanocompozite al Institutului de Chimie (R. Moldova) și în cadrul Institutului de Chimie Anorganică din Aachen (Germania).

Spectrele IR pentru unii compuși au fost înregistrate la spectrometrul FT IR Spectrum-100 Perkin-Elmer în intervalul $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ în cadrul Centrului Chimie Fizică și Nanocompozite al Institutului de Chimie (R. Moldova) și Institutului de Chimie Anorganică din Aachen (Germania), folosind probe de pastile în KBr.

Spectrele de luminescență a monocristalelor compușilor **21**, **25 - 29** au fost înregistrate la temperatura camerei utilizând pentru excitare a treia armonică a unui laser în impulsuri YAG:Nd³⁺ ($\lambda = 355 \text{ nm}$) în regim de modulare a pierderilor în cavitate (durata pulsului 10 ns, frecvența de repetiție 10 Hz) la instalația din Laboratorul Fizica Compușilor Semiconductori "Sergiu Rădăuțan" al Institutului de Fizică Aplicată. Calculele de optimizare a geometriilor

moleculare pentru *phen* în compusul **21** s-au efectuat utilizând programul de simulare Gaussian G09 [296] cu funcționala M05-QX [297] împreună cu setul de bază D95 [298].

În scopul investigării și cuantificării contribuției diferitor interacțiuni intermoleculare și estimării energiei acestora, pentru unii reprezentanți (**3-5**, **7**, **11**, **12**, **20** și **21**) s-a efectuat un studiu teoretic. Deseori, alegerea metodei și bazei pentru calculele teoretice este o sarcină destul de dificilă, fiind necesar să se găsească un consens între calitatea calculului și timpul rezonabil necesar pentru acesta. În lucrarea dată, s-a reușit să se evite astfel de dificultăți menținând o calitate satisfăcătoare, comparabilă cu datele din literatură, a calculelor și un timp rezonabil de efectuare a acestora. Pentru cuantificarea contribuției diferitor interacțiuni intermoleculare și estimarea energetică a interacțiunilor π - π *stacking* s-a efectuat **analiza suprafețelor Hirshfeld** [124, 299] și calculul energiei interacțiunilor, utilizând programul CrystalExplorer 17.5 [300]. Această analiză s-a efectuat utilizând rezultatele studiilor de difracție cu raze X pe monocristal, și anume fișierele cu datele structurale în formatul *cif*. Suprafețele Hirshfeld (SH) și graficele de amprentă 2D au confirmat prezența interacțiunilor intermoleculare noncovalente, rezultate discutate în continuare. Funcția d_{norm} reprezintă raportul, care cuprinde distanțele oricărui punct de pe suprafață până la cel mai apropiat atom interior (d_i) și exterior (d_e) și razele van der Waals ale atomilor [125, 299, 301].

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (2.1)$$

Valoarea negativă a d_{norm} indică că suma d_i și d_e este mai mică decât suma razelor relevante van der Waals, care este considerată a fi cel mai apropiat contact și este reprezentată prin culoare roșie în SH. Porțiunile de culoare albă indică distanțe intermoleculare apropiate de contactele van der Waals cu d_{norm} egale cu zero, în timp ce contactele mai lungi decât suma razelor van der Waals cu valori pozitive ale d_{norm} sunt de culoare albastră (Figura 2.1). Suprafața moleculară Hirshfeld se crează în baza distribuției electronice din moleculă și se calculează ca suma densităților electronice ale atomului sferic. Pentru o structură cristalină dată și un set de densități electronice sferice ale atomilor, suprafața Hirshfeld este unică. La calcularea energiei interacțiunilor de tip π - π *stacking* stabilite între perechi de molecule s-a folosit modelul energetic CE-B3LYP cu densitatea electronică B3LYP/6-31G(d,p) și factorii scalari: $k_{ele}=1,057$, $k_{pol}=0,740$, $k_{disp}=0,871$, $k_{rep}=0,618$.

Pentru elucidarea mecanismului interacțiunilor de tip π - π *stacking* în compuşii coordinativi cu liganzi aromatici, pentru unii reprezentanți, s-au executat calcule teoretice ale

potențialului electrostatic molecular și calculul momentelor de dipol, energia interacțiunii dipol-dipol și a altor componente electronice efectuate cu pachetul de programe Gaussian 16 [302], folosind setul de baze *cc-pvtz* și densitatea funcțională *uw97xd*.

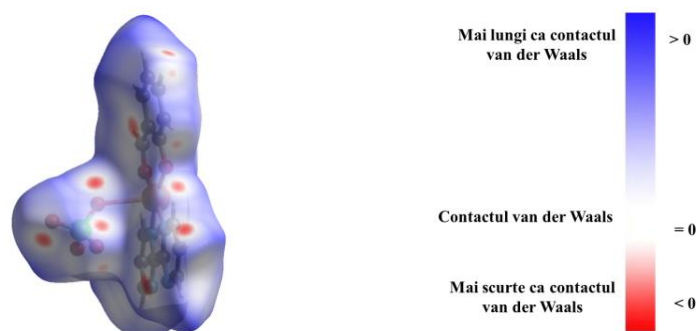


Fig. 2.1. Reprezentarea suprafeței Hirshfeld utilizând funcția d_{norm}

Energia potențială a interacțiunii dipol-dipol între monomerii din dimerii creați prin intermediul interacțiunilor de tip π - π *stacking* a fost estimată prin următoarea formulă:

$$E_{dipol-dipol} = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_{12}^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi), \quad (2.2)$$

unde μ_1 , μ_2 -momentele de dipol, R_{12} – este distanța dintre centrele de masă ale moleculelor în dimeri, θ_1 și θ_2 sunt unghiurile dintre vectorii momentelor de dipol și distanța intermoleculară, iar φ este unghiul diedru format de vectorul R_{12} cu vectorii momentelor de dipol.

Pentru confirmarea polarizării moleculelor, în baza distribuției densității electronice, s-a generat suprafața potențialului electrostatic molecular (PEM), care reprezintă un instrument pentru localizarea și investigarea zonelor moleculelor cu cel mai mare deficit sau surplus de electroni și s-a reprezentat direcția vectorilor de polarizare. Analiza suprafeței potențialului electrostatic molecular și al vectorului de polarizare s-a realizat cu ajutorul programelor Gaussian 16 [302]. Suprafețele potențialului electrostatic molecular, cunoscute și sub denumirea hărțile potențialului electrostatic, ilustrează distribuția tridimensională a sarcinii moleculelor. Aceste hărți ne permit să vizualizăm regiunile cu sarcină ale unei molecule. De obicei, pe hărțile potențialului electrostatic molecular zonele de distribuție a sarcinilor sunt reprezentate prin culori diferite. Zonele cu potențial redus, reprezentate cu culoarea roșie, se caracterizează printr-un surplus de electroni și sunt predispuse unui atac electofil, iar cele de culoare albastră au un potențial ridicat și le este caracteristic deficitul de electroni, care, ca urmare, sunt predispuse atacului nucleofil.

Tabelul 2.1 Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-6

Compusul	1	2	3	4	5	6
Formula chimică	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O ₆ ClCu	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ CuS	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₂ CuS	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₇ ClCu	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₃ B ₁ F ₄ Cu	C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₃ B ₁ F ₄ Cu
<i>Mr</i>	446,33	404,96	400,93	460,32	447,67	502,75
Temperatura (K)	293(2)	150(2)	293(2)	150(2)	293(2)	293(2)
Sistem de cristalizare	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Grup spațial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	4	8	2	2	2	2
<i>a</i> (Å)	7,3205(4)	22,4920(3)	9,8727(2)	8,543(2)	8,3319(7)	9,8080(7)
<i>b</i> (Å)	13,6570(8)	13,2520(4)	10,3269(2)	10,894(2)	11,0211(10)	11,2159(8)
<i>c</i> (Å)	18,9459(6)	15,8560(5)	10,4602(3)	11,195(2)	12,1245(13)	12,0344(8)
α (grad)	90	90	68,9374(8)	115,14(3)	65,264(9)	62,796(7)
β (grad)	95,204(3)	129,267(3)	71,7367(9)	97,64(3)	78,974(8)	73,679(6)
γ (grad)	90	90	67,483(2)	97,89(3)	68,614(8)	72,459(6)
<i>V</i> (Å ³)	1886,3(2)	3659,0(2)	900,03(4)	912,8(3)	940,6(2)	1106,5(2)
<i>D</i> _{calc} (g/cm ⁻³)	1,572	1,470	1,479	1,675	1,581	1,509
μ (mm ⁻¹)	1,336	1,324	1,345	1,387	1,220	1,047
<i>F</i> (000)	916	1672	410	470	454	514
Calitatea fitării pentru <i>F</i> ²	1,046	1,056	1,033	1,044	0,999	1,000
<i>R</i> ₁ final, <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0564; 0,1479	0,564; 0,1479	0,0419; 0,1070	0,0356; 0,0945	0,0631; 0,1415	0,0681; 0,1322
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (pentru toate datele)	0,0871; 0,1700	0,0871; 0,1700	0,0531; 0,1124	0,0399; 0,0970	0,1097; 0,1805	0,1140; 0,1700
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å ⁻³)	0,407, -0,815	0,407, -0,815	0,436, -0,486	0,427, -0,624	0,397, -0,316	0,696, -0,503

Tabelul 2.2 Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compuși 7-12

Compusul	7	8	9	10	11	12
Formula chimică	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ O ₃ ClCu	C _{17,5} H ₁₇ N ₃ O _{5,5} Cu	C ₁₅ H ₁₁ N ₄ O ₆ ClCu	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ O ₆ ClCu	C ₄₀ H ₃₈ N ₆ O ₄ B ₂ F ₈ Cu ₂	C ₄₂ H ₄₂ N ₆ O _{4,55} B ₂ F ₈ Cu ₂
Mr	410,34	420,88	442,27	468,34	967,46	1004,31
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	183(2)	150(2)	293(2)	293(2)
Sistem de cristalizare	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
Grup spațial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	2	2	4	4	1	1
<i>a</i> (Å)	8,9974(7)	8,6096(9)	9,1906(2)	7,9950(10)	9,0628(6)	9,7958(8)
<i>b</i> (Å)	9,2215(7)	10,2314(7)	22,7756(6)	14,4220(10)	10,4024(7)	10,2336(9)
<i>c</i> (Å)	12,0605(10)	12,1027(13)	7,7828(2)	17,117(2)	12,4516(12)	11,9033(9)
α (grad)	102,498(7)	105,200(7)	90	90	90,966(7)	72,639(7)
β (grad)	97,666(7)	104,230(9)	93,033(10)	102,720(10)	99,761(7)	74,428(7)
γ (grad)	106,561(7)	108,009(7)	90	90	111,141(6)	86,347(7)
<i>V</i> (Å ³)	915,84(13)	914,2(2)	1626,82(7)	1925,2(4)	1075,1(2)	1096,9(2)
<i>D</i> _{calc} (g/cm ⁻³)	1,488	1,529	1,806	1,616	1,494	1,520
μ (mm ⁻¹)	1,357	1,231	1,552	1,313	1,071	1,054
<i>F</i> (000)	422	432	892	956	492	512
Calitatea fitării pentru <i>F</i> ²	1,001	0,999	1,083	1,060	1,001	0,999
<i>R</i> ₁ final, <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0548; 0,0996	0,0617; 0,1419	0,0297; 0,0745	0,0327; 0,0846	0,0578; 0,0786	0,0581; 0,1221
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (pentru toate datele)	0,0892; 0,1157	0,0975; 0,628	0,0396; 0,0784	0,0386; 0,0881	0,1455; 0,0835	0,1099; 0,1299
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å ⁻³)	0,369, -0,442	0,744, -0,347	0,632,-0,408	0,476, -0,444	1,288, -0,563	0,345, -0,280

Tabelul 2.3 Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 13-18

Compusul	13	14	15	16	17	18
Formula chimică	$C_{44}H_{38}N_6O_4F_8B_2Cu_2$	$C_{30}H_{32}N_4O_5B_2F_8Cu_2$	$C_{13}H_{14}N_4O_6ClCu$	$C_{18}H_{22}N_3O_3BF_4Cu$	$C_{17}H_{18}CuN_3O_5$	$C_{23}H_{21}N_5O_3S_1Cu_1$
Mr	1015,50	829,29	421,27	478,73	407,88	511,05
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistem de cristalizare	ortorombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	ortorombic	triclinic
Grup spațial	<i>Pmna</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>
Z	2	4	2	4	8	2
a (Å)	18,9123(13)	20,630(2)	7,552(3)	9,3903(4)	15,5250(8)	8,4737(5)
b (Å)	8,4480(4)	7,9233(4)	13,679(3)	15,3112(9)	14,5784(5)	10,2826(10)
c (Å)	14,1478(7)	22,985(2)	15,843(4)	15,1384(6)	15,7358(7)	14,7370(9)
α (grad)	90	90	90	90	90	71,047(7)
β (grad)	90	113,176(12)	97,63(3)	98,307(3)	90	84,759(5)
γ (grad)	90	90	90	90	90	75,433(6)
V(Å ³)	2260,4(2)	3453,9(6)	1622,2(8)	2153,7(2)	3561,5(3)	1175,34(2)
D _{calc} (g/cm ⁻³)	1,492	1,595	1,725	1,476	1,521	1,444
μ (mm ⁻¹)	1,023	1,319	1,551	1,072	1,260	1,052
F(000)	1032	1680	856	980	1680	526
Calitatea fitării pentru F ²	1,001	0,998	1,122	1,000	0,988	0,999
R ₁ final, wR ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0496; 0,1053	0,0764; 0,1135	0,0512; 0,1265	0,0674; 0,1732	0,0641; 0,1434	0,0578; 0,0975
R ₁ , wR ₂ (pentru toate datele)	0,0862; 0,1227	0,1646; 0,1399	0,0913; 0,1457	0,1279; 0,2206	0,1251; 0,1676	0,0934; 0,1104
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å ⁻³)	0,361, -0,282	0,442, -0,402	0,135, -1,362	0,487, -0,303	0,812, -0,601	0,417, -0,335

Tabelul 2.4 Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 19-24

Compusul	19	20	21	22	23	24
Formula chimică	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₅ SCu	C ₂₇ H ₂₇ N ₅ O ₇ SCu	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₉ SCu	C _{37.5} H _{33.5} N _{8.5} O _{4.5} S ₂ Cu ₂	C ₄₂ H ₃₄ N ₈ O ₄ S ₂ Cu ₂	C ₄₀ H ₂₈ N ₁₀ S ₄ Cu ₂
Mr	552,05	629,14	610,09	866,43	905,98	904,04
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistem de cristalizare	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	triclinic
Grup spațial	C2/c	P2 ₁ /c	P-1	C2/c	P-1	P-1
Z	4	4	2	4	1	1
a (Å)	17,4130(9)	10,9173(4)	9,4270(4)	26,249(2)	8,2147(8)	7,3057(5)
b (Å)	11,9040(4)	16,9660(7)	11,7082(6)	13,9884(10)	8,8499(9)	10,3498(7)
c (Å)	12,4308(7)	14,9508(8)	12,6902(5)	11,5839(8)	14,4067(2)	13,8622(9)
α (grad)	90	90	63,470(4)	90	92,813(9)	77,157(6)
β (grad)	117,491(7)	100,164(5)	89,255(3)	105,269(8)	93,586(8)	81,136(6)
γ (grad)	90	90	86,845(4)	90	105,018(9)	76,740(6)
V(Å ³)	2285,8(2)	2725,8(2)	1251,17(10)	4103,2(5)	1007,28(2)	988,80(11)
D _{calc} (g/cm ⁻³)	1,604	1,533	1,619	1,403	1,494	1,518
μ (mm ⁻¹)	1,094	0,934	1,019	1,188	1,213	1,331
F(000)	1132	1300	630	1776	464	460
Calitatea fitării pentru F ²	1,001	0,998	1,003	1,005	1,002	1,005
R ₁ final, wR ₂ [I>2σ(I)]	0,0451; 0,1103	0,0645; 0,0770	0,0385; 0,0954	0,0755; 0,1767	0,0744; 0,1374	0,0604; 0,0988
R ₁ , wR ₂ (pentru toate datele)	0,0657; 0,1240	0,1330; 0,0913	0,0480; 0,1019	0,1370; 0,2001	0,1699; 0,1522	0,1037; 0,1163
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å ⁻³)	0,363, -0,299	0,512, -0,515	0,349, -0,311	0,482, -0,381	0,649, -0,576	0,448, -0,366

Tabelul 2.5 Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 25-30

Compusul	25	26	27	28	29	30
Formula chimică	$C_{20}H_{18}N_4O_9Cl_2Cu_1$	$C_{20}H_{18}N_4O_9Cl_2Cu_1$	$C_{46}H_{48}N_8O_{18}Cl_4Cu_2$	$C_{28}H_{29}N_5O_9Cl_2Cu$	$C_{63}H_{58}N_{10}B_4F_{16}Cu_2$	$C_{19}H_{17}CuN_5O_5$
Mr	592,82	592,82	1269,8	714	1429,51	458,92
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistem de cristalizare	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	ortorombic	monoclinic
Grup spațial	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
Z	4	4	2	2	4	4
a (Å)	12,8419(5)	12,6275(5)	9,2034(11)	9,4998(7)	11,607(2)	12,9681(5)
b (Å)	14,1074(6)	14,2492(5)	15,103(2)	11,8441(8)	15,932(3)	10,6883(3)
c (Å)	13,1783(4)	13,1866(3)	18,893(2)	14,4743(10)	36,130(4)	13,9172(4)
α (grad)	90	90	84,894(9)	90	90	90
β (grad)	95,056(3)	92,943(3)	89,531(9)	102,610(7)	90	93,472(3)
γ (grad)	90	90	88,539(9)	90	90	90
V(Å ³)	2378,2(2)	2369,56(14)	2614,7(5)	1589,3(2)	6682(2)	1925,46(12)
D_{calc} (g/cm ⁻³)	1,656	1,633	1,613	1,492	1,421	1,583
μ (mm ⁻¹)	1,202	1,007	1,099	0,914	0,728	1,178
F(000)	1204	1168	1300	734	2912	940
Calitatea fitării pentru F ²	1,009	0,999	0,995	1,002	1,000	1,002
R_1 final, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0513; 0,1336	0,0637; 0,1337	0,0631; 0,1255	0,0693; 0,1780	0,1067; 0,2034	0,0414; 0,1078
R_1 , wR_2 (pentru toate datele)	0,0701; 0,1449	0,1158; 0,1594	0,1140; 0,1467	0,1097; 0,2103	0,2988; 0,2853	0,0560; 0,1166
Diferența maximă <i>peak and hole</i> (e Å ⁻³)	0,530, -0,444	0,570, -0,348	0,764, -0,439	0,781, -0,373	0,628, -0,361	0,448, -0,456

Tabelul 2.6 Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 31-37

Compusul	31	32	33	34	35	36	37
Formula chimică	$C_{24}H_{26}Cu_2N_6O_{11}$	$C_{42}H_{36}Cl_4Cu_2N_8O_4$	$C_{30}H_{38}Cl_4Cu_2N_8O_{12}$	$C_{15}H_{10}Cl_3Cu_2N_4O_2$	$C_{15}H_{14}Cu_2N_7O_{13.25}$	$C_{14}H_{12}CuN_6O_7$	$C_{14}H_{14}CuN_4O_6S$
Mr	701,59	985,67	971,56	511,70	631,41	439,84	429,89
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistem de cristalizare	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Grup spațial	$P2_1/c$	$C2/c$	$P-1$	$P-1$	$P-1$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Z	4	4	1	2	2	4	4
a (Å)	14,3459(6)	23,4257(10)	8,6798(10)	8,8654(7)	8,5878(5)	12,7799(8)	14,4096(4)
b (Å)	12,1678(6)	13,3795(5)	10,294(3)	10,4475(12)	8,8927(4)	9,8365(7)	7,0000(2)
c (Å)	15,9241(9)	13,9099(7)	12,243(4)	10,6091(9)	14,5873(8)	14,3827(8)	21,0565(7)
α (grad)	90	90	69,64(2)	61,071(10)	75,489(4)	90	90
β (grad)	95,003(5)	111,862(5)	72,54(2)	77,982(7)	81,988(5)	111,017(7)	132,193(2)
γ (grad)	90	90	84,33(2)	83,395(8)	89,460(4)	90	90
$V(\text{\AA}^3)$	2769,1(2)	4046,2(3)	978,3(4)	841,05(14)	1067,57(10)	1687,8(2)	1573,58(8)
D_{calc} (g/cm ⁻³)	1,683	1,618	1,649	2,021	1,964	1,731	1,815
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,607	1,371	1,430	3,024	2,081	1,349	1,565
$F(000)$	1432	2008	496	506	634	892	876
Calitatea fitării pentru F^2	0,999	1,000	1,000	0,998	0,999	1,006	1,000
R_1 final, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0511; 0,1144	0,0532; 0,1083	0,0444; 0,0912	0,0589; 0,1028	0,0357; 0,0954	0,0540; 0,1442	0,0553; 0,1036
R_1 , wR_2 (pentru toate datele)	0,0807; 0,1281	0,0920; 0,1224	0,0674; 0,0991	0,1035; 0,1169	0,0431; 0,1011	0,0676; 0,1536	0,0884; 0,1261
Diferența maximă peak and hole (e Å ⁻³)	0,6154, -0,455	0,475, -0,295	0,363, -0,533	0,716, -0,709	0,592, -0,462	1,559, -0,460	0,559, -0,522

2.3. Concluzii la capitolul 2

- Proiectarea rațională, utilizând principiile ingineriei cristalelor, și identificarea metodelor optime de sinteză (ultrasonarea și evaporarea lentă) au condus la prepararea a 37 compuși coordinativi noi ai Cu(II) cu liganzi aromatici cu structuri discrete și polimerice, evidențiind unele din cele mai eficiente metode de obținere a astfel de compuși.
- Factorii determinanți în prepararea compușilor descriși corelează cu diversificarea condițiilor de reacție, precum și raportul stoichiometric al componentelor reactante, temperatura și timpul de agitare, consecutivitatea operațiilor și temperatura de cristalizare.
- Structura și compoziția tuturor compușilor preparați au fost determinate prin metoda difracției cu raze X pe monocristal, aceasta fiind o metodă univocă de determinare și precizare a structurii cristaline.
- Analiza elementală și spectroscopia în IR, metode ce s-au efectuat adițional la metoda difracției cu raze X, furnizează date ce sunt în concordanță cu datele cristalografice și indică prezența componentelor.
- Calculele și investigațiile teoretice cu ajutorul mai multor programe specializate efectuate pentru anumiți reprezentanți au permis determinarea potențialului electrostatic molecular, analiza suprafeței Hirshfeld, precum și evaluarea estimativă a energiei, care au furnizat informații utile despre natura interacțiunilor de tip π - π *stacking*.

3. ARHITECTURI MOLECULARE ȘI SUPRAMOLECULARE ÎN BAZA UNITĂȚILOR *BUILDING-BLOCK* MONOCATIONICE $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$, BB = DIAMINE AROMATICE. PREPARAREA ȘI CARACTERISTICA STRUCTURALĂ

3.1. Identificarea interacțiunilor de tip *stacking* în structurile cristaline discrete pe baza unităților de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$

Fiind motivați de impactul interacțiunilor de tip π - π *stacking* în stabilizarea arhitecturilor supramoleculare în compușii coordinativi cu structură cristalină, s-au preparat și studiat prin metoda difracției cu raze X pe monocristal 14 compuși complecși ai Cu(II) cu structuri discrete, utilizând drept bloc de construcție specii monocationice $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ (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 3.1). Sinteza compușilor **1-4**, **9**, **10** și **15** discutați în acest capitol a fost realizată de echipa Prof. Marius Andruh din România (în baza colaborării științifice) [122, 303, 304], iar toți ceilalți compuși au fost sintetizați personal în Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T. Malinowski”. Studiul roetgenostructural al tuturor compușilor discutați s-a efectuat în Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T. Malinowski”.

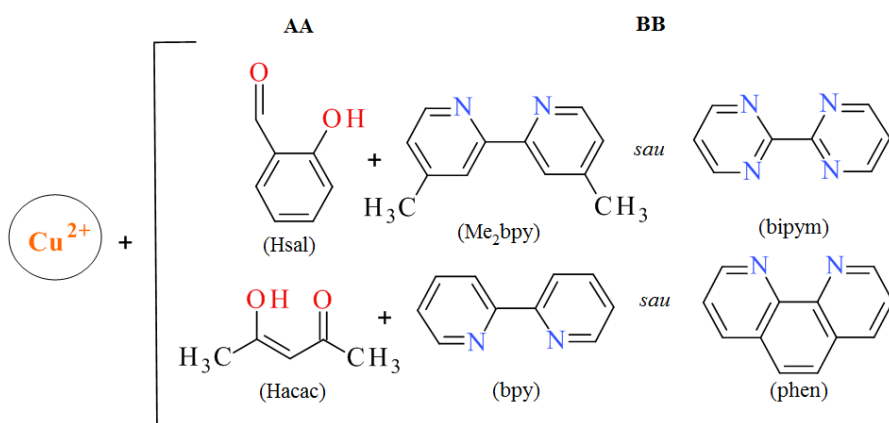


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică a componentelor blocului de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ utilizat la prepararea compușilor mononucleari

Alegerea unui astfel de bloc de construcție a fost condiționată de preferința ionilor Cu(II) pentru formarea stereochemiilor plan-pătrate sau pătrat-piramidale, în ultima vârful piramidei fiind ocupat fie de un anion, fie de o moleculă de solvent. Pentru măsurarea gradului de

distorsiune pentru complexii pentacoordinați se introduce parametrul descriptiv $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ [305-307], β și α fiind cele mai mari două unghiuri formate de centrul metalic cu atomii coordinați. Pentru înconjurarea pătrat-piramidală și trigonal-bipiramidală idealizată, valoarea parametrului $\tau = 0$ și 1, respectiv. Este de așteptat că complexii mononucleari cu doi liganzi chelatici poziționați planar, care formează în rezultatul coordinării două metalocicluri, vor favoriza interacțiunile de tip *stacking* dintre acestea. Un factor decisiv la formarea structurilor cristaline ale unei astfel de clase de compuși este capacitatea liganzilor aromatici, coordinați la atomul de cupru, să furnizeze interacțiuni intermoleculare de tip π - π *stacking*, care joacă un rol important în menținerea arhitecturii supramoleculare în stare solidă.

Interacțiunea sărurilor de cupru(II) (perclorat, nitrat, tetrafluoroborat sau clorură) cu liganzii chelatici bidentați *Me₂bpy*, *phen* și *bipym*, în prezența *Hacac* sau *Hsal* a rezultat în zece complexi mononucleari noi [122, 303, 304, 308] (Figura 3.2):

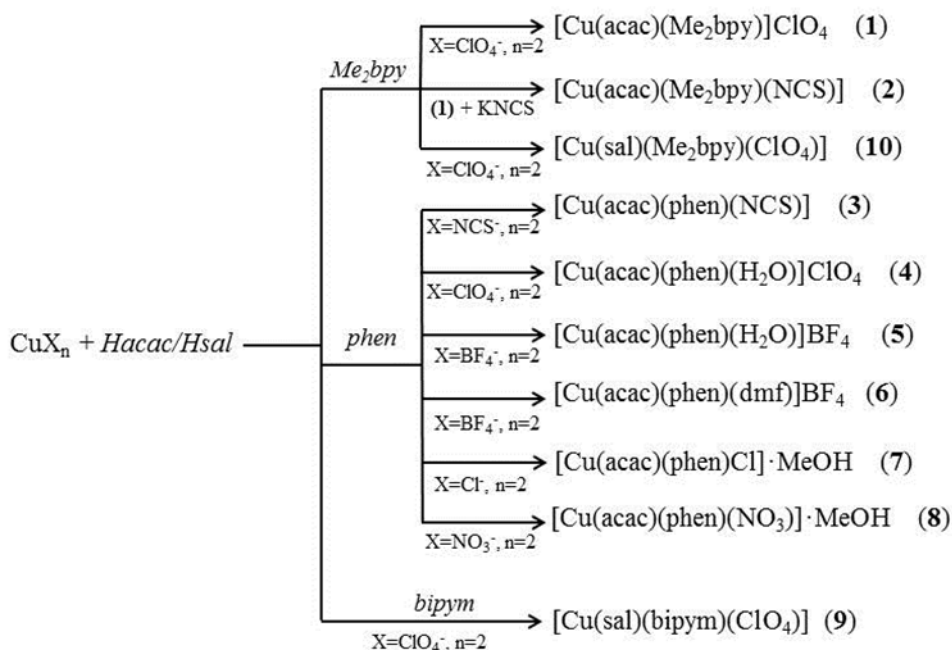


Fig. 3.2. Diagrama schematică de obținere a complexilor mononucleari ce conțin blocul de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ (AA=acac/sal; BB= *Me₂bpy*, *phen* sau *bipym*)

Structura cristalină ionică a compusului complex **1** cu compoziția $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]\text{ClO}_4$ este alcătuită din specii cationice mononucleare plan-pătrate și anioni de perclorat necoordinați localizați în sfera externă (Figura 3.3 a). Compusul **1** cristalizează în sistemul de cristalizare monoclinic, grupul spațial de simetrie $P2_1/c$ (Tabelul 2.1). Înconjurarea N_2O_2 a atomului de Cu(II) este formată din doi atomi de azot ce provin de la un ligand *Me₂bpy* și doi atomi de oxigen oferiți de un ligand monodeprotonat *acac*. Distanțele Cu—O sunt egale cu 1,882(2) Å și 1,896(3) Å și sunt puțin mai scurte decât cele Cu—N cu valorile respective

1,981(3) Å și 1,985(3) Å (Anexa 2). Împachetarea cristalină relevă că cationii complecși planari centrosimetrici $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]^+$ formează între ei interacțiuni de tip π - π *stacking*, conducând în continuare la formarea în cristal a unei coloane. Complecșii paraleli alternează în coloană cu distanțe interplanare de 3,312(5) Å și 3,391(6) Å. Coloanele sunt stabilizate de două tipuri de interacțiuni *stacking*, unul fiind între metalocicluri și altul între metalociclu și fragmentul aromatic al ligandului. Interacțiunile *stacking* se realizează atât între metalocicluri diferite, distanța dintre centroizi fiind 3,745(2) Å, precum și între metalocicluri similare cu distanța dintre centroizi 3,682(2) Å și 3,952(2) Å (Figura 3.3 b). De asemenea, se observă realizarea interacțiunilor *stacking* între inelul piridinic al ligandului Me_2bpy cu metalociclu format de el cu distanța $\text{Cg}_{\text{Py}}-\text{Cg}_{\text{M}}$ 3,499(2) Å, și între metalociclu acac și centroidul inelului piridinic cu distanța $\text{Cg}_{\text{Mac}}-\text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,786(2) Å. Caracterul de suprapunere a metalociclurilor și fragmentelor aromatice este ilustrat în Figura 3.3 c, d.

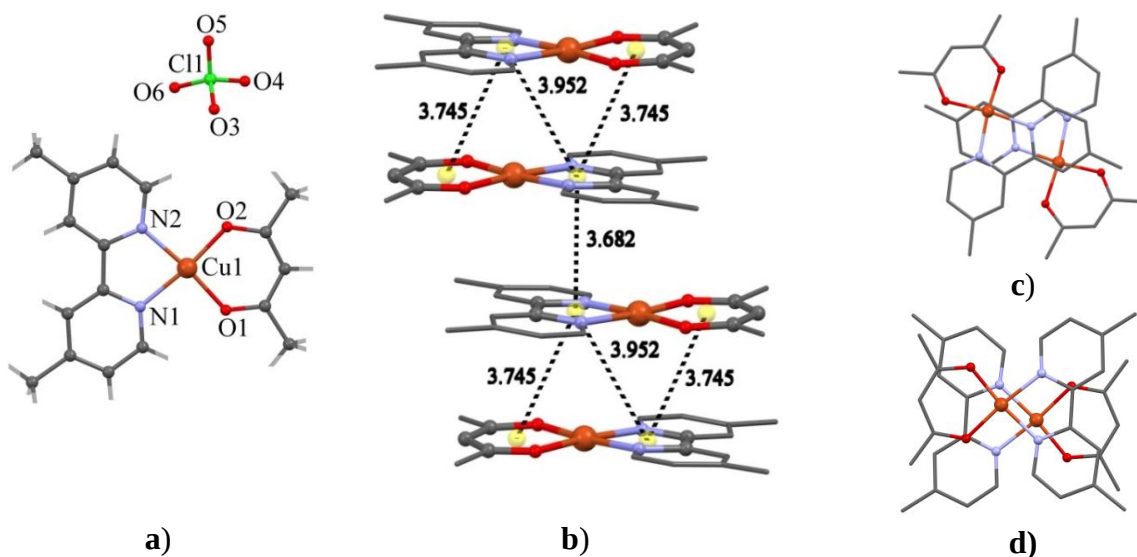


Fig. 3.3. Structura moleculară a compusului 1 (a); coloană stabilizată de interacțiunile π - π *stacking* dintre cationii $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]^+$ cu indicarea distanței dintre centroizii metalociclurilor (b); vedere perpendiculară a modului de suprapunere a complecșilor (c, d)

În continuare, compusul **1** a fost folosit ca precursor în reacția cu KSCN pentru prepararea compusului mononuclear neutru $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{NCS})]$ (**2**) (Figura 3.4 a), care cristalizează în grupul spațial $C2/c$ al sistemului de cristalizare monoclinic (Tabelul 2.1). Atomul de cupru, în acest compus, este pentacoordinat și poliedrul de coordinare format de setul de atomi donori N_3O_2 posedă o geometrie de tip piramidă tetragonală, cu ligandul izotiocianat coordonat în poziția apicală prin atomul de azot, iar planul bazal, similar celui din **1**, este format de către liganzii acac și Me_2bpy . Distanțele $\text{Cu}-\text{O}$ în structura **2** sunt egale cu 1,925(2) Å și 1,936(2) Å și sunt puțin mai scurte decât $\text{Cu}-\text{N}$ cu valorile de 2,007(3) Å și 2,013(2) Å (Anexa

2). În **2**, cei patru atomi bazali din jurul ionului de cupru(II) sunt aproape coplanari cu abaterea lor medie de la planul bazal de 0,056(12) Å, iar atomul de metal fiind deplasat cu 0,222(2) Å spre poziția apicală. În cristal, între cationii adiacenți $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]^+$ simetric legați prin axa de ordinul doi se observă interacțiuni π - π *stacking* de tip față în față, care conduc la formarea dimerilor supramoleculari. În acest caz, interacțiunile π - π *stacking* dintre acești dimeri se dezvăluie, atât între metalociclurile *acac* cu distanța $\text{Cg}_{\text{Mac}}-\text{Cg}_{\text{Mac}}$ 3,325(3) Å, cât și între inelele piridinice cu distanța dintre centroizi $\text{Cg}_{\text{Py}}-\text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,591(2) Å (Figura 3.4 c). Distanța dintre ioni cupru(II) din acești dimeri este 3,919(1) Å. Unitățile dimerice supramoleculare interacționează, în continuare, prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* dintre liganzii *Me*₂*bpy* cu distanța dintre centroizii piridinici $\text{Cg}_{\text{Py}}-\text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,825(2) Å (Figura 3.4 d), rezultând în cristal în lanțuri 1D supramoleculare infinite (Figura 3.4 b). Distanța dintre ioni de cupru(II) ce aparțin diferitor dimeri este de 7,5467(9) Å.

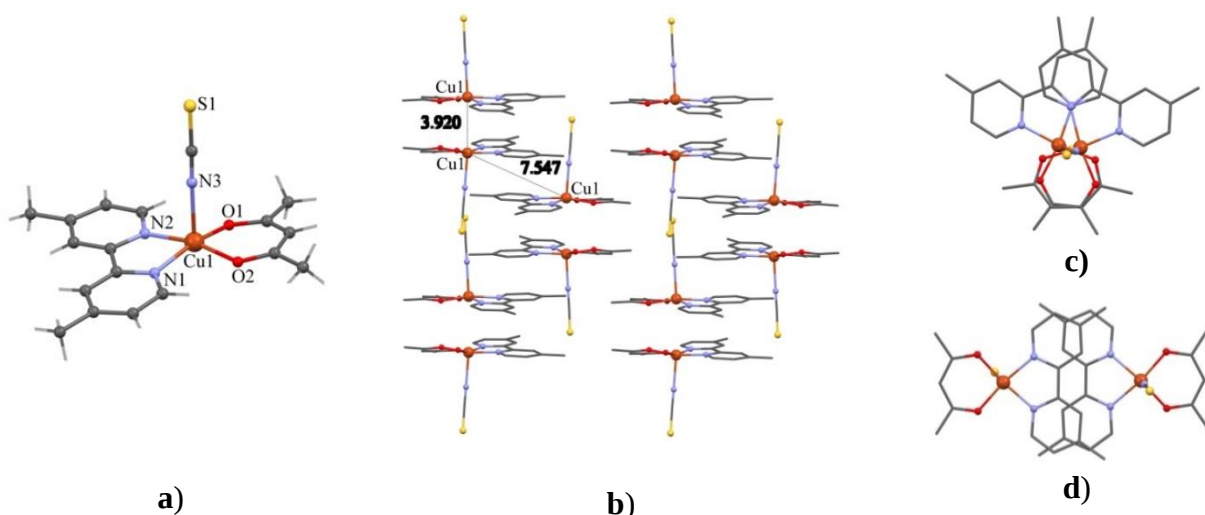


Fig. 3.4. Structura moleculară a compusului 2 (a); diagrama împachetării cristaline (b); modul de suprapunere a complexilor cu implicarea metalociclului format de *acac* la generarea interacțiunilor *stacking* (c); interacțiuni de tip π - π *stacking* $\text{Me}_2\text{bpy} \cdots \text{Me}_2\text{bpy}$ (d)

Structura compusului **3** cu compoziția $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, care cristalizează în sistemul cristalin triclinic, grupul spațial *P*-1 (Tabelul 2.1), constă din specii cationice mononucleare $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ și din anioni ClO_4^- necoordinați. Poliedrul de coordinare al atomului de cupru cu setul de atomi donori N_2O_3 reprezintă o piramidă tetragonală ($\tau=0,025$) cu planul bazal format de liganzii N,N'-chelatic *phen* și O,O'-chelatic *acac*, iar poziția apicală este ocupată de o moleculă de apă (Figura 3.5 a). Distanțele interatomice Cu(1)—N în baza piramidei sunt egale cu 2,005(2) Å și 2,012(2) Å, iar distanțele Cu(1)—O sunt puțin mai scurte și au valorile 1,904(2) Å și 1,917(2) Å (Anexa 2). Distanța Cu(1)—O(1w) din poziția apicală este

2,330(2) Å (Anexa 2). În planul bazal atomii liganzilor sunt practic coplanari cu abaterea egală cu 0,005(1) Å, iar atomul de cupru deviază de la acest plan cu 0,114(1) Å spre molecula de apă coordnată apical. În structura cristalină **3**, cationii complecși și anionii sunt asociați în heterotetrameri centrosimetrice prin intermediul legăturilor de hidrogen de tipul OH(H₂O)⋯O(ClO₄) cu valorile donor⋯acceptor O(1w)⋯O(6) 2,936(3) Å și O(1w)⋯O(4) (-x-1, -y-1, -z) 2,984(3) Å (Figura 3.5 b, Anexa 3). Distanța interatomică Cu⋯Cu în heterotetramer are valoarea 9,325(3) Å. La rândul lor, heterotetramerii generează interacțiuni de tip π - π *stacking* cu participarea ambelor metalocicluri, distanța Cg_{Mac}⋯Cg_M fiind 3,594(2) Å (Figura 3.5 c), care conduc la formarea unui lanț supramolecular 1D.

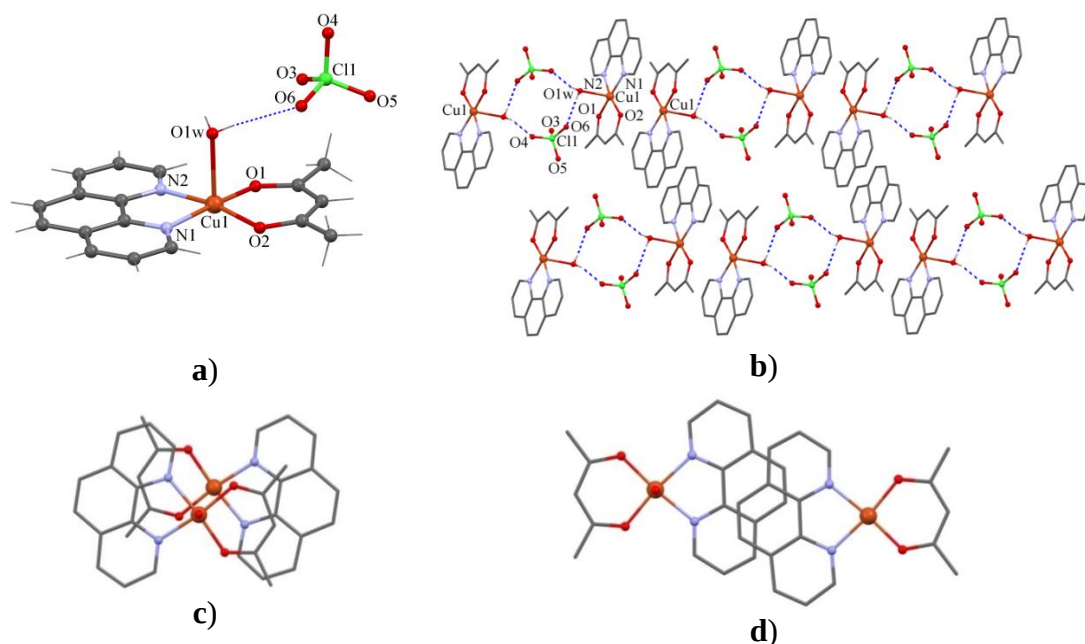


Fig. 3.5. Structura moleculară a compusului **3** (a); fragment al împachetării cristaline ce relevă lanțuri supramoleculare stabilizate de legăturile de hidrogen și de interacțiunile π - π *stacking* dintre metalocicluri, precum și a stratului supramolecular stabilizat la interacțiunea lanțurilor adiacente prin interacțiuni π - π *stacking phen-phen* (b), modul de suprapunere a metalociclurilor *acac* și *phen* (c) și a liganzilor *phen* (d)

Distanțele interatomice Cu⋯Cu în acest motiv *stacking* au valorile 3,744(1) Å. Aceste lanțuri sunt paralele în cristale și, în continuare, sunt conectate prin interacțiuni π - π *stacking* stabilite între liganzii *phen* antiparaleli cu distanțele Cg_{Py}⋯Cg_{Ph} 3,951(2) Å și Cg_{Ph}⋯Cg_{Ph} 3,729(2) Å (Figura 3.5 d), conducând la formarea straturilor supramoleculare.

Compusul **4** cu compoziția [Cu(acac)(phen)(NCS)] obținut la interacțiunea compusului **3** cu KSCN, cristalizează în sistemul triclinic, grupul spațial *P*-1 (Tabelul 2.1). Atomul de metal (Figura 3.6) este pentacoordinat și posedă o geometrie pătrat-piramidală formată de setul de

atomi donori N_3O_2 . Planul bazal al poliedrului la fel ca și în **3** este format de liganzii N,N' -chelatic *phen* și O,O' -chelatic *acac*, iar poziția apicală este ocupată de ligandul izotiocianat coordonat prin atomul de azot. Spre deosebire de **3**, în care liganzii coordinați la ionul cupru(II) sunt aproape coplanari, cu un unghi diedru între planele lor medii de $1,41(5)^\circ$, unghiul corespunzător din **4** cu valoarea de $25,73(8)^\circ$ indică dispunerea neplanară a acestora ($\tau=0,032$). Devierea medie a atomilor bazali din planul lor în **4** este de $0,0298(1) \text{ \AA}$, iar ionul de cupru este deplasat cu $0,30(1) \text{ \AA}$ în direcția atomului din poziția apicală. În cristal complexii neutri $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{NCS})]$ sunt conectați prin centru de simetrie și formează dimeri supramoleculari stabiliți de interacțiunile $\pi\text{-}\pi$ *stacking* dezvoltate între liganzii *phen* ai unităților mononucleare cu distanța interplanară de $3,338(2) \text{ \AA}$ (Figura 3.6 b). Aria de suprapunere a acestor liganzi este una semnificativă, fiind atestată de distanța $3,523(2) \text{ \AA}$ între centroizii fragmentelor piridinice, precum și de distanța între centroidul fenilic și cel chelatic $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{M}} 3,561(2) \text{ \AA}$ (Figura 3.6 c). Astfel, în cristalul **4** se relevă interacțiuni *stacking* între liganzii de *phen* cu implicarea metalociclului format de el, generând dimeri discreți. Distanța între atomii de cupru în intradimerul supramolecular este de $6,6684(5) \text{ \AA}$.

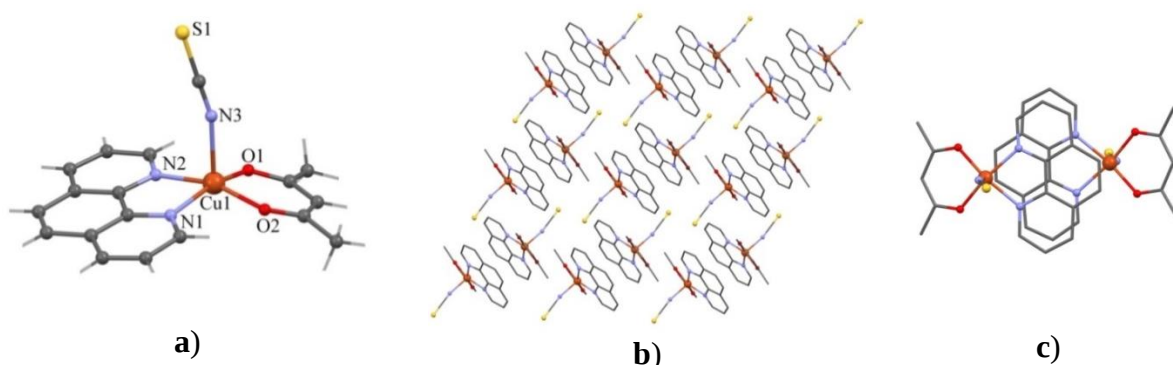


Fig. 3.6. Structura moleculară a compusului 4 (a); diagrama împachetării cristaline (b), interacțiuni $\pi\text{-}\pi$ *stacking* între liganzii *phen* și modul lor de suprapunere (c)

În scopul extinderii acestei clase de compuși și înțelegerii mai profunde a rolului interacțiunilor $\pi\text{-}\pi$ *stacking* în stabilizarea structurilor supramoleculare, s-au mai sintetizat patru complecși mononucleari noi **5-8** obținuți la interacțiunea diferitor săruri de Cu(II) cu *Hacac* și *phen* prin modificarea anionului. Toți acești patru compuși cu compozițiile $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{dmf})]\text{BF}_4$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}$ (**7**) și $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})(\text{NO}_3)]\cdot\text{MeOH}$ (**8**) (Anexa 1.1) cristalizează în sistemul cristalin triclinic, grupul spațial centrosimetric $P\bar{1}$ (Tabelul 2.1 și 2.2), primii doi fiind de natură ionică, iar ultimii – complecși moleculari. În toate cele patru structuri ionul Cu(II) dezvoltă o stereochemie de piramidă tetragonală cu numărul de coordinare $4 + 1$, formată de setul de atomi donori N_2O_3 în **5**,

6, **8** și $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ în **7**. 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 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 specii cationice mononucleare și din anioni BF_4^- necoordinați, în timp ce complexii **7** și **8** au structuri neutre, deci mai conțin și molecule de cristalizare de metanol (Figura 3.7).

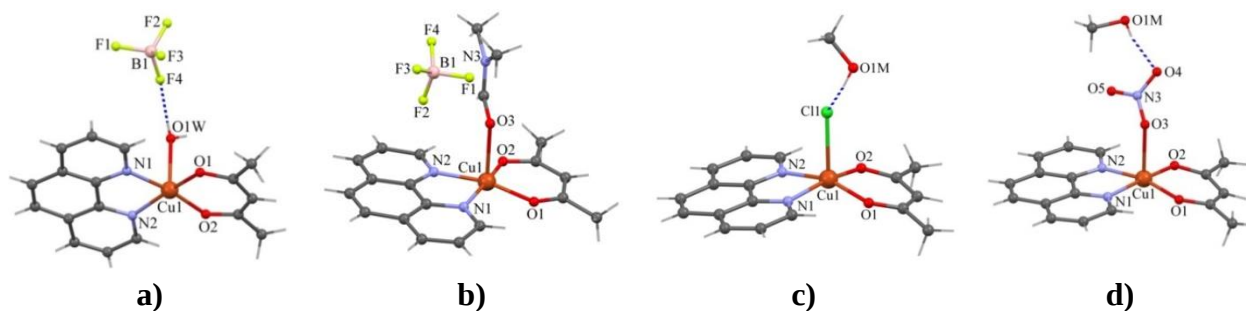


Fig. 3.7. Structurile moleculare ale compușilor: 5 (a), 6 (b), 7 (c) și 8 (d)

În structurile compușilor **5**, **6** și **8** distanțele interatomice din planul bazal sunt în intervalul Cu—O 1,890(3)–1,919(3) Å, Cu—N 2,004(4)–2,015(3) Å și Cu—O_(apical) 2,339(3)–2,366(4) Å, în timp ce în **7** aceste distanțe sunt Cu—O 1,919(3) și 1,922(3) Å, Cu—N 2,015(3) și 2,031(3) Å și Cu—Cl_(apical) 2,529(13) Å (Anexa 2).

Împachetarea cristalină a compusului **5**, asemănătoare celei din **3**, relevă asocierea cationilor complecși și anionilor în heterotetrameri centrosimetrice prin intermediul legăturilor de hidrogen de tipul $\text{OH}(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{F}(\text{BF}_4^-)$ cu valorile $\text{O}(1\text{w}) \cdots \text{F}(2)$ ($-x+1, -y+1, -z$) 2,905(6) și $\text{O}(1\text{w}) \cdots \text{F}(4)$ 2,740(5) Å (Anexa 3, Figura 3.8 a).

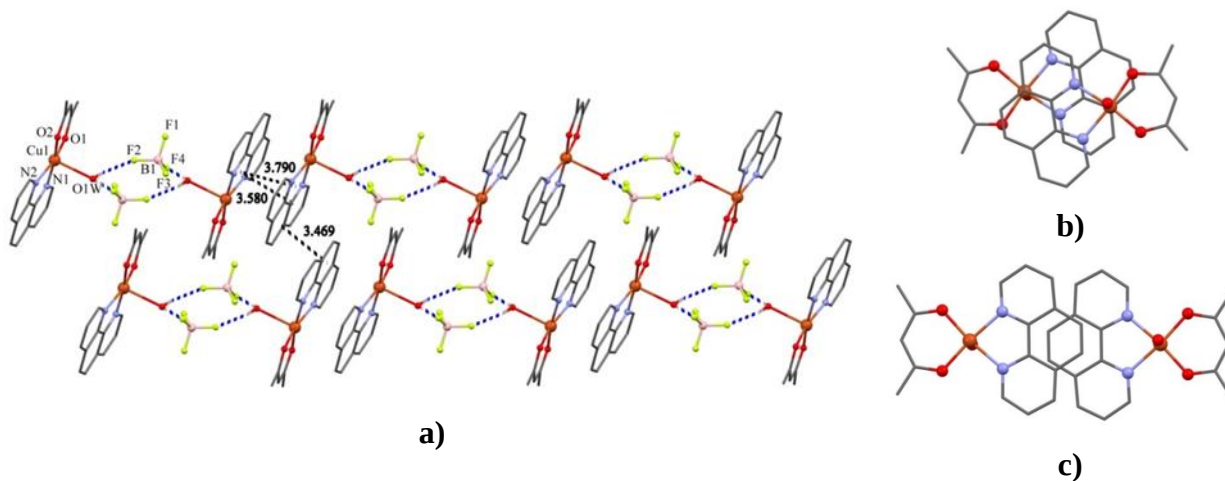


Fig. 3.8. Împachetarea compusului 5 cu evidențierea legăturilor de hidrogen dintre moleculele de apă coordonate și anionii BF_4^- , precum și a interacțiunilor π - π stacking (a), modul de suprapunere intralanț a liganzilor *phen* și metalociclu (b) și interlanț între liganzii *phen* (c)

La rândul lor, heterotetramerii generează lanțuri supramoleculare 1D prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* cu implicarea metalociclului format de *phen* și a fragmentului piridinic al ligandului *phen*, în care $Cg_M \cdots Cg_{Py}$ 3,580(3) Å, iar $Cg_M \cdots Cg_M$ 3,790(4) Å (Figura 3.10 a). În continuare, complexii din lanțurile adiacente interacționează prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* formate între fragmentele fenilice ale ligandului chelatic *phen* cu distanța $Cg_{Ph} \cdots Cg_{Ph}$ 3,469(5) Å și distanța interplanară 3,285(4) Å, conducând la un strat supramolecular, clar definit și identificabil (Figura 3.8 a).

Structura compușilor **1-5** demonstrează în mod explicit că prezența legăturilor de hidrogen clasice nu interferează interacțiunile π - π *stacking* dintre planele bazale ale complexilor, incluzând atât liganzii, cât și ciclul metalic corespunzător, dar afectează doar modul de suprapunere al acestor fragmente.

În cristalul **6**, doi cationi complecși mononucleari legați prin centru de simetrie formează un dimer prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking*, care implică atât ciclurile metalo-chelate, cât și liganzii chelatici, în parte, *phen*, care se suprapun față în față. Interacțiunile π - π *stacking* se dezvăluie între metalociclul cu *acac* și inelul fenilic al *phen*, metalociclul cu *acac* și inelul piridinic al *phen* și între metalociclurile ale *phen* cu distanțele dintre centroizi de 3,783(3), 3,629(3) și 3,601(3) Å respectiv (Figura 3.9).

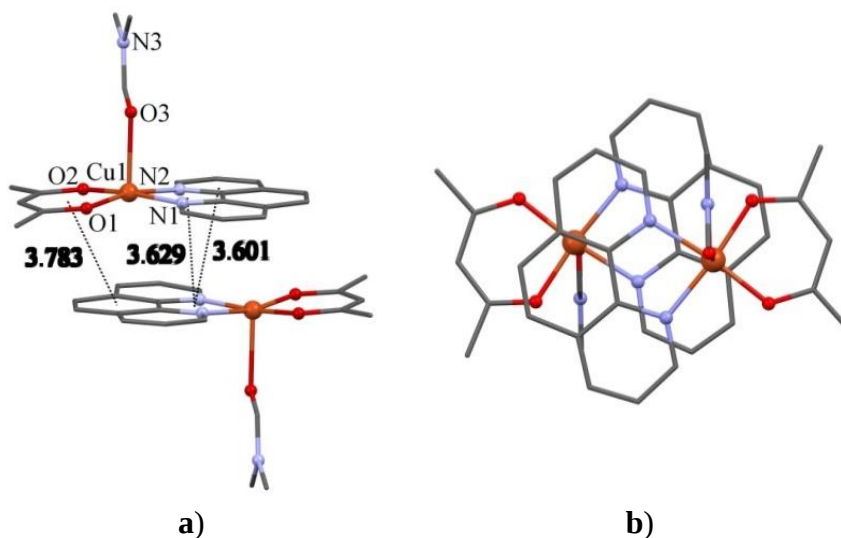


Fig. 3.9. Reprezentarea dimerului supramolecular dintre complecșii cationici stabilizat prin interacțiuni π - π *stacking* în **6 (a), modul de suprapunere a liganzilor *acac* și *phen* (b)**

În compușii **7** și **8**, complecșii legați prin centru de inversie se împachetează în lanțuri datorită alternării a două moduri π - π *stacking* homomericice *phen-phen* și *acac-acac*, care se dezvăluie între metalociclurile formate de *acac* și care se află în plane paralele, distanțele interplanare fiind 3,637(3) Å și 3,478(3) Å, iar distanțele dintre centroizii acestor metalocicluri au valorile 3,591(2) Å și 3,444(3) Å, respectiv. Asemănător compușilor **5** și **6**, acești dimeri

supramoleculare interacționează în continuare prin legături noncovalente π - π *stacking*, care implică liganzii *phen* prin suprapunerea inelelor fenilice și celor piridinice. Distanțele interplanare *phen* – *phen* fiind de 3,331(3) Å în **7** și 3,188(3) Å în **8**, în timp ce distanțele dintre centroizii aromatici ce interacționează în dimer sunt 3,797(2) Å pentru **7** și 3,697(3) Å pentru **8** (Figura 3.10). Datorită interacțiunilor *stacking*, structurile cristaline din compușii **7** și **8** prezintă, de asemenea, motive supramoleculare infinite.

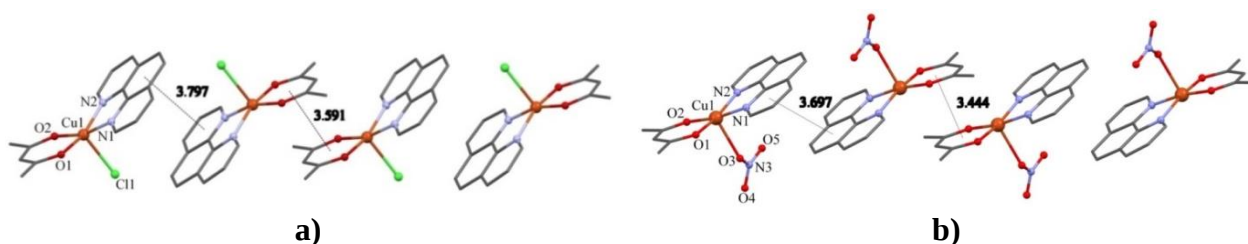


Fig. 3.10. Lanțuri supramoleculare stabilizate prin interacțiuni π - π *stacking* în cristalele complexelor neutre **7 (a) și **8** (b)**

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* între planele bazale ale complexelor de cupru cu înconjurare pătrat-piramidală, înlocuind ligandul monoanionic *acac* cu anionul aldehidei salicilice (*sal*) cu un sistem π extins, precum și ligandul *phen*, folosit anterior, cu ligandul neutru 2,2'- dipirimidină (*bipym*). Ambii compuși s-au izolat sub formă de cristale verzi (Anexa 1.1), care cristalizează în aceleași grupe spațiale $P2_1/c$ a singoniei monoclinice (Tabelul 2.2.). Studiul structural al ambilor compuși, care conțin anionul *sal* cu o suprafață aromatică mai extinsă decât a *acac*, relevă că ionii Cu(II) sunt pentacoordinați prin setul de atomi donori N₂O₃ și posedă o stereochimie de tip piramidă tetragonală. Planul bazal al piramidei este format din atomii donori care aparțin atât liganzilor chelatici *sal*, cât și *bipym* în compusul **9**, iar în **10** atomii provin de la *sal* și *Me₂bpy*. În ambii compuși, poziția apicală a poliedrului de coordinare este ocupată de un atom de oxigen care aparține anionului perclorat coordinat (Figura 3.11 a,b). Înconjurările cationului Cu(II) sunt diferite comparativ cu cele stabilite în compușii înrudiți [Cu(sal)(phen)(ClO₄)]₂ și [Cu(sal)(bpy)(ClO₄)]₂ raportați în literatură [309-311]. În compusul **9**, valorile medii ale lungimilor legăturilor dintre ionii de cupru și atomii donori în planul bazal sunt Cu–N 1,988(1) Å, Cu–O 1,908(1) Å, iar în direcția apicală Cu–O_(apical) 2,650(2) Å, pe când în compusul **10** aceste valori sunt: Cu–N 1,989(1) Å, Cu–O 1,919(1) Å și în direcția apicală Cu–O_(apical) 2,430(1) Å (Anexa 2). În cazul ambilor compuși, atomul Cu(1) formează cu liganzii neutri *bipym* și *Me₂bpy* cicluri metalo-chelatrice plane de cinci atomi, iar cu anionul aldehidei

salicilice formează cicluri metalo-chelatrice din șase atomi.

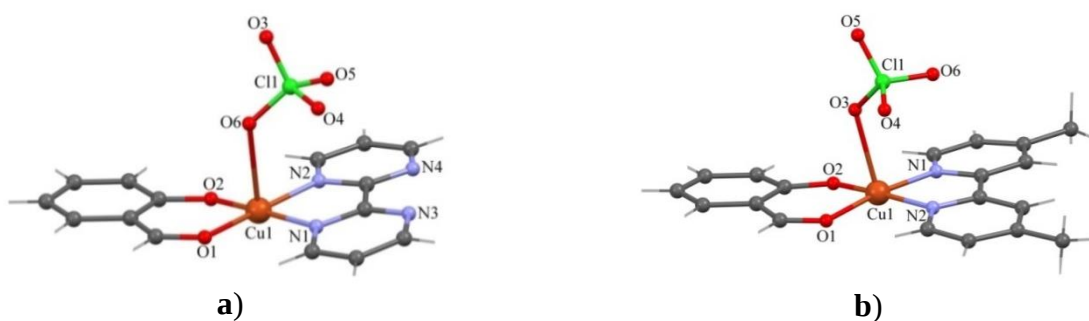


Fig. 3.11. Structurile moleculare ale compușilor 9 (a) și 10 (b)

La nivel de împachetare, în compusul **9**, se observă formarea dimerilor supramoleculari centrosimetrici, fapt ce datorează interacțiunilor π - π *stacking* între unitățile mononucleare (Figura 3.12 a) cu o arie de suprapunere semnificativă și cu distanța Cu...Cu cu valoarea de 3,4852(3) Å. Se poate menționa că în acest compus ambii liganzi chelatici participă la realizarea interacțiunilor π - π *stacking*, rezultând astfel o distanță interplanară de 3,201(3) Å.

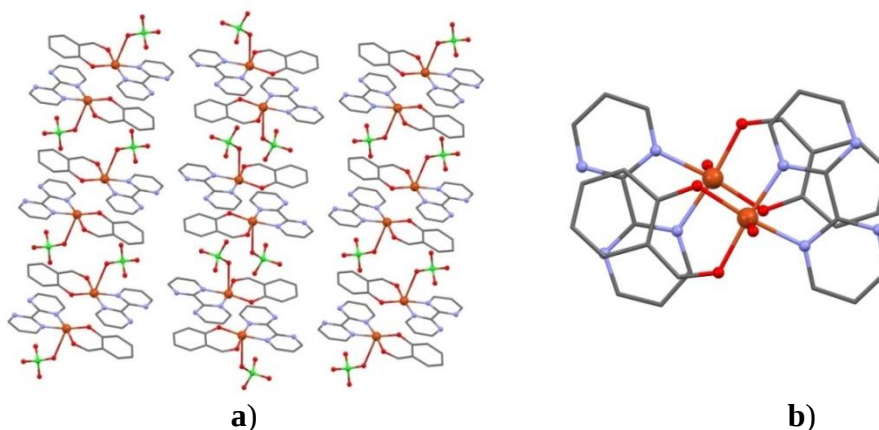


Fig. 3.12. Fragment din diagrama de împachetare (a), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile structurale (b) pentru compusul 9

Analizând arhitectura supramoleculară s-a observat o suprapunere de tip față în față determinată de interacțiunile π - π *stacking* dintre centroidul piridinic al *bipym* și centroidul fenilic al *sal* cu distanța $Cg_{py} \cdots Cg_{ph}$ 3,751(1) Å, precum și de interacțiuni cu implicarea inelelor chelate stabilite între centroidul fenilic al *sal* și metalociclul chelat din cinci atomi $Cg_{ph} \cdots Cg_M$ 3,6016(9) Å, centroidul piridinic al *bipym* și metalociclul chelat de șase atomi $Cg_{py} \cdots Cg_{Msal}$ 3,5619(8) Å, precum și între metalociclurile chelate formate de ambii liganzi $Cg_M \cdots Cg_{Msal}$ 3,5117(8) Å (Figura 3.12 b). Împachetarea cristalină a acestui compus relevă generarea unui motiv *stacking* discret, cauzat de anionul de perclorat din poziția apicală.

În structura cristalină a compusului **10**, unitățile structurale interacționează între ele prin

intermediul legăturilor noncovalente de tip π - π *stacking*, acestea fiind unicele interacțiuni puse în evidență, care conduc la formarea dimerilor supramoleculari centrosimetrice (Figura 3.13 a). În dimerii supramoleculari distanța interplanară dintre liganzii chelatici implicați la formarea interacțiunilor π - π *stacking* are valoarea 3,2205(8) Å, distanța Cu...Cu intradimer fiind de 4,9609(5) Å. În această arhitectură supramoleculară se observă că interacțiunile noncovalente se dezvoltă între liganzii chelatici *sal*, implicând ambele metalocicluri (Figura 3.13 b), iar suprapunerea cu moleculele de *Me*₂*bpy* are loc pe o suprafață limitată. Interacțiunile π - π *stacking* se formează între inelul fenilic al *sal* și ciclul chelat din cinci atomi format de *Me*₂*bpy* cu distanța Cg_{ph}...Cg_M 3,4357(9) Å, precum și între două cicluri chelate din șase atomi 3,681(1) Å.

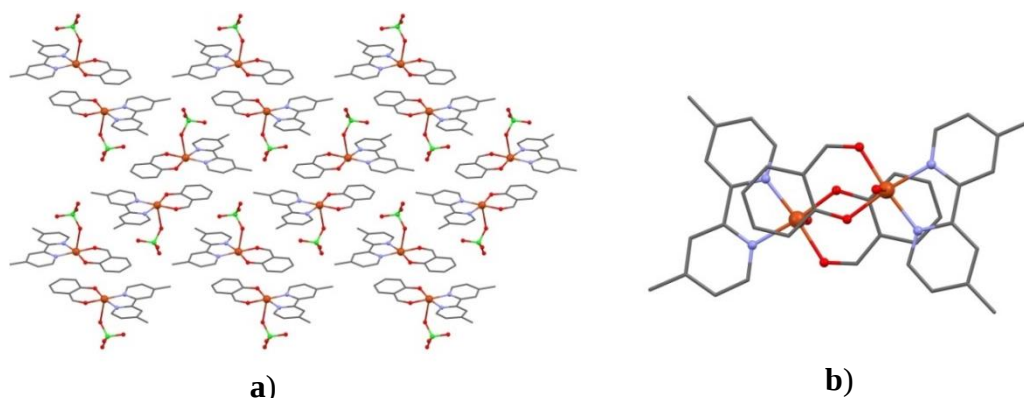


Fig. 3.13. Fragment din diagrama de împachetare (a), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile mononucleare (b) pentru compusul 10

În cristalele compușilor **9** și **10**, între dimerii supramoleculari n-au fost stabilite interacțiuni π - π *stacking*. Structurile cristaline ale acestor compuși indică clar la robustitatea și fiabilitatea sintonului supramolecular format pe baza interacțiunilor π - π *stacking* care implică metalocicluri formate de un ligand monoanionic cu legături delocalizate și de unul aromatic neutru coordinați la Cu(II), precum și la invarianța unor astfel de interacțiuni în compușii similari.

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 [124]. Pentru efectuarea acestei analize, precum și a calculului contribuției estimative a interacțiunilor intermoleculare, s-au folosit rezultatele studiilor structurale obținute în baza difracției cu raze X pe monocristal și programul CrystalExplorer 17.5 [300]. Suprafețele Hirshfeld ale compușilor menționați au fost reprezentate grafic în intervalul 0,4-2,4 Å pentru fiecare d_e și d_i (Figura 3.15). Din analiza graficelor de amprentă s-a observat că o contribuție

majoră SH provine din două tipuri de contacte, C···H și H···H, cu valorile în intervalele 11,6 – 26,8% și 18,1-47,5%, respectiv (Figura 3.14).

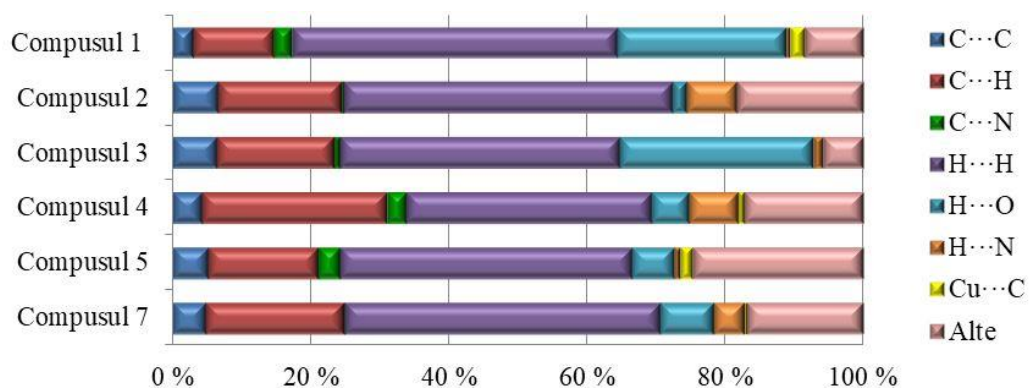


Fig. 3.14. Diagrama de distribuție a interacțiunilor intermoleculare pe baza analizei graficelor de amprentă ale SH pentru compușii 1-5 și 7

De asemenea, pentru fiecare compus s-a calculat contribuția interacțiunilor C···C, care în mare parte corespund interacțiunilor slabe de tip π - π *stacking*. Contribuția acestor interacțiuni ocupă valorile 3,0 - 6,5% din suprafețele Hirshfeld și apar pe graficele de amprentă ca un triunghi unic la aproximativ $d_e = d_i \approx 1,7$ Å (Figura 3.15). Aceste interacțiuni slabe contribuie în cea mai mare parte la asamblarea compușilor menționați.

Pentru o înțelegere mai bună a contribuției interacțiunilor intermoleculare dintre constituenții unui cristal și pentru estimarea impactului lor energetic a fost necesar de a calcula energia acestor interacțiuni. Aceste calcule au fost realizate în cadrul programului CrystalExplorer 17.5 [128, 300], care permite calcularea energiei interacțiunilor dintre perechi de molecule dintr-un cristal prin însumarea a patru componente energetice înmulțite la factorii scalar corespunzători:

$$E_{\text{tot}} = k_{\text{ele}}E_{\text{ele}} + k_{\text{pol}}E_{\text{pol}} + k_{\text{dis}}E_{\text{dis}} + k_{\text{rep}}E_{\text{rep}}, \quad (3.1)$$

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 [128, 300].

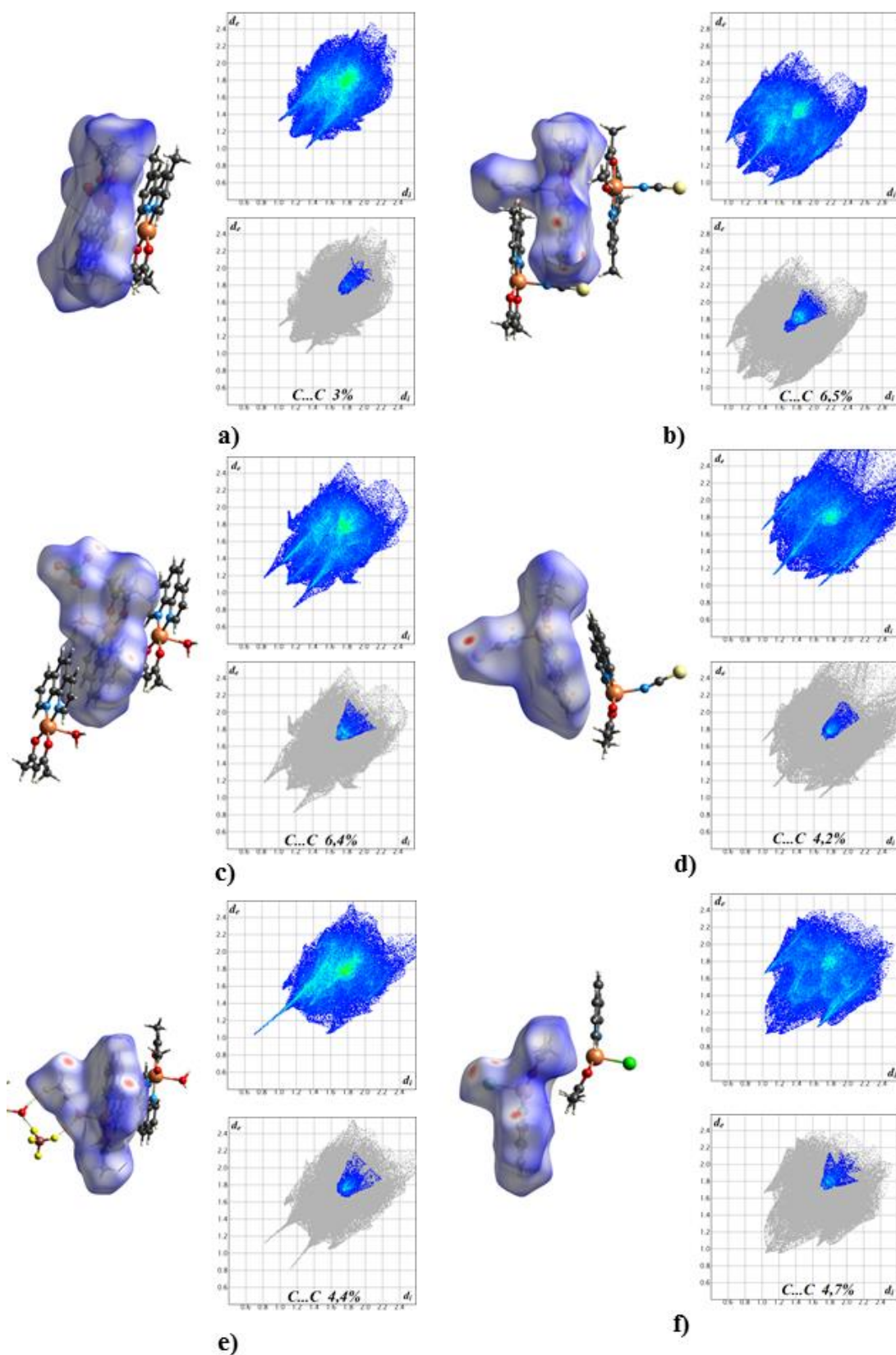


Fig. 3.15. Caracteristicile Suprafeței Hirshfeld d_{norm} cu relevarea interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ stacking și reprezentarea contribuției acestora prin digramele de amprentă pentru structurile compuşilor: 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) și 7 (f)

Pentru calculul energiei totale, în jurul moleculei centrale se generează un cluster cu raza de 3,8 Å aplicând operații de simetrie și utilizând modelul energetic CE-B3LYP cu densitatea electronică B3LYP/6-31G(d,p).

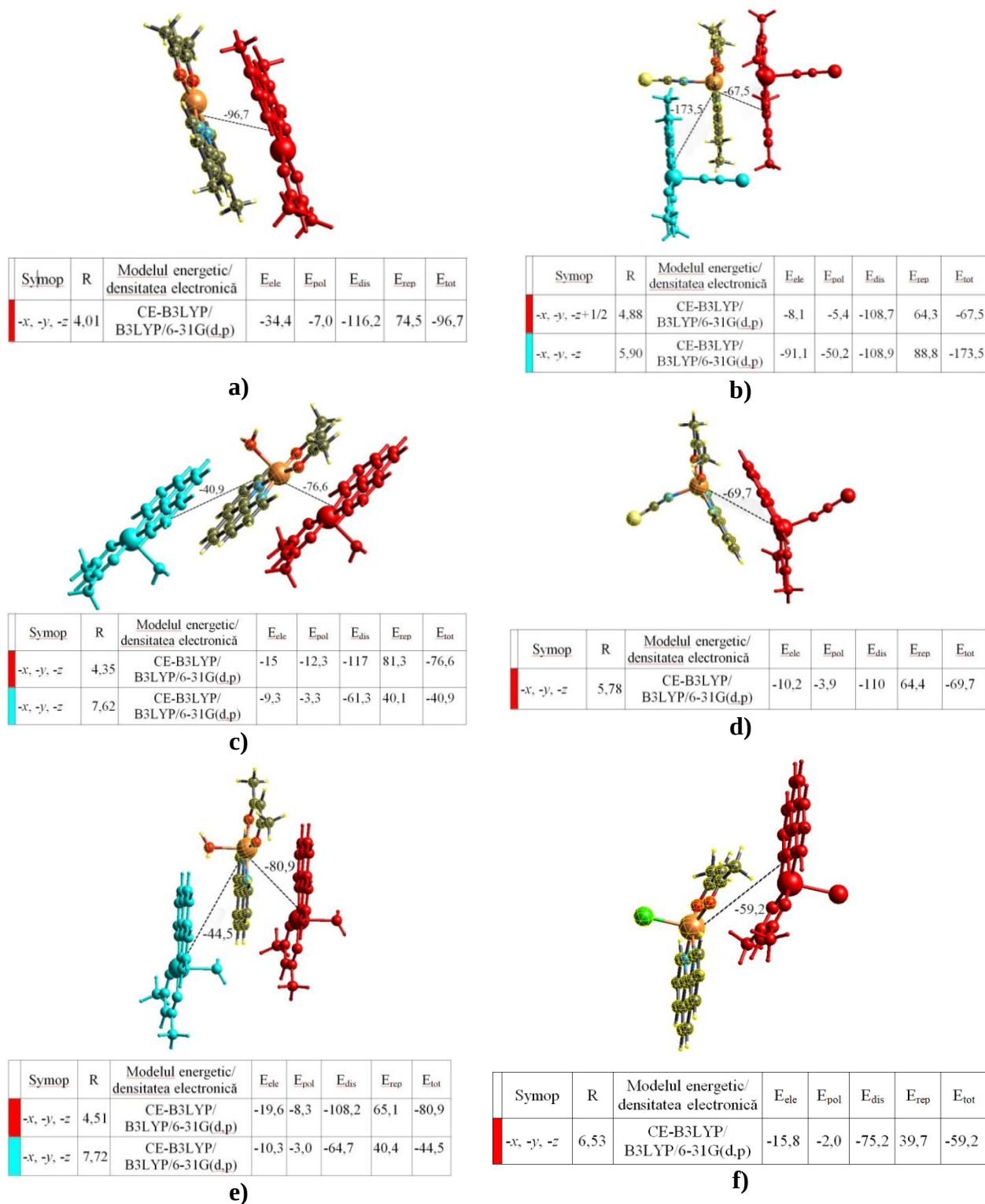


Fig. 3.16. Reprezentarea interacțiunilor π - π stacking dintre complexii vecini cu notarea energiei totale (kJ/mol) 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) și 7 (f)

Evaluând energia de interacțiune în dimerii auto-asamblați, s-a constatat că valorile obținute variază de la -40,9 kJ/mol până la -173,5 kJ/mol (Figura 3.16), care indică prezența unor puternice interacțiuni π - π *stacking* cu implicarea fragmentelor chelate [312]. Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că energia de dispersie este dominantă celei electrostatice (Figura 3.16). 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. Analizând datele obținute, am putea menționa că energia interacțiunilor dintre moleculele 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.

De asemenea, pentru cunoașterea mai profundă a naturii interacțiunilor de tip π - π *stacking* în compușii coordinativi cu liganzi aromatici, s-au executat unele calcule electrostatice pentru unii reprezentanți. Pentru complexii 5 și 7, unul fiind neutru, iar celălalt încărcat pozitiv, prin distribuția densității electronice s-a generat suprafața potențialului electrostatic molecular (PEM), care reprezintă un instrument pentru localizarea și investigarea zonelor moleculare cu cel mai mare deficit sau surplus de electroni (Figura 3.17). Analiza PEM a evidențiat polarizarea electrostatică a complexșilor, care duce la formarea dipolilor și apariția momentelor de dipol, favorizând crearea ulterioară a dimerilor prin intermediul interacțiunilor de tip *stacking*. Hărțile potențialelor electrostatice calculate reflectă polarizarea inelelor aromatice condiționată de coordonarea liganzilor aromatici la atomul de metal, care permite controlul asupra geometriei interacțiunilor π - π *stacking* facilitând interacțiunea *head-to-tail*.

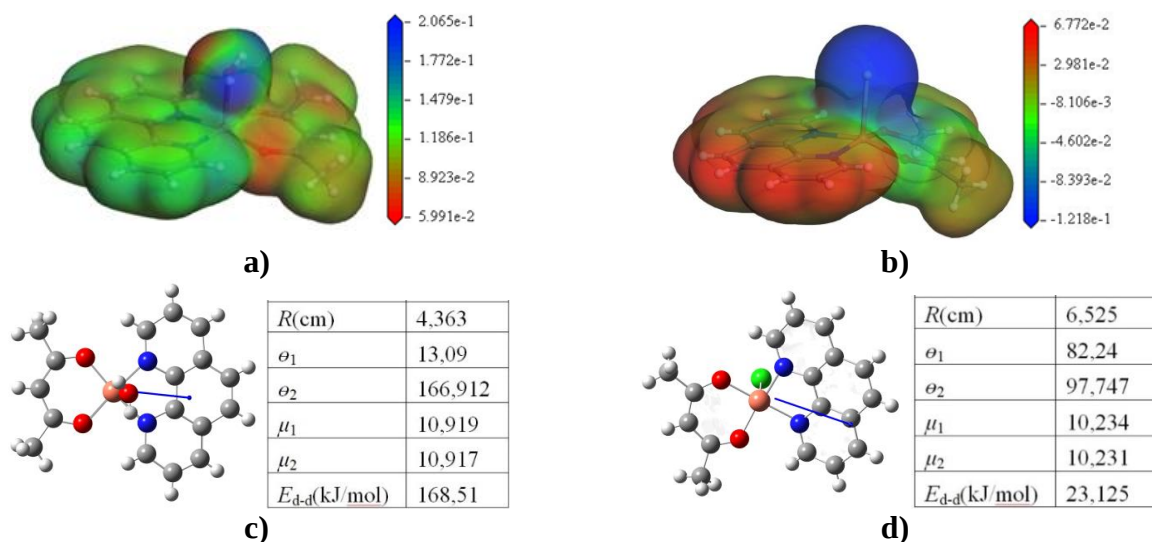


Fig. 3.17. Reprezentarea hărților potențialului electrostatic: pentru compusul 5 (a) și compusul 7 (b) și a vectorului de polarizare cu unele caracteristici electrostatice pentru dimerii de tip *stacking* în 5(c) și în 7(d)

Continuând studiul referitor la manifestarea interacțiunilor π - π *stacking* în structurile coordinative ale Cu(II) cu liganzi micști de diferite dimensionalități și la rolul lor în edificarea arhitecturilor supramoleculare, ne-am propus să extindem sistemele studiate trecând de la complecși mononucleari la complecși dinucleari. La realizarea designului compușilor dinucleari au fost utilizate blocuri de construcție formate din trei proliganzi, doi dintre care fiind chelatici și unul cu funcție punte (rol de *spacer*) (Figura 3.18).

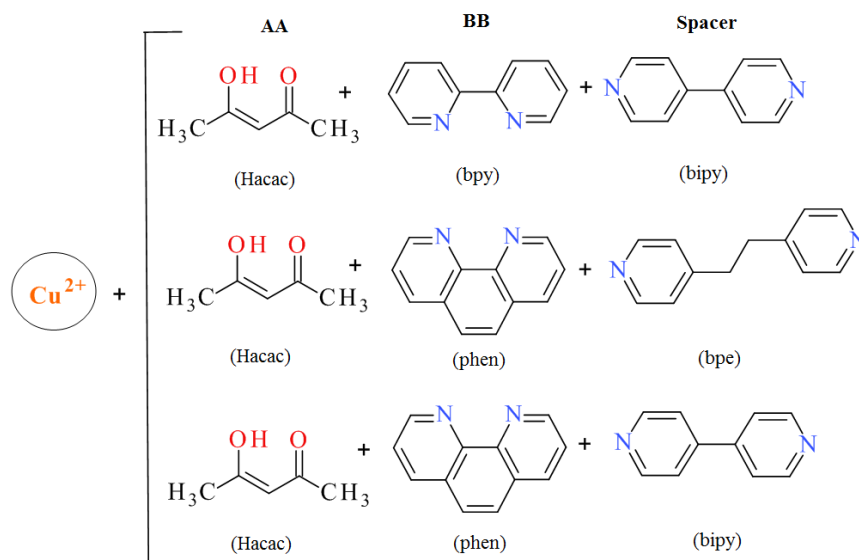


Fig. 3.18. Reprezentarea schematică a blocurilor de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ utilizate la prepararea compușilor dinucleari

În rezultatul interacțiunii $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu liganzi chelatici *bpy/phen* și liganzi cu funcție punte *bpe/bipy* în prezența *Hacac* au fost izolați patru compuși dinucleari cu compoziția (Figura 3.19):

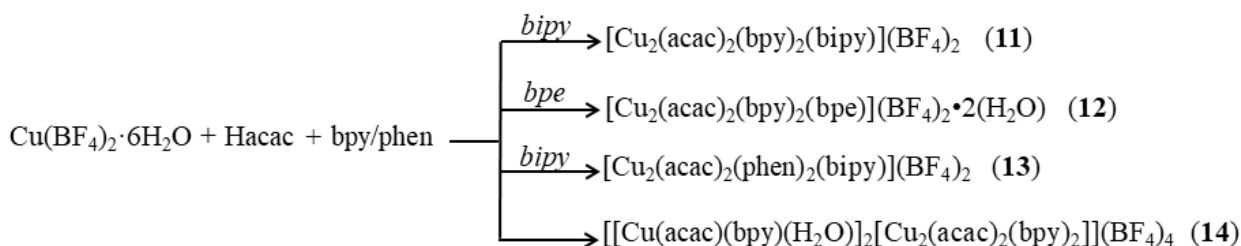


Fig. 3.19. Diagrama schematică de obținere a complecșilor dinucleari ce conțin blocul de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ ($\text{AA}=\text{acac}$; $\text{BB}=\text{bpy}$ sau *phen*)

Studiul prin difracția razelor X pe monocristal al compușilor **11** și **12** a relevat că aceștea reprezintă complecși dinucleari centrosimetrici, în care două unități mononucleare $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ sunt unite prin ligandul punte *bipy* în **11** și *bpe* în **12**, iar sarcina lui fiind compensată de contraanioni BF_4^- (Figura 3.20 a și b). În comparație cu speciile mononucleare aici se poate de menționat că înlocuirea ligandului apical în complecșii mononucleari cu ligandul

punte exo-bidentat a condus la formarea complexelor dinucleare. Ambii compuși cristalizează în sistemul cristalin triclinic, grupul spațial centrosimetric *P*-1 (Tabelul 2.2).

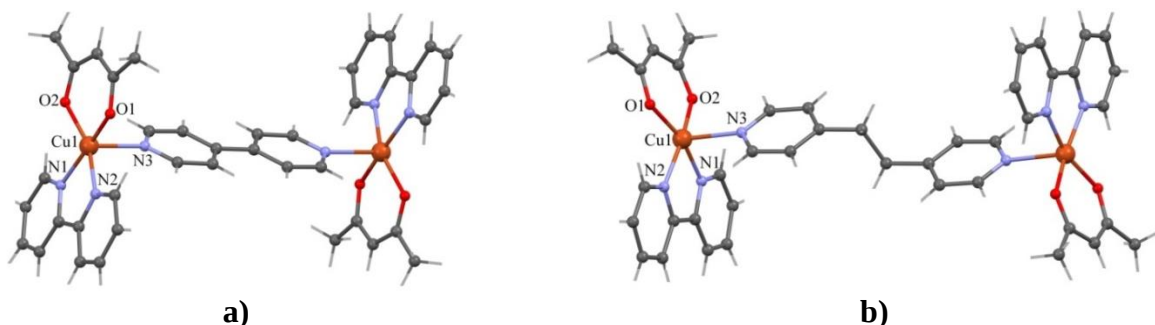


Fig. 3.20. Structurile unităților cationice dinucleare în 11 (a) și 12 (b)

Ionii Cu(II) din ambele structuri dezvăluie o înconjurare de tip piramidă tetragonală formată de setul de atomi donori N_3O_2 cu numărul de coordinare $4 + 1$, în care planele bazale sunt fixate de *acac* și *bpy*, iar poziția apicală fiind ocupată de atomul de azot ce aparține ligandului exo-bidentat *bipy* în **11** sau *bpe* în **12**. Distanțele Cu(1)—O din planul bazal se află în intervalul 1,902(4)-1,942(4) Å, Cu(1)—N în intervalul 1,979(5)-2,019(5) Å, iar distanța Cu(1)—N(3) din poziția apicală este de 2,201(5) Å și 2,275(3) Å, respectiv (Anexa 2). În **11**, devierea medie a atomilor din planul bazal este 0,066(2) Å, iar atomul de cupru este deplasat cu 0,231(3) Å spre atomul de azot din poziția apicală. Devierea medie a atomilor bazali în **12** este de 0,017(2) Å, iar atomul de cupru este deplasat cu 0,229(3) Å în direcția poziției apicale. Unghiul diedru dintre cele două cicluri chelatrice este 13,13(2)° în **11**, pe când în **12** acest unghi este egal cu 20,3(2)°, deci indică la un aranjament necoplanar. Structurile cristaline ale ambilor compuși dezvăluie interacțiuni π - π *stacking* dintre liganzii chelatici care implică ciclurile metalo-chelatrice din cinci atomi formate de ligandul chelatic *bpy*.

Împachetarea cristalină în compusul **11** relevă formarea interacțiunilor π - π *stacking* între unitățile dinucleare, în care participă ligandul chelatic *bpy*, și anume între inelul piridinic și ciclul chelat din cinci atomi cu distanța dintre centroizi $Cg_{Py} \cdots Cg_M$ 3,584(4) Å (Figura 3.21 b), și între inelele piridinice cu distanța $Cg_{Py} \cdots Cg_{Py}$ 3,788(4) Å (Figura 3.21 c), care conduc la generarea în cristal a lanțurilor supramoleculare. Distanța intramoleculară Cu $\cdots$ Cu este 11,557(2) Å, iar distanța Cu $\cdots$ Cu între dimeri este 6,033(1) Å. Lanțurile supramoleculare formate interacționează, în continuare, prin intermediul legăturilor π - π *stacking* stabilite între centroizii piridinici ce aparțin la două unități dimerice din lanțuri paralele vecine (Figura 3.21 a), distanța dintre centroizi fiind $Cg_{Py} \cdots Cg_{Py}$ 3,853(4) Å. Aceste interacțiuni continui conduc la formarea în cristal a straturilor supramoleculare. Separarea Cu $\cdots$ Cu ce aparțin diferitor lanțuri paralele este de 8,660(1) Å.

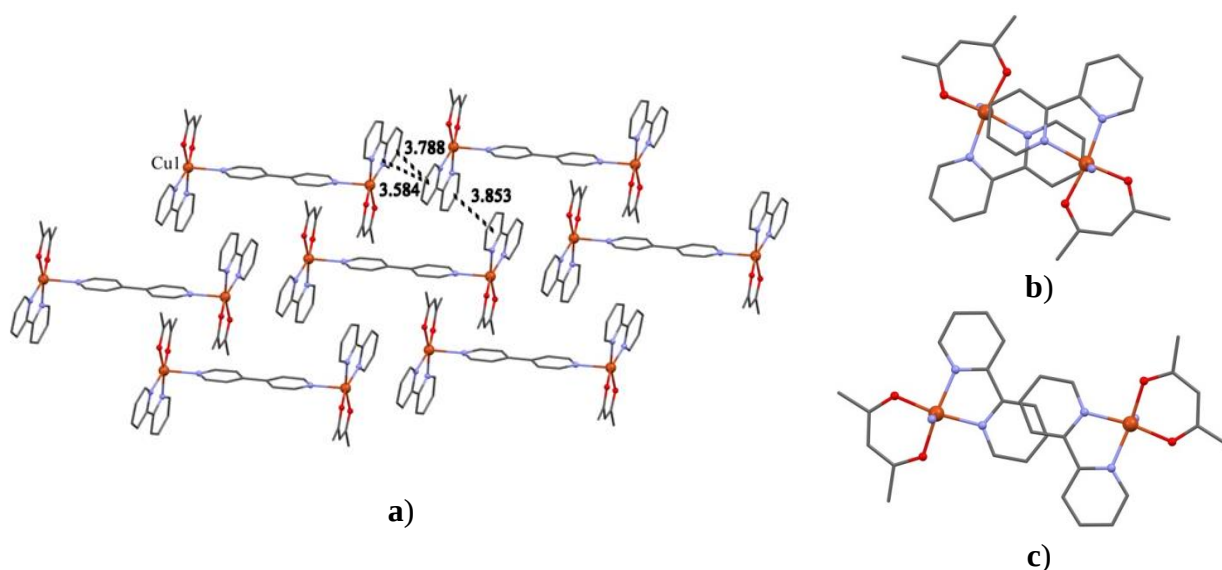


Fig. 3.21. Fragment din diagrama de împachetare pentru compusul **11** (a), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile dinucleare intralanț (b), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între unitățile dinucleare ale lanțurilor vecine (c)

În structura **12**, la nivel de împachetare, se poate observa un motiv asemănător cu cel din **11** prin generarea unor lanțuri liniare supramoleculare de complecși dinucleari (Figura 3.22 a).

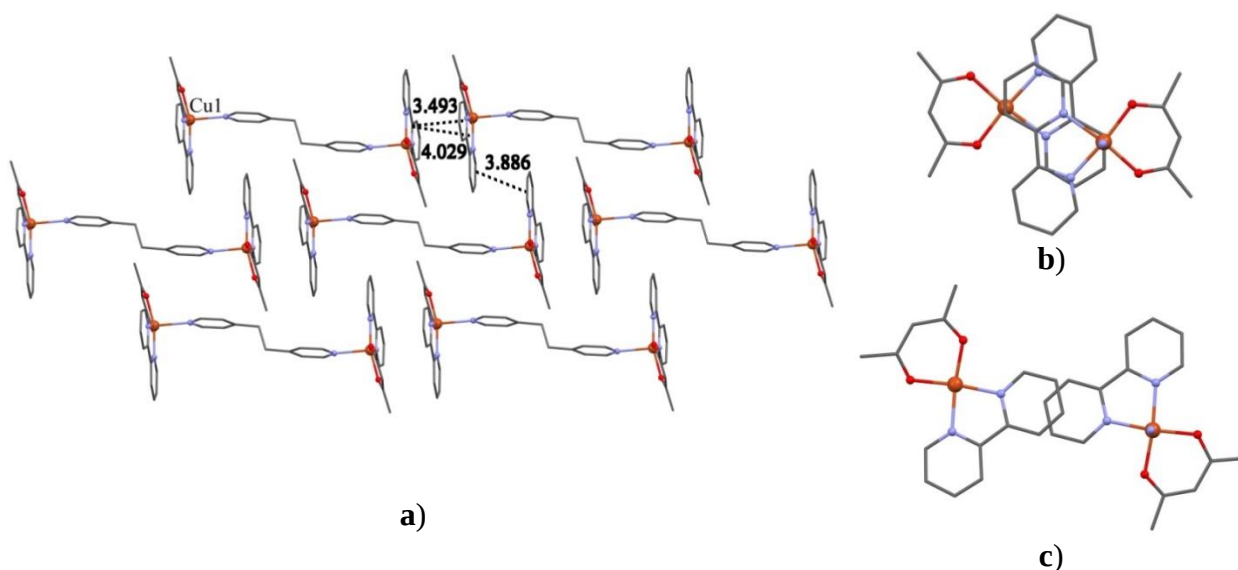


Fig. 3.22. Fragment din diagrama de împachetare în compusul **12** (a), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile dinucleare intralanț (b), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între unitățile dinucleare ale lanțurilor vecine (c)

Acest tip de arhitectură se datorează interacțiunilor slabe de tip π - π *stacking* stabilite între inelul piridinic al unei unități dinucleare și ciclul chelat din cinci atomi al altei unități dinucleare ($\text{Cg}_{\text{py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Mac}}$ 3,493(4) Å), precum și între ciclurile chelate din cinci atomi ale acestor dimeri

$Cg_{Mac} \cdots Cg_{Mac}$ 4,029(4) Å, rezultând astfel o distanță interplanară de 3,306(3) Å între cele două unități și 5,829(2) Å între atomii de metal conectați printr-un centru de inversie (Figura 3.22 a, b). Unitățile dinucleare unite prin centru de inversie interacționează între ele prin intermediul legăturilor π - π *stacking* ce acționează între centroizii piridinici din lanțurile vecine $Cg_{py} \cdots Cg_{py}$ 3,886(6) Å, rezultând astfel o distanță interplanară medie de 3,38976(9) Å între cele două unități, iar distanța Cu $\cdots$ Cu fiind de 8,930(1) Å (Figura 3.22 c). Împachetarea cristalină în **12** este mult mai efectivă, datorită flexibilității punții etan și ariei de suprapunere mai mare în comparație cu **11**, în care *acac* nu participă la interacțiunile *stacking*. La nivel supramolecular se observă generarea unui motiv *stacking* homomeric infinit de tip *bpy* $\cdots$ *bpy*.

În continuare, analizând structura complexului **13** se poate menționa că este asemănătoare compușilor **11** și **12**, iar în compoziția sa conține blocuri de construcție mononucleare [Cu(AA)(BB)]⁺ (AA=*acac* și BB=*phen*) unite prin ligandul exo-bidentat rigid *bipy*, cu rol de punte, în specii dinucleare cationice, sarcina cărora este compensată de anionii BF₄⁻. Compusul **13** cristalizează în sistemul cristalin ortorombic, grupul spațial *Pmna* (Tabelul 2.3). Poliedrul de coordinare al atomului de cupru prezintă o piramidă tetragonală de tip 4+1 cu setul de atomi donori N₃O₂, planul bazal al căruia este format din doi atomi de oxigen ce provin de la un *acac* cu distanța Cu—O 1,915(3) Å și doi atomi de azot ai ligandului chelatic *phen* cu distanța Cu—N 2,003(3) Å (Anexa 2). Poziția apicală este ocupată de atomul de azot ce aparține ligandului cu funcție de punte *bipy* la distanța Cu—N 2,303(4) Å (Figura 3.23 a)

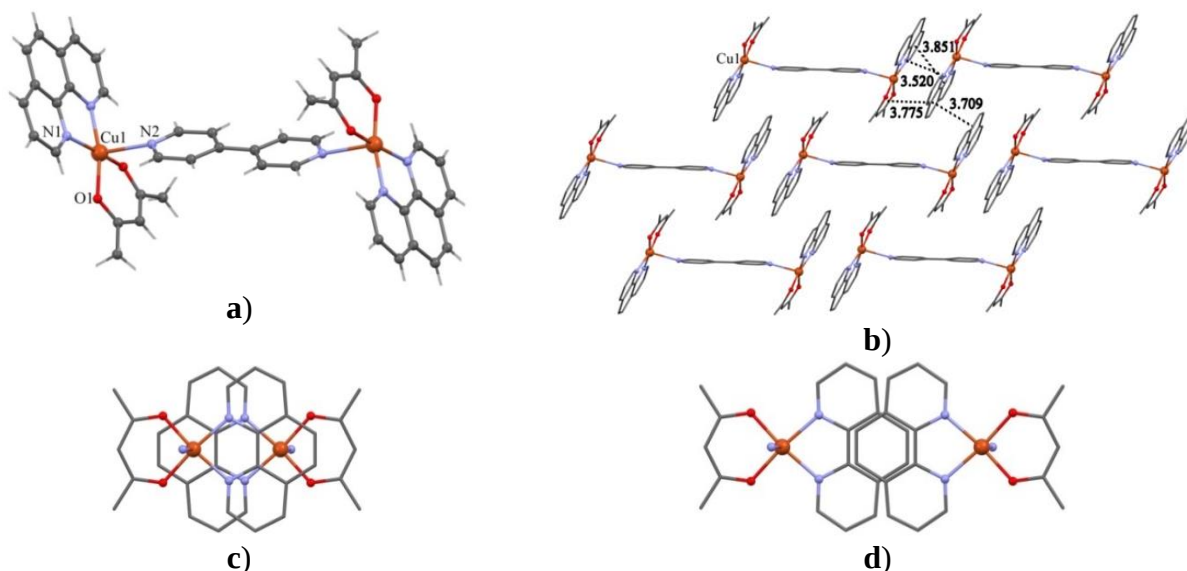


Fig. 3.23. Structura unității cationice dinucleare în **13** (a), fragment din diagrama de împachetare în compusul **13** (b), modul de realizare a interacțiunilor π - π *stacking* dintre unitățile dinucleare intralanț (c), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între unitățile dinucleare ale lanțurilor adiacente (d)

La nivel de împachetare în complexul **13**, se observă formarea lanțurilor supramoleculare stabilizate de interacțiunile π - π *stacking* dintre unitățile dinucleare cu implicarea ciclurilor chelate. Aria de suprapunere include inelele piridinice ale liganzilor chelatici *phen* $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,851(2) Å, cicluri chelate de cinci atomi $\text{Cg}_{\text{M}} \cdots \text{Cg}_{\text{M}}$ 3,520(2) Å, precum și ciclul chelat din șase atomi cu inelul fenilic al *phen* $\text{Cg}_{\text{Mac}} \cdots \text{Cg}_{\text{Ph}}$ 3,775(2) Å (Figura 3.23 b, c). Lanțurile supramoleculare, în continuare, interacționează între ele prin intermediul legăturilor noncovalente π - π *stacking* dintre inelele fenilice $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{Ph}}$ 3,709(2) Å ale liganzilor chelatici *phen* din lanțuri adiacente (Figura 3.23 b, d). Analizând arhitectura supramoleculară putem menționa, că datorită unei suprafețe aromatice extinse a *phen*, are loc alternarea a două moduri de interacțiuni *stacking*: interacțiunile duble între *acac* și *phen* cu interacțiunile între fragmentele *phen*, conducând la formarea lanțurilor supramoleculare infinite. Distanța $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ intramoleculară este de 11,652(1), între dimeri este de 5,198(1) Å, iar dintre dimerii vecini ce aparțin diferitor lanțuri această distanță are valoarea de 8,893(1) Å. Analiza împachetării cristaline a compușilor **11-13** relevă repetabilitatea remarcabilă și similitudinea motivelor structurale datorită interacțiunilor π - π *stacking* care implică metalocicluri, fapt ce încă o dată evidențiază robustitatea acestor interacțiuni. Aceasta ne permite să sperăm la posibilitatea de a prezice astfel de interacțiuni și motive structurale în cristalele compușilor similari noi, fiind o observație extrem de importantă la dezvoltarea ingineriei cristalelor.

Compusul **14** cu compoziția $[[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{bpy})_2]](\text{BF}_4)_4$ cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ (Tabelul 2.3) și reprezintă un exemplu neobișnuit, datorită prezenței unităților structurale cristalografic independente de tip monomer și dimer. În ambele specii cationice, stereochemia ionilor Cu(II) este de pătrat-piramidală formată de setul de atomi donori N_2O_3 cu numărul de coordinare 4+1.

În monomerul cationic $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$, molecula de apă ocupă poziția apicală și este la distanța 2,338(6) Å de atomul central de metal, iar deplasarea atomului de Cu din planul bazal este 0,159(3) Å în direcția moleculei apicale. În cationul dinuclear centrosimetric, fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]^+$ sunt unite în dimer, datorită interacțiunii intermoleculare slabe dintre atomul de cupru și atomul de oxigen al *acac* din cationul centrosimetric adiacent, cu distanța de 2,770(5) Å (Figura 3.24 b), care poate fi atribuită ligăturilor semicoordinative [313]. Unitățile mononucleare, legate prin centru de simetrie, interacționează prin interacțiuni puternice π - π *stacking* în care sunt implicați ambii liganzi, care se suprapun la o distanță interplanară de 3,283(3) Å, formând un dimer supramolecular. Acești dimeri, în continuare, sunt uniți prin interacțiuni π - π *stacking* la care participă numai ligandul *bpy*, conducând astfel la generarea lanțurilor supramoleculare infinite (Figura 3.24 a). Distanțele $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ alternează în lanț având

valorile intra și interdimer 4,956(1) și 7,520(1) Å, respectiv. Interacțiunile π - π *stacking* au loc între ciclurile metalochelate din cinci atomi, $Cg_M \cdots Cg_M$ 3,737(3) Å, între ciclul metalochelat din șase atomi și inelul piridinic, $Cg_{Mac} \cdots Cg_{Py}$ 3,995(4) Å, precum și între inelul piridic și ciclul metalochelat din cinci atomi, $Cg_{Py} \cdots Cg_M$ 3,718(4) Å (Figura 3.24 a). Între entitățile dimerice $[Cu_2(acac)_2(bpy)_2]$ unite prin centru de inversie, de asemenea, se identifică interacțiuni π - π *stacking* ce apar între liganzii *bpy* cu o distanță interplanară de 3,216(3) Å, ceea ce duce, în continuare, la propagarea lanțurilor supramoleculare. Aici interacțiunile π - π *stacking* au fost depistate între inelul piridinic al unui dimer și inelul piridinic al altui dimer, $Cg_{Py} \cdots Cg_{Py}$ 3,812(5) Å, între inelul piridinic și metalociclu, $Cg_{Py} \cdots Cg_M$ 3,700(5) Å, precum și între ciclurile chelate din cinci atomi, $Cg_M \cdots Cg_M$ 3,391(4) Å (Figura 3.24 b). Distanța $Cu \cdots Cu$ intradimeri este de 3,330(1) Å, pe când cea dintre dimeri în lanțurile supramoleculare este de 4,906(1) Å. E de menționat, că în dimerul format, datorită legăturii semicoordinative, orientarea reciprocă a blocurilor este similară dimerului format de unitățile mononucleare, iar modul de suprapunere este diferit. Împachetarea cristalină relevă două tipuri de lanțuri supramoleculare paralele care se dezvoltă de-a lungul axei cristalografice *b* (Figura 3.24 c).

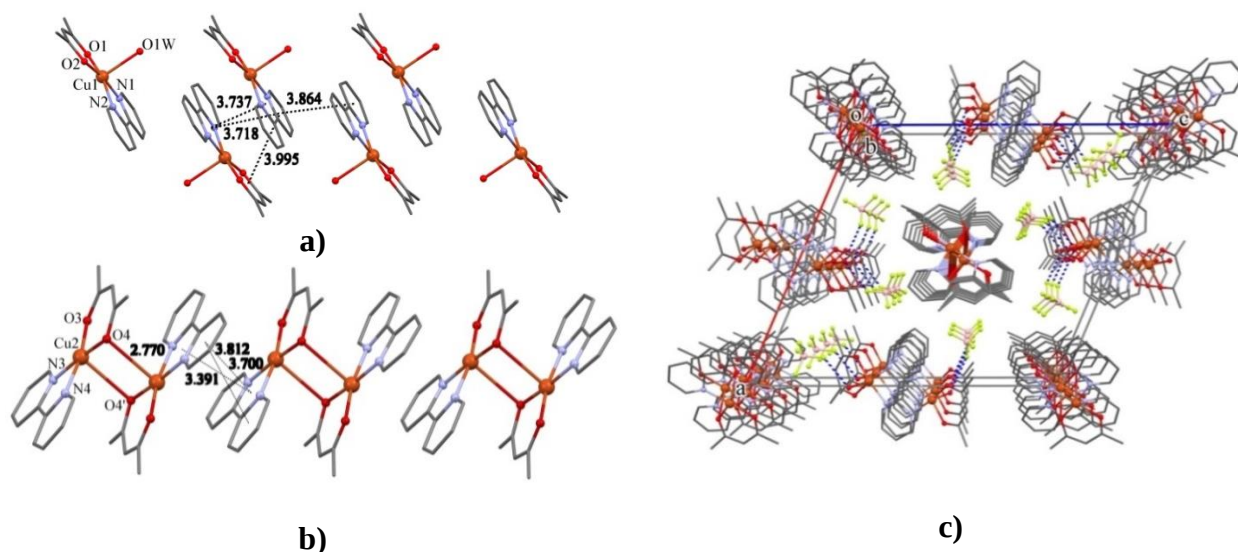


Fig. 3.24. Lanțuri supramoleculare infinite generate prin interacțiuni π - π *stacking* în compusul 14: între unitățile mononucleare $[Cu(acac)(bpy)(H_2O)]$ (a), între fragmentele dinucleare $[Cu_2(acac)_2(bpy)_2]$ (b), împachetarea cristalină ce ilustrează două tipuri de lanțuri supramoleculare paralele care se dezvoltă de-a lungul axei cristalografice *b* (c)

În rezultatul studiului și analizei interacțiunilor π - π *stacking* din compușii mononucleari și dinucleari ce conțin blocul de construcție $[Cu(AA)(BB)]^+$, este vizibil că interacțiunile π - π *stacking* identificate în complexii mononucleari rămân caracteristice și pentru structurile complexelor dinucleari. Astfel, studiul nostru dovedește fiabilitatea sintonului supramolecular

bazat pe interacțiunile dintre unitățile plan - pătrate ale Cu(II), formate de liganzii *acac/sal* și liganzii chelatici neutri aromatici cu atomi donori N,N.

Analiza suprafeței Hirshfeld, realizată cu ajutorul programului CrystalExplorer 17.5 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, $\text{C}\cdots\text{H}$ și $\text{H}\cdots\text{H}$, cu valorile corespunzător 21,8% și 38,8% (în **11**), 19,8% și 39,7% (în **12**) (Figura 3.25).

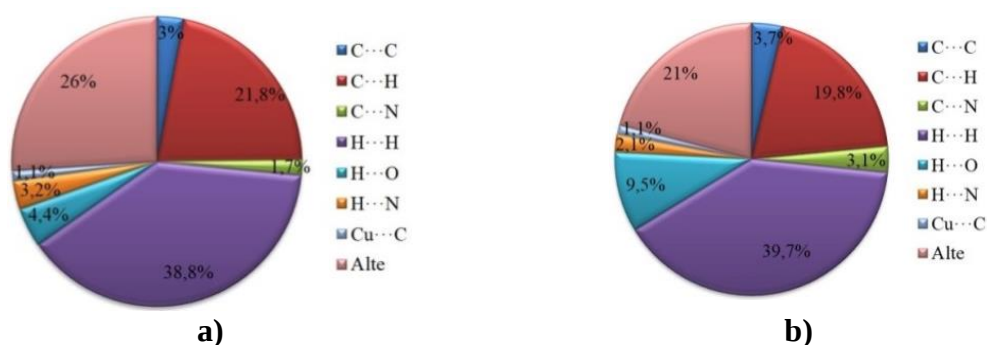


Fig. 3.25. Diagramele de distribuție a interacțiunilor intermoleculare pe baza analizei graficelor de amprentă ale SH pentru compușii 11 (a) și 12 (b)

Pentru fiecare compus s-a calculat contribuția interacțiunilor $\text{C}\cdots\text{C}$, care preponderent corespund interacțiunilor slabe de tip π - π *stacking*. Contribuția acestor interacțiuni este 3% și 3,7%, respectiv, din suprafețele Hirshfeld și apar pe graficele de amprentă ca un triunghi unic la aproximativ $d_e = d_i \approx 1,8$ Å (Figura 3.26).

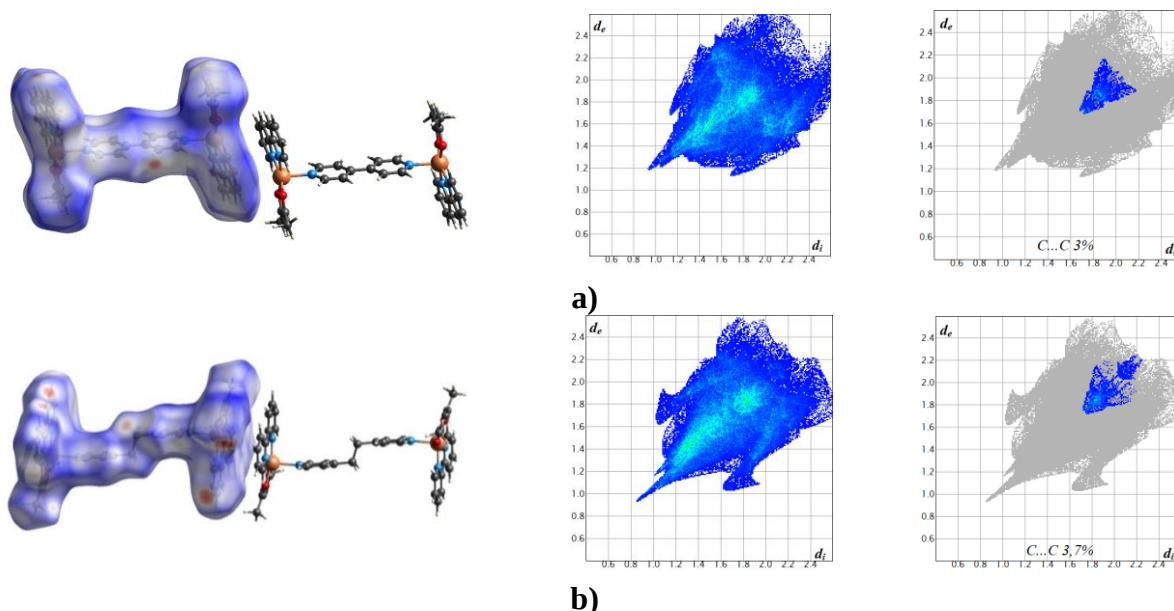


Fig. 3.26. Suprafețele Hirshfeld d_{norm} cu relevarea interacțiunilor de tip π - π *stacking* și reprezentarea contribuției acestora prin digramele de amprentă pentru structurile compușilor 11 (a) și 12 (b)

În rezultatul evaluării valorii energetice de interacțiune a moleculelor vecine situate la distanța de 3,8 Å, putem menționa că energia totală de interacțiune E_{tot} variază între -41,1 kJ/mol și -47,7 kJ/mol (Figura 3.27).

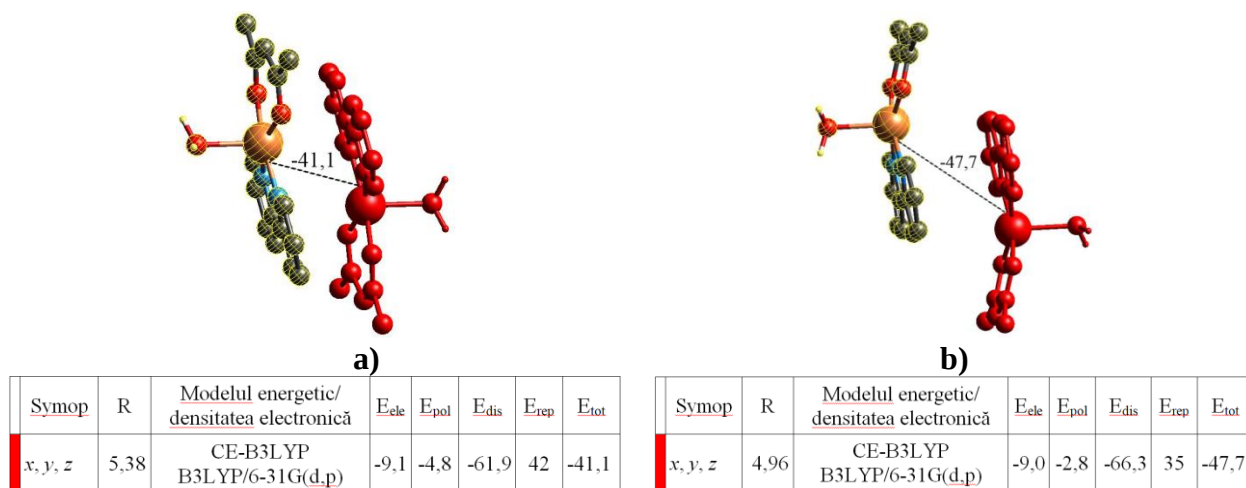


Fig. 3.27. Reprezentarea interacțiunilor π - π stacking dintre dimerii autoasamblați cu notarea energiei totale (kJ/mol) în 11 (a) și în 12(b)

Pentru obținerea unei viziuni mai bune asupra interacțiunilor π - π stacking și pentru înțelegerea factorilor electronici asociați acestora s-au generat suprafețele potențialelor electrostatice pentru doi reprezentanți dinucleari **11** și **12** din acest capitol, folosind metode cuantice (Figura 3.28).

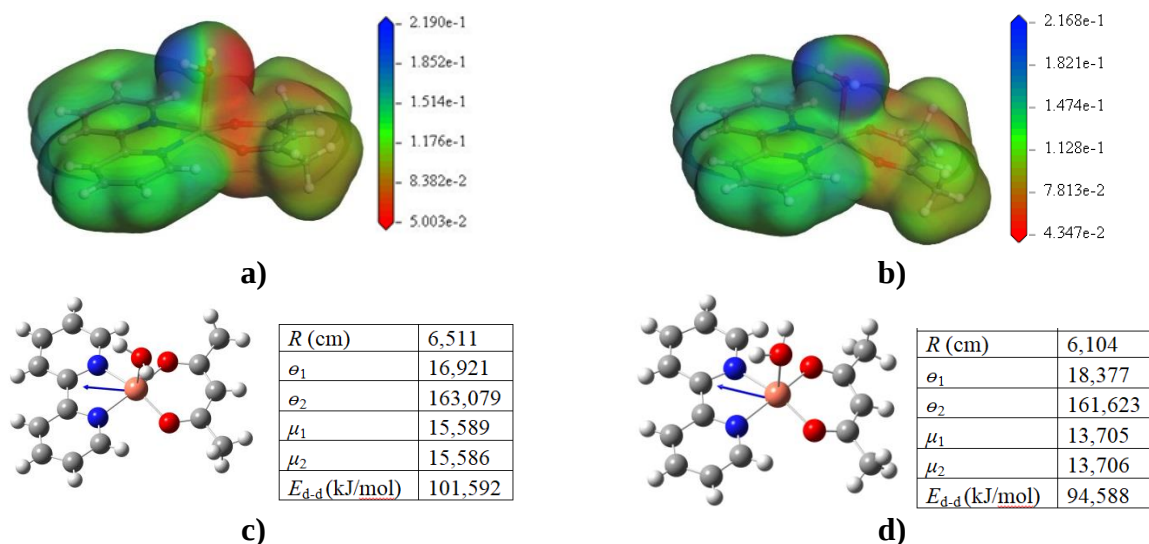


Fig. 3.28. Reprezentarea hărților potențialului electrostatic: pentru compusul 11(a) și compusul 12(b) și a vectorului de polarizare cu unele caracteristici electrostatice pentru dimerii de tip stacking în 11(c) și în 12(d)

Hărțile potențialelor electrostatice indică la o polarizare a moleculelor, ilustrată prin zone de diferite culori. În zonele de culoare roșie, energia potențială electrostatică este cea mai mică, ceea ce indică la un exces de electroni, iar în zonele albastre energia potențială electrostatică este cea mai mare și acestea sunt caracterizate printr-un deficit de electroni (Figura 3.28) În rezultatul polarizării moleculelor apar interacțiunile dipol-dipol, energia cărora este 101,592 kJ/mol în **11** și 94,588 kJ/mol în **12**. Aceste interacțiuni electrostatice directe între norii electronici π ai fragmentelor aromatice, de obicei, au impact asupra creării interacțiunilor π - π *stacking*.

3.2. Compuși complecși cu structuri extinse în baza unităților de construcție monocationice $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$

Din cercetările asupra compușilor discreți ce conțin blocul de construcție $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ s-a stabilit că sintonul supramolecular bazat pe interacțiunile π - π *stacking* este stabil și asemănător atât în structurile mononucleare, cât și în cele dinucleare. Motivați de aceste observații, s-a planificat crearea compușilor cu structură extinsă ce conțin acelaș bloc de construcție și studiul sintonului supramolecular format. Ca urmare s-a reușit obținerea a trei compuși coordinativi de tip polimer unidimensional **15-17**. În rezultatul reacției template dintre *Hacac*, *bipym* și percloratul de cupru(II) în etanol s-a obținut polimerul coordinativ **15** (Figura 3.29).

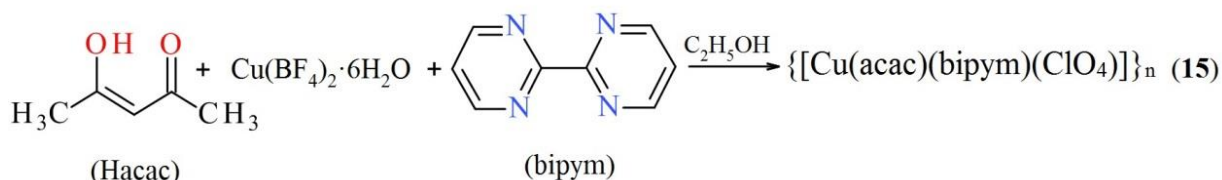


Fig. 3.29. Schema de obținere a compusului 15

Compusul **15**, [304] cristalizează în sistemul cristalin monoclinic, grupul spațial $P2_1/n$ (Tabelul 2.3). Ioni metalici adoptă o stereochemie de tip octaedru format de setul de atomi donori N_2O_4 , planul ecuatorial al cărui este format de liganzii N,N'-chelatic *bipym* și O,O'-chelatic *acac*. În acest compus atomul de cupru este hexacoordinat, spre deosebire de modul de coordonare stabilit pentru compușii anteriori. Legăturile apicale Cu—O, stabilite între ionul metalic și doi atomi de oxigen care provin de la doi anioni de perclorat cu valorile Cu(1)—O(3) 2,714(3) Å și Cu—O(5) 2,777(3) Å, sunt mult mai lungi decât legăturile Cu—O și Cu—N din planul ecuatorial care sunt egale cu: Cu(1)—O 1,898(2) Å și 1,892(2) Å, Cu(1)—N 1,987(2) Å și 1,999(2) Å (Anexa 2). Ca urmare, în cristal, fragmentele $\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipym})\}$ sunt unite prin

anionii de perclorat, care îndeplinesc funcția de ligand punte, astfel rezultând lanțuri polinucleare neutre $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipym})\text{ClO}_4]_n$ (Figura 3.30 a).

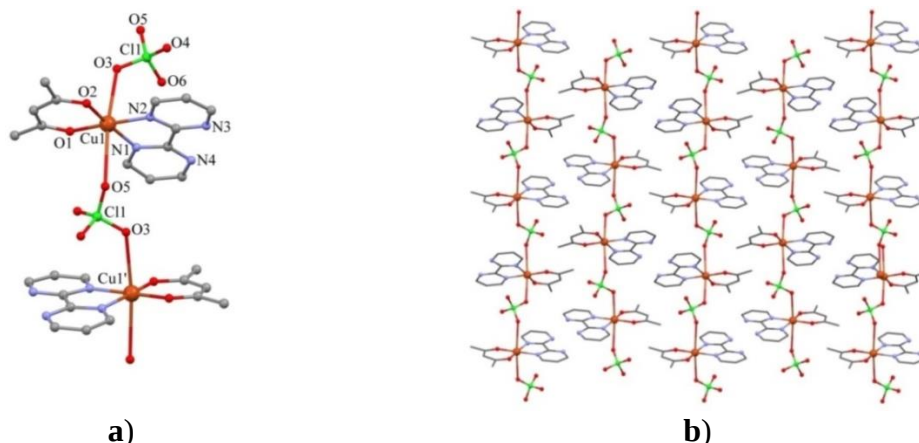


Fig. 3.30. Structura cristalină a compusului 15 (a), fragment din diagrama de împachetare pentru compusul 15 (b)

La nivel de împachetare, lanțurile coordinative se desfășoară de-a lungul axei cristalografice c (Figura 3.30 b) și în acest caz, între fragmentele chelatrice nu sunt identificate interacțiuni de tip π - π *stacking*. Cauza lipsei acestor interacțiuni este prezența anionului apical voluminos de ClO_4^- care împiedică apropierea fragmentelor $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$.

Compusul **16** reprezintă un polimer coordinativ 1D care a fost obținut în rezultatul reacției dintre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în soluție mixtă metanol/dmf, *bpy* și ligandul exo-bidentat *bipy* în prezența *Hacac* (Figura 3.31).

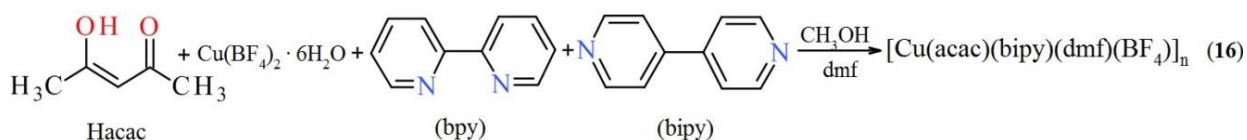


Fig. 3.31. Schema de obținere a compusului 16

Acest compus cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/c$ (Tabelul 2.3). Structura cristalină a acestui compus relevă lanțuri polimerice de tip *zig-zag* în care ionii $\text{Cu}(\text{II})$ sunt uniți prin intermediul liganzilor exo-bidentati rigizi *bipy* ce îndeplinesc funcția de punte (Figura 3.32). Fiecare ion de metal este hexacoordinat și adoptă o stereochimie de tip bipiramidă tetragonală (4+1+1), planul ecuatorial N_2O_2 al căreia este format din doi atomi de oxigen care aparțin unui ligand *acac* și doi atomi de azot ce provin de la două fragmente *bipy*, iar pozițiile apicale fiind ocupate de anionul BF_4^- și o moleculă de *dmf*. Distanțele în planul ecuatorial sunt $\text{Cu}-\text{O}$ 1,927(4) și 1,931(3) Å, $\text{Cu}-\text{N}$ 2,021(3) și 2,039(4) Å, iar în poziții apicale sunt egale cu $\text{Cu}-\text{O}_{(\text{apical})}$ 2,312(4) Å și $\text{Cu}-\text{F}_{(\text{apical})}$ 2,704(5) Å (Anexa 2). Separarea $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ prin *bipy* de-a

lungul lanțului este una destul de mare, având distanța de 11,1616(8) Å, iar cea de la un atom de cupru până la următorul cel mai apropiat de-a lungul lanțului este cu mult mai mare și are valoarea de 16,6215(9) Å. Unghiul de valență N—Cu—N este egal cu 93,3(1)°, iar unghiul Cu···Cu···Cu este 96,44(1)° (Anexa 2).

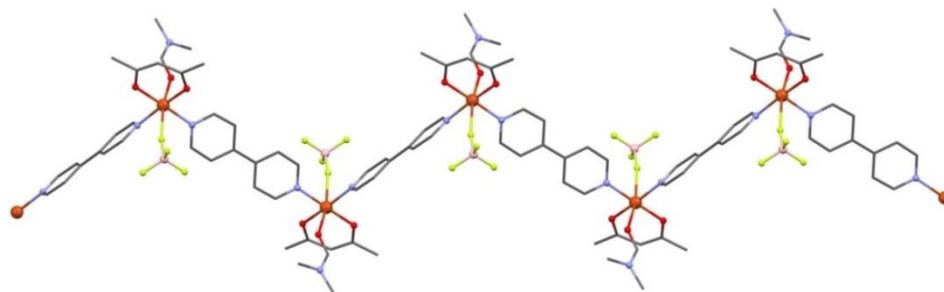


Fig. 3.32. Structura de tip lanț zig-zag a compusului 16

Compusul **17** cu compoziția $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpe})(\text{NO}_3)]_n$ a fost obținut sub formă de cristale verzi, în rezultatul interacțiunii dintre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și *bpe* în soluție mixtă de CHCl_3/thf , în prezența *Hacac* (Figura 3.33).

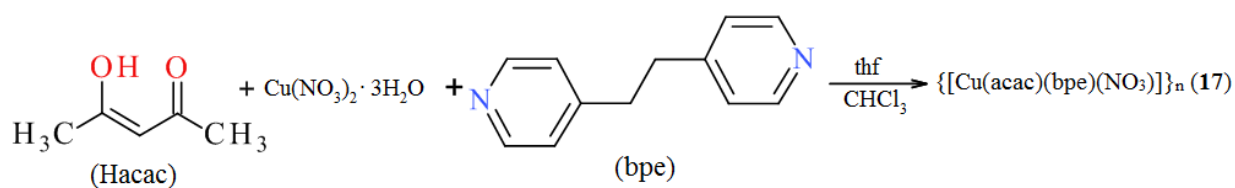


Fig. 3.33. Schema de obținere a compusului 17

Analiza prin difracție de raze X pe monocristal a relevat că compusul **17** cristalizează în sistemul ortorombic, grupul spațial *Pbca* (Tabelul 2.3.). Studiul structural al acestui compus indică formarea unei structuri polimerice 1D de tip lanț zig-zag, în care ionii de Cu(II) sunt uniți prin liganzi exo-bidentați flexibili *bpe* cu funcție punte (Figura 3.34).

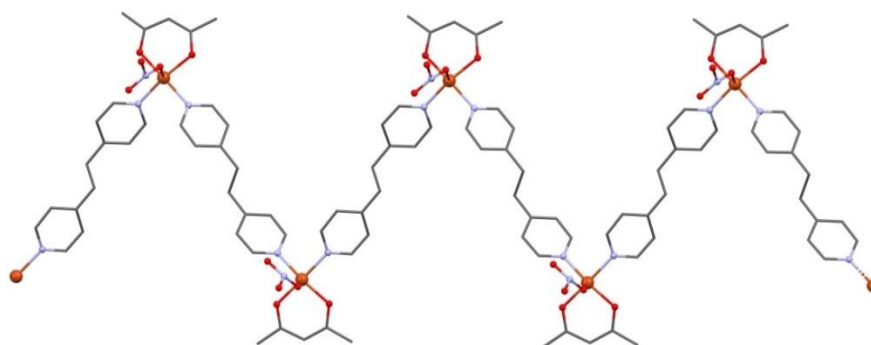


Fig. 3.34. Structura de tip lanț zig-zag a compusului 17

Ionul Cu(II) prezintă o geometrie de piramidă tetragonală cu numărul de coordinare 4+1.

Atomii donori N_2O_2 situați în planul ecuatorial sunt furnizați de către *acac* și de doi liganzi punte *bpe*, iar poziția apicală fiind ocupată de anionul NO_3^- . Distanțele în planul ecuatorial sunt Cu—O 1,920(3) Å, 1,9351(3) Å, Cu—N 2,01721(5) Å, 2,025(5) Å, iar pe apicală Cu—O_(apical) 2,251(8) Å (Anexa 2). Distanța Cu···Cu prin *bpe* de-a lungul lanțului este de 13,2077(9) Å, iar cea de la un atom de cupru până la următorul cel mai apropiat de-a lungul lanțului este 15,736(1) Å. Unghiul de valență N—Cu—N este egal cu 90,2(2)°, iar unghiul Cu···Cu···Cu are valoarea 73,13(2)°.

În baza studiului și analizei comparative ale compușilor cu structură discretă și extinsă caracterizați mai sus, e observabil că fragmentele [Cu(*acac*)(*bpy*)], [Cu(*acac*)(Me₂*bpy*)], [Cu(*acac*)(*phen*)], sau [Cu(*sal*)(*bpy*)], [Cu(*sal*)(*bipym*)], [Cu(*sal*)(Me₂*bpy*)], în complexii de cupru(II) cu geometrie de piramidă tetragonală participă la stabilirea interacțiunilor de tip π - π *stacking* cu implicarea ciclurilor metalo-chelate. De asemenea, s-a observat că, în compușii **15** și **16**, numărul de coordinare 6 împiedică apariția acestor interacțiuni, iar în structura compusului **17**, în lipsa ligandului aromatic chelat, se relevă interacțiuni de tip C-H··· π care implică metalociclul și grupa metilenă a ligandului *bpe* din lanțul adiacent, distanța C(sp²)···Cg_{Mac} fiind 3,690(8) Å. Interacțiunile de tip π - π *stacking* duc la formarea sintonului supramolecular fiabil și potrivit pentru generarea unui motiv supramolecular robust. Pentru investigarea fiabilității acestui sinton supramolecular, folosind BDSC (versiunea 2.03, 2019), au fost analizate un șir de structuri disponibile care conțin fragmentul planar [Cu(*acac*)(*phen*)], [Cu(*acac*)(*bpy*)] sau [Cu(*acac*)(Me₂*bpy*)], în ceea ce privește interacțiunile de tip π - π *stacking* din aceste sisteme.

3.3. Analiza statistică și comparativă a compușilor discutați în lucrare vis-a-vis de sistemele [Cu(AA)(BB)]⁺ din literatură

Interesul tot mai mare, necesitatea unui studiu minuțios și evidențierea unor regularități stabile repetabile a interacțiunilor intermoleculare din compușii 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 [264, 284].

Pentru studiul sistematic al geometriei interacțiunilor π - π *stacking* cu implicarea inelului chelat în structurile compușilor complecși de Cu(II) cu stereochemie de piramidă tetragonală a fost efectuată o analiză statistică a datelor din literatură ce reflectă geometria acestor interacțiuni în compuși ce conțin fragmentele [Cu(*acac*)(*phen*)], [Cu(*acac*)(*bpy*)] și [Cu(*acac*)(Me₂*bpy*)]. Rezultatele din BDSC au evidențiat 31 de exemple cu fragmentul [Cu(*acac*)(*phen*)], 18 complecși - [Cu(*acac*)(*bpy*)] și 4 exemple - [Cu(*acac*)(Me₂*bpy*)]. În studiul statistic efectuat au fost antrenate 53 de structuri, 12 din care sunt originale din lucrarea dată. Pentru o analiză

riguroasă a interacțiunilor intermoleculare π - π *stacking* între fragmentele [Cu(acac)(AA)], în care AA denotă *phen*, *bpy* sau *Me₂bpy*, s-au stabilit un set de criterii pentru identificare în BDSC, din care cel puțin unul din ele a fost îndeplinit. Primul criteriu presupune că distanța dintre centroizii inelelor aromatice ale fragmentelor [Cu(acac)(AA)] vecine să fie 4,6 Å [71]; al doilea criteriu presupune că distanța dintre centrele inelului aromatic și metalociclu să fie mai mică de 4,3 Å, iar al treilea criteriu impune ca distanța dintre centroizii ciclurilor chelate să fie sub 4,2 Å. Doar una din cele 53 de structuri analizate n-a evidențiat interacțiuni π - π *stacking*.

3.3.1. Interacțiuni de tip π - π *stacking* între fragmentele [Cu(acac)(*phen*)]

În rezultatul studiului și analizei compușilor ce conțin în compoziția sa fragmentele [Cu(acac)(*phen*)] s-a observat că molecula de *phen*, care coordonează la ionul de cupru, formează un sistem aromatic planar extins, format din patru inele condensate ce aparțin atât ligandului de *phen*, cât și metalociclului său. Folosind criteriile menționate mai sus, s-au identificat 31 de structuri cu 127 cele mai scurte distanțe dintre centroizi, în care se includ și 7 structuri din lucrarea dată. Din toate structurile, doar într-un complex se evidențiază orientarea paralelă ((“*head-to-head*”) [282], ca urmare în toate celelalte structuri prevalează modul antiparalel al fragmentelor ((“*head-to-tail*”) (Figura 3.35), care dezvăluie diferite moduri de suprapunere cu distanțele intermoleculare Cu...Cu diferite în interiorul dimerului format prin interacțiuni π - π *stacking*, indiferent implicarea sau nu a metalociclurilor.

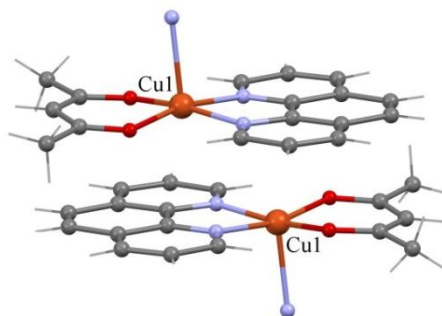


Fig. 3.35. Orientarea antiparalelă (“*head-to-tail*”) a fragmentelor [Cu(acac)(*phen*)]

În baza analizei preliminare a posibilelor moduri geometrice de aranjament ce ar duce la interacțiuni, au fost identificate șase tipuri de suprapunere a fragmentelor ce interacționează prin interacțiuni π - π *stacking* (Figura 3.36). Grupul de structuri care se suprapun după modul I (Figura 3.36 a) este cel mai voluminos și include 18 structuri și 89 cele mai scurte distanțe dintre centroizi. Au fost măsurate distanțele dintre centroizii anumitor cicluri din dimerul format prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking*: $Cg_{Py}-Cg_{Py}$, $Cg_{Ph}-Cg_{Py}$, $Cg_{Ph}-Cg_{Ph}$, $Cg_{Py}-Cg_M$, $Cg_{ac}-Cg_{Py}$,

$Cg_{Ph}-Cg_M$, $Cg_{Ph}-Cg_{ac}$, $Cg_{ac}-Cg_M$ și $Cg_{ac}-Cg_{ac}$ (Anexa 4). Aceste distanțe denotă separările între centroizii a două fragmente piridinice, un fragment piridinic și unul de tip fenil (C_6), între două inele fenilice, un fragment piridinic și două cicluri chelate, între inelul fenil și de tip chelat sau dintre două cicluri chelate, respectiv. S-a observat că în structurile cu distanța $Cu\cdots Cu$ relativ mică (3,562-5,604 Å), suprapunerea are loc conform modurilor **I** (18 exemple) și **VI** (4 exemple) (Figura 3.36 a, f). Modul **I** de suprapunere prezintă zona cea mai numeroasă și include atât inelele chelate, cât și inelele fenilice [122, 151, 280, 314, 315], iar conform modului **VI** se suprapun numai metalociclurile formate de *acac* cu ionul de metal [155, 316] și ca rezultat în aceste structuri distanțele dintre centroizi sunt cele mai scurte 3,200-3,591 Å. În continuare, s-au identificat 6 structuri în care modul de suprapunere are loc conform modului **II** care implică metalociclul format de *phen* și inelul fenil, precum și fragmentele piridinice, iar distanța $Cu\cdots Cu$ variază în intervalul 5,732-6,713 Å (Figura 3.36 b). Modulurile de suprapunere **III** (7 structuri) și **IV** (8 structuri) sunt aproape similare cu cele care se generează interacțiuni $\pi-\pi$ *stacking* între liganzii de *phen*: în **III** are loc suprapunerea dintre fragmentele: fenil $\cdots$ piridină și piridină $\cdots$ piridină, iar în **IV** se suprapun fragmentele fenil $\cdots$ fenil și fenil $\cdots$ piridină (Figura 3.36 c, d) [155, 280, 281, 316, 317]. Distanțele $Cu\cdots Cu$ se află în intervalul 8,344-9,270 Å. S-a observat că în aceste două moduri de suprapunere nu sunt implicate ciclurile chelate.

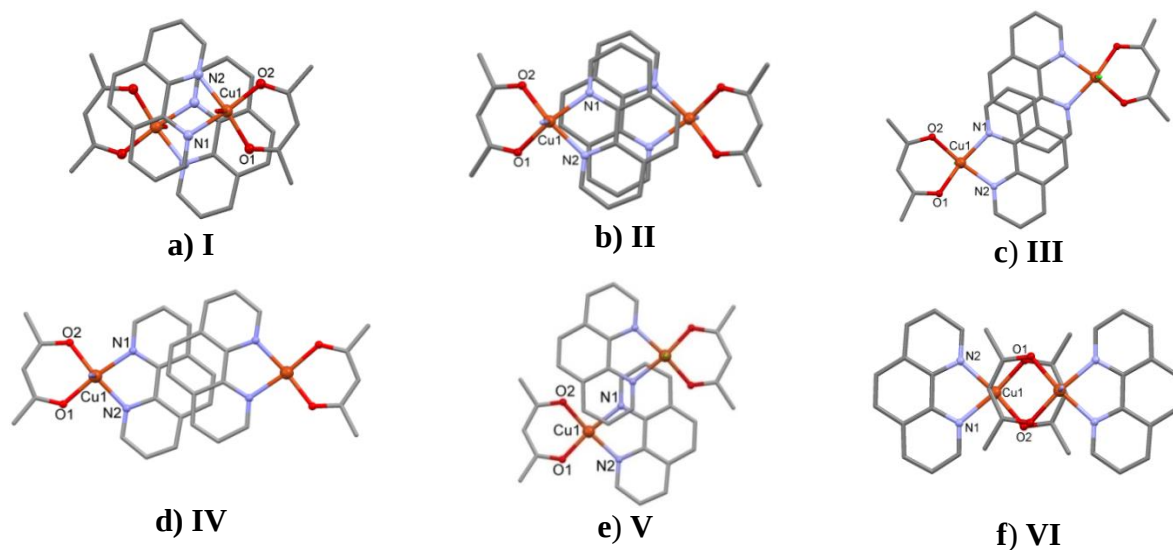


Fig. 3.36. Varietatea modurilor de suprapunere *stacking* între fragmentele [Cu(acac)(phen)]; reprezentare perpendiculară planului de suprapunere al fragmentelor

Printre rezultatele din BDSC au fost identificate numai două structuri în care suprapunerea este conform modului **V**, având zona de suprapunere una mică (Figura 3.36 e), iar distanțele $Cu\cdots Cu$ sunt egale cu 6,591 Å și 6,627 Å, respectiv [150, 317]. Din toate structurile analizate, doar într-o structură cristalină (KEBYOG) [280] nu s-a găsit nicio interacțiune $\pi-\pi$

stacking. Rezultatele care reflectă un tablou mai clar al diversificării modurilor de suprapunere prin interacțiuni π - π *stacking* între fragmentele [Cu(acac)(phen)] s-au prezentat în histograma din Figura 3.37.

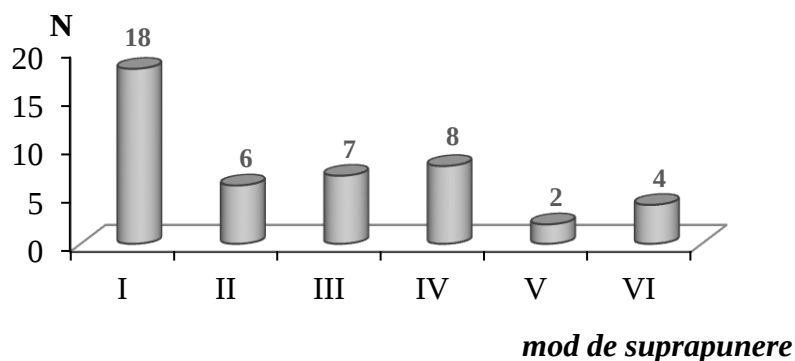


Fig. 3.37. Histograma de distribuție a compușilor conform modurilor de suprapunere a fragmentelor [Cu(acac)(phen)].

3.3.2. Interacțiuni de tip π - π *stacking* între fragmentele [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me₂bpy)]

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*/*Me₂bpy* pot avea două orientări diferite, și anume, paralelă („*head-to-head*”) și antiparalelă („*head-to-tail*”) (Figura 3.38).

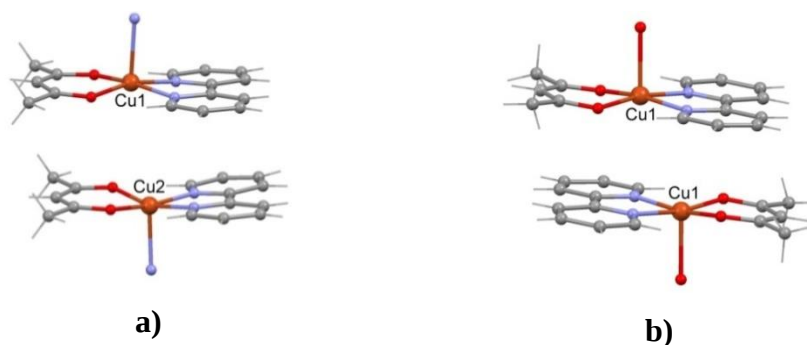


Fig. 3.38. Reprezentarea orientărilor fragmentelor [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me₂bpy)]: orientarea paralelă (a), orientarea antiparalelă (b)

Analizând posibilele moduri de interacțiune dintre fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ sau $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]$ s-au identificat opt tipuri de aranjamente reciproce ale fragmentelor cu evidențierea motivului *stacking* (Figura 3.39). Din numărul total de structuri, 18 au orientare antiparalelă și se suprapun în șase moduri, iar doar 4 structuri sunt orientate paralelă [150, 151, 166, 314, 315]. Au fost analizate distanțele intermoleculare dintre centroizii anumitor inele din dimer: $Cg_{Py}-Cg_{Py}$, $Cg_{Py}-Cg_M$, $Cg_{ac}-Cg_{Py}$, $Cg_{Mac}-Cg_{Mac}$, $Cg_{Mac}-Cg_M$, Cg_M-Cg_M , care denotă separările intermoleculare dintre centroizii celor două fragmente de piridină, un fragment de piridină și ciclurile chelate, dintre centroizii a două cicluri chelate similare sau diferite (Anexa 5). Grupul de structuri care se suprapun conform modului **I** și care este similar cu cel găsit pentru fragmentul $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})]$, este cel mai numeros și include 10 structuri (Figura 3.39 a). În structurile cu distanța $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ relativ scurtă (3,570 Å – 5,829 Å) suprapunerea $\pi-\pi$ *stacking* are loc conform modurilor **I** (10 exemple), **III** (3 exemple) **IV** (1 exemplu), **VI** (3 exemple) și **VIII** (3 exemple). Modul **I** prezintă cea mai extinsă zonă de suprapunere și include atât metalociclurile, cât și inelele aromatice ale *bpy/Me₂bpy* [122, 151, 314, 315], iar pentru al **VI**-lea mod se suprapun numai metalociclurile formate de *acac* [155, 166, 318], ceea ce conduce la cea mai scurtă distanță $\text{Cg}\cdots\text{Cg}$ 3,310-3,495 Å. Suprapunerea conform modului **II** cu distanța $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ în intervalul 7,410-7,820 Å a fost găsită în 5 structuri, în care la interacțiunile $\pi-\pi$ *stacking* participă doar fragmente piridinice ale *bpy/Me₂bpy* (Figura 3.39 b) [122, 150, 151, 315].

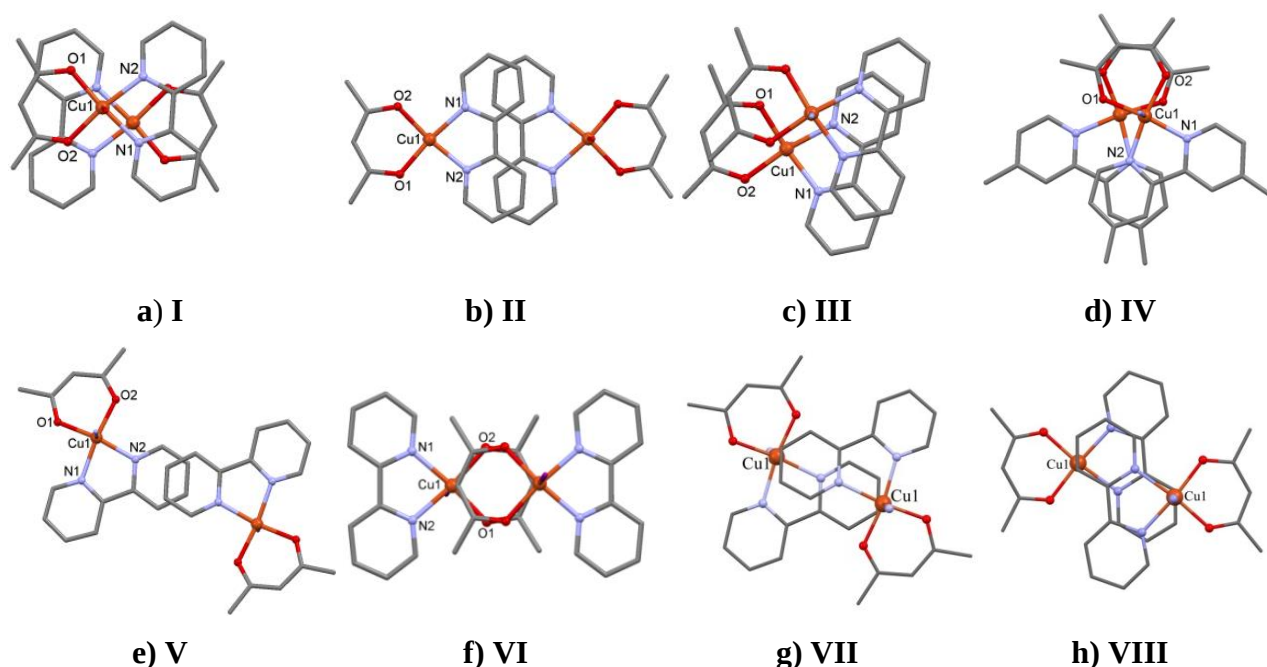


Fig. 3.39. Diverse moduri de suprapunere *stacking* ale fragmentelor $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ sau $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]$; Reprezentarea perpendiculară pe planul fragmentelor suprapuse

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 în **IV** arată o aliniere perfectă față în față și o aranjare neparalelă reciprocă cu deplasare (Figura 3.39 c, d) [122, 150, 151, 166]. Distanțele Cu...Cu variază în intervalul 3,920-4,699 Å. Referitor la modul **V** cu o zonă mică de suprapunere, în literatură s-a identificat un singur exemplu care implică în stivuire numai fragmentele de piridină ale *bpy* cu distanța $Cg_{Py}-Cg_{Py}$ de 3,798 Å, iar distanța Cu...Cu este 8,860 Å [319] (Figura 3.39 e, Tabelul. 3.2).

Cu toate acestea, analizând structurile compușilor dinucleari originali **11** și **12** și modurile de interacțiune $\pi-\pi$ stacking, s-a constatat că împachetările cristaline relevă câte două moduri de suprapunere stacking **V** și **VII** în **11** (Figura 3.21 b, c), iar **V** și **VIII** în **12** (Figura 3.22 b, c). Interacțiunile $\pi-\pi$ stacking care au loc după modul de suprapunere **V** se evidențiază între fragmentele *bpy* din lanțurile adiacente (Figura 3.21 a), iar cele conform modurilor de suprapunere **VII** și **VIII** au loc între fragmentele aromatice intralanț (Figura 3.21 a și Figura 3.22 a). 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 $\pi-\pi$ stacking din compusul dinuclear **14** (Figura 3.24). În rezultatul acestui studiu se poate concluda 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.

În scopul unei generalizări a distribuției referitor la exemplele cu diferite moduri de suprapunere primare prin implicarea interacțiunilor $\pi-\pi$ stacking dintre fragmentele [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me₂bpy)] s-a prezentat o histogramă (Figura 3.40).

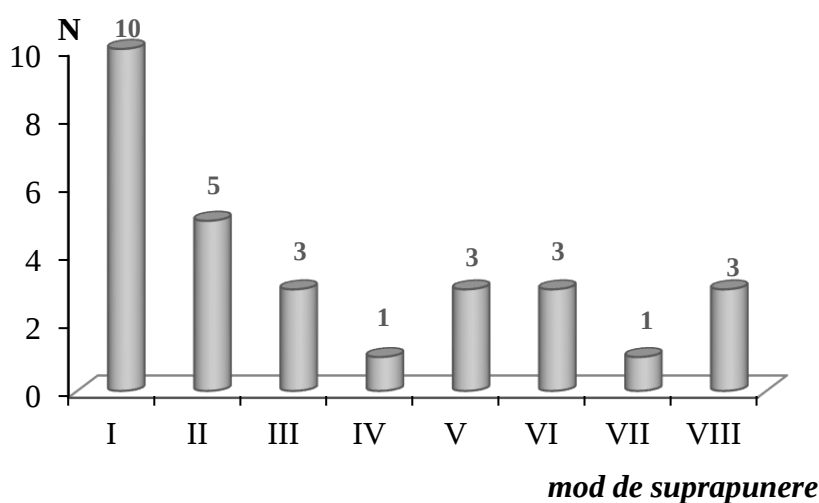


Fig. 3.40. Histograma de distribuție a compușilor conform modurilor de suprapunere a fragmentelor [Cu(acac)(bpy)] sau [Cu(acac)(Me₂bpy)].

3.4. Concluzii la capitolul 3

- Analiza structurilor cristaline a complexelor cu stereochemie piramidal-tetragonală care conțin fragmentul planar complex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{AA})]$, în care *acac* reprezintă acetilacetonat și *AA* denotă 1,10-fenantrolină (*phen*), 2,2'-dipiridină (*bpy*) sau 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridină (*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 structurile acestor compuși complecși, indiferent de natura lor ionică sau neutră. Astfel de interacțiuni nu se observă în structurile complexelor cu stereochemie bipiramidal – tetragonală.
- Interacțiunile de tip π - π *stacking* între fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{AA})]$ cu implicarea metalociclurilor duc la formarea sintonului supramolecular fiabil și previzibil pentru generarea unui motiv supramolecular robust în structura cristalină.
- Analiza structurilor cristaline și a interacțiunilor intermoleculare în compușii discutați dovedește existența interacțiunilor de tip π - π *stacking* dintre ciclurile metalice, determinând aranjamente *față-în-față* cu deplasare sau cu alunecare ale sistemelor cu legături delocalizate. Acest tip de interacțiune dictează doar în rare cazuri orientarea paralelă „*head-to-head*” a fragmentelor suprapuse și alinierea perfectă *față-în-față* în astfel de sisteme.
- Analiza împachetării cristaline a compușilor dinucleari, ce conțin două fragmente $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{AA})]$ unite prin ligand de tip punte **11-13**, de asemenea relevă interacțiuni π - π *stacking* cu implicarea metalociclurilor, confirmă repetabilitatea remarcabilă și similitudinea motivelor structurale, și încă odată evidențiază robustitatea acestor interacțiuni.
- Analiza suprafeței Hirshfeld și calculul energiei interacțiunilor intermoleculare pentru un șir de compuși indică la o contribuție mai semnificativă a interacțiunilor π - π *stacking* la energia totală de interacțiuni intermoleculare și explică stabilitatea lor în cristal. Această concluzie este importantă pentru dezvoltarea și utilizarea ei în ingineria cristalelor.

4. INTERACȚIUNILE SUPRAMOLECULARE ÎN STRUCTURILE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI Cu(II) CE CONȚIN FRAGMENTELE [Cu(phen)]²⁺ ȘI [Cu(bpy)]²⁺

În literatură a fost raportat că unii complecși [Cu(phen)₂] cu configurație răsucită definită de doi liganzi *phen*, fiind practic ortogonali, au fost propuși ca nucleaze sintetice bazate pe metale, capabile de legarea și scindarea ADN-ului [320]. Pe de altă parte, indicatorii corelației dintre boala Alzheimer și asimilarea Cu(II) sunt în creștere, iar compușii chelați de Cu(II) sunt considerați ca o posibilă terapie pentru boala Alzheimer. Specificul deosebit a Cu(II) în comparație cu ale altor metale de tranziție constă în atenuarea fluorescenței peptidei beta-amiloid (Aβ), ceea ce evedențiază contribuția semnificativă la înțelegerea modului de legătură a Cu(II) cu Aβ în soluție [321-324]. Din acest punct de vedere, modul interacțiunilor substrat-receptor și impactul diferitor forțe intermoleculare în sistemul general de interacțiuni sunt printre factorii cheie de raționalizare. Toate acestea ne-au motivat să selectăm mai profund pentru studiu tot ce ține de compușii cu astfel de configurații și, inclusiv, rolul interacțiunilor noncovalente la formarea arhitecturilor supramoleculare în astfel de sisteme cristaline.

4.1. Structuri discrete în combinații complexe *phen* sau *bpy*

O primă gamă de combinații complexe cu structuri discrete reprezintă complecșii mononucleari. Aceștea pot fi atât neutri, în cazul când la Cu(II) coordinează liganzi deprotonați, cât și cationici, în cazul când la ionul central de metal coordinează liganzi sau neutri/deprotonați.

Motivați de interesul progresiv față de compușii coordinativi de Cu(II) cu dimensionalitate redusă, prezentăm în continuare structura a patru compuși complecși mononucleari noi **18-21** obținuți în rezultatul interacțiunii sărurilor de cupru(II) (acetat sau sulfat) cu liganzii chelați *bpy* sau *phen* [182, 325] (Figura 4.1).

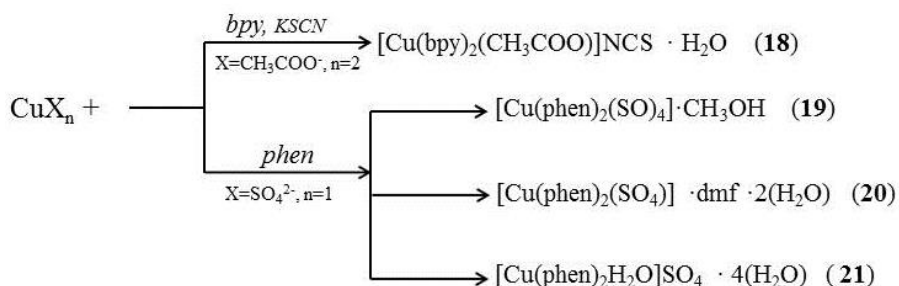


Fig. 4.1. Diagrama schematică de obținere a complecșilor mononucleari ce conțin fragmentele [Cu(phen)]²⁺ și [Cu(bpy)]²⁺

Compusul **18** $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ s-a obținut în rezultatul interacțiunii $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu proligandul anionic linear de tiocianat SCN^- și liganzii dipiridinici *bpy*/*bipy* în amestec de $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ (Anexa 1.2). Ca rezultat s-a stabilit că în compoziția compusului lipsește proligandul cu funcție punte *bipy*. Acest compus mononuclear **18** include unități cationice $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bpy})_2]^+$, iar în sfera exterioară anioni SCN^- și molecule de apă, acestea din urmă mediază anionii și cationii prin intermediul a două legături de hidrogen de tipul $\text{OH}\cdots\text{O}$ și $\text{OH}\cdots\text{N}$, $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{O}(2)$ 2,878(6) Å, $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{N}(5)$ 2,816(9) Å (Anexa 3). Compusul dat cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 a singoniei triclinice (Tabelul 2.3). La centrul metalic coordonează două molecule de *bpy* și un anion CH_3COO^- . Atomul de Cu(II) ajustează o geometrie în formă de piramidă tetragonală ($\tau=0,008$) formată de setul de atomi donori N_4O cu numărul de coordinare 4+1 (Figura 4.2 a), având atomul N(1) al unui din liganzii *bpy* în poziția apicală la distanța 2,185(3) Å (Anexa 2). Planul bazal este format din trei atomi de azot ce provin de la liganzii chelatici *bpy* și un atom de oxigen al anionului de acetat, cu distanța cupru – atomi donori variind între 1,990(3) - 2,039(3) Å (Anexa 2).

Împachetarea cristalină a compusului **18** dezvăluie apariția interacțiunilor π - π *stacking* între două molecule de *bpy* centrosimetrice ce combină cationii $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bpy})_2]^+$ în lanțuri supramoleculare de-a lungul direcției cristalografice [011] și formarea canalelor care sunt ocupate de anionii SCN^- și moleculele de apă (Figura 4.2 b și c). Analizând această arhitectură supramoleculară s-a observat că liganzii *bpy* sunt antrenați diferit în interacțiuni π - π *stacking*, în unul participă doar un singur inel piridinic, $\text{Cg}_{\text{Py}}\cdots\text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,658(3) Å, în timp ce în altul ambele fragmente de piridină interacționează, distanța $\text{Cg}_{\text{Py}}\cdots\text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,691(2) Å.

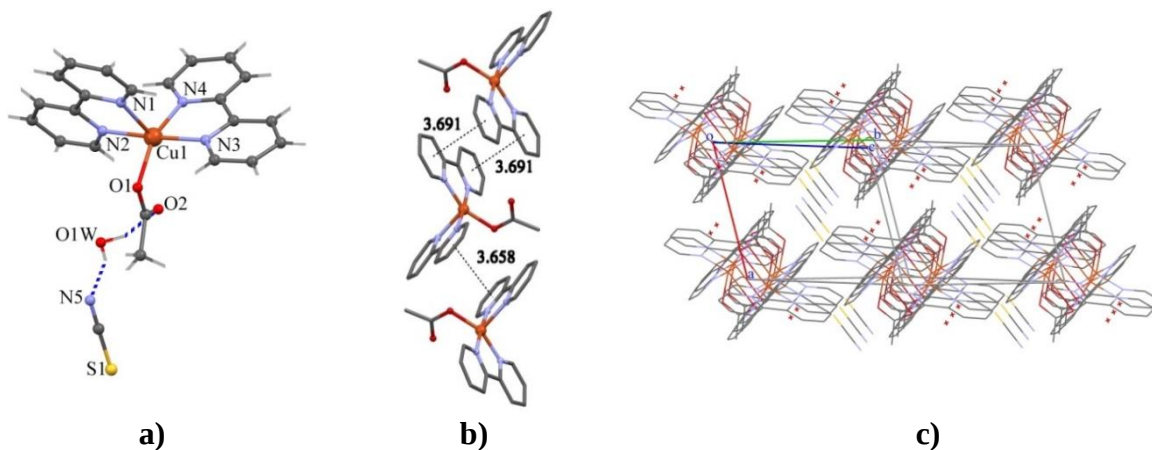


Fig. 4.2. Structura complexului 18: reprezentarea unității mononucleare (a), agregarea supramoleculară a cationilor $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bpy})_2]^+$ stabilizată prin interacțiuni de tip π - π *stacking* (b), împachetarea compusului 18 de-a lungul direcției cristalografice [0-11] (c)

Compușii mononucleari **19-21** au fost obținuți în mod similar prin amestecarea componentelor inițiale $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și *phen* dizolvate în diferiți solvenți, urmată de încălzirea până la fierbere a amestecurilor de reacție, răcirea simultană și precipitarea cristalelor (Anexa 1.2). Aceste exemple raportate mai demonstrează schimbul ușor de solvent / anioni, care este justificat prin separarea diferitor complecși obținuți în aproape aceleași condiții de sinteză.

Un studiu al BDSC (versiunea 2.03, 2019) a relevat 10 rezultate care includ cationul $\text{Cu}(\text{II})$, ligandul *phen*, anionul de sulfat și diferite molecule de solvent. Printre ele se regăsește o catenă $((\mu_2\text{-sulfato-O,O'})\text{-diaqua-(phen)-copper(II)})$ [326], care reprezintă un polimer coordinativ unidimensional și un cluster tetranuclear bis $((\mu_3\text{-hidroxo})\text{-(}\mu_2\text{-hidroxi)})\text{-diaqua-tetrakis(phen)-tetracupru disulfat octahidrat}$ [327], în timp ce toate celelalte reprezintă compuși mononucleari cu diferite molecule de solvent / oaspete încapsulate în rețelele cristaline [140, 328-332]. Compușii coordinativi **19** și **20** cristalizează în singonia monoclinică în grupurile spațiale $C2/c$ (**19**) și $P2_1/c$ (**20**), pe când compusul **21** cristalizează în grupul spațial $P-1$ al singoniei triclinice (Tabelul 2.4). Compușii **19** și **20** reprezintă complecși neutri cu anionul de sulfat coordonat 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 (Figura 4.3).

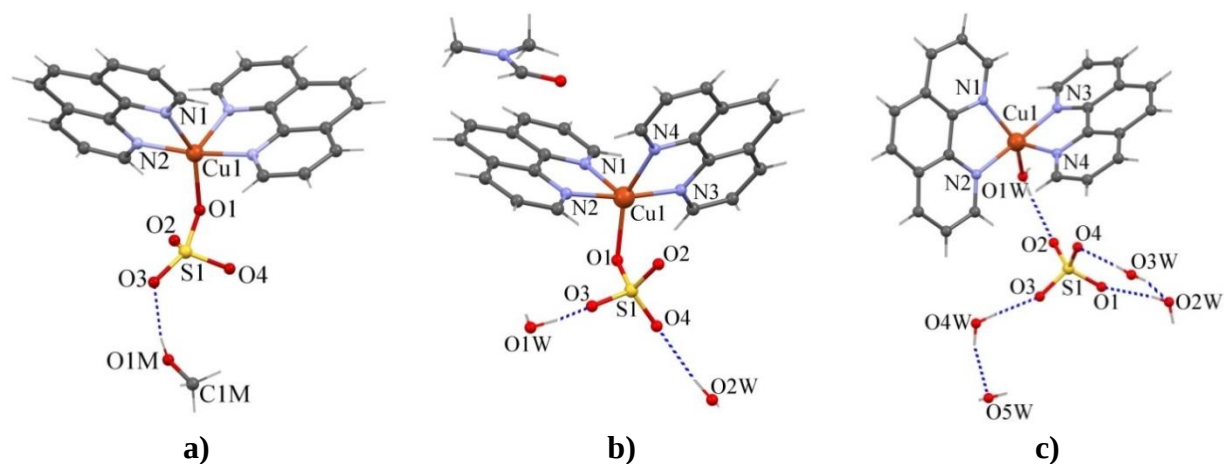


Fig. 4.3. Structurile moleculare ale compușilor 19 (a), 20 (b) și 21 (c)

În structurile compușilor **19-21**, poliedrul de coordinare al ionului $\text{Cu}(\text{II})$ adoptă o stereochimie distorsionată de tip intermediară între piramidă tetragonală și bipiramidă trigonală cu numărul de coordinare 4+1, formată din setul de atomi donori N_4O . Această formă este precizată prin valorile parametrului τ pentru ionii de cupru(II), care sunt următoarele: 0,430 pentru **19**, 0,339 pentru **20** și 0,538 pentru **21**. Analiza poliedrelor de coordinare ale atomilor de metal relevă că în **19** și **20** poziția apicală este ocupată de anionul de sulfat ce coordonează în

mod monodentat prin O cu distanța Cu—O 1,901(1) Å și 2,006(8) Å, iar unghiul Cu(1)—O(1)—S(1) 130,6(6)° și 110,1(6)°, respective, pe când în **21** această poziție este ocupată de molecula de apă situată la distanța 1,979(2) Å. Forma răsucită a complexșilor moleculari **19** și **20** și a cationului complex în **21** este caracterizată de unghiurile diedre dintre liganzii chelatici de *phen* ce primesc valorile 69,63(6)°, 72,81(6)° și 76,77(5)° în **19**, **20** și **21**, respectiv.

Compararea împachetărilor cristaline în structurile **19-21** în vederea estimării modelelor supramoleculare dominante și a analizei modului de incluziune a diferitor solvenți în rețeaua cristalină, a scos în evidență că în structura **19** molecula de metanol este atașată la anionul de sulfat printr-o legătură de hidrogen de tipul OH $\cdots$ O, distanța O $\cdots$ O este 2,84(1) Å și unghiul OHO 170° (Figura 4.3 a, Anexa 3). Asamblarea acestor entități legate prin legături de hidrogen este stabilizată de legăturile noncovalente π – π *stacking* dintre fragmentele de *phen* din complexșii [Cu(*phen*)₂SO₄] legați prin centrele de inversiune.

La nivel supramolecular, datorită simetriei *C*₂ a complexului molecular, ambii liganzi chelatici de *phen* interacționează prin intermediul interacțiunilor π – π *stacking* cu acelaș mod de suprapunere, rezultând în motive de tip tijă dispuse de-a lungul direcției [101] (Figura 4.4 a). Distanța dintre centroizii inelelor suprapuse cu valoarea 3,539(2) Å (Figura 4.4 b) și cea interplanară de 3,497(2) Å, indică la o aranjare de tip *față-în-față* [71, 111, 113]. Distanța Cu $\cdots$ Cu în acest motiv supramolecular este 8,070(3) Å. Modul de includere a moleculelor de metanol în rețeaua cristalină este prezentat în Figura 4.4 c.

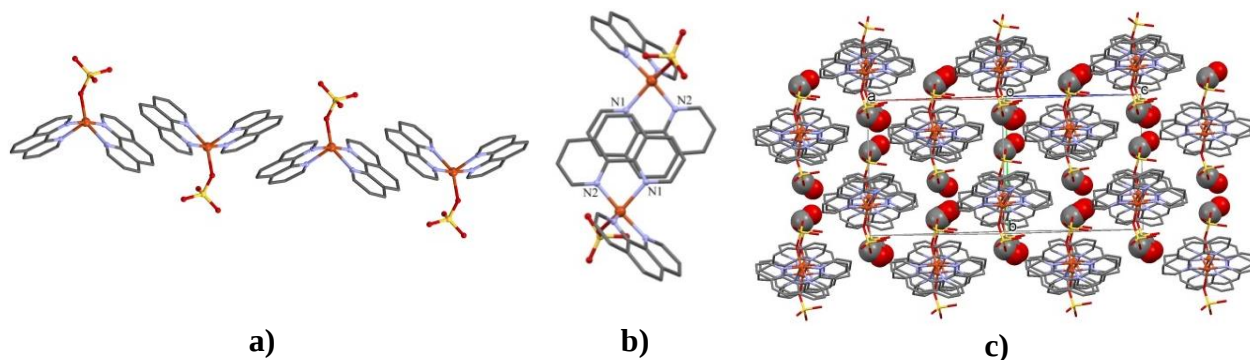


Fig. 4.4. Împachetarea componentelor în 19: bandă a complexșilor susținută de către interacțiunile π – π *stacking* (a), modul de suprapunere a moleculelor de *phen* (b), modul de incluziune a moleculelor de metanol în rețeaua cristalină (c)

Cristalizarea compusului **20** în prezența amestecului H₂O/*dmf* este însoțită de plasarea apei protice și moleculelor de *dmf* aprotice. Structura cristalului din **20** relevă că unitățile structurale [Cu(*phen*)₂SO₄] se află în poziții generale în celula elementară primitivă de formă

monoclinică. La nivel supramolecular, unitățile mononucleare interacționează prin legături noncovalente π – π *stacking* dintre centrozii aromatici ai liganzilor chelatici de *phen*, formând lanțuri de tip tijă (Figura 4.5 a). Analizând împachetarea în cristal a componentelor s-au observat două moduri de interacțiuni π – π *stacking* (Figura 4.5 b). Un prim mod de interacțiune se stabilește numai între inele fenil ale liganzilor *phen* (identificați prin atomii N(1) și N(2)), legați prin centru de inversiune cu distanța de $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{Ph}}$ 3,468(3) Å și distanța interplanară de 3,417(3) Å, care indică o aranjare de tip *față-în-față*. 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 de tip piridinic cu un inel de tip fenil, distanțele dintre centrozii fiind $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,706(3) Å și $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Ph}}$ 3,810(3) Å, iar distanța interplanară de 3,301(4) Å, astfel indicând la o interacțiune *stacking* cu alunecare. Separările consecutive $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ în lanțul supramolecular diferă nesemnificativ, distanțele dintre atomii de metal fiind egale cu 8,4555(9) Å și 8,7711(9) Å, respectiv. Moleculele de apă, din sfera exterioară, alternează cu anionii de sulfat, dând naștere la motive supramoleculare infinite elicoidale stabilizate prin intermediul legăturilor de hidrogen (Figura 4.5 c) și modificând modelele *stacking* fixate. Moleculele plane aprotice de *dmf* se află în regiunile hidrofobe fără interacțiuni intermoleculare evidențiate.

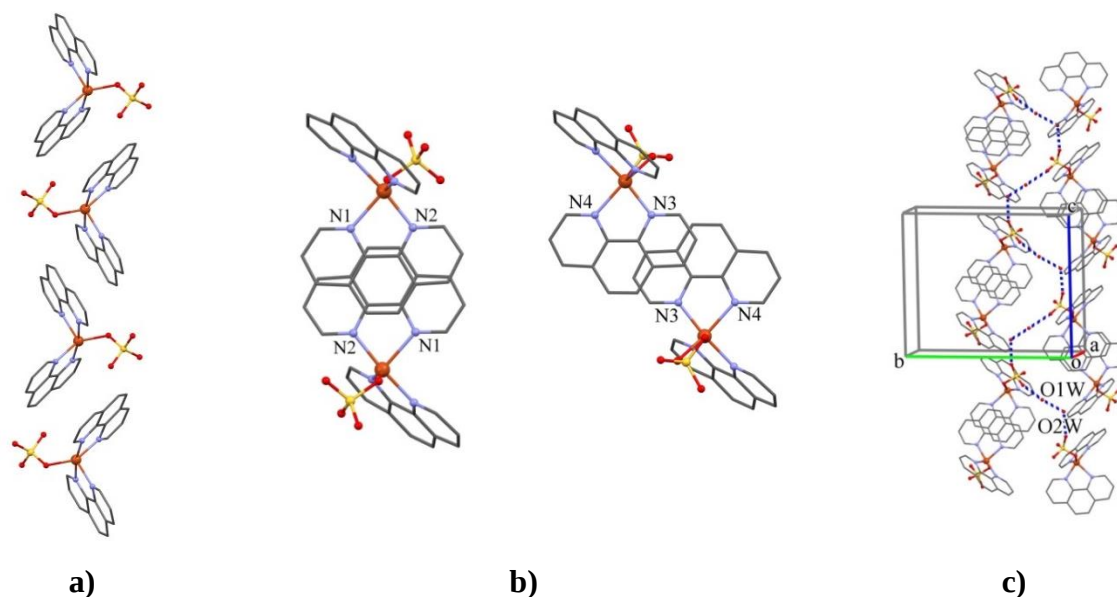


Fig. 4.5. Împachetarea cristalină a compusului 20: bandă supramoleculară susținută de către interacțiunile π – π *stacking* (a), două moduri de suprapunere a liganzilor chelatici de *phen* (b), fragment de împachetare cu evidențierea includerii moleculelor de apă în rețeaua cristalină dintre benzi (c)

În **21**, anionul de 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 coordinate, conduce la formarea regiunilor hidrofilice anionice continui (Figura 4.6 a) care unesc unitățile mononucleare aquacationice $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Analiza diagramei de împachetare a compusului **21** relevă prezența regiunilor hidrofilice sub formă de panglici dictate de legături de hidrogen cu un caracter circular [333], care includ clusteri centrosimetrici din șase molecule de apă $[\text{O}(5w), \text{O}(2w), \text{O}(3w)]$, definite ca motive circulare cu formarea sintonului, $R_6^4(12)$, și agregate anionice centrice și acentrice de apă definite ca motive circulare $R_4^2(8)$, $R_3^3(6)$ $[\text{O}(2w), \text{O}(3w), \text{SO}_4^{2-}]$, $R_4^4(14)$ $[\text{O}(2w), \text{SO}_4^{2-}]$, $R_4^3(8)$ $[\text{O}(2w), \text{O}(5w), \text{O}(4w), \text{SO}_4^{2-}]$ (Figura 4.6 b).

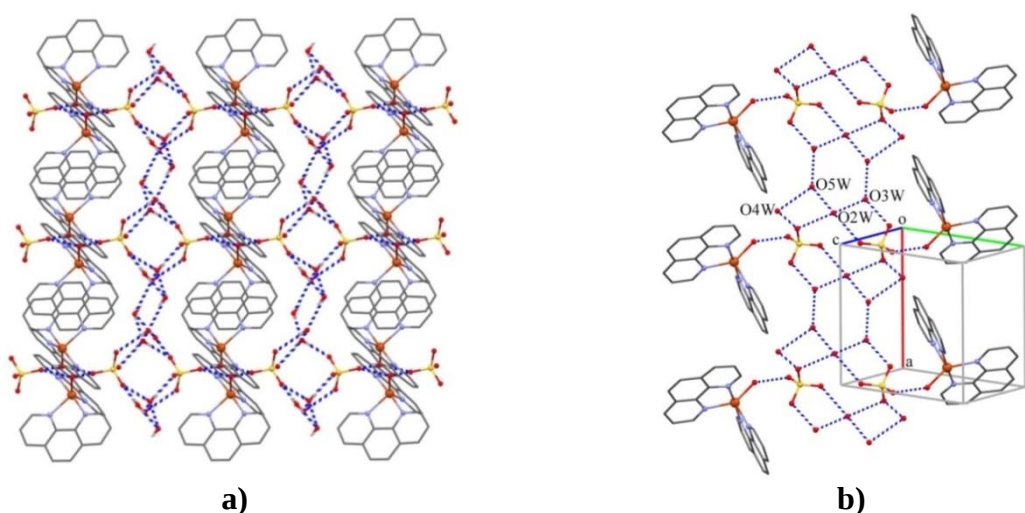


Fig. 4.6. Împachetarea cristalină în **21: fragmente cationice $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ încorporate în rețeaua hidrofilă (a), vedere a panglicii formată prin legături de hidrogen dintre moleculele de apă și anionii de sulfat (b)**

În pofida impactului crucial al legăturilor de hidrogen în stabilizarea structurii cristaline, acest compus, de asemenea, demonstrează păstrarea interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* între fragmentele chelatice ale *phen* legate prin centru de inversiune (Figura 4.7 a, b). Analiza împachetării cristaline în **21** dezvăluie un motiv de asamblare analogic cu cel din compușii **19** și **20**, indiferent de natura cationică a unităților $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, formând benzi cationice sub formă de tijă paralele direcției $[11-1]$ susținute prin interacțiuni $\pi-\pi$ *stacking*. Distanța interplanară dintre liganzii *phen* (identificați prin atomii N1, N2) în modelul centrosimetric cu suprapunerea tuturor celor trei inele este de 3,479(2) Å, iar distanțele dintre perechile de centroizi $\text{Cg}_{\text{py}}\cdots\text{Cg}_{\text{py}}$, $\text{Cg}_{\text{py}}\cdots\text{Cg}_{\text{ph}}$ și $\text{Cg}_{\text{ph}}\cdots\text{Cg}_{\text{ph}}$ sunt egale cu 3,741(1) Å, 3,666(1) Å și 3,822(1) Å respectiv. Pentru cel de-al doilea ligand de *phen* (identificați prin atomii N3, N4) în

dimerul centrosimetric, distanța interplanară este 3,325(3) Å, iar distanțele dintre centroizii inelelor ce se suprapun sunt $Cg_{Py} \cdots Cg_{Ph}$ 3,797(1) Å și $Cg_{Ph} \cdots Cg_{Ph}$ 3,548(2) Å. Acești parametri indică, de asemenea, o interacțiune π - π *stacking* cu alunecare (*offset*). Separările $Cu \cdots Cu$ corespunzătoare modelelor de suprapunere ale liganzilor de *phen* diferă, având distanțe egale cu 7,4214(6) Å (N1, N2) și 8,9695(6) Å (N3, N4). Examinarea și compararea datelor raportate în literatură pentru complexii mononucleari $\{[Cu(phen)_2(SO_4)] solv\}$ (*solv* = metanol, etanol, 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,2-propandiol, 2,3-butandiol) [142, 330-332] cu complexii **19-21** dezvăluie menținerea caracterului interacțiunilor *stacking* dintre fragmentele suprapuse.

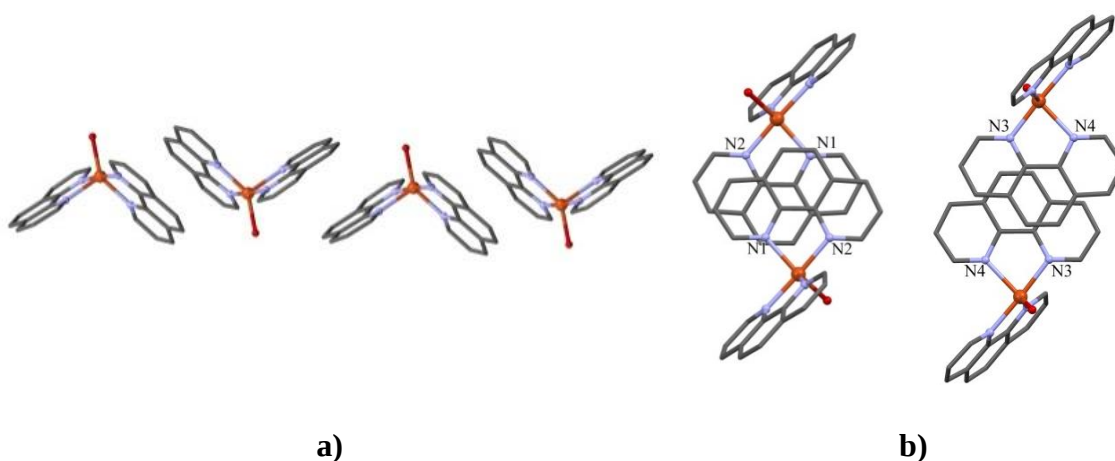


Fig. 4.7. Reprezentarea motivelor *stacking* în 21: bandă cationică susținută de interacțiuni π - π *stacking* (a), modurile de suprapunere a liganzilor *phen* (b)

Analiza suprafeței Hirshfeld pentru doi reprezentanți mononucleari, unul fiind neutru (**20**), iar celălalt - cu sarcină (**21**) ai compuşilor ce conțin blocul de construcție $[Cu(AA)_2]^{2+}$ ($AA=bpy$ sau *phen*) indică la o contribuție majoră a interacțiunilor, $C \cdots H$ și $H \cdots H$, cu valorile corespunzătoare 20,9% și 35,9% (în **20**), 23,1% și 40,8% (în **21**) (Figura 4.8 a, b).

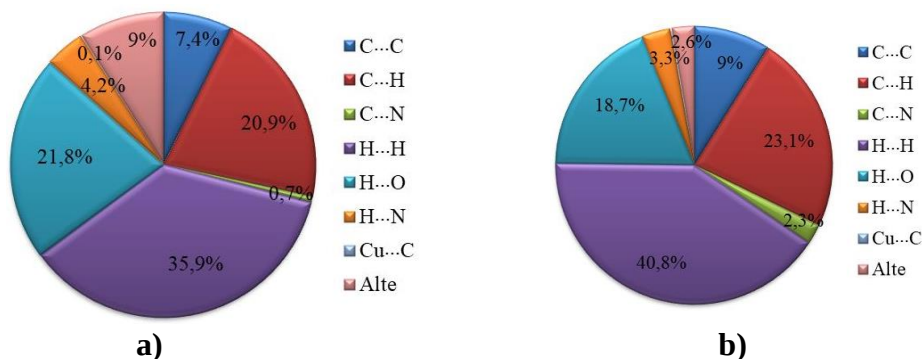


Fig. 4.8. Diagramele de distribuție a interacțiunilor intermoleculare pe baza analizei graficelor de amprentă ale SH pentru compuşii 20(a) și 21 (b)

Din graficele de amprentă se observă că contribuția interacțiunilor $C\cdots C$, care în mare parte corespund interacțiunilor π - π *stacking* sunt de 7,4% în **20** și 9,0% în **21** din suprafețele Hirshfeld și apar sub forme triunghiulare la aproximativ $d_e = d_i \approx 1,7$ Å (Figura 4.9 a, b).

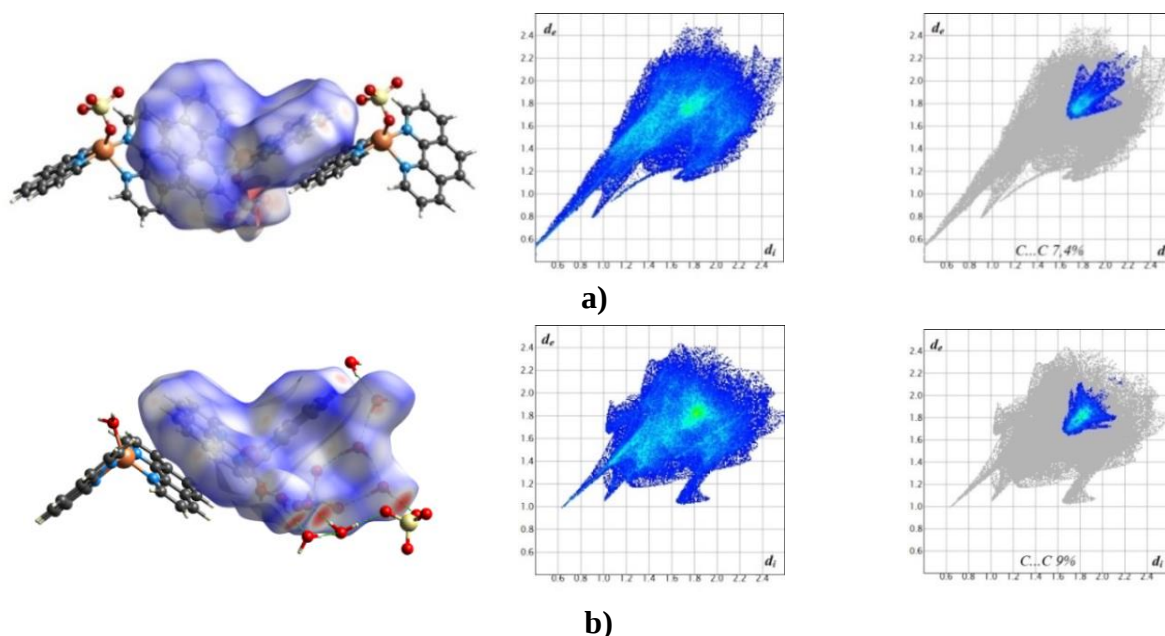


Fig. 4.9 . Suprafețele Hirshfeld d_{norm} cu relevarea interacțiunilor de tip π - π *stacking* și reprezentarea contribuției acestora prin digramele de amprentă pentru structurile compușilor **20 (a) și **21** (b)**

Asemenea reprezentanților din capitolul precedent, evaluați din punct de vedere a energiei inetracțiunilor π - π *stacking*, pentru compușii **20** și **21** s-au calculat valorile energiei totale a interacțiunilor π - π *stacking* dintre molecula de referință și moleculele generate prin operații de simetrie (reprezentate prin culori în figura 4.10), formând clustere la distanța de 3,8 Å.

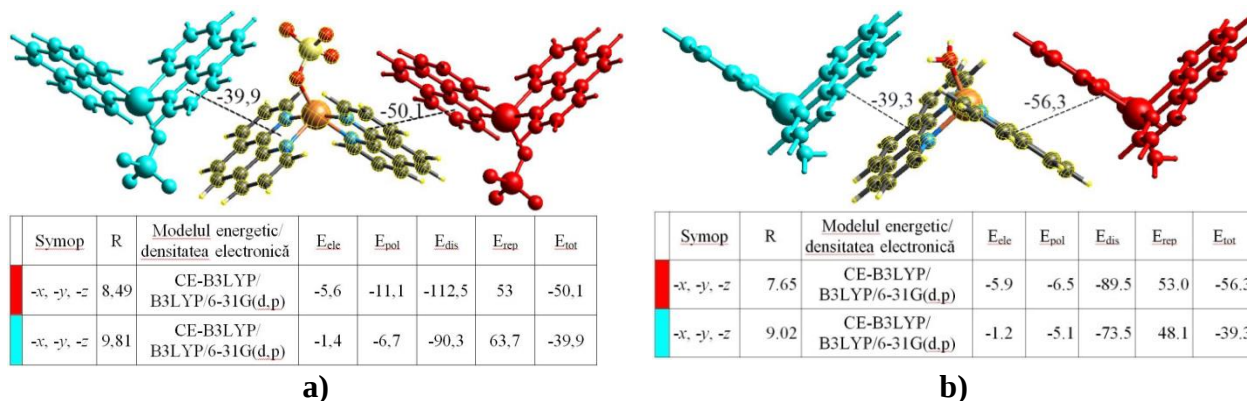


Fig. 4.10. Reprezentarea interacțiunilor π - π *stacking* stabilite între perechile de molecule cu notarea valorilor energiei totale (kJ/mol) în **20 (a) și în **21** (b)**

Analizând rezultatele obținute, se poate concluce că la furnizarea interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* participă ambii liganzi chelatici *phen*, iar valorile energetice de interacțiune a moleculelor E_{tot} variază între -39,3 kJ/mol și -56,3 kJ/mol (Figura 4.10).

Pentru cei doi reprezentanți **20** și **21**, unul fiind neutru, iar altul cu sarcină, de asemenea, s-au calculat PEM, care indică la polarizarea moleculelor. Polarizabilitatea moleculelor este redată prin zone de diferite culori, în cele de culoare roșie energia potențială electrostatică este cea mai mică, adică este o zonă cu exces de electroni, iar în zonele albastre energia potențială electrostatică este cea mai mare și au un deficit de electroni (Figura 4.11). 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 interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* între norii electronici π ai fragmentelor aromatice.

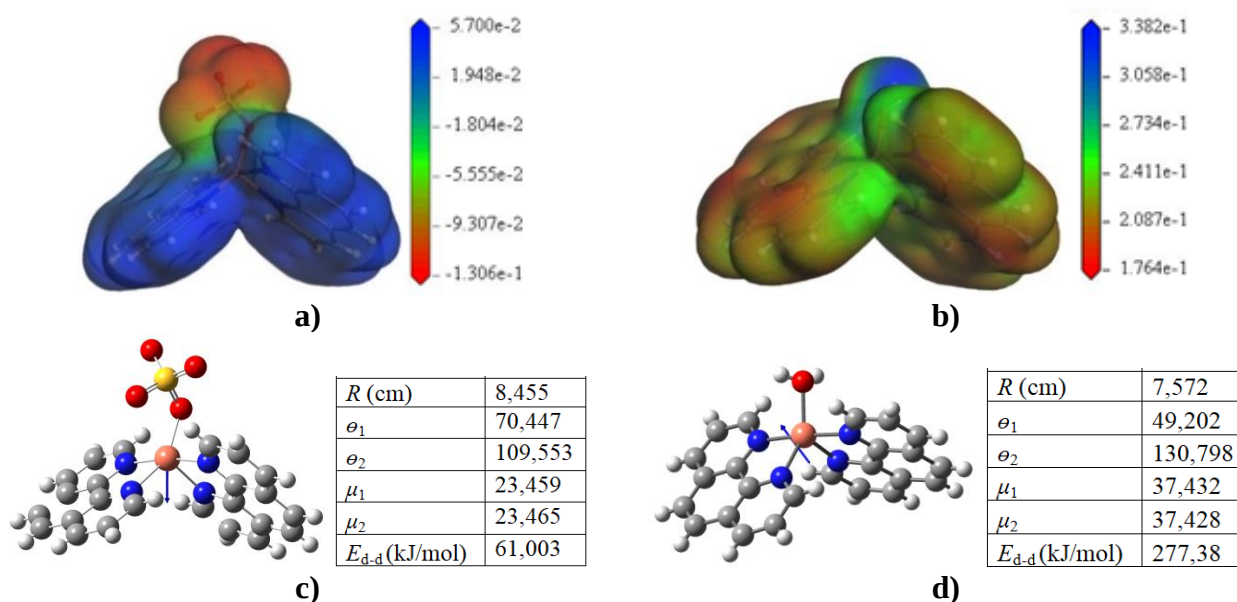


Fig. 4.11. Reprezentarea hărților potențialului electrostatic: pentru compușii 20(a) și 21(b) și a vectorului de polarizare cu unele caracteristici electrostatice pentru dimerii de tip *stacking* în 20(c) și în 21(d)

În rezultatul evaluării estimative a eficacității energetice a interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* pentru unii reprezentanți **1-5**, **7**, **11**, **12**, **20** și **21** din diverse clase de compuși discutați în lucrarea dată 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 4.12, Anexa 6).

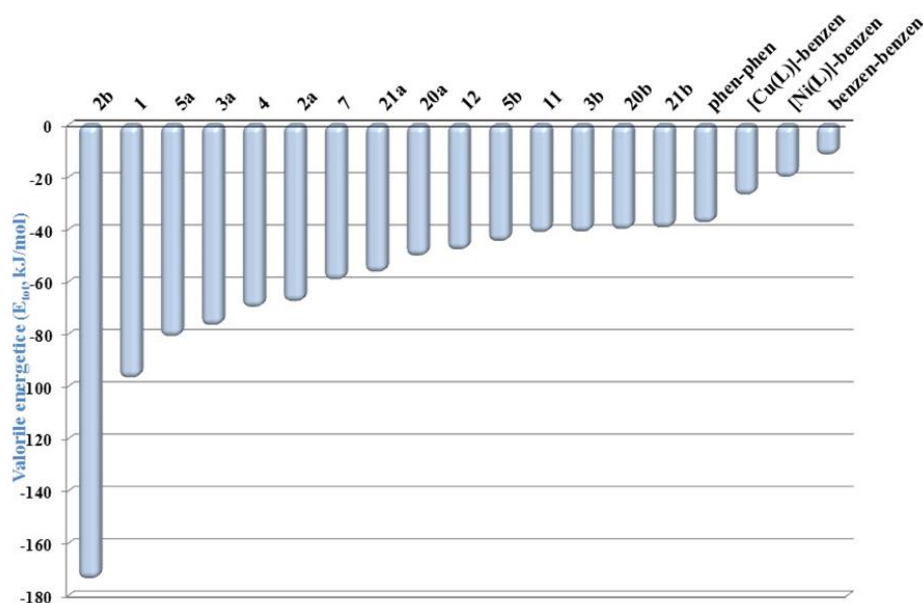


Fig. 4.12. Diagrama de comparație a valorilor energetice ale interacțiunilor π - π stacking pentru reprezentanții investigați

O altă gamă de combinații complexe cu structură discretă o reprezintă complexii dinucleari. În acest context, au fost obținuți și izolați trei compuși dinucleari ai Cu(II) ce conțin fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ (**22**) și $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (**23**, **24**) [325] (Figura 4.13).

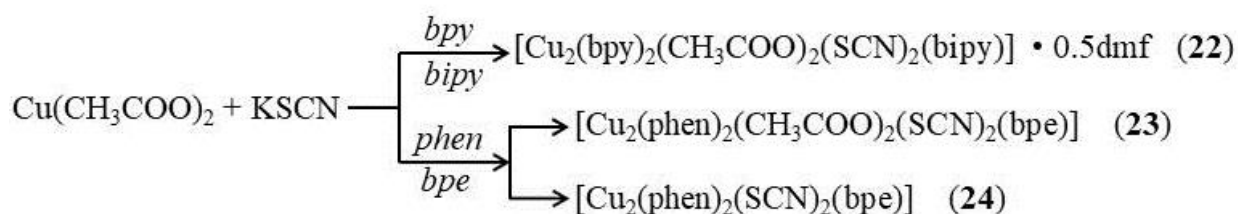


Fig. 4.13. Diagrama schematică de obținere a compușilor dinucleari 22-24

Compusul **22** cristalizează în grupul spațial $C2/c$ al sistemului cristalin monoclinic (Tabelul 2.4) și molecula dinucleară, poziționată pe axa de ordinul 2, are simetria moleculară C_2 (Figura 4.14 a), în timp ce compușii **23** și **24** cristalizează în grupul spațial $P-1$ al singoniei triclinice (Tabelul 2.4) și unitățile dinucleare să află în centrul de inversie, compușii având simetria moleculară C_i (Figura 4.15 a și Figura 4.16 a). Compușii **22** și **23** reprezintă produse ale substituției incomplete ale acetatului prin anionul de tiocianat în poliedrul de coordinare al metalului, și sunt izomorfi, luând în considerare cantitatea și raportul fragmentelor similare, cum ar fi anionii și aminele aromatice coordonate la centrul metalului. Fragmentele de piridină ale liganzilor punte sunt practic paralele în **22** (unghiul diedru este de $0,4(3)^\circ$) și perfect paralele în

23. În acești compuși, cationul Cu(II) adoptă o geometrie asemănătoare de tip piramidă tetragonală cu deformare ($\tau = 0,085$ în **22** și $0,032$ în **23**) formată din setul de atomi donori N_4O . În **22** și **23**, poliedrul de coordinare este completat de atomul N ce aparține liganzilor punte și de atomul O al anionului de acetat, iar poziția apicală fiind ocupată de anionul SCN^- la distanțele $2,199(7)$ Å și $2,180(7)$ Å, respectiv. Distanțele Cu-N(O) în planul bazal sunt ajustate intervalului îngust $1,946(5)$ - $2,072(6)$ Å. Devierea atomului de cupru de la acest plan este egală cu $0,232(3)$ Å în **22** și $0,229(4)$ Å în **23**. Liganzii chelatici și cei de tip punte sunt situați aproape în planuri perpendiculare, astfel încât unghiurile diedre indică valorile $89,61(7)^\circ$ în **22** și $83,69(4)^\circ$ în **23**. Distanțele Cu...Cu separați prin liganzii punte *bipy* și *bpe* sunt $11,124$ Å în **22** și $13,212$ Å în **23**.

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 același plan cu ligandul punte *bipy* (Figura 4.14 c) și acest fapt asigură o aproximare eficientă a vecinătății unităților dinucleare cu formarea unui motiv structural de tipul *zid de cărămidă dublu* (*double bricks wall*) paralel cu planul cristalografic (011), susținut de interacțiunile π - π *stacking* dintre liganzii aromatici chelatici *bpy* (Anexa 12).

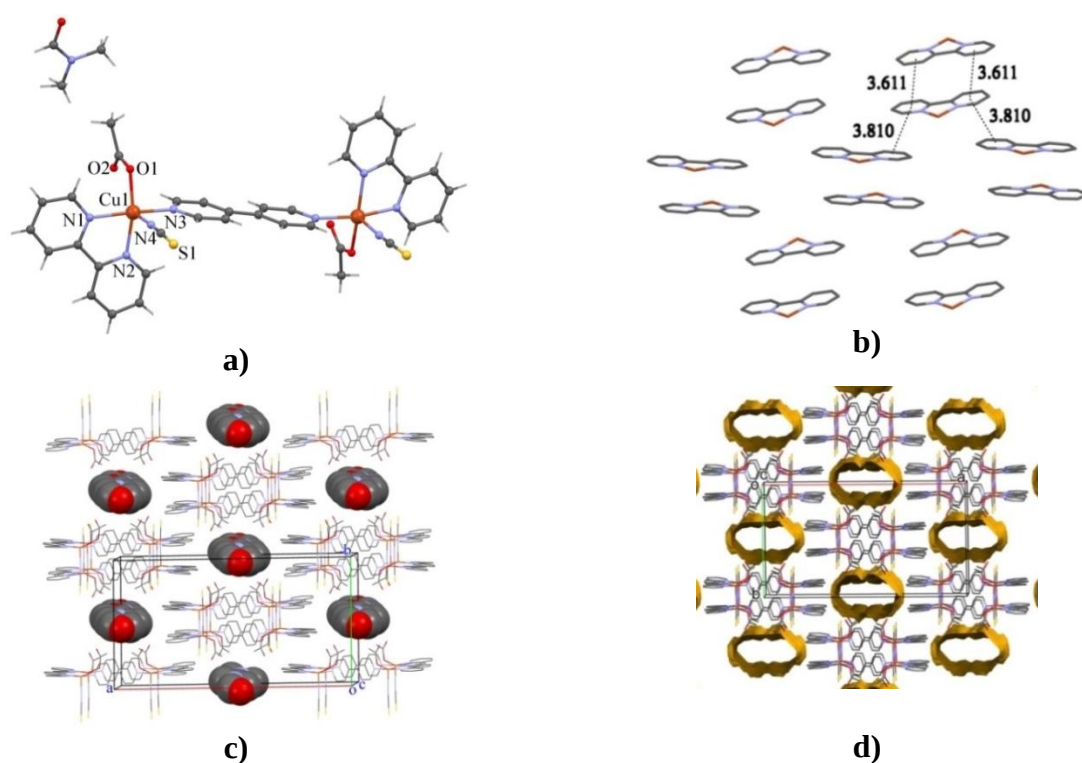


Fig. 4.14. Structura dinucleară a compusului **22** (a), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între fragmentele $[Cu(bpy)]^{2+}$ (b), amplasarea moleculelor de *dmf* în rețeaua cristalină (c), prezentarea canalelor infinite de-a lungul axei cristalografice *c* (d)

În acest ansamblu stabilizat de interacțiunile π - π *stacking*, două fețe ale ligandului *bpy* dezvăluie diferite moduri de suprapunere: fragmentele *bpy* paralele legate centrosimetric se suprapun prin antrenarea ambelor inele de piridină, având distanțele interplanare de 3,464(4) Å și cele dintre centroizi $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,611(4) Å (Figura 4.14 b). Cea de-a doua parte a fragmentului *bpy* interacționează și se suprapune cu alte două fragmente ale *bpy* de-a lungul muchiilor inelelor de piridină. Distanța dintre centroizii fragmentelor suprapuse este $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,810(4) Å, iar unghiul diedru 12,60(2)° (Figura 4.14 b). Împachetarea compusului (Figura 4.14 c) relevă formarea unor canale infinite ca. $8,6 \times 5,0 \text{ Å}^2$ de-a lungul axei cristalografice *c* în care sunt incluse moleculele solventului de *dmf*. Analiza diagramei de împachetare a compusului **22**, utilizând programul PLATON relevă goluri accesibile (SAV), în formă de canale, cu dimensiunile $764,9 \text{ Å}^3$ reprezentând 18,6% din volumul total al celulei elementare $4103,2 \text{ Å}^3$ (Figura 4.14 d). Spre deosebire de **22**, în compusul **23**, care nu conține molecule de solvent, liganzii de *phen* uniți centrosimetric formează o coloană de-a lungul direcției [100] stabilizată de interacțiunile π - π *stacking* (Figura 4.15 a, b). Distanțele interplanare dintre unitățile de *phen* alternează de-a lungul motivului *stacking* cu valorile 3,356(5) Å și 3,392(5) Å. La generarea interacțiunilor π - π *stacking* participă numai fragmentele aromatice și distanțele dintre centroizii inelelor suprapuse alternează cu valorile $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,588(5) Å și 3,647(4) Å, $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 3,806(6) Å și $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{Ph}}$ 3,639(6) Å. Aceste interacțiuni conduc la formarea straturilor supramoleculare în planul cristalografic (011). Poziția apicală este ocupată de anionul de tiocianat, distanța Cu-N este 2,150(5) Å. Geometria poliedrului de coordinare al cationului Cu(II) este de tip piramidă tetragonală deformată ($\tau = 0,158$), asemănătoare dimerului **22**. Liganzii chelatici *phen* și cel cu funcție punte *bpe* sunt situați aproape în planuri perpendiculare, astfel încât unghiul diedru format de ei are valoarea 83,69(4)°. Distanța Cu $\cdots$ Cu separată prin liganzii punte *bpe* este 13,212(2) Å.

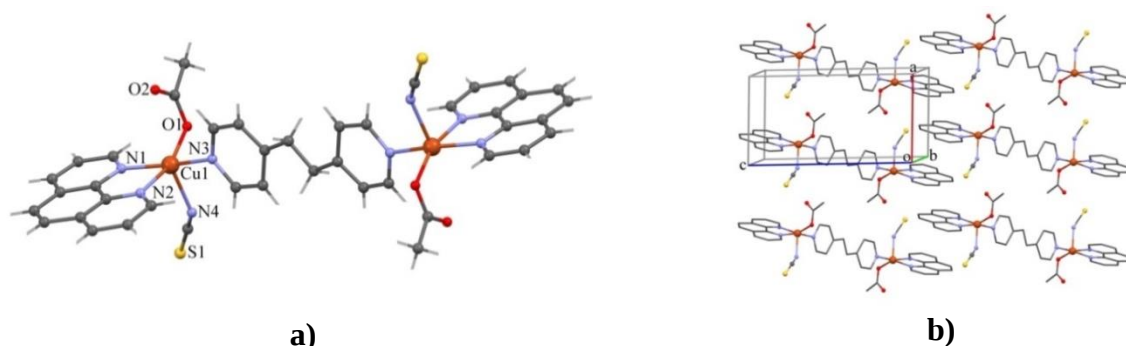


Fig. 4.15. Reprezentarea moleculei dinucleare **23 (a), fragment al stratului supramolecular stabilizat de interacțiunile π - π *stacking* (b)**

Împachetarea cristalină a compusului **24**, ce conține doi anioni SCN⁻ liniari coordinați la centrele metalice, de asemenea, relevă generarea unui motiv *stacking* infinit dintre fragmentele de *phen*. Fragmentele de *phen* unite centrosimetric se găsesc în planuri paralele, distanța interplanară fiind 3,472(4) Å, iar distanța dintre centroizii aromatici ai fragmentelor suprapuse de Cg_{Ph}...Cg_{Py} 3,773(3) Å și Cg_{Py}...Cg_{Py} 4,259(3) Å (Figura 4.16 b). La nivel supramolecular, datorită interacțiunilor π - π *stacking* în cristal se formează straturi supramoleculare.

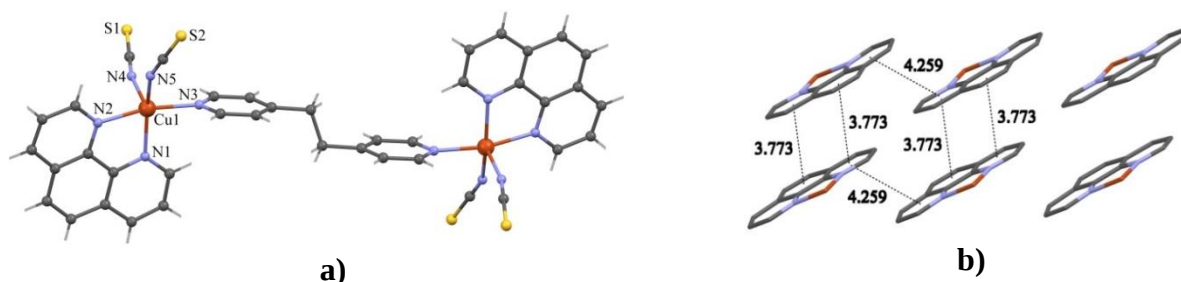


Fig. 4.16. Reprezentarea moleculei dinucleare **24 (a), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între [Cu(phen)]²⁺ (b)**

În rezultatul examinării structurilor moleculare ale compușilor dinucleari neutri **22-24**, care conțin anionii de acetat și tiocianat coordinați, se poate sublinia că în ei, ionul Cu(II) dezvăluie o stereochimie de tip piramidă tetragonală, iar cei doi anioni de tiocianat se află în poziție *cis* în **22** și în poziție *trans* în **23** și **24** față de ligandul de punte. Toți acești compuși relevă interacțiuni de tip π - π *stacking*, care au un impact semnificativ la împachetarea cristalină.

În acești complecși, cel puțin o parte a fragmentului aromatic din [Cu(bpy)]²⁺ rămâne disponibilă pentru stabilirea interacțiunilor π - π *stacking* de tip „față-în-față” cu o suprapunere esențială a inelelor aromatice, în timp ce anionul liniar SCN⁻ fixat în poziție apicală favorizează interacțiunile de tip π - π *stacking* din altă parte a ligandului aromatic de tip chelat. Această situație asigură o contribuție pronunțată a interacțiunilor π - π *stacking* în stabilizarea arhitecturilor supramoleculare ale structurilor **22-24**, formând rețele 1D sau 2D infinite.

4.2. Structuri extinse prin *bipy* sau *bpp* în combinațiile complexe ale Cu(II)

Combinațiile complexe cu structuri polimerice prezintă un interes crescut atât în chimia coordinativă contemporană, cât și în alte domenii. Sistemele extinse pot fi atât oligonucleare cu nuclearitate variată, cât și structuri polimerice coordinative de diferite dimensionalități. Aceste combinații complexe sunt captivante datorită proprietăților utile (magnetice, optice, electrochimice) care rezultă din interacțiunea ionilor metalici. În acest sens, prepararea și studierea minuțioasă a interacțiunilor intermoleculare în structurile polimerice reprezintă momente importante în ingineria cristalelor. Fiind motivați de dezvoltarea spectaculoasă a

combinațiilor complexe cu structuri extinse în ultimele două decenii și utilizând principiile ingineriei cristalelor, ne-am propus prepararea unor materiale noi de tip polimer coordinativ ce conțin liganzi aromatici. Cu ajutorul variației succesive a liganzilor chelatici *bpy* și *phen*, precum și a liganzilor bidentați cu rol de punte *bipy* și *bpp*, au fost sintetizați cinci polimeri unidimensionali [325] (Figura 4.17).

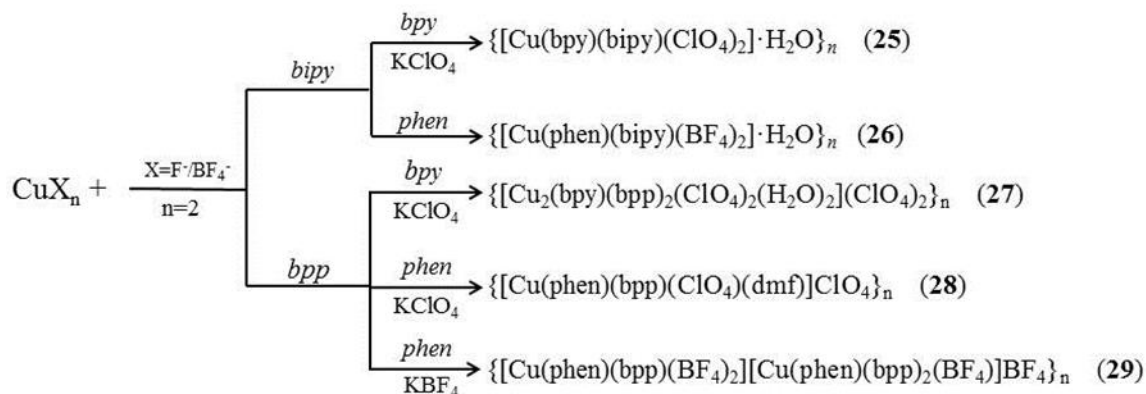


Fig. 4.17. Diagrama schematică de obținere a polimerilor coordinativi 25-29

În toți cinci compuși polimerici 1D **25-29**, poliedrele de coordinare ale ionilor Cu(II) reprezintă bipiramide tetragonale distorsionate ale căror planuri ecuatoriale sunt fixate de liganzii chelați *bpy* (**25** și **27**) sau *phen* (**26**, **28** și **29**) și de doi liganzi punte *bipy* (**25** și **26**) sau *bpp* (**27-29**), în timp ce speciile anionice sau neutre slab coordonate ocupă două poziții apicale. În aceste structuri, poliedrul de coordinare al fiecărui ion de Cu(II) este format din seturile de atomi donori N_4O_2 cu numărul de coordinare 4+1+1 în **25**, **27** și **28**, N_4F_2 în **26** și **29a** și N_5F în **29b**.

Studiul structurilor cristaline ale compușilor **25** și **26**, care diferă prin liganzii chelați și prin anionii apicali coordinați la metal, a stabilit că aceștea cristalizează în același grup spațial centrosimetric $P2_1/n$ al singoniei monoclinice cu parametrii celulei elementare foarte apropiați și pot fi considerați ca pseudoizomorfi (Tabelul 2.5). În ambii compuși, sarcina pozitivă a ionului Cu(II) este compensată de doi anioni coordinați în poziție apicală, în **25** anionii fiind de perclorat cu distanțele Cu—O 2,400(4) Å și 2,718(4) Å, iar în **26** anionii fiind de tetrafluoroborat cu distanțele Cu—F 2,415(9) Å și 2,610(5) Å (Anexa 2). Atomul de metal deviază de la planul ecuatorial N_4 cu 0,111(1) Å în direcția celui mai apropiat anion în **25** și cu 0,078(2) Å în **26**. Toate componente în ambii compuși ocupă poziții generale în celula elementară și formează lanțuri de tip *zig-zag* neutre cu separările $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ egale cu 10,976(1) Å în **25** și 10,930(1) Å în **26** (Figurile 4.18 și 4.19). Prin analiza comparativă a acestor doi compuși izomorfi **25** și **26** cu alți compuși din literatură din această clasă de compuși, s-a observat că aceștea, la rândul lor, sunt izomorfi cu monohidratul $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [334], precum prezintă și o

asemănare cu analogul anhidru care cristalizează în grupul spațial ortorombic *Pbcn*, în care se formează lanțuri de tip *zig-zag* foarte asemănătoare [335].

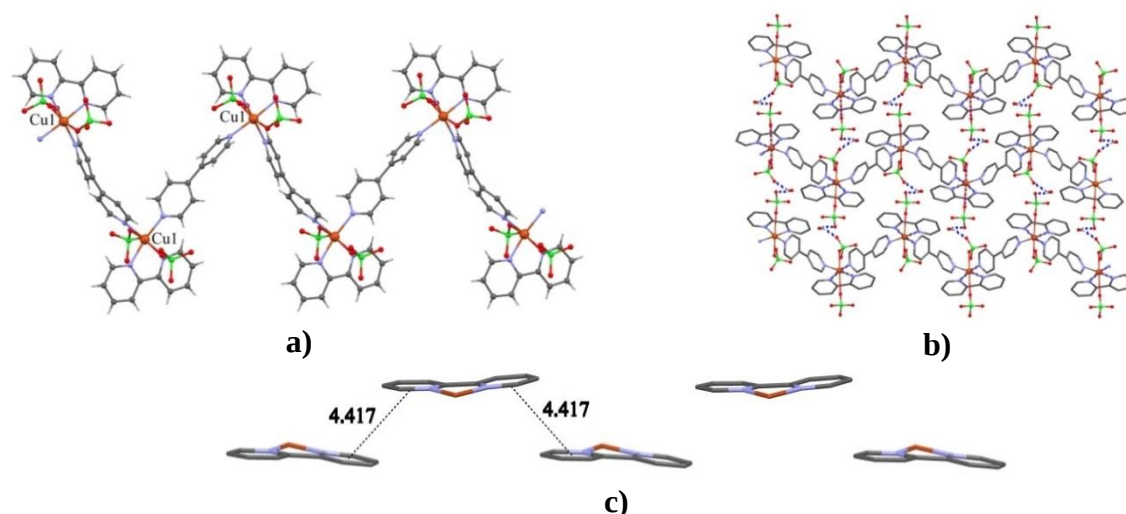


Fig. 4.18. Fragment al lanțului polimeric 1D neutru de tip *zig-zag* în **25** (a), împachetarea compusului **25** evidențiindu-se interconectarea lanțurilor prin intermediul legăturilor de hidrogen cu antrenarea moleculelor de apă și a interacțiunilor π - π *stacking* (b), motivul *stacking* stabilit între fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ (c)

E de menționat că amplasarea moleculelor de apă cristalizare în **25** și **26**, cât și în $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [334], comparativ cu forma anhidră [335], a condus la o întindere a lanțurilor polimerice. Deși în polimerii discutați distanțele $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ conectați prin ligandul de punte *bipy* se încadrează în intervalul îngust de 10,926(8)-10,9758(7) Å, distanțele dintre un atom de Cu până la următorul cel mai apropiat atom de Cu de-a lungul lanțului sunt egale cu 14,1074(6) Å în **25**, 14,2492(5) Å în **26** și cu 14,417(2) Å în $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, fiind în mod semnificativ mai mari decât 12,287(5) Å din forma anhidră. Includerea apei în **25**, **26** și în $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bipy})(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, de asemenea, conduce la răsucirea moleculei de *bipy*, unghiul diedru dintre planele inelelor sale piridinice fiind de 40,2(1)°, 42,7(2)° și 41,45(2)°, respectiv.

Împachetarea compusului **25** relevă interconectarea lanțurilor prin intermediul legăturilor de hidrogen $\text{O1w} \cdots \text{O2}$ 2,897(8) Å și $\text{O1w} \cdots \text{O5}$ 3,042(7) Å stabilite între moleculele de apă și anionii ClO_4^- din lanțurile vecine, astfel rezultând straturi paralele cu planul (101). În continuare, la nivel supramolecular, straturile paralele adiacente interacționează între ele prin interacțiuni π - π *stacking*, generate între fragmentele aromatice ale *bpy* (Figura 4.18 b) și relevă un motiv de stivuire asemănător celui identificat în structura **22**. Distanțele dintre centroizii fragmentelor aromatice $\text{Cg}_{\text{py}} \cdots \text{Cg}_{\text{py}}$ sunt egale cu 4,417(3) Å în **25** și 4,557(3) Å în **26** (Figura 4.19 b).

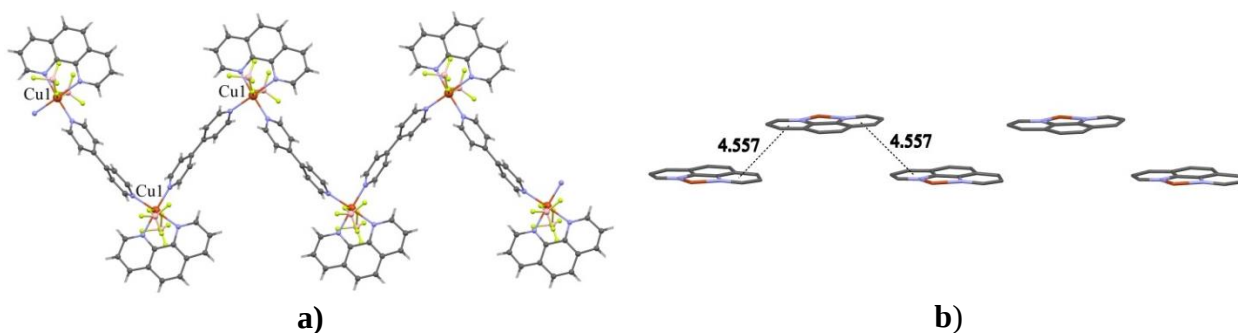


Fig. 4.19. Fragment al lanțului polimeric 1D neutru din **26** (a), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (b)

Compusul $\{[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{bpp})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (**27**), care conține ligandul *bpp* mai extins și flexibil, cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 al singoniei triclinice (Tabelul 2.5). Structura compusului complex este de tip polimer coordinativ, care reprezintă un lanț unidimensional cationic elicoidal propagat de-a lungul direcției cristalografice $[-110]$. Aceste lanțuri constau din atomii de cupru Cu(1) și Cu(2) diferiți din punct de vedere cristalografic uniți prin doi liganzi de tip punte *bpp* (Figura 4.20 a). Sarcina lanțurilor cationice este compensată de anionii ClO_4^- din sfera exterioară. Atomii de cupru au aceleași poliedre de coordinare de tip biparamidă tetragonală formate de setul de atomi donori N_4O_2 , în care pozițiile apicale sunt ocupate de anionul ClO_4^- și molecula de apă, distanțele fiind Cu(1)–O(10) 2,463(5) Å și Cu(1)–O(1w) 2,543(5) Å, iar Cu(2)–O(2) 2,727(4) Å și Cu(2)–O(2w) 2,453(4) Å. Atomii de metal deviază de la planul bazal N_4 doar cu 0,017(6) Å și 0,023(6) Å, respectiv. Unghiurile diedre dintre planele CuN_2 (*bpy*) / CuN_2 (*bpp*) sunt egale cu 71,70(4)° și 78,35(4)° pentru Cu(1) și 69,06(4)° și 73,48(4)° pentru Cu(2). Distanțele Cu(1)⋯Cu(2) de-a lungul lanțului sunt 13,254(3) Å și 14,101(3) Å și sunt determinate de ligandul flexibil *bpp* care adoptă diferite conformații cu distanțele N⋯N 9,89(1) Å și 10,37(2) Å, respectiv. Pasul elicoidal în lanțul polimeric determinat de distanța 17,484(2) Å dintre ionii Cu(II) echivalenți, corespunde deplasării *b-a*. Forma lanțului din acest compus diferă în mod esențial de cel stabilit în cel mai apropiat analog cunoscut în literatură, $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{bpp})(\text{EtOH})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)\}_n$ [336], compus cu EtOH și anionul BF_4^- situați în poziții apicale și care cristalizează ca un lanț sub formă de undă cu unica distanță Cu⋯Cu în lanț de 11,96 Å și cu distanța N⋯N de 9,113 Å. Comparăția acestor două structuri relevă o creștere esențială a distanței Cu⋯Cu în **27**, care fiind cauzată de flexibilitatea ligandului *bpp*, demonstrează în mod evident posibilitatea de întindere a polimerilor 1D datorită poziționării anionilor necoordinați în rețeaua cristalină. Rezultatele comparației structurilor compuşilor **25** și **27** cu exemplele raportate în literatură sunt o dovadă a simplității schimbului anion-apă din pozițiile apicale ale ionului Cu(II).

În împachetarea cristalină a compusului **27** se evidențiază legăturile de hidrogen O(2w)⋯O(3) 2,83(2) Å stabilite între moleculele de apă coordonate la ionul Cu(II) și anionii

ClO_4^- din lanțurile adiacente, separate printr-o deplasare a , care conduc la formarea straturilor ondulatorii paralele planului (110) (Figura 4.20 b). Cu toate acestea, aceste straturi se interpenetrează profund și reciproc, iar structura nu dezvăluie nicio interacțiune de tip $\pi-\pi$ *stacking* “face-to-face” între fragmentele $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$, spre deosebire de analogul citat [336], în care fragmentele *bpy* ale lanțurilor vecine formează un motiv liniar de suprapunere *stacking* cu distanța $\text{Cg}_{\text{Py}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}}$ 4,066(8) Å, similar celei din 25.

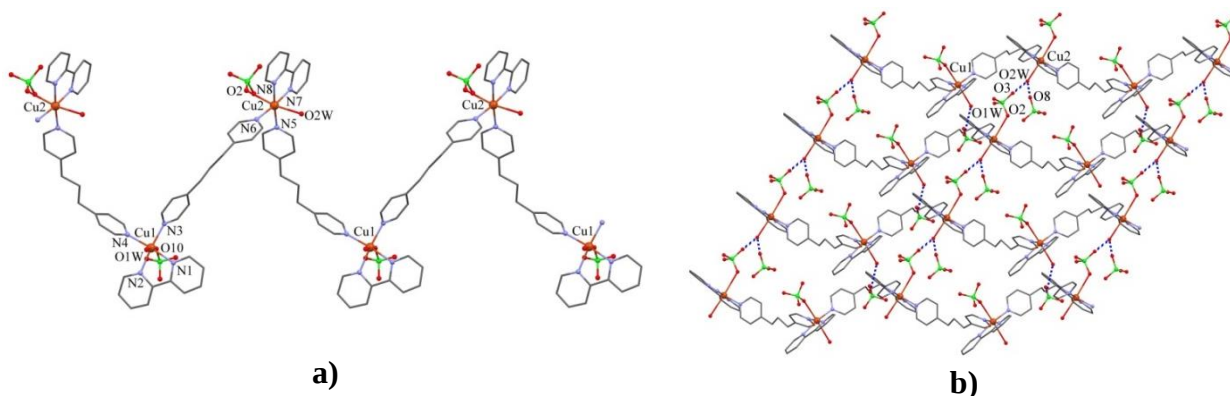


Fig. 4.20. Fragment al lanțului polimeric 1D cationic în 27 (a), strat supramolecular cu evidențierea legăturilor de hidrogen stabilite între lanțurile polimerice coordinative (b)

Evaluând arhitectura supramoleculară, se poate menționa că distanța dintre centrozii inelelor aromatice ale fragmentului $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ de-a lungul lanțului este una determinantă de prezența sau absența interacțiunilor de tip $\pi-\pi$ *stacking*. Mai mult decât atât, numai în 27 fragmentele cationice $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ adiacente din lanț nu sunt paralele, formând un unghi diedru egal cu 79,4(5)° ceea ce face nefavorabilă formarea unui motiv *stacking* infinit.

Compusul ionic $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpp})(\text{dmf})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)\}_n$ (28) cristalizează în grupul spațial necentrosimetric $P2_1$ al singoniei monoclinice (Tabelul 2.5), cationul cărui reprezintă un polimer coordinativ 1D în formă de undă, care diferă de cel din 27 prin ligandul chelat cu o sistemă aromatică mai dezvoltată din fragmentul cationic $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ și prin molecula de *dmf* care înlocuiește molecula de apă în una din pozițiile apicale din înconjurarea ionului Cu(II) (Figura 4.21 a). Speciile consecutive din lanțul polimeric sunt unite prin traslația b . Poliedrul de coordinare al atomului de Cu(1) este de tip bipiramidă tetragonală format din setul de atomi donori N_4O_2 cu numărul de coordinare 4+1+1. Planul ecuatorial este format din patru atomi de azot proveniți de la liganzii *phen* și *bpp*, distanțele interatomice $\text{Cu} \cdots \text{N}$ fiind în intervalul 1,98(1) – 2,06(1) Å. Geometria înconjurării centrului metalic este completată de doi atomi de oxigen ai moleculei de *dmf* și ai anionului ClO_4^- ce ocupă pozițiile apicale cu distanțele interatomice $\text{Cu} \cdots \text{O}$ 2,356(6) Å și 2,806(6) Å, respectiv. Devierea atomului de metal din planul ecuatorial spre molecula de *dmf* este 0,123Å. Forma de tip undă a polimerului este determinată de

configurația unghiulară a ligandului punte *bpp* cu un unghi diedru între inelele de piridină de 83,2(3)°. Unghiurile diedre $\text{CuN}_2(\text{phen}) / \text{CuN}(\text{bpp})$ sunt egale cu 67,25(3)° și 69,54(3)°. Distanța $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ legați prin ligandul *bpp* este egală cu 11,8441(8) Å, fiind puțin mai mică decât valoarea distanței dintre doi atomi de cupru stabilită în $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{bpp})(\text{EtOH})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)_n$ [336]. Aceste două structuri sunt izomorfe cu volumul celulei elementare mai mare în **28**.

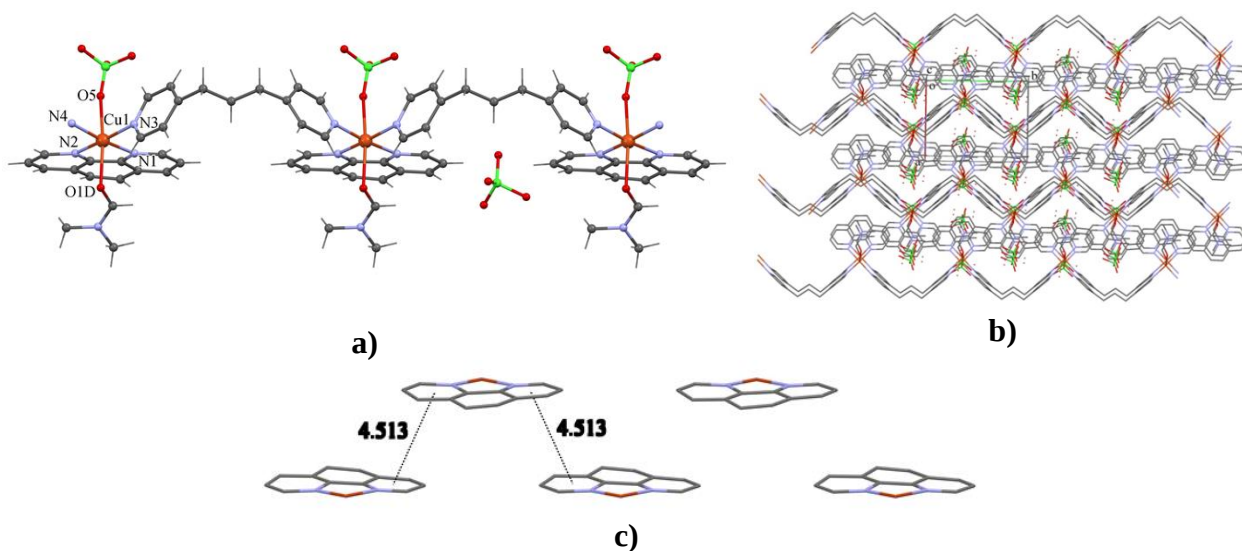


Fig. 4.21. Fragment al lanțului polimeric 1D în **28** (a), împachetarea cristalină (b), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între fragmentele $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ (c)

Împachetarea cristalină dezvăluie un motiv supramolecular liniar format prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* stabilite între fragmentele de *phen* practic paralele (Figura 4.21 b), similar cu cel din compusul **25**. Unghiul diedru dintre inelele învecinate ce interacționează prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* este egal cu 2,74(3)°, iar distanța $\text{Cg}_{\text{py}}\cdots\text{Cg}_{\text{py}}$ dintre centroizii inelelor piridinice suprapuse are valoarea 4,513(4) Å (Figura 4.21 c). Distanța mare dintre fragmentele suprapuse este cauzată de prezența moleculelor voluminoase de *dmf* și a anionului de perclorat din pozițiile apicale, care parțial acoperă fragmentul chelat $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ și împiedică apropierea ulterioară a lanțurilor polimerice.

Compusul $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpp})(\text{BF}_4)_2][\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpp})_2(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)_n\}$ (**29**) cristalizează în grupul spațial necentrosimetric $P2_12_12_1$ al singoniei ortorombice și reprezintă un polimer coordinativ ce constă din două tipuri de lanțuri sinusoidale, unul fiind neutru $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpp})(\text{BF}_4)_2]_n$, iar celălalt cationic $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{bpp})_2(\text{BF}_4)]_n^+$ (Figura 4.22 a). Formele lanțurilor sunt fixate de unghiurile diedre dintre inelele de piridină din liganzii de tip punte *bpp* ce au valorile 89,4(6)° (în lanțul neutru) și 78,19(6)° (în lanțul cationic), ceea ce duce la aceeași distanță $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 11,607(4) Å în ambele lanțuri. În lanțul neutru atomul Cu(2) adoptă o stereochimie de tip bipiramidă tetragonală formată din setul de atomi N_4F_2 , numărul de

coordinare fiind 4+1+1. Planul ecuatorial este format din patru atomi de azot, doi dintre care aparțin ligandului bidentat chelatic *phen* și doi provin de la ligandul de tip punte *bpp*. Distanțele Cu(2)—N din acest plan se află în intervalul 1,898(12)-2,046(11) Å, iar devierea atomului Cu(2) din acest plan este de numai 0,011 Å. Pozițiile apicale ale poliedrului de coordinare ale acestui atom de metal sunt ocupate de doi anioni BF₄⁻ cu distanțele Cu(2)—F 2,599(1) Å și 2,473(9) Å. În lanțul cationic, atomul Cu(1), de asemenea, ajustează o geometrie de tip bipiramidă tetragonală formată de setul de atomi donori N₅F din ligandul chelatic *phen* și doi liganzi *bpp* cristalografic diferiți. Acești liganzi *bpp* diferă prin modurile de coordinare, unul coordonează bidentat și îndeplinește funcția de ligand punte, iar celălalt este un ligand terminal care coordonează monodentat. Poliedrul de coordinare al acestui atom de metal este completat de anionul BF₄⁻ situat în una din pozițiile apicale. Astfel, prezența unei molecule *bpp* suplimentare ce acționează ca un ligand terminal înlocuiește un anion BF₄⁻ slab coordonat. Acest fapt conduce la un contact unic alungit Cu(1)—F cu distanța 2,721(10) Å. În planul ecuatorial lungimile legăturilor Cu(1)—N variază între 1,989(5)-2,032(5) Å, iar lungimea legăturii apicale Cu(1)—N(3) este egală cu 2,287(10) Å, indicând diferența dominantă a nodurilor de coordinare în cele două lanțuri. Unghiurile diedre CuN₂ (*phen*) / CuN₂ (*bpp*) sunt 69,12(4)° și 68,63(4)° pentru ligandul *bpp* cu funcție punte și 67,14(3)° pentru cel terminal.

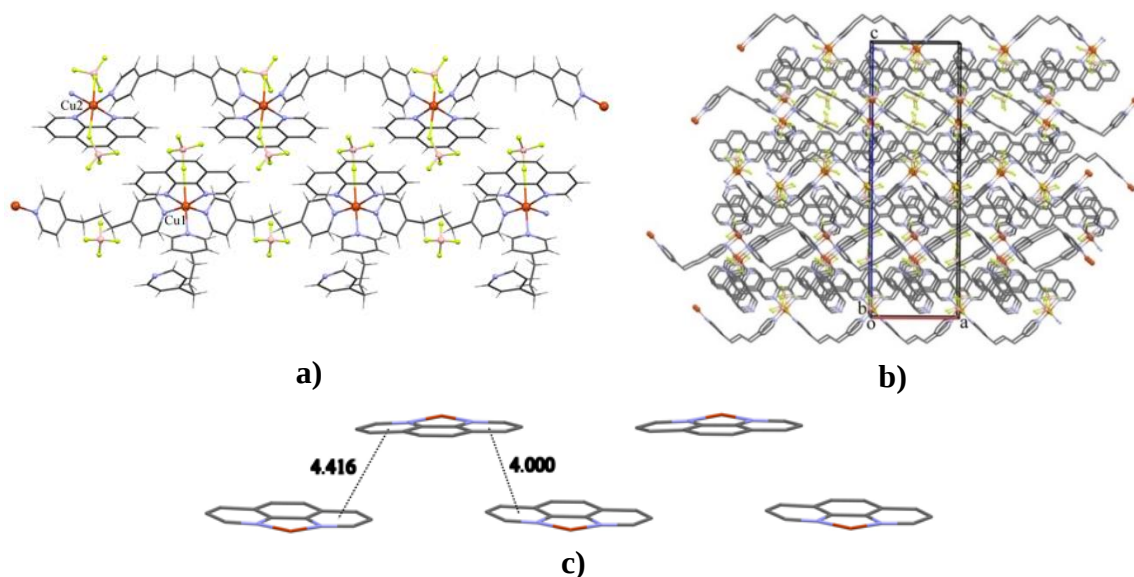


Fig. 4.22. Reprezentarea lanțurilor polimerice în 29 (a), fragment al împachetării cristaline (b), interacțiuni π - π *stacking* stabilite între fragmentele [Cu(phen)]²⁺ (c)

Fragmentele *phen* ale lanțurilor neechivalente învecinate permit din nou, ca și în 28, formarea unui motiv supramolecular liniar stabilit prin intermediul interacțiunilor de tip π - π *stacking* dintre aceste fragmente. Unghiul diedru dintre planele fragmentelor de *phen* de-a lungul

motivului *stacking* format este $5,81(12)^\circ$, iar distanțele dintre centroizii piridinici sunt de $4,000(5)$ Å și $4,415(5)$ Å (Figura 4.22 c).

În rezultatul evaluării celor cinci polimeri coordinativi 1D **25-29** se poate concluda că în toți compușii schimbul de anioni este facilitat de utilizarea în calitate de materie primă a sărurilor cu anioni ușor detașabili, cum ar fi CuF_2 și $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Anume acest fapt a condus la formarea stereochemiei ionilor Cu(II) în formă de bipiramidă tetragonală cu seturi de atomi donori N_4O_2 , N_4F_2 sau N_5F în acești cinci polimeri. Comparând împachetările cristaline ale compușilor **25-29** s-a observat că acestea dezvăluie motive structurale similare formate prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* dintre fragmentele de piridină ale liganzilor aromatici chelatici în care este implicată numai una din părțile aromatice, excepție făcând doar structura **27**. De asemenea, e observabil că aceste motive se aseamănă cu motivele *stacking* stabilite în sistemele discrete **22** și **23**.

În rezultatul studiului acestor compuși s-a observat și e important de menționat că anionii voluminoși sau liganzii neutri coordinați 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 slabe de tip π - π *stacking*. Este evident că astfel de interacțiuni necesită corelarea între zona fragmentelor și separarea lor în lanț, iar incompatibilitatea semnificativă, precum și un aranjament esențial neparalel al fragmentelor $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ duce la absența interacțiunilor π - π *stacking* în structură, ca exemplu fiind structura **27**.

După cum se cunoaște Cu(II) joacă un rol important în diferite domenii, dar necâtând la aceasta expunerea la un nivel ridicat de cupru, chiar și pentru o perioadă scurtă de timp, poate provoca tulburări gastro-intestinale, în timp ce expunerea pe termen lung poate provoca leziuni hepatice sau renale [337, 338]. Din aceste motive, dezvoltarea sensorilor fluorescenți chimici capabili să recunoască și să detecteze ioni metalici este una dintre cele mai mari provocări ale cercetătorilor sintetici [339, 340]. Un chemosensor reprezintă un compus care duce la o schimbare semnificativă a semnalelor electrice, electronice, magnetice sau optice atunci când se leagă de un omolog specific [341]. În ultimii ani au fost publicate un număr impunător de rapoarte cu privire la proiectarea și sinteza senzorilor fluorescenți pentru detectarea ionilor Cu^{2+} . Mai multe echipe de cercetare au abordat problema stingerii fluorescenței Cu(II) prin proiectarea ansamblurilor supramoleculare, care stopează interacțiunea dintre metal și fluorofori. Pentru majoritatea senzorilor fluorescenți pentru detectarea Cu^{2+} raportați, coordonarea ionului Cu^{2+} determină o stingere a fluorescenței, datorită naturii sale paramagnetice [339, 342-344], deși există și exemple care indică o emisie îmbunătățită de liganzii nefluorescenți prin coordonarea la

ionii Cu(II) printr-un mecanism de excitare [340, 345-349].

Complecșii care conțin 1,10-fenantrolină prezintă proprietăți fotochimice și fotofizice interesante și sunt utilizați în calitate de senzori fluorescenți pentru detectarea selectivă a cationilor, anionilor și a oxigenului. Deși au fost publicate relativ puține rapoarte privind emisia complecșilor de Cu(II) cu *phen*, există surse care relevă că cationul $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{N}_3]^+$ cu geometria de coordinare al metalului de tip bipiramidă trigonală distorsionată prezintă fluorescență la 350 nm [350], iar complexul dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{cbtc})]$ (cbtc= tetraanionul 1,2,3,4-ciclobutanetetracarboxilat) manifestă o fluorescență puternică la 358 nm [351].

Analiza datelor din literatură și obiectivul propus de a elucida corelația structură-proprietate pentru compușii cercetați, a dictat efectuarea unui studiu al proprietăților luminescente pentru câțiva reprezentanți mononucleari (**19-21**) și polinucleari (**25-29**) (Anexa 8). Studiul spectral al complecșilor **19** și **20** n-a fost posibil din cauza emisiei joase a cristalelor, iar înregistrarea spectrelor de emisie ale ligandului cristalin *phen* și a complexului **21** în stare solidă la temperatura camerei au dat rezultate (Figura 4.23). O analiză a curbelor din figura 4.23 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*.

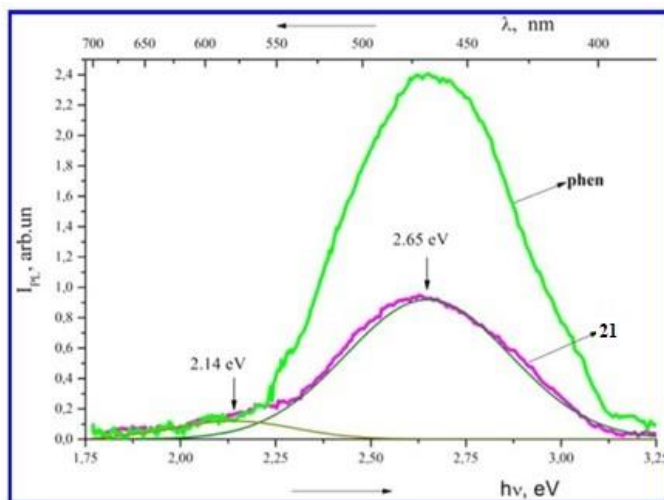


Fig. 4.23. Spectrul de emisie al compusului **21 și al ligandului liber de *phen***

Această bandă demonstrează o scădere de 3 ori a intensității luminescenței complexului față de cea a moleculei de *phen* liberă. Analiza deconvoluției gaussiene pentru ambii compuși relevă o componentă minoră în spectrele de emisie centrate la lungimea de undă 580 nm (2,14 eV). Pentru compusul complex **21** s-a observat că are loc stingerea pronunțată a benzii de emisie centrată la 470 nm. Această stingere se explică prin descompunerea neradiativă a tripletului ce corespunde H-agregatelor și interacțiunilor *stacking*. Pe baza acestor informații pentru **21**,

preliminar, emisiei observate în diapazonul 470-600 nm i se poate atribui fosforescența emisă de starea de triplet centrată pe ligand. Pentru a analiza acest semnal cu mai multe detalii, s-au efectuat calcule folosind teoria funcțională a densității (DFT) [352] și aproximarea Tamm-Dancoff în funcție de timp [353]. Geometria stării singlet pentru molecula de *phen* a fost optimizată în grupul punctual C_{2v} , iar cele mai mici excitații verticale din această geometrie sunt enumerate în tabelul 4.1 (coloana 2). Configurațiile electronilor din banda de conducție sunt prezentate în tabelul 4.1 (coloana 5) și ilustrate de orbitalii Kohn-Sham din Figura 4.24. Printre acești orbitali majori, majoritatea sunt de tipul π și π^* și doar doi sunt de tip n . Ultimii doi sunt combinații liniare simetrice (HOMO-1 sau H1) și antisimetrice (HOMO-3 sau H3) ale perechilor de electroni neparticipante ai atomilor de azot.

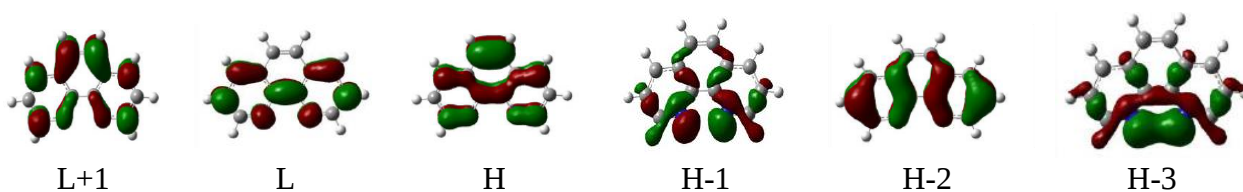


Fig. 4.24. Orbitalii principali Kohn–Sham în starea de bază a *phen*

Conținutul tabelului 4.1. arată că stările de singlet $\pi - \pi^*$ pot fi împărțite în două perechi de stări apropiate degenerate 1A_1 și 1B_2 . Trei dintre aceste stări au o rezistență mare a oscilatorului (stări „luminoase”) și sunt responsabile de două benzi din spectrul de absorbție (270 și 240 nm). Cu toate acestea, cele mai scăzute dintre stările singlet excitate sunt stările întunecate $n - \pi^*$, care formează și o pereche (1A_2 și 1B_1). Relaxarea geometriei fiecărei stări individuale cu o constrângere de simetrie duce la o anumită stabilizare (tabelul 4.1, coloana 7), în timp ce stările își păstrează identitatea. Când se elimină restricțiile de simetrie, dar se aplică planaritatea moleculară (tabelul 4.1, coloana 9), cel mai mic singlet $n - \pi^*$ se localizează pe una dintre cele două perechi de electroni neparticipante ale azotului, iar energia excitației se schimbă nesemnificativ. Mai important, starea $\pi - \pi^*$ se relaxează la 3,83 eV (323 nm). La această geometrie optimă, ea devine aproape degenerată cu starea cea mai joasă $n - \pi^*$, ceea ce indică la proximitatea și intersecția conică a lor și, prin urmare, o conversie internă rapidă între ele. Dacă starea $\pi - \pi^*$ ar fi fost cel mai mic singlet din geometria sa relaxată, s-ar aștepta o fluorescență dublă de la stările singletelor excitate $\pi - \pi^*$ și $n - \pi^*$ [345, 354]. Însă la eliminarea limitei planarității moleculare, aceste stări se combină și se relaxează până la o excitație de 3,21 eV (386 nm), care este relativ întunecată. Aceasta explică durata lungă de viață a fluorescenței și îndepărtarea predominantă a excitației prin canale nonradiative (randament cuantic scăzut al fluorescenței). Unul dintre aceste canale poate fi o tranziție intersistemică spre o stare triplet cu o

energie mai mică. În continuare, luând în considerație excitațiile cu triplete, tranziția HOMO-LUMO (H-L în tabelul 4.1) este de natură $\pi - \pi^*$ și este cea mai scăzută la 3,10 eV, iar $n - \pi^*$ este la o secundă îndepărtată la 3,55 eV.

Tabelul 4.1 Stările inferioare excitate ale *phen* liber în stare fundamentală și geometriile optimizate ale stării excitate relaxate prin diferite constrângeri de simetrie: energia de excitare, lungimea de undă, forțele oscilatorii și configurațiile HOMO-LUMO

starea	vertical, C_{2v}			config. preponderente	tipul	relaxat, C_{2v}		relaxat, C_s		relaxat, C_1	
	E_{ex} eV	λ , nm	osc.			E_{ex} eV	λ , nm	E_{ex} eV	λ , nm	E_{ex} eV	λ , nm
1^1A_2	4,10	302	0,000	H1-L1	$n-\pi^*$	3,40	365	3,40	365	3,21	386
1^1B_1	4,19	296	0,008	H1-L	$n-\pi^*$	3,47	357				
1^1A_1	4,36	285	0,002	H-L1	$\pi-\pi^*$	4,03	307				
1^1B_2	4,57	271	0,305	H-L	$\pi-\pi^*$	3,89	318	3,83	323		
2^1B_1	4,65	266	0,006	H3-L1	$n-\pi^*$	3,98	311				
2^1A_2	4,66	266	0,000	H3-L	$n-\pi^*$	3,95	314				
2^1B_2	5,03	247	1,555	H2-L1	$\pi-\pi^*$	4,80	258				
2^1A_1	5,19	239	0,341	H2-L	$\pi-\pi^*$	4,95	250	2,35	527	2,50	496
1^3B_2	3,10	399		H-L	$\pi-\pi^*$	2,99	528	2,77	448	2,37	523
1^3A_2	3,55	348		H1-L1	$n-\pi^*$	2,95	420				
1^3B_1	3,71	333		H1-L	$n-\pi^*$	3,23	384				
1^3A_1	3,74	331		H-L1	$\pi-\pi^*$	3,25	381				

Optimizarea geometriei cu constrângerea simetriei (tabelul 4.1, coloana 7) aduce starea 3A_2 $n - \pi^*$ la 2,95 eV, care este un triplet cu cea mai mică energie, iar starea 3B_2 $\pi - \pi^*$ are o energie mai mare cu 1 kcal/mol. Când simetria este distorsionată pentru a păstra doar planaritatea moleculară (tabelul 4.1, coloana 9), stările de triplet $\pi - \pi^*$ și $n - \pi^*$ se relaxează până la 2,35 eV (527 nm) și 2,77 eV (448 nm). Fiecare dintre aceste stări reprezintă cea mai mică excitație energetică din geometria optimizată corespunzătoare. Înlăturarea tuturor constrângerilor de simetrie (tabelul 4.1., coloana 11) duce la o stabilizare suplimentară. În timp ce energiile radiațiilor verticale ale acestor triplete $n - \pi^*$ și $\pi - \pi^*$ diferă semnificativ (496 nm și 523 nm), diferența energiilor totale devine mai mică de 0,5 kcal/mol și face posibilă obținerea unor populații de echilibru comparabile cu aceste minime potențiale, astfel încât ambele lungimi de undă ale radiațiilor pot fi observate. În cele din urmă, au fost luate în considerație stările excitate ale complexului $[Cu(phen)_2 \cdot H_2O]^{2+}$, raportat în Tabelul 4.2 și prezentat prin orbitalii Kohn-Sham în Anexa 7. Deoarece ionul Cu(II) are configurația d^9 , starea de bază a acestui complex este un dublet. Cele patru stări inferioare excitate (cu o energie de excitație apropiată de 1 eV) sunt de asemenea dublete și corespund localizării golului de pe ceilalți orbitali d .

Tabelul 4.2 Stările inferioare excitate pentru complexul $[\text{Cu}(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2+}$ într-o stare excitată și una relaxată

starea	vertical, C_2		configurații preponderente	tipul	relaxat, C_1	
	E_{ex} , eV	λ , nm			E_{ex} , eV	λ , nm
1^2A	0,89	1385	$\beta\text{H5-L}$	d-d	2,45	506
1^2B	0,93	1336	$\beta\text{H4-L}$	d-d		
2^2A	1,00	1235	$\beta\text{H15-L}$	d-d		
2^2B	1,09	1139	$\beta\text{H13-L}$	d-d		
1^4B	2,46	504	$\alpha\text{H-L2}, \beta\text{H-L3}$	$\pi-\pi^*$		
1^4A	2,46	504	$\alpha\text{H1-L2}, \beta\text{H1-L3}$	$\pi-\pi^*$		
2^4A	3,19	388	$\alpha\text{H1-L}, \beta\text{H1-L1}$	$\pi-\pi^*$		
2^4B	3,20	387	$\alpha\text{H-L}, \beta\text{H-L1}$	$\pi-\pi^*$		
3^4B	3,53	351	$\alpha\text{H2-L}, \beta\text{H2-L1}$	$\pi-\pi^*$		
3^4A	3,53	351	$\alpha\text{H3-L}, \beta\text{H3-L1}$	$\pi-\pi^*$		
3^2A	3,58	346	$\beta\text{H1-L}$	$\pi-d$	2,25	552
3^2B	3,60	344	$\beta\text{H-L}$	$\pi-d$		
4^4B	3,91	317	$\alpha\text{H2-L2}, \beta\text{H2-L3}$	$\pi-\pi^*$		
4^4A	3,91	317	$\alpha\text{H3-L2}, \beta\text{H3-L3}$	$\pi-\pi^*$		
4^2B	3,95	314	$\beta\text{H2-L}$	$\pi-d$		
4^2A	3,96	313	$\beta\text{H3-L}$	$\pi-d$		
5^4A	4,28	290	$\alpha\text{H4-L}$	$n-\pi^*$		
5^4B	4,33	286	$\alpha\text{H4-L1}$	$n-\pi^*$		

Stările superioare sunt opt cvadruplete (excitații cu triplete centrate pe ligand) și patru dublete (stări cu transfer de sarcină de la metal la ligand). Cele două cvadruplete, corespunzătoare excitațiilor triplete $n - \pi^*$ centrate pe ligand, apar doar la 4,28 eV (290 nm). Totuși, relaxarea geometrică fără restricții de simetrie duce la alungirea unei dintre legăturile axiale Cu-N de la 1,98 Å la 2,16 Å, iar energia de emisie verticală este redusă la 2,25 eV (552 nm). Pe de altă parte, după optimizarea geometriei sale, cvadrupletul $\pi - \pi^*$ rămâne la 2,45 eV (506 nm). Astfel, lungimile de undă ale fosforescenței prezise pentru complex (552 nm și 506 nm) sunt similare cu cele prezise pentru ligandul liber (523 nm și 496 nm) și sunt în concordanță cu măsurătorile cu emisii duale (Figura 4.23). Stabilirea stărilor excitate $d-d$ aproape de 1 eV în complex, deschide mijloace noi pentru descompunerea nonradiativă și poate explica stingerea parțială a emisiilor observată în complex comparativ cu ligandul liber.

Un alt mecanism posibil ce explică stingerea fosforescenței este o interacțiune de tip *stacking*. Stările excitate ale celor doi cromofori ce interacționează sunt scindate astfel, încât într-un motiv *stacking* „față în față” (așa-numitul agregat H) dipolii de tranziție cu energie mai mică sunt compensați, iar dipolii de tranziție cu energie mai mare se dublează, fapt ce duce la o schimbare spre albastru a benzii de absorbție și la o stingere completă a fluorescenței [355]. Pentru aranjamentul “*cap-coadă*” a cromoforilor (agregat J), cuplarea stărilor este opusă, prin urmare, această absorbție este deplasată spre roșu, iar fluorescența este supra-radiantă.

Pentru probele polimerilor coordinativi **25 - 29** diagramele dependenței spectrale ale luminescenței 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 luminescență (Figura A9.1).

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, comparativ cu cele ale liganzilor *bpy* și *bpp* liberi, în domeniul roșu al luminii vizibile (Figura A9.1). În baza investigațiilor luminescente s-a observat că toți compușii cercetați manifestă proprietăți fotoluminescente de stingere, fapt ce ar putea fi atribuit coordinării ionului Cu^{2+} coordonat și interacțiunilor π - π *stacking*. Proprietatea de stingere a luminescenței ulterior poate fi utilă și aplicată la crearea detectorilor, în alte aplicații tehnologice ale compușilor raportați și analogii acestora.

Pentru compușii **28** și **29**, care cristalizează în grupe spațiale necentrosimetrice s-au efectuat măsurări a armoniciei de ordinul doi (SGH). Rezultatul obținut a evidențiat că compusul **29** a dat un răspuns egal cu 0,1 comesurabil cu cel al ureei standard. Ținând cont de similitudinea împachetărilor cristaline din **28** și **29**, cu lanțurile polimerice care se desfășoară practic paralele cu axa polară 2_1 în ambele structuri (Figura 4.21 și 4.22), răspunsul NLO înregistrat pentru **29** 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 coordinare Cu(II) cu anionii BF_4^- slab coordinați. Aceste evenimente sunt cele ce asigură polarizarea ușoară a acestui material. Astfel de materiale NLO pot fi necesare în toate domeniile aplicative care se bazează pe utilizarea proprietăților optice.

4.4. Concluzii la capitolul 4

- Au fost obținute monocristale pentru șapte compuși coordinativi noi cu structură discretă, patru din care sunt mononucleari (**18-21**), trei dinucleari (**22-24**) și cinci polimeri coordinativi 1D (**25-29**), care conțin fragmentele $[\text{Cu(II)(bpy)}]^{2+}$ sau $[\text{Cu(II)(phen)}]^{2+}$. Structura acestor cristale a fost investigată prin difracția razelor X pe monocristal.
- Analiza structurilor discrete **18-24** și a datelor raportate în literatură pentru complexe similari [142, 330-332] dezvăluie motive supramoleculare infinite unidimensionale și bidimensionale stabilite prin intermediul interacțiunilor π - π *stacking* dintre fragmentele $[\text{Cu(II)(bpy)}]^{2+}$ sau $[\text{Cu(II)(phen)}]^{2+}$ suprapuse.
- Designul polimerilor coordinativi cu liganzi chelatici *bpy* și *phen* a fost aplicat cu succes

pentru obținerea a cinci polimeri coordinativi noi ai Cu(II) unidimensionali **25-29**, datorită utilizării unor exo-liganzi de tip punte *bipy*, *bpe* și *bpp*. Toate materialele polimerice noi obținute demonstrează posibilitatea utilizării schimbului solvent-anion în pozițiile apicale din poliedrul de coordinare al Cu(II).

- Natura suprapunerii fragmentelor aromatice, inclusiv metalociclurile, depinde în mod substanțial de liganzii monodentați adiționali care coordonează la metal. Modul hexacoordinat al metalului și prezența liganzilor adiționali mai voluminoși în poziția apicală creează obstacole sterice pentru suprapunere și, în cazul celor mai voluminoși, ca și în **27**, duc la absența interacțiunii de tip *stacking*.
- Analiza suprafeței Hirshfeld și calculul energiei interacțiunilor intermoleculare pentru unii reprezentanți din acest capitol relevă natura dominantă a energiei interacțiunilor π - π *stacking* și contribuția lor semnificativă la energia totală a interacțiunilor intermoleculare, ceea ce explică stabilitatea și repetabilitatea lor la asamblarea moleculelor într-un cristal.
- Spectrele de emisie atât pentru compusul mononuclear **21**, cât și pentru polimerii coordinativi **25**, **27** și **29** indică stingerea luminescenței, fapt ce poate fi atribuit centrului paramagnetic d^9 al Cu(II) și interacțiunilor π - π *stacking*.

5. DESIGNUL, PREPARAREA, STRUCTURA ȘI INTERACȚIUNILE FINE INTERMOLECULARE ÎN COMPUȘI COORDINATIVI AI Cu(II) CU LIGANDUL *BPPZ*

5.1. Structuri discrete ale compușilor complecși de Cu(II) în baza ligandului *bppz*

Pentru elucidarea limitelor de aplicabilitate și fiabilitate ale sintonilor supramoleculari pe baza liganzilor aromatici și anionici coordinați la ionul Cu(II), precum și a factorilor ce împiedică interacțiunile *stacking*, s-a proiectat crearea noilor cristale cu antrenarea ca ligand 2,3-bis(2-piridil)pirazina (*bppz*) care, de obicei, datorită motivelor sterice este neplanar.

Comparațiile complexe ale Cu(II) cu ligandul *bppz* cunoscute s-au evidențiat atât prin proprietățile lor magnetice [183, 186, 187, 191, 198, 211, 216, 356,], cât și prin activitatea lor antimicrobiană și antitumorală [165, 188, 193, 357]. Diversitatea modurilor de coordinare ale acestui ligand, precum și varietatea motivelor structurale, îl fac mai atractiv pentru utilizarea la prepararea compușilor complecși mono-, di- și polinucleari.

În continuarea studiului complexe de Cu(II) cu liganzi aromatici [26, 182, 325], au fost obținuți un șir de compuși de Cu(II) noi cu liganzii chelatici *bppz*, *Hacac* sau acidul oxalic (*H₂ox*), care poate servi drept ligand punte, asemenea cu *bppz*, fiind antrenați în special pentru formarea structurilor extinse. Studiul BDSC a dezvăluit o singură lucrare care descrie cinci complecși de Cu(II) având ca liganzi *bppz* și *acac* în fragmentele [Cu(II)(*bppz*)(*acac*)] [208]. O analiză a ultimului a stabilit că doar în trei dintre ei, în structura cristalină are loc suprapunerea parțială a liganzilor *bppz*, dar fără implicarea metalociclurilor. Aranjarea mutuală a acestor liganzi în structură este dictată, de asemenea, de coordonarea monodentată apicală a fragmentului piridinic al *bppz* la metalul complexului vecin cu distanțele Cu–N în intervalul 2,390(3)-3,036(2) Å, rezultând la formarea unor dimeri centrosimetrici. Fragmentele de piridină și pirazină din dimer se suprapun, distanțele dintre centroizi $Cg_{Py} \cdots Cg_{Pz}$ fiind în intervalul 3,443(3)-3,858(3) Å, fapt ce indică prezența interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking* fără implicarea metalociclurilor. Deoarece de formarea dimerilor sunt responsabile două interacțiuni diferite (legătura coordinativă și $\pi-\pi$ *stacking*), este dificil să se aprecieze care din acestea este predominantă. Este remarcabil că odată cu variația distanțelor Cu–N de la puternic coordinative până la valoarea ce depășește limita maximă pentru legătura slab semicoordinativă [311], distanțele dintre centroizi variază mai lent, ceea ce permite presupunerea unui rol semnificativ al interacțiunilor $\pi-\pi$ *stacking*.

Ligandul *H₂ox*, fiind topologic apropiat de *Hacac*, dar care poate servi ca dianion, a fost

folosit ca co-ligand pentru obținerea complexelor cu fragmentul $[\text{Cu(II)(bppz)(ox)}]$. În literatura de specialitate s-au identificat doar trei structuri cu astfel de fragmente [191, 358] și doar într-un caz au fost evidențiate interacțiuni de tip $\pi-\pi$ stacking între liganzii *bppz* generate de inelele pirazinice și piridinice, distanțele dintre centroizi $\text{Cg}_{\text{py}} \cdots \text{Cg}_{\text{pz}}$ egale cu 3,676 Å și 3,752 Å [191].

În acest context, au fost stabilite condițiile optime de proiectare și creare ale compușilor noi ce conțin fragmentele $[\text{Cu(II)(bppz)(acac)}]$ și $[\text{Cu(II)(bppz)(ox)}]$. În rezultatul reacțiilor dintre ligandul chelatic *bppz*, co-liganzilor organici *Hacac* sau H_2ox și prin variația inițială a sărurilor de cupru și a solvenților s-au format 8 compuși coordinativi noi. Patru dintre aceștia au structuri discrete, din care unul fiind un complex mononuclear $[\text{Cu(acac)(bppz)(NO}_3)]$ (**30**) și trei - dinucleari $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{bppz})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ (**31**), $[\text{Cu}_2(\text{acbppz})_2(\text{Cl})_4] \cdot 2(\text{MeOH})$ (**32**) și $[\text{Cu}_2(\text{Hbppz})_2(\text{ox})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (**33**) (Figura 5.1), iar ceilalți patru reprezintă polimeri coordinativi $[\text{Cu}_4(\text{bppz})_2(\text{ox})(\text{Cl})_6]_n$ (**34**), $\{[\text{Cu}_4(\text{bppz})_2(\text{ox})(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**35**), $\{[\text{Cu}(\text{bppz})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**36**) și $[\text{Cu}(\text{bppz})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**37**)

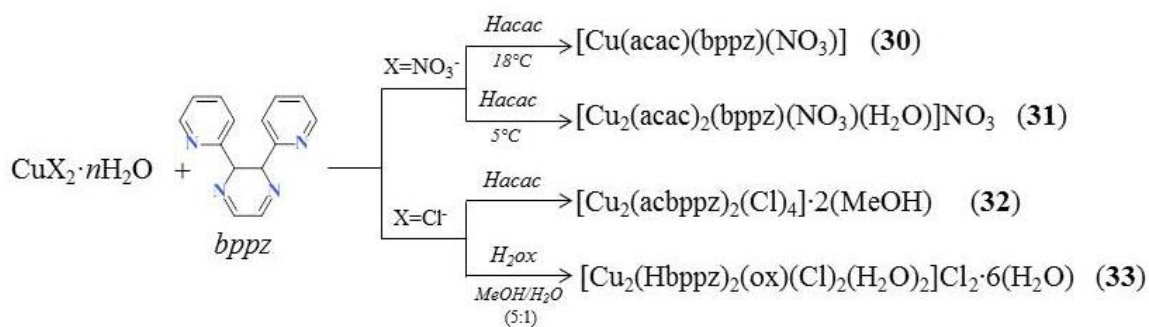


Fig. 5.1. Schema de obținere a compușilor complecși cu structură discretă 30-33

Compusul **30** cristalizează în grupul spațial $P2_1/n$ (Tabelul 2.5) și reprezintă un complex mononuclear neutru $[\text{Cu(acac)(bppz)(NO}_3)]$. Cationul Cu^{2+} este pentacoordinat într-o înconjurare N_2O_3 (4+1) cu geometrie de piramidă tetragonală ($\tau=0,152$). Planul bazal al atomului Cu(1) este format de liganzii N,N'-chelatic *bppz* și O,O'-chelatic *acac* (Figura 5.2 a). Poliedrul de coordinare al metalului este completat cu un atom de oxigen al anionului NO_3^- situat în poziție apicală la o distanță de 2,460(2) Å. Atomii donori din planul bazal al ionului de cupru deviază de la planul mediu cu valorile situate în intervalul 0,131(1)-0,143(1) Å, ceea ce reprezintă o distorsiune tetraedrică, în timp ce atomul de cupru este deplasat doar cu 0,095(1) Å de la acest plan spre atomul apical. Ligandul *bppz* adoptă un mod de coordinare de tip N,N'-chelare, unindu-se cu atomul de cupru prin inelul de pirazină și un inel de piridină, acestea formând un unghi diedru între planele lor de 13,8(1)°, în timp ce al doilea inel de piridină necoordinat formează un unghi diedru de 65,9(1)° cu fragmentul de pirazină (Figura 5.2 a).

În împachetarea cristalină se evidențiază că doi compuși complecși învecinați formează un dimer centrosimetric datorită interacțiunilor intermoleculare π - π *stacking* dintre inelele aromatice coordinate ale *bppz*, pe când distanța Cu $\cdots$ N(4) 3,255(2) Å indică la o interacțiune foarte slabă. Acest fapt relevă dominarea interacțiunii *stacking* în crearea dimerului asemănător stabilit în compușii precedenți. Distanța interplanară dintre planele fragmentelor suprapuse este egală cu 3,427(3) Å, iar cea dintre centroizii inelelor de piridină și pirazină Cg_{py} $\cdots$ Cg_{pz} este de 3,851(1) Å (Figura 5.2 b). Distanța Cu1 $\cdots$ Cu1* intradimer este de 7,617(2) Å.

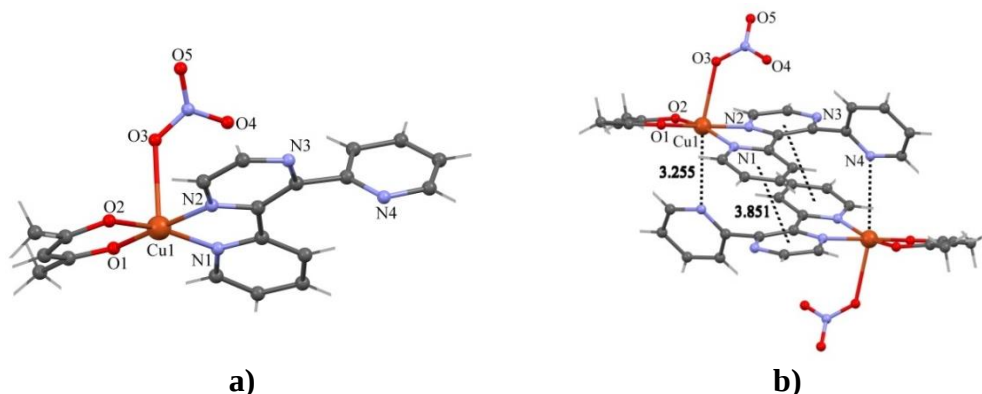


Fig. 5.2. Structura moleculară a compusului 30 (a), dimeri supramoleculari în 30 stabiliți prin interacțiuni π - π *stacking* (b)

Compusul dinuclear [Cu₂(acac)₂(bpyz)(NO₃)(H₂O)]NO₃ **31** este unul ionic alcătuit din cation și anion în sfera externă și cristalizează în grupa spațială *P2₁/c* a singoniei monoclinice (Tabelul 2.6). În cristal au fost depistați doi atomi de metal cristalografic independenți. Ligandul bis-bidentat chelatic *bpyz* coordonează la ambii ioni Cu(II), antrenând toți atomii de N, unindu-i într-o entitate dimerică (Figura 5.3 a). Inelele piridinice ale ligandului *bpyz* formează unghiuri diedre de 23,6(1) și 24,8(1)° cu cele de pirazină și de 46,6(1)° între ele. Ionii Cu(II) adoptă o geometrie de piramidă tetragonală distorsionată cu setul de atomi donori N₂O₃ și numărul de coordinare 4+1, în care cei doi atomi de azot ai ligandului chelatic *bpyz* și doi atomi de oxigen ai anionului chelatic de *acac*⁻ formează planul bazal. Distanțele Cu—O din planul bazal sunt foarte apropiate și egale cu 1,892(3) Å și 1,899(3) Å, iar distanțele Cu—N alternează fiind 1,970(3) și 2,026(3) Å. Unghiul diedru format de cele două plane bazale ale atomilor Cu(1) și Cu(2) este de 20,01(9)°. Pozițiile apicale în poliedrele de coordinare sunt ocupate de atomii de O ce aparțin unui anion NO₃⁻ (Cu1) sau unei molecule de apă (Cu2) distanțele fiind Cu(1)—O(3) 2,352(3) Å și Cu(2)—O(1w) 2,353(4) Å. Deviațiile atomilor de metal de la planele bazale spre liganzii apicali sunt egale cu 0,104(2) Å pentru Cu(1) și 0,130(1) Å pentru Cu(2). Împachetarea cristalină relevă apariția interacțiunilor de tip π - π *stacking* între inelul chelat format de ligandul *acac* și inelul chelat furnizat de fragmentul de piridină și pirazină al ligandului *bpyz* din unitățile dimerice

centrosimetrice învecinate (Figura 5.3 b). Aranjamentele reciproce ale fragmentelor implicate în astfel de interacțiuni sunt similare pentru ambii atomi de cupru.

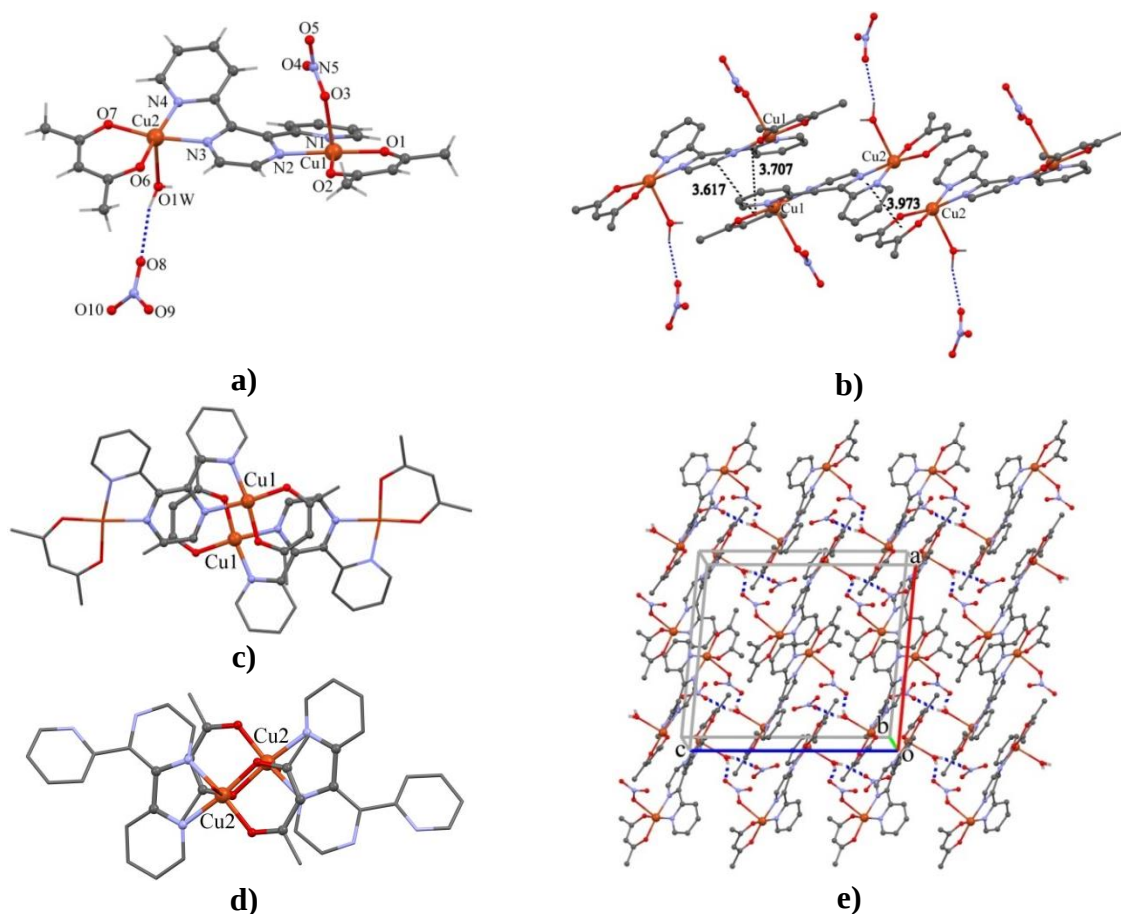


Fig. 5.3. Structura moleculară a compusului 31 (a), interacțiuni π - π stacking (b), modurile de suprapunere a fragmentelor (c,d), fragment al împachetării cristaline (e)

Separările interplanare ale fragmentelor suprapuse sunt egale cu 3,377(5) Å și 3,509(5) Å, distanțele dintre centroizii inelelor chelate $acac^- \cdots bppz$ sunt 3,707(3) Å și 3,973(3) Å, iar distanțele dintre inelul chelat format de $acac^-$ și fragmentul de pirazină sunt 3,742(4) Å și 4,018(3) Å (Figurile 5.3 b și 5.3 c, d). Distanțele Cu $\cdots$ Cu dintre atomii Cu(1) și Cu(2) sunt 3,762(7) și 4,094(9) Å, respectiv. Este important de menționat, că, motivul *stacking* este generat fără influența interacțiunilor coordinative adiționale.

La nivel supramolecular se evidențiază interacțiunea unităților dinucleare din **31** prin intermediul interacțiunilor π - π stacking, ce rezultă în lanțuri supramoleculare orientate de-a lungul axei cristalografice *a*. Lanțurile supramoleculare sunt interconectate în cristal prin legăturile de hidrogen de tipul OH $\cdots$ O (O(1w) $\cdots$ O(5) 2,774(5) Å) stabilite între anionii NO₃⁻ coordinați și moleculele de apă coordinate (Figura 5.3 e). A fost stabilită o interacțiune slabă

între anionii NO_3^- dezordonați din sfera exterioară și moleculele de apă coordonate prin intermediul legăturii de hidrogen de tipul $\text{OH}\cdots\text{O}$ ($\text{O}(1\text{w})\cdots\text{O}(8)$ 2,987(9) Å).

Reacția dintre clorura de cupru(II) dihidrat și ligandul multifuncțional *bppz* dizolvate în CH_3OH în prezența *acac*⁻ a condus la un compus complex dinuclear neutru de Cu(II) tip dimer cristalizat cu molecule de solvent $[\text{Cu}_2(\text{acbppz})_2\text{Cl}_4]\cdot 2(\text{MeOH})$ (**32**) (Anexa 10). În acest compus a fost stabilit un ligand monodeprotonat fără precedent 1-(7-cloro-6-metil-2,3-bis(piridin-2-il)-5H-ciclopenta[b]pirazin-5-il)etanone) (*acbppz*)⁻. Ligandul nou monodeprotonat (*acbppz*)⁻ a fost obținut *in situ* ca produs de condensare al 2,3-bis(2-piridil)pirazinei cu rezidiul de acetilacetone, care rezultă în fuzionarea fragmentului de pirazină cu pentaciclul aromatic C_5 . Mecanismul de condensare posibil este prezentat în Figura 5.4.

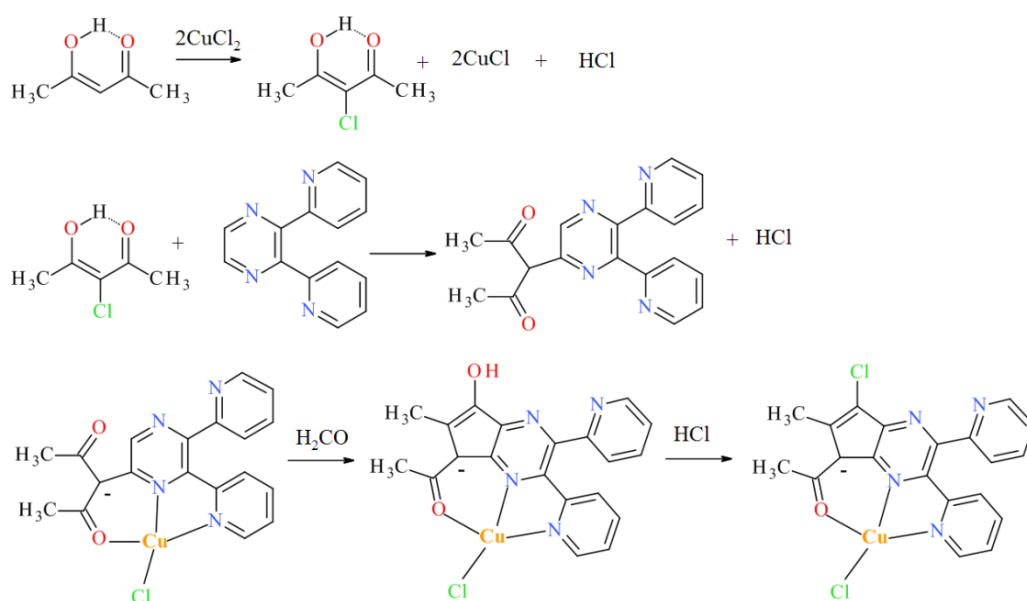


Fig. 5.4. Reprezentarea schematică a procesului de condensare a *bppz* și *acac*⁻ care a condus la formarea ligandului nou *acbppz*⁻ în compusul **32**

Ca prim pas al acestei reacții se presupune clorurarea acetilacetonei, urmată de alchilarea 1,4 diazinei. La această ultimă etapă se formează complexul de cupru(II). În baza structurii produsului final se poate concluda o condensare aldol, interpretată prin substituirea grupei hidroxilice cu halogenul sub acțiunea acidului clorhidric.

Compusul **32** cristalizează în grupul spațial $C2/c$ (Tabelul 2.6). În cristal, complexul dinuclear este poziționat în jurul axei de ordinul doi și posedă simetria moleculară C_2 . În partea asimetrică a celulei elementare a fost identificat un atom de metal în poziție generală cristalografică independentă, un ligand *acbppz*⁻, un anion Cl^- coordonat ce compensează sarcina ionului de metal și o moleculă de metanol (Figura 5.5 a).

Poliedrul de coordinare al atomului de metal format din cinci atomi N_3OCl poate fi descris ca intermediar între piramidă tetragonală și bipiramidă trigonală, indicele descriptiv $\tau = 0,496$. Ligandul tetradentat de tip monoanion $acbppz^-$ coordinează la atomul Cu(1) prin setul de atomi donori NNO, formând metalocicluri din cinci- și șase membri, distanțele Cu—N(1)/N(2) 1,961(3)/2,013(3) Å, Cu(1)—O(1) 1,968(3) Å. Poliedrul de coordinare al metalului este completat de atomul N(4), acesta fiind atomul de azot primit prin transformare simetrică (axa de ordin doi) din complexul dimeric, Cu(1)—N(4) 2,270(3) Å și finalizat de atomul Cl(1) situat la distanța de 2,284(2) Å (Figura 5.5, Anexa 2)

Atomul Cu(1) și atomii non-hidrogenici ai ligandului organic, cu excepția inelului piridinic și a atomilor de H din grupările metil, se află aproape într-un plan cu devierile 0,118(2) - 0,141(2) Å, iar unghiul diedru dintre aceste plane și cel al inelului de piridină necoplanar cu primul este egal cu 86,2(1)°. În dimer, fragmentele planare extinse sunt aproape paralele și formează un unghi diedru de numai 0,15(2)° între inelele lor, implicând metalociclurile, care se suprapun complet indicând la o interacțiune de tip π - π *stacking* pronunțată (Figura 5.5 b).

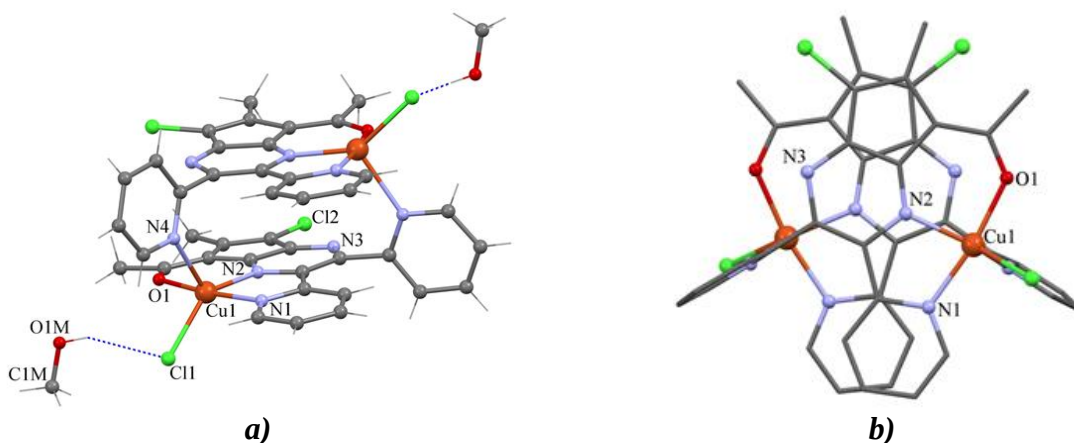


Fig. 5.5. Structura moleculară a compusului 32 (a), suprapunerea liganzilor intradimer (b)

Devierile atomilor inelelor aromatice de la planul mediu se află în intervalul 3,263(2) – 3,467(2) Å. Inelele aromatice formate din cinci atomi de carbon (C_5) din compus se aranjează paralel având distanța dintre centroizi $Cg_{C5} \cdots Cg_{C5}$ egală cu 3,429(4) Å. Se evidențiază de asemenea, că și celelalte inele se aranjează în formă de trepte cu distanțele dintre centroizii: $Cg_{Pz} \cdots Cg_{Pz}$ pirazină...pirazină 3,506(3) Å, $Cg_{Py} \cdots Cg_{Py}$ piridină...piridină 3,590(4) Å, pirazină...metalociclu cu șase membri $Cg_{Pz} \cdots Cg_{M6}$ 3,525(3) Å, $Cg_{Pz} \cdots Cg_{M5}$ pirazină...metalociclu din cinci atomi 3,734(2) Å, iar distanța dintre două cicluri metalice formate din cinci atomi $Cg_{M5} \cdots Cg_{M5}$ este de 3,659(3) Å.

Împachetarea compusului 32 relevă formarea unui motiv structural format din straturi paralele planului cristalografic (011) stabilizat prin interacțiuni π - π *stacking* între complexii

dinucleari. Această arhitectură este stabilizată prin interacțiuni π - π *stacking*, fragmentele de piridină paralele fiind legate prin centru de simetrie cu distanțele interplanare și cele dintre centroizi de 3,458(2) Å și 3,578(2) Å, respectiv. Un model similar de aranjament în cristal se evidențiază și pentru inelele aromatice C₅ cu distanțele interplanare și cele dintre centroizi egale cu 3,429(4) Å și 3,621(4) Å, respectiv (Figura 5.6 a). În continuare, aceste straturi paralele interacționează suplimentar, de-a lungul axei cristalografice *a*, prin interacțiunile π - π *stacking* dintre inelele de piridină care nu participă la interacțiunile π - π *stacking* din dimer. Distanțele interplanare și cele dintre centroizi sunt egale cu 3,492(3) Å și 3,619(3) Å, respectiv (Figura 5.6 b). O caracteristică însemnată a structurii **32** constă în faptul că interacțiunile de tip π - π *stacking* reprezintă principalele forțe motrice ce stabilizează atât structura moleculară, cât și cea cristalină.

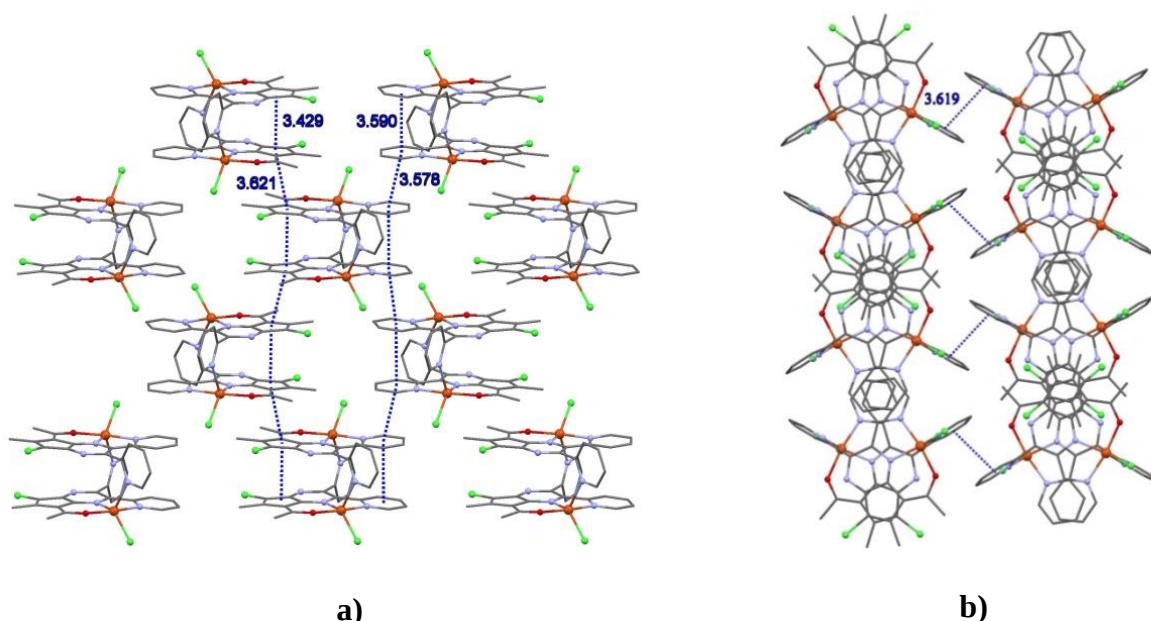


Fig. 5.6. Împachetarea cristalină a compusului 32 cu topologie de tip „zid de cărămidă”, evidențindu-se interacțiunile π - π *stacking* (a), interacțiuni π - π *stacking* între straturi (b)

Compusul $[\text{Cu}_2(\text{Hbppz})_2(\text{ox})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (**33**) s-a obținut în rezultatul interacțiunii clorurii de cupru(II) dihidratată cu *bppz* în MeOH și soluției apoase de acid oxalic (H_2ox). Acest compus cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 al singoniei triclinice și include complexul dinuclear cationic situat pe centru de inversie (Tabelul 2.6). Ionii de cupru prezintă o stereochemie de bipiramidă pătrată $\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ (Figura 5.7 a) cu planul bazal determinat de doi atomi de azot ai ligandului chelatic monoprotonat Hbppz^+ , distanța Cu(1)—N fiind 1,972(3) Å și 2,023(3) Å și doi atomi de oxigen ai ligandului chelatic de punte oxalat cu distanța Cu(1)—O 1,975(2) Å și 2,014(2) Å. Pozițiile apicale ale poliedrului de coordinare a atomului de metal sunt ocupate de un anion de clor și o moleculă de apă slab coordnată cu distanțele

Cu(1)—Cl 2,498(2) Å și Cu(1)—O(1w) 2,757(4) Å. Unghiurile diedre dintre planele inelelor piridil ale ligandului *bppz* și planul inelului de pirazină sunt 21,98(11)° și 42,8(2)°, respectiv, pe când unghiul diedru dintre inelele de piridil este 61,9(1)°. Anionul oxalat, ca ligand de punte, unește doi ioni Cu(II) într-un dimer cu distanța Cu···Cu 5,174(1) Å.

Analiza structurii cristaline a compusului **33** evidențiază formarea în sfera exterioară a unor *clusteri* ciclici octanucleari din șase molecule de apă și doi anioni de clor [(H₂O)₆(Cl)₂]²⁻ fuzionați prin legături de hidrogen într-o organizare supramoleculară excentrică (Figure 5.7b). Legăturile de hidrogen ce formează clusterul sunt descrise de setul $R^6_8(16)$ (Anexa 2). Deoarece atomul de metal din **33** este hexacoordinat și adoptă o geometrie de bipiramidă tetragonală, liganzii coordinați în pozițiile apicale împiedică generarea interacțiunilor *stacking*. Structura supramoleculară este stabilizată de legăturile de hidrogen la formarea cărora participă molecula de apă coordnată, atomul de clor coordinat și atomul de azot protonat al fragmentului de piridină al complexului dinuclear și atomii de oxigen a moleculei de apă și clor ai clusterului octanuclear [(H₂O)₆(Cl)₂]²⁻, (Anexa 3).

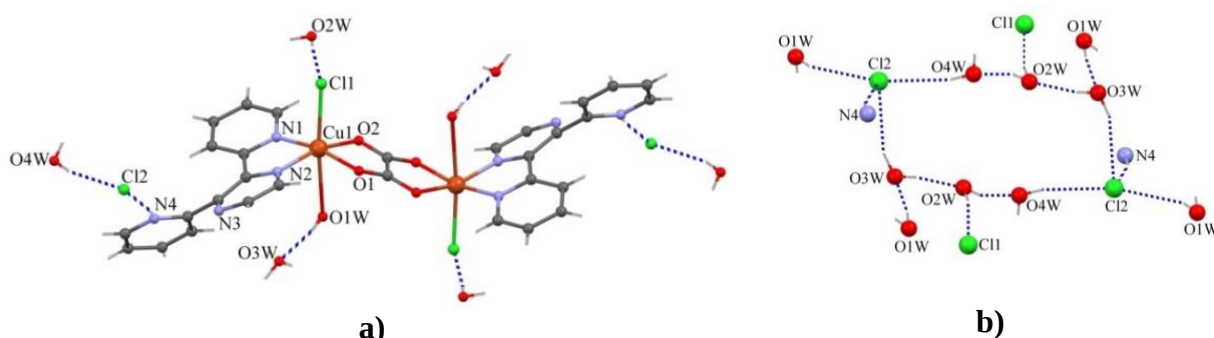


Fig. 5.7. Structura moleculară a compusului 33 (a), clusterul octanuclear ciclic hibrid apă-clor [(H₂O)₆(Cl)₂]²⁻ (b)

5.2. Compuși complecși de tip polimer ai Cu(II) în baza ligandului *bppz*

Continuând studiul compușilor de Cu(II) în baza ligandului *bppz* și având drept scop obținerea sistemelor extinse, s-au identificat condiții optime pentru prepararea a patru polimeri coordinativi [Cu₄(bppz)₂(ox)(Cl)₆]_n (**34**), {[Cu₄(bppz)₂(ox)(NO₃)₆(H₂O)₂]·1.2(H₂O)}_n (**35**), {[Cu(bppz)(NO₃)](NO₃)·(H₂O)}_n (**36**) și [Cu(bppz)(SO₄)(H₂O)₂]_n (**37**), *acac*⁻ = acetilacetat, *ox*²⁻ = oxalat [359] (Figura 5.8).

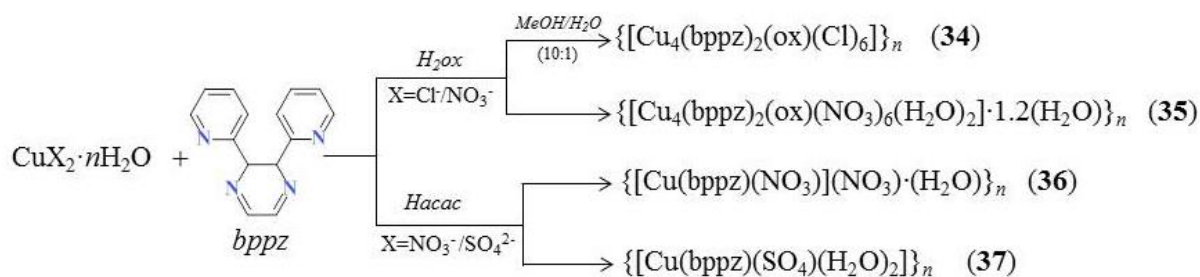


Fig. 5.8. Diagrama schematică de obținere a polimerilor coordinativi 34-37

Compusul $\{[\text{Cu}_4(\text{bppz})_2(\text{ox})(\text{Cl})_6]\}_n$ (**34**), cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 al singoniei triclinice (Tabelul 2.6) și reprezintă un polimer coordinativ 1D cu trei liganzi punte diferiți: *bppz*, *ox* și anionii de Cl^- . În cristal a fost evidențiat clusterul tetranuclear ce stă la baza polimerului. Ligandul *bppz* coordonează bis-bidentat chelat, ca punte, la doi ioni de metal simetric independenți, $\text{Cu}(1)$ și $\text{Cu}(2)$ formând o unitate dinucleară. Unghiurile diedre dintre planele inelelor piridil ale ligandului *bppz* și planul inelului de pirazină sunt $20,6(2)^\circ$ și $36,6(2)^\circ$, respectiv, iar cel dintre inelele piridil este $57,05(2)^\circ$. Anionul centrosimetric ox^- pe de o parte și doi anioni Cl^- poziționați simetric față de centrul de simetrie pe de altă parte, acționând ca liganzi de punte, conectează unitățile dinucleare învecinate și conduc la formarea lanțurilor polimerice (Figura 5.9). Ambii ioni $\text{Cu}(\text{II})$ sunt pentacoordinați și adoptă stereochemii de piramidă tetragonală formate de seturi diferite de atomi donori $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ pentru $\text{Cu}(1)$ și N_2Cl_3 pentru $\text{Cu}(2)$. Poliedrul de coordonare al atomului $\text{Cu}(1)$ este alcătuit din doi atomi de oxigen ce aparțin ligandului punte *ox* și din doi atomi de azot ce provin de la ligandul *bppz* (cu distanțele $\text{Cu}(1)\text{—N/O}$ în intervalul $1,986(5) - 2,016(5)$ Å) care formează planul bazal și de un ion Cl^- situat în vârful poliedrului de coordonare la distanța $2,401(2)$ Å (Anexa 2). Planul bazal al poliedrului de coordonare al atomului $\text{Cu}(2)$ este realizat de doi atomi de azot ce aparțin ligandului chelat *bppz* cu distanțele $\text{Cu}(2)\text{—N}$ egale cu $1,998(5)$ Å și $2,113(5)$ Å, atomul $\text{Cl}(2)$ ($\text{Cu}(2)\text{—Cl}(2)$, $2,217(2)$ Å) și atomul cu funcție punte $\text{Cl}(3)$ cu distanța $\text{Cu—Cl}(3)$, $2,254(2)$ Å (Anexa 2). Poziția apicală a acestui poliedru este ocupată de atomul centrosimetric $\text{Cl}(3)^*$, la distanța $\text{Cu}(2)\text{—Cl}(3)^*$ de $2,597(2)$ Å (Figura 5.9, Anexa 2). Astfel, dianionul centrosimetric ox^{2-} , ce acționează ca ligand punte, unește doi atomi $\text{Cu}(1)$ simetric legați și ce doi liganzi mono $\mu\text{-clor}$ unesc atomii $\text{Cu}(2)$ legați prin centrul de inversie. În lanțul polimeric se evidențiază trei separări intra-catene diferite cu distanța $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ prin ligandul *bppz* este $6,719(1)$ Å, prin ligandul *ox* este $5,173(1)$ Å, iar cea mai scurtă distanță $3,252(1)$ Å este cea formată prin dubla punte de clor. Unghiul de punte $\text{Cu}(2)\text{—Cl}(3)\text{—Cu}(2)$ este $83,9^\circ$. Împachetarea cristalină în **34** dezvăluie interacțiuni de tip $\pi\text{-}\pi$ *stacking* slabe dintre inele de piridină coordonate, care aparțin

lanțurilor adiacente, cu distanța dintre centroizi $Cg_{Py} \cdots Cg_{Py}$ 4,123(4) Å (Figura 5.9 b). E de menționat că interacțiunile dezvăluite în **34** sunt de natură similară cu cele stabilite în **31**, dar mai slabe, fapt ce atestă stabilitatea și repetabilitatea acestor interacțiuni.

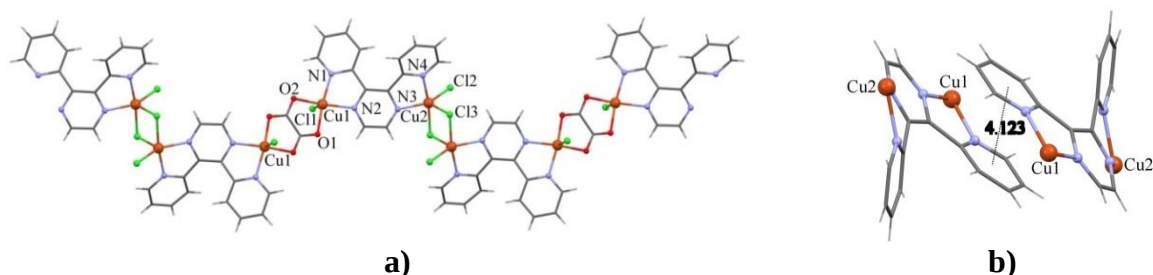


Fig. 5.9. Fragment al lanțului polimeric din **34 (a), modul de realizare al interacțiunilor π - π *stacking* între liganzii *bppz* (b)**

Analizând și comparând procedeele de sinteză prezentate în Figura 5.1 și Figura 5.8, se observă că polimerul coordinativ anhidru **34** și compusul bogat în apă **33** au fost obținuți prin procedee de sinteză similare și diferă numai prin cantitatea de apă utilizată în reacție (1 ml comparativ cu 0,5 ml) [359]. Comparația lor indică influența apei asupra structurii produselor finale. Astfel, prezența moleculelor de apă demonstrează că compoziția și structura rămân în mare parte imprevizibile, iar apa este, într-adevăr, „*Nemesis*” a ingineriei cristaline [360].

În continuarea lucrărilor planificate o tratare la baie cu ultrasunet al amestecului de nitrat de cupru(II) trihidrat *bppz* și acid oxalic (H_2Ox) în soluția mixtă de CH_3OH și CH_3CN a condus la obținerea polimerului coordinativ unidimensional $\{[Cu_4(bppz)_2(ox)(NO_3)_6(H_2O)_2] \cdot 1.2(H_2O)\}_n$ (**35**), în timp ce iradierea cu ultrasunete al amestecului de azotat de cupru(II) trihidrat, *bppz* și *acac*⁻ dizolvat în amestec de solvenți CH_3OH și *thf* a dus la formarea compusului $\{[Cu(bppz)(NO_3)](NO_3) \cdot (H_2O)\}_n$ (**36**), de asemenea fiind un polimer coordinativ 1D.

Compusul $\{[Cu_4(bppz)_2(ox)(NO_3)_6(H_2O)_2] \cdot 1.2(H_2O)\}_n$ **35**, cristalizează în grupul spațial centrosimetric *P*-1 al sistemului triclinic (Tabelul 2.6) și conține panglici polimerice formate din unități tetranucleare. Asemenator compusului **34**, ligandul neutru *bppz* unește doi ioni Cu(II) simetric independenți și un dianion ox^{2-} , ce acționează ca ligand punte în modul bis-chelat, legând aceste fragmente dinucleare într-o unitate tetranucleară centrosimetrică (Figura 5.10 a). Aceste unități tetranucleare sunt extinse în panglici datorită funcției punte a unui anion nitrat, care coordonează cu atomul Cu(1), distanța Cu(1)—O(4) de 2,130(3) Å, și slab coordonează cu atomii de Cu(2) ai unităților învecinate, unite prin translare *a* (Cu—O(5)* este 2,680(1) Å) (Anexa 2). Separările Cu $\cdots$ Cu în bandă sunt 5,0998(8) Å, 6,6858(7) Å și 6,634(7) Å peste liganzii *ox*, *bppz* și anionul punte NO_3^- , respectiv. Atomii de metal ai acestui compus posedă

stereochimii diferite. La atomul Cu(1), adițional cu *bppz*, coordinează o moleculă de apă și doi anioni de NO_3^- , ceea ce completează poliedrul de coordinare al metalului. Geometria poliedrului de coordinare este formată din setul de atomi donori N_2O_3 și poate fi descrisă ca intermediară între piramidă tetragonală distorsionată și bipiramidă trigonală distorsionată, gradul de distorsiune τ fiind egal cu 0,57. Distanțele Cu(1)—N sunt 2,004(3) Å și 2,014(3) Å, iar Cu(1)—O sunt 1,953(2) Å și 2,130(3) Å (Anexa 2). Atomul Cu(2) prezintă o geometrie de bipiramidă pătrată formată de setul de atomi donori N_2O_4 cu numărul de coordinare 4+1+1 asigurată de doi liganzi chelați *bppz* și ox în planul bazal cu lungimile legăturilor Cu(2)—N egale cu 1,956(3) Å și 2,003(3) Å și Cu(2)—O egale cu 1,956(2) Å și 1,967(2) Å, fiind completată de doi anioni NO_3^- situați în poziții apicale, distanțele Cu(2)—O egale cu 2,333(3) Å și 2,679(3) Å (Anexa 2).

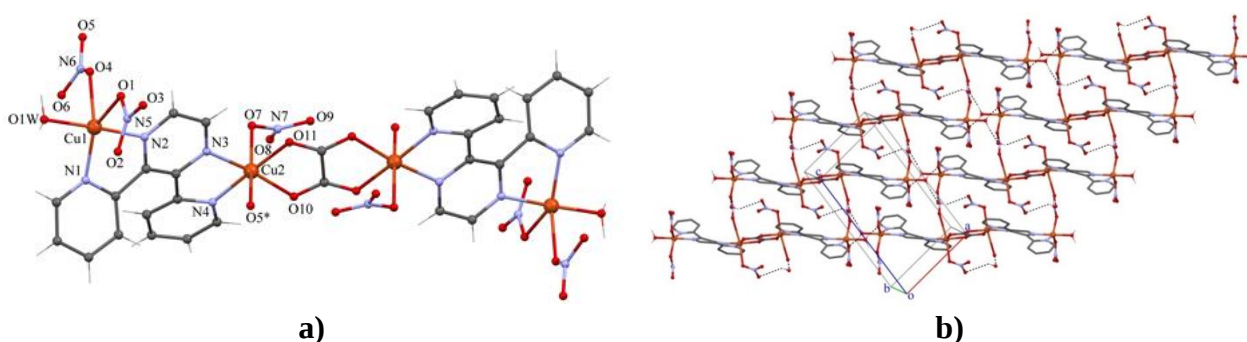


Fig. 5.10. Reprezentarea tetramerului din 35 (a), fragment al stratului stabilizat prin intermediul legăturilor de hidrogen în 35 (b)

La nivel supramolecular în **35** se observă formarea unor straturi paralele planului cristalografic *ac* (Figura 5.10 b), stabilite prin intermediul legăturilor de hidrogen dintre moleculele de apă coordonate cu anionul NO_3^- și prin molecula de apă de solvatare cu alt anion NO_3^- (Anexa 3). Împachetarea cristalină a compusului indică apariția interacțiunilor π – π *stacking* stabilite între fragmentele de piridină ale liganzilor *bppz* din straturile paralele vecine cu distanța interplanară de 3,463(5) Å și 3,367(5) Å și distanțele dintre centroizii inelelor piridinice egale cu 3,748(2) Å și 4,081(2) Å.

Compusul ionic $\{[\text{Cu}(\text{bppz})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ **36** cristalizează în grupul spațial centrosimetric $P2_1/n$ al singoniei monoclinice (Tabelul 2.6) și constă din unități $[\text{Cu}(\text{NO}_3)]^+$ conectate prin intermediul ligandului *bppz* formând lanțuri cationice de tip *zig-zag* cu sfera exterioară alcătuită din anioni NO_3^- și molecule de solvatare de apă [359]. Atomii Cu(1) sunt pentacoordinați și ajustează o geometrie de piramidă tetragonală alcătuită din setul de atomi donori N_4O . Planul bazal al înconjurării este format de trei atomi de N ce provin de la doi liganzi chelatici cu funcție punte *bppz* și un atom de O al anionului nitrat cu distanțele Cu—N(O) în

intervalul 1,975(3) – 2,059(3) Å, iar poziția apicală fiind ocupată de atomul de azot pirazinic N(2) la distanța Cu(1)—N(2) este 2,241(3) Å. Atomul de metal este deplasat din planul bazal în direcția poziției apicale cu 0,129 Å. În structura compusului **36** lanțurile cationice de tip *zig-zag* sunt orientate de-a lungul axei cristalografice *b* (Figura 5.11 a). Distanța Cu···Cu de-a lungul lanțului polimeric *zig-zag* este 6,8778(8) Å.

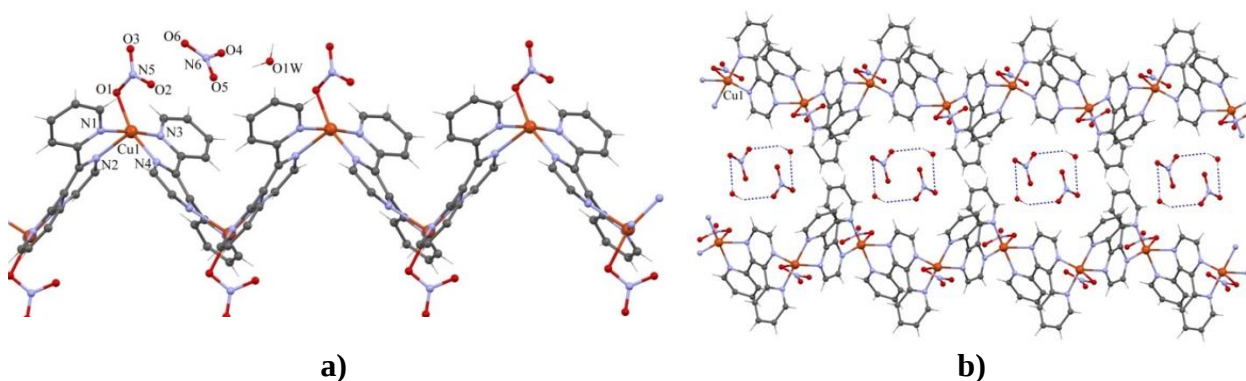


Fig. 5.11. Lanț polimeric 1D din 36 (a), împachetarea lanțurilor și clusterilor anionici (b)

La nivel de împachetare se observă că în rezultatul asamblării parale a lanțurilor se creează cavități hidrofobe umplute cu clusteri anionici ciclici $[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]^{2-}$ (Figura 5.11 b) fuzionați prin legături de hidrogen $\text{OH}\cdots\text{O}$ descrise de setul sintonului $R^4_4(12)$ (Anexa 3). Fragmentele aromatice sunt ecranate din ambele părți de anionii NO_3^- , fapt ce exclude posibilitatea generării interacțiunilor $\pi-\pi$ stacking.

Compusul $[\text{Cu}(\text{bppz})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**37**), care a fost obținut în rezultatul reacției dintre sulfatul de cupru(II) pentahidrat cu *bppz* și *acac*[−] în amestec de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și *dms*o, cristalizează în grupul spațial centrosimetric $P2_1/c$ al sistemului cristalin monoclinic (Tabelul 2.6). Structura acestui compus reprezintă lanțuri polimerice 1D neutre ce constau din entități cationice $[\text{Cu}(\text{bppz})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ unite prin intermediul anionilor SO_4^{2-} cu funcție de punte. Lanțul polimeric, stabilizat prin intermediul legăturilor de hidrogen intralanț de tipul $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Anexa 3), se extinde de-a lungul axei cristalografice *b* (Figura 5.12). Stereochimia ionului Cu(II) în acest compus reprezintă o bipiramidă tetragonală formată din setul de atomi donori N_2O_4 cu numărul de coordinare 4+1+1. Planul bazal al poliedrului de coordinare este format de doi atomi N ai ligandului chelat *bppz* (Cu—N 1,988(3) Å și 2,006(4) Å), o moleculă de apă (Cu(1)—O(1w) 1,965(3) Å) și un atom de oxigen ce aparține dianionului SO_4^{2-} cu distanța Cu(1)—O(1) 1,964(3) Å (Anexa 2). Pozițiile apicale sunt ocupate de o altă moleculă de apă O(2w) situată la distanța de 2,570(4) Å și un atom de oxigen al anionului SO_4^{2-} , distanța Cu(1)—O(2) este egală cu 2,371(3) Å (Anexa 2). Distanța Cu···Cu de-a lungul lanțului polimeric este egală cu 5,1237(9) Å.

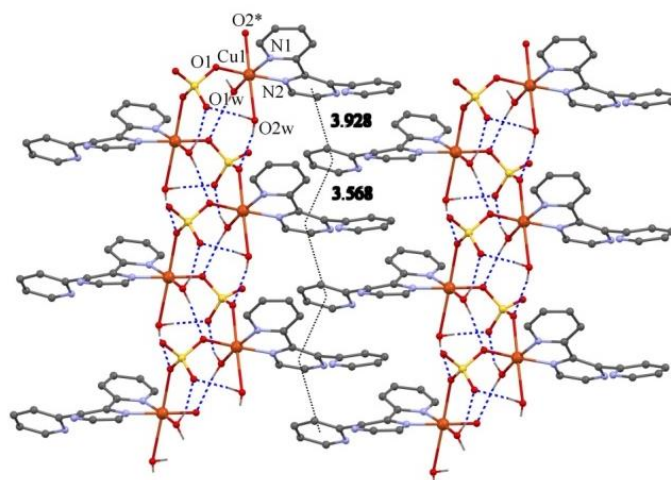


Fig. 5.12. Interacțiuni π - π *stacking* stabilite între lanțurile interpenetrante din 37

Împachetarea cristalină relevă generarea straturilor supramoleculare cauzate de interacțiunile dintre lanțurile polimerice prin intermediul celor slabe de tip π - π *stacking* stabilite între fragmentele piridinice periferice și pirazinice, aproape paralele, ale lanțurilor adiacente interpenetrante. Distanțele dintre centroizii respectivi sunt egale cu 3,568(3) Å și 3,928(3) Å (Figura 5.12). Unghiul diedru dintre planele inelelor de piridină și pirazină ce sunt implicate în interacțiunile π - π *stacking* este egal cu 3,07(4)°. În această structură, ca și în cazul structurii compusului 33, modul hexacoordinat al atomului de metal împiedică interacțiunea π - π *stacking* dintre fragmentele aromatice coordonate ale ligandului și metalociclurilor.

5.3. Concluzii la capitolul 5

- În scopul extinderii arialului de structuri noi ale compușilor cu liganzi aromatici coordinați la atomul de cupru și probabilitatea apariției sintonilor supramoleculari pe baza unor astfel de fragmente, s-au sintetizat opt compuși coordinativi noi ai Cu(II) cu ligandul aromatic *bppz* și anionii *acac* sau *ox* și s-au identificat factorii care influențează apariția interacțiunilor π - π *stacking* dintre fragmentele aromatice coordonate.
- Controlul temperaturii de cristalizare (ex. în 30 și 31) sau al sistemului de solvenți (în 33 și 34), prezintă o cale prospectivă pentru proiectarea materialelor cristaline noi cu diferite topologii și proprietăți.
- Complexul [Cu₂(ac**bppz**)₂(Cl)₄] $\cdot$ 2(MeOH) (32) demonstrează formarea *in situ* a unui ligand monoanionic neobișnuit *acbppz*⁻ ca produs de condensare *bppz* cu rezidiul de *acac* și implicarea sa în interacțiunile de tip π - π *stacking* intra- și intermoleculare.

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. (*capitolul 2, pp. 54-56, Anexa 1, Anexa 9*)
2. S-a stabilit că în structurile cristaline ale compușilor complecși ai Cu(II) cu stereochimie 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. (*capitolul 3, pp.67-75, pp.82-86, pp.92-97*)
3. S-a constatat că prezența legăturilor de hidrogen clasice în structurile complecșilor cu stereochimie 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. (*capitolul 3, p.73*)
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*. (*capitolul 3, pp.82-86*)
5. Toate structurile compușilor coordinativi atât cu structură discretă, cât și a polimerilor coordinativi, care conțin unul sau două fragmente chelatice 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. (*capitolul 4, pp.105-109, pp.111-117*)
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. (*capitolul 4, pp.105-109, pp.111-117; capitolul 5, p.125, p.131, p.133-135*)
 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. (*capitolul 4, pp.118-123*)
 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 π - π *stacking*. (*capitolul 5, p.125, p.131, p.133-135*)
 9. Complexul dimeric neutru [Cu₂(acbppz)₂(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 π - π *stacking* atât intramoleculare cu participarea metalociclului, cât și intermoleculare realizate între dimeri. (*capitolul 5, pp. 128-130*)
 10. Analiza hărților potențialului electrostatic molecular, analiza suprafeței Hirshfeld și calculul energiei interacțiunilor intermoleculare dintre fragmentele [Cu(acac)(AA)] sau [Cu(AA)] indică la o contribuție semnificativă a interacțiunilor π - π *stacking* la energia totală de interacțiuni intermoleculare și explică stabilitatea lor în cristal. Anume coordonarea 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. (capitolul 3, pp.77-80, pp.87-89; capitolul 4, pp.105-107)

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

- Fiabilitatea și repetabilitatea ridicată a sintonilor în baza interacțiunilor de tip π - π *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 complexilor 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 π - π *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. PEPINSKY, R. Crystal engineering: New concepts in crystallography. In: *Physical Review*. 1955, vol. 100, p. 971. ISSN: 0031-899X
3. 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.
4. SCHMIDT, G.M.J. Photodimerization in the solid state. In: *Pure and Applied Chemistry*. 1971, vol. 27, nr. 4, pp. 647-678. ISSN 0033-4545.
5. BRAGG, W.H. The structure of organic crystals. In: *Proceedings of the Physical Society of London*. 1921, vol. 34, nr. 1, pp. 33-50. ISSN 1478-7814.
6. DESIRAJU, G.R. Crystal Engineering. The design of organic solids. In: *Amsterdam*, Elsevier, 1989, 312 p. ISBN-10: 0444874577, ISBN-13: 978-0444874573.
7. DESIRAJU, G.R. Crystal Engineering: A Holistic View. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, nr. 44, pp. 8342–8356. ISSN 1433-7851.
8. PATTERSON, A.L. A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. In: *Physical Review*. 1934, vol. 46, pp. 372-376. ISSN 0031-9007.
9. PATTERSON, A.L. A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. In: *Zeitschrift für Kristallographie*. 1935, vol. 90, nr. 1-6, pp. 517-542. ISSN 2196-7105.
10. HOSKINS, B.F., ROBSON, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1989, vol. 111, nr. 15, pp. 5962-5964. ISSN 0002-7863.
11. BATTEN, S.R., ROBSON, R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 1998, vol. 37, nr. 11, pp. 1460-1494. ISSN 1433-7851.
12. HOSKINS, B.F., ROBSON, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the $\text{Zn}(\text{CN})_2$ and $\text{Cd}(\text{CN})_2$. Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks

- [N(CH₃)₄][CuIZnII(CN)₄] and CuI[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane] BF₄•xC₆H₅NO₂. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1990, vol. 112, nr. 4, pp. 1546-1554. ISSN 0002-7863.
13. WELLS, A.F. Three-dimensional nets and polyhedral. In: *Wiley-Interscience. New York*, 1977, 268 p. ISBN 0471021512.
 14. WELLS, A.F. Further studies of threedimensional nets., ACA Monograph, Washington: DC, 1979. 73 p. ISBN-10: 0883182599. ISBN-13: 978-0883182598
 15. ABRAHAM, B.F., HOSKINS, B.F., ROBSON, R. A new type of infinite 3D polymeric network containing 4-connected, peripherally-linked metalloporphyrin building blocks. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1991, vol. 113, nr. 9, pp. 3606-3607. ISSN 0002-7863.
 16. ROBSON, R. Crystal Engineering of Novel Materials Composed of Infinite Two- and Three-Dimensional Frameworks. In: *Supramolecular Architecture*. 1992, chap. 19, pp 256-273. ISBN13: 9780841224605.
 17. YAGHI, O.M., et al. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. In: *Accounts of Chemical Research*. 1998, vol. 31, nr. 8, pp. 474-484. ISSN S0001-4842.
 18. ROBSON, R. A net-based approach to coordination polymers. In: *Dalton Transactions*. 2000, nr. 21, pp. 3735–3744. ISSN 1477-9226.
 19. SHU, SH., YUANZHI, X. HUAXUE, J. Crystal structure of [4,4'-bipy-cu(acac)₂] In: *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 1985, vol. 3, nr.1, p.38. ISSN 0254-5861.
 20. DE LUIS, R.F., et al. Commensurate Superstructure of the {Cu(NO₃)(H₂O)}(HTae)(Bpy) Coordination Polymer: An Example of 2D Hydrogen-Bonding Networks as Magnetic Exchange Pathway. In: *Inorganic Chemistry*. 2016, vol.55, nr.22, pp. 11662–11675. ISSN 0020-1669.
 21. MOULTON, B., ZAWOROTKO, M.J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. In: *Chemical Reviews*. 2001, vol. 6, nr. 101, pp. 1629-1658. ISSN 0009-2665.
 22. EDDAOUDI, M., et al. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. In: *Accounts of Chemical Research*. 2001, vol. 34, nr. 4, pp. 319-330. ISSN 0001-4842.
 23. ROBIN, A.Y., FROMM, K.M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2006,

vol. 250, nr. 15-16, pp. 2127–2157. ISSN 0010-8545.

24. KITAGAWA, S., KITAURA, R., NORO, Sh. Functional Porous Coordination Polymers. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2004, vol. 43, pp. 2334 –2375. ISSN 1433-7851.
25. WANG, Z., KRAVTSOV, V.Ch., and ZAWOROTKO M. J. Ternary Nets formed by Self-Assembly of Triangles, Squares, and Tetrahedra. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2005, vol. 44, nr. 19, pp. 2877 –2880. ISSN 1433-7851.
26. CUCOȘ, A., MELNIC, E., SIMONOV, YU.A. and ANDRUH, M. A heterotrimetallic chain constructed from binuclear [Cu(II)Mn(II)] nodes and trans – [Cr(NCS)₄(pyz)₂]-spacers. In: *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 54, pp. 119 – 125. ISSN 0035-3930
27. FÉREY, G. Building Units Design and Scale Chemistry. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2000, vol. 152, nr. 1, pp. 37-48. ISSN 0022-4596.
28. YAGHI, O.M., et al. Reticular synthesis and the design of new materials. In: *Nature*. 2003, vol. 423, pp. 705–714. ISSN 0028-0836.
29. CAIRNS, A.J., et al. Supramolecular Building Blocks (SBBs) and Crystal Design: 12-Connected Open Frameworks Based on a Molecular Cubohemioctahedron. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2008, vol. 130, nr. 5, pp. 1560-1561. ISSN 0002-7863.
30. NOUAR, F., et al. Supramolecular Building Blocks (SBBs) for the Design and Synthesis of Highly Porous Metal–Organic Frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2008, vol. 130, nr.6, pp. 1833-1835. ISSN 0002-7863.
31. EDDAOUDI, M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. In: *Accounts of Chemical Research*. 2001, vol. 34, nr. 4, pp. 319–330. ISSN 0001-4842.
32. EUBANK, J.F., et al. The Next Chapter in MOF Pillaring Strategies: Trigonal Heterofunctional Ligands To Access Targeted High-Connected Three Dimensional Nets, Isorecticular Platforms. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2011, vol. 133, nr. 44, pp. 17532–17535. ISSN 0002-7863.
33. PERRY IV, J.J., PERMAN, J.A., ZAWOROTKO, M.J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supramolecular building blocks. In: *Chemical Society Reviews*. 2009, vol. 38, nr. 5, pp. 1400-1417. ISSN 1460-4744.
34. FÉREY, G. Hybrid porous solids: past, present, future. In: *Chemical Society Reviews*. 2008, vol. 37, pp. 191-214. ISSN 1460-4744.
35. LIU, Y., et al. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal–

- organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. In: *Chemical Communications*. 2006, nr. 14, pp. 1488–1490. ISSN 1364-548X.
36. ESIRAJU, G.R. Supramolecular synthons in crystal engineering—a new organic synthesis. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 1995, vol. 34, pp. 2311–2327. ISSN 1521-3773.
37. GUILERA, G., STEED, J.W. Topological control in coordination polymers by non-covalent forces. In: *Chemical Communications*. 1999, nr. 16, pp. 1563–1564. ISSN 1364-548X.
38. ANDRUH, M. Coordination Polymers Constructed from Oligonuclear Nodes. In: *Chimia*. 2013, vol. 67, pp. 383–387. ISSN 0009-4293.
39. DESIRAJU, G.R. Designer crystals: intermolecular interactions, network structures and supramolecular synthons. *Chemical Communications*. 1997, nr. 16, pp. 1475–1482. ISSN 1364-548X.
40. BRAGA, D., GREPIONI, F. Intermolecular Interactions in Nonorganic Crystal Engineering. In: *Accounts of Chemical Research*. 2000, vol. 33, nr. 9, pp. 601–608. ISSN 0001-4842.
41. MCKINNON, J.J., SPACKMAN, M.A., MITCHELL, A.S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. In: *Acta Crystallographica*. 2004, vol. B60, pp. 627–668. ISSN: 2052-5206.
42. JOHNSON, E.R., et al. Revealing Noncovalent Interactions. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2010, vol. 132, pp. 6498–6506. ISSN 0002-7863.
43. HOBZA, P., ŘEZÁČ, J. Introduction: Noncovalent Interactions. In: *Chemical Reviews*. 2016, vol. 116, nr. 9, pp. 4911–4912. ISSN 0009-2665.
44. HIRAO, Y., SEO, Sh., KUBO, T. Self-Assembly of 1-Deazahypoxanthine: Cooperativity of Hydrogen-Bonding and Stacking Interactions. In: *Journal of Physical Chemistry C*. 2019, vol. 123, pp. 20928–20935. ISSN: 1932-7447.
45. WANG, L.-Ch., ZHENG, Qi-Yu. Hydrogen Bonding in Supramolecular Crystal Engineering. In: *Lecture Notes in Chemistry book series*. 2015, vol. 87, chap. 3, pp. 69–113. ISSN: 0342-4901.
46. DESIRAJU, G.R. The Supramolecular Synthon in Crystal Engineering. In: *Stimulating Concepts in Chemistry*. Wiley VCH, Weinheim, 2000, pp. 293–306. ISBN 3-527-29978-5
47. DUNITZ, J.D., GAVEZZOTTI, A. Molecular Recognition in Organic Crystals: Directed Intermolecular Bonds or Nonlocalized Bonding? In: *Angewandte Chemie International*

Edition. 2005, vol. 44 nr. 12, pp. 1766–1787. ISSN 1521-3773.

48. ROBERTSON, J.M. The measurement of bond lengths in conjugated molecules of Carbon Centres. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A*, 1951, vol. 207, nr. 1088, pp. 101-110. ISSN 0080-4630.
49. DIETRICH, B., LEHN, J.-M., SAUVAGE, J.-P. Les Cryptates. In: *Tetrahedron Letters*. 1969, vol. 10, nr. 34, pp. 2889-2892. ISSN 0040-4039.
50. DIETRICH, B. et al. Cryptates X : Synthèse et propriétés physiques des systèmes diaza-polyoxamacrobicycliques. In: *Tetrahedron*. 1973, vol. 29, nr. 11, p. 1629-1645. ISSN 0040-4020.
51. DIETRICH, B., LEHN, J.-M., SAUVAGE, J.-P. Cryptates—XI: Complexes macrobicycliques, formation, structure, propriétés. In: *Tetrahedron*. 1973, vol. 29, pp. 1647-1658. ISSN 0040-4020.
52. LEHN, J.-M. Design of organic complexing agents Strategies towards properties. In: *Structure and Bonding*. 1973, vol. 16, pp. 1-69. ISSN 0081-5993.
53. LEHN, J.-M. Perspectives in chemistry—aspects of adaptive chemistry and materials. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2015, vol. 54, pp. 3276-3289. ISSN 1521-3773.
54. LEHN, J. M. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 1990, vol. 29, nr. 11, pp. 1304- 1319. ISSN 1521-3773.
55. DUNITZ, J.D. Perspectives in Supramolecular Chemistry. In: *Wiley, New York*, 1996, vol. 2, chap.1. ISBN:0-470-85448-0
56. DUNITZ, J.D. Phase transitions in molecular crystals from a chemical viewpoint. In: *Pure and Applied Chemistry*. 1991, vol. 63, nr. 2, pp. 177-185. ISSN 0033-4545.
57. THALLADI, V.R. Supramolecular synthons in crystal engineering. Structure simplification, synthon robustness and supramolecular retrosynthesis. In: *Chemical Communications*. 1996, nr. 3, pp. 401-402. ISSN 1364-548X.
58. BIS, J.A., et al. Hierarchy of Supramolecular Synthons: Persistent Hydroxyl···Pyridine Hydrogen Bonds in Cocrystals That Contain a Cyano Acceptor In: *Molecular Pharmaceutics*. 2007, vol. 4, nr. 3, pp. 401-416. ISSN 1543-8384.
59. SHATTOCK, T. R., et al. Hierarchy of Supramolecular Synthons: Persistent Carboxylic Acid···Pyridine Hydrogen Bonds in Cocrystals That also Contain a Hydroxyl Moiety. In: *Crystal Growth & Design*. 2008, vol. 8, nr. 12, pp.4533-4545. ISSN 1528-7483.
60. VISHWESHWAR, P., et al. Pharmaceutical Co-Crystals. In: *Journal of Pharmaceutical*

- Sciences*. 2006, vol. 95, nr. 3, pp. 499-516. ISSN: 0975-4725.
61. MEYER, E.A., CASTELLANO, R.K., DIEDERICH, F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2003, vol. 42, nr. 11, pp. 1210-1250. ISSN 1521-3773.
 62. MARTINEZ, C.R., IVERSON, B.L. Rethinking the term “pi-stacking”. In: *Chemical Science*. 2012, vol. 3, pp. 2191–2201. ISSN 0973-7103.
 63. KRUSZYNSKI, R., SIERAŃSKI, T. Can *Stacking* Interactions Exist Beyond the Commonly Accepted Limits? In: *Crystal Growth & Design*. 2016, vol. 16, nr. 2, pp. 587–595. ISSN 1528-7483.
 64. RANJIT, T., NABA, K. N., BINOY, K. S. The Nature and Applications of π – π Interactions: A Perspective. In: *Crystal Growth & Design*. 2019, vol. 19, nr. 2, pp. 523–528. ISSN 1528-7483.
 65. HUNTER, C.A., SANDERS, J.K.M. The nature of pi-pi interactions. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1990, vol. 112, nr. 14, pp. 5525-5534. ISSN 0002-7863.
 66. COCKROFT, S.L. et al. Substituent effects on aromatic *stacking* interactions. In: *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2007, vol. 5, nr. 7, pp. 1062–1080. ISSN 1477-0520.
 67. HUNTER, C.A., et al. Aromatic interactions. In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2001, vol. 2, nr. 5, pp. 651–669. ISSN 0300-922X.
 68. COCKROFT, S.L., et al. Electrostatic Control of Aromatic *Stacking* Interactions. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2005, vol. 127, nr. 24, pp. 8594-8595. ISSN 0002-7863.
 69. BLANCHARD, M.D., et al. π -*Stacking* between Pentafluorophenyl and Phenyl Groups as a Controlling Feature of Intra- and Intermolecular Crystal Structure Motifs in Substituted Ferrocenes. Observation of Unexpected Face-to-Face *Stacking* between Pentafluorophenyl Rings. In: *Chemistry of Materials*. 2000, vol. 12, nr. 6, pp. 1604-1610. ISSN 0897-4756.
 70. SOKOLOV, A.N., FRISCIC, T., MAcGILLIVRAY, L.R. Enforced Face-to-Face *Stacking* of Organic Semiconductor Building Blocks within Hydrogen-Bonded Molecular Cocrystals. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2006, vol. 128, nr. 9, pp. 2806-2807. ISSN 0002-7863.
 71. JANIÁK, C. A critical account on *stacking* in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. In: *Dalton Transactions*. 2000, nr. 21, pp. 3885-3896. ISSN 1477-9234.
 72. MUKHOPADHYAY, U. A critical look on the nature of the intra-molecular interligand p,p-*stacking* interaction in mixed-ligand copper(II) complexes of aromatic side-chain

- amino acidates and α,α' -diimines. In: *CrystEngComm*. 2004, vol. 6, nr. 102, pp. 627–632. ISSN 1466-8033.
73. AN, X., et al. Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications. In: *Nano Letters*. 2010, vol. 10, nr. 11, pp. 4295-4301. ISSN 1530-6984.
 74. BLOOM, J.W.G., WHEELER, S.E. Taking the Aromaticity out of Aromatic Interactions. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2011, vol. 50, nr. 34, pp. 7847–7849. ISSN 1521-3773.
 75. PALIWAL, S., GEIB, S., WILCOX, C. Molecular Torsion Balance for Weak Molecular Recognition Forces. Effects of "Tilted-T" Edge-to-Face Aromatic Interactions on Conformational Selection and Solid-State Structure. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1994, vol. 116, nr. 10, pp. 4497–4498. ISSN 0002-7863.
 76. GRIMME, S. Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist? In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, vol. 47, nr. 18, pp. 3430–3434. ISSN 1521-3773.
 77. ELSTNER, M., et al. Hydrogen bonding and *stacking* interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. In: *Journal of Chemical Physics*. 2001, vol. 114, nr. 12, pp. 5149-5155. ISSN 1089-7690.
 78. NINKOVIĆ, D.B., et al. What Are the Preferred Horizontal Displacements in Parallel Aromatic–Aromatic Interactions? Significant Interactions at Large Displacements. In: *ChemPhysChem*. 2011, vol. 12, nr. 18, pp. 3511–3514. ISSN 1439-4235.
 79. LEE, E.C., et al. Understanding of Assembly Phenomena by Aromatic-Aromatic Interactions: Benzene Dimer and the Substituted Systems. In: *Journal of Physical Chemistry A*. 2007, vol. 111, nr. 18, pp. 3446-3457. ISSN 1672-4550.
 80. MAS-TORRENT, M., ROVIRA, C. Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors. In: *Chemical Reviews*. 2011, vol. 111, nr. 8, pp. 4833–4856. ISSN 0009-2665.
 81. BISSELL, R.A., et al. A' chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. In: *Nature*. 1994, vol. 369, pp. 133–137. ISSN 1476-4687.
 82. LIU, L., et al. Roles of hydrogen bonds and p - p *stacking* in the optical detection of nitro-explosives with a luminescent metal–organic framework as the sensor. In: *RSC Advances*. 2015, vol. 5, nr. 4, pp. 3045–3053. ISSN 2046-2069.
 83. SHANMUGARAJU, S., MUKHERJEE, P.S. π -Electron rich small molecule sensors for

- the recognition of nitroaromatics. In: *Chemical Communications*. 2015, vol. 51, pp. 16014–16032. ISSN 1359-7345.
84. LUCENTI, E., et al. H-Aggregates Granting Crystallization-Induced Emissive Behavior and Ultralong Phosphorescence from a Pure Organic Molecule. In: *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017, vol. 8, pp. 1894–1898. ISSN 1948-7185.
 85. DENG, J.-H., et al. π - π stacking interactions: Non-negligible forces for stabilizing porous supramolecular frameworks. In: *Science Advances*. 2020; vol. 6, nr. 2, pp. 1-8. ISSN: 2375-2548.
 86. COROPCEANU, E., et al. Discrete Binuclear Cobalt(III) Bis-dioximates with Wheel-and-Axle Topology as Building Blocks To Afford Porous Supramolecular Metal–Organic Frameworks. In: *Crystal Growth & Design*. 2016, vol. 16, nr. 2, pp. 814–820. ISSN 1528-7483.
 87. KRAVTSOV, V. "Metalloaromaticity" of Metal Chelate Ring. π - π stacking Interactions in Solid-State Supramolecular Architecture of Copper(II) Complexes with Aromatic Ligands. In: *Acta Crystallographica*. 2004, vol. A60, p. s304. ISSN 0108-7673.
 88. SATO, T., TSUNEDA, T., HIRAO, K. A density-functional study on p-aromatic interaction: benzene dimer and naphthalene dimer. In: *Journal of Chemical Physics*. 2005, vol. 123, nr. 10, pp. 104307-1-104307-10. ISSN 0021-9606.
 89. EUBANK, J.F., KRAVTSOV, V.CH., EDDAOUDI, M. Synthesis of Organic Photodimeric Cage Molecules Based on Cycloaddition via Metal-Ligand Directed Assembly. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2007, vol. 129, nr. 18, pp. 5820-5821. ISSN 0002-7863.
 90. NAGARATHINAM, M., PEEDIKAKKAL, A.M.P. AND VITTAL, J. J. Stacking of double bonds for photochemical [2+2] cycloaddition reactions in the solid state. In: *Chemical Communications*. 2008, pp. 5277–5288. ISSN 1364-548X.
 91. CASTINEIRAS, A., et al. Intramolecular "Aryl–Metal Chelate Ring" π , π -Interactions as Structural Evidence for Metalloaromaticity in (Aromatic α,α' -Diimine)–Copper(II) Chelates: Molecular and Crystal Structure of Aqua(1,10-phenanthroline)(2-benzylmalonato)copper(II) Three-hydrate. In: *Inorganic Chemistry*. 2002, vol. 41, nr. 26, pp. 6956–6958. ISSN 0020-1669.
 92. TOMIC', Z.D., NOVAKOVIC', S.B., ZARIC', S.D. Intermolecular Interactions between Chelate Rings and Phenyl Rings in Square-Planar Copper(II) Complexes. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004, nr. 11, pp. 2215-2218. ISSN 1099-0682.

93. SREDOJEVIĆ, D.N., TOMIĆ, Z.D., ZARIĆ, S.D. Influence of metal and ligand types on *stacking* interactions of phenyl rings with square-planar transition metal complexes. In: *Central European Journal of Chemistry*. 2007, vol. 5, nr. 1, pp. 20-31. ISSN 1895-1066
94. JANJIC', G., et al. Classification of *stacking* interaction geometries of terpyridyl square-planar complexes in crystal structures. In: *CrystEngComm*. 2010, vol. 12, nr. 11, pp. 3773-3779. ISSN 1466-8033.
95. JANA, S., et al. The crucial role of chelate-chelate *stacking* interactions in the crystal structure of a square planar copper(II) complex. In: *Journal of Molecular Structure*. 2017, vol. 1127, nr. 5, pp. 355-360. ISSN 0022-2860.
96. TOMIĆ, Z.D., SREDOJEVIĆ, D.N., ZARIĆ, S.D. *Stacking* Interactions between Chelate and Phenyl Rings in Square-Planar Transition Metal Complexes. In: *Crystal Growth & Design*. 2006, vol. 6, nr. 1, pp. 29–31. ISSN 1528-7483.
97. SREDOJEVIĆ, D., et al. *Stacking* vs. CH– π interactions between chelate and aryl rings in crystal structures of square-planar transition metal complexes. In: *CrystEngComm*. 2007, vol. 9, nr. 9, pp. 793–798. ISSN 1466-8033.
98. SREDOJEVIĆ, D.N., TOMIĆ, Z.D., ZARIĆ, S.D. Evidence of Chelate-Chelate *Stacking* Interactions in Crystal Structures of Transition-Metal Complexes. In: *Crystal Growth & Design*. 2010, vol. 10, nr. 9, pp. 3901-3908. ISSN 1528-7483.
99. GARCIA-RAMOS, J.C., et al. A new kind of intermolecular *stacking* interaction between copper (II) mixed chelate complex (Casioprena III-ia) and adenine. In: *Polyhedron*. 2011, vol. 30, pp. 2697–2703. ISSN 0277-5387.
100. Yam, V.W.-W., Wong, K.M.-Ch. Luminescent metal complexes of d^6 , d^8 and d^{10} transition metal centres. In: *Chemical Communications*. 2011. vol. 47, nr.42, pp. 11579–11592. ISSN 1364-548X.
101. JANIĆ, C., VIETH, J.K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). In: *New Journal of Chemistry*. 2010, vol. 34, nr. 11, pp. 2366 –2388. ISSN 1369-9261.
102. PRODI, L., et al. Luminescent chemosensors for transition metal ions. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, vol. 205, nr. 1, pp. 59–83. ISSN 0010-8545.
103. CARIATI, E., et al. New Structural Motifs, Unusual Quenching of the Emission, and Second Harmonic Generation of Copper(I) Iodide Polymeric or Oligomeric Adducts with Para-Substituted Pyridines or trans-Stilbazoles. In: *Inorganic Chemistry*. 2005, vol. 44, nr. 11, pp. 4077–4085. ISSN 0020-1669.

104. CHI, Y.-H., et al. π - π *stacking* and ferromagnetic coupling mechanism on a binuclear Cu(II) complex. In: *Dalton Transactions*. 2011, vol. 40, nr. 7, pp. 1453–1462. ISSN 1477-9234.
105. KONG, N., JUSTIN GOODING, J., LIU J. Protein sensors based on reversible π - π *stacking* on basal plane HOPG electrodes. In: *J Solid State Electrochem*. 2014, vol. 18, pp. 3379–3386. ISSN 1432-8488.
106. RAWASHDEH-OMARY, M.A., et al. Chemistry and Optoelectronic Properties of Stacked Supramolecular Entities of Trinuclear Gold(I) Complexes Sandwiching Small Organic Acids. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2001, vol. 123, nr. 39, pp. 9689-9691. ISSN 0002-7863.
107. SUPONITSKY, K.YU., MASUNOV, A.E. Supramolecular step in design of nonlinear optical materials: Effect of $\pi \cdots \pi$ *stacking* aggregation on hyperpolarizability. In: *Journal of Chemical Physics*. 2013, vol. 139, nr. 9, pp. 094310-1-094310-14. ISSN 0021-9606.
108. GONZÁLEZ, M.M., et al. p-p Interactions and magnetic properties in a series of hybrid inorganic-organic crystals. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2013, vol. 197, pp. 317-322. ISSN 0022-4596.
109. GONZÁLEZ, M.M., et al. Magnetic interaction in a 2D solid through hydrogen bonds and π - π *stacking*. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019, vol. 471, pp. 70-76. ISSN: 0304-8853.
110. SREDOJEVIĆ, D.N., et al. Parallel *stacking* interactions in square-planar transition-metal complexes containing fused chelate and C6-aromatic rings. In: *Acta Crystallographica*. 2012, vol. B68, pp. 261–265. ISSN: 2052-5206.
111. PETROVIĆ, P.V., JANJIĆ, G.V., ZARIĆ, S.D. *Stacking* Interactions between Square-Planar Metal Complexes with 2,2'-Bipyridine Ligands. Analysis of Crystal Structures and Quantum Chemical Calculations. In: *Crystal Growth & Design*. 2014, vol. 14, pp. 3880–3889. ISSN 1528-7483.
112. SREDOJEVIĆ, D.N., et al. *Stacking* Interactions of Ni(acac) Chelates with Benzene: Calculated Interaction Energies. In: *ChemPhysChem*. 2013, vol. 14, nr. 9, pp. 1797-1800. ISSN 1439-4235.
113. JANJIĆ, G.V., et al. Geometries of *stacking* interactions between phenanthroline ligands in crystal structures of square-planar metal complexes. In: *Journal of Molecular Modeling*. 2011, vol. 17, pp. 2083–2092. ISSN 1610-2940.
114. MALENOV, D.P. *Stacking* of cyclopentadienyl organometallic sandwich and half-

- sandwich compounds. Strong interactions of sandwiches at large offsets. In: *CrystEngComm*. 2018, vol. 20, nr. 31, pp. 4506-4514. ISSN 1466-8033.
115. MALENOV, D.P., ZARIĆ, S.D. *Stacking* interactions between ruthenium p-cymene complexes: combined crystallographic and density functional study. In: *CrystEngComm*. 2019, vol. 21, nr. 47, pp. 7204-7210. ISSN 1466-8033.
 116. MOLČANOV, K. KOJIĆ-PRODIĆ, B. Towards understanding π -*stacking* interactions between non-aromatic rings. In: *IUCrJ*. 2019, vol. 6, pp. 156–166. ISSN: 2052-2525.
 117. SUGIMORI, T., et al. Structural Dependence of Aromatic Ring *Stacking* and Related Weak Interactions in Ternary Amino Acid–Copper(II) Complexes and Its Biological Implication. In: *Inorganic Chemistry*. 1997, vol. 36, nr. 4, pp. 576-583. ISSN 0020-1669.
 118. SINNOKROT, M.O., VALEEV, E.F., SHERRILL, C.D. Estimates of the Ab Initio Limit for π – π Interactions: The Benzene Dimer. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2002, vol. 124, nr. 36, pp. 10887-10893. ISSN 0002-7863.
 119. MALENOV, D.P., et al. *Stacking* of Benzene with Metal Chelates: Calculated CCSD (T)/CBS Interaction Energies and Potential-Energy Curves. In: *ChemPhysChem*. 2014, vol. 15, nr. 12, pp. 2458-2461. ISSN 1439-4235.
 120. VORONKOVA, V., et al. Exchange Interaction at the Supramolecular Level. EPR Investigation of Two Copper (II) Compounds: $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2(\text{phen})_2(\text{bpe})] (\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{bpe}).\text{CH}_3\text{CN}.\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2 (\text{phen})_2 (\text{bpp})] (\text{ClO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (II) (bpe=trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, bpp=bis(4pyridyl) propane). In: *Applied Magnetic Resonance*. 2005, vol.28, nr. 3-4, pp. 297-310. ISSN 09379347.
 121. MADALAN, A.M. et al. A Unique Diamondoid Network Resulting from the Convolution of π – π *Stacking* and Lipophilic Interactions. In: *Crystal Growth & Design*. 2005, vol. 5, nr. 1, pp. 45-47. ISSN 1528-7483.
 122. 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 $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]$ -moieties (AA=acetylacetonate, salicylaldehyde; BB=1,10-phenanthroline, Me2bipy=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine). In: *Inorganica Chimica Acta*. 2004, vol. 357, nr. 14, pp. 4151–4164. ISSN 0020-1693.
 123. PINTO, C.B., LEONARDO, H. R. DOS SANTOS AND BERNARDO, L. R. Understanding metal–ligand interactions in coordination polymers using Hirshfeld surface analysis. In: *Acta Crystallographica*. 2019, C75, pp. 707-716. ISSN 2053-2296.

124. 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.
125. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. In: *Theoretica Chimica Acta*. 1977, vol. 44, pp. 129–138. ISSN: 0040-5744.
126. 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.
127. CLEMENTI, E., ROETTI, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1974, vol.14, pp. 177-478. ISSN: 0092-640X.
128. TURNER, M.J., et al. CrystalExplorer 17.5, University of Western Australia, Australia, 2017.
129. LEE, Y.H., et al. Weak Forces in Inorganic Lattices: Anion Roles in Lattice Assembly. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2007, vol. 28, nr. 8, pp. 1429-1432. ISSN 0253-2964.
130. ANDRUH, M. Oligonuclear complexes as tectons in crystal engineering: structural diversity and magnetic properties. In: *Chemical Communications*. 2007, pp. 2565–2577. ISSN 1364-548X.
131. BIRADHA, K., SARKAR, M., RAJPUT, L. Crystal engineering of coordination polymers using 4,4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms. In: *Chemical Communications*. 2006, pp. 4169–4179. ISSN 1364-548X.
132. CHAMPNESS, N.R. Coordination frameworks—where next? In: *Dalton Transactions*. 2006, nr. 7, pp. 877-880. ISSN 1477-9234.
133. WANG, X.-L., et al. Supramolecular Self-Assembly of Zigzag Coordination Polymer Chains: A Fascinating Three-Dimensional Polycatenated Network Featuring an Uneven “Density of Catenations” and a Three-Dimensional Porous Network. In: *Crystal Growth & Design*. 2006, vol. 6, nr. 9, pp. 2061-2065. ISSN 1528-7483.
134. BLAKE, A.J., et al. Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 1999, vol. 183, pp. 117–138. ISSN 0010-8545.
135. BISWAS, Ch., et al. Synthesis, crystal structure and hydrolysis of a dinuclear copper(II) complex constructed by N₂O donor Schiff base and 4,4-bipyridine: Discrete supra-

- molecular ensembles vs. oligomers. In: *Polyhedron*. 2007, vol. 26, nr. 15, pp. 4411-4418. ISSN 0277-5387.
136. Yan, Ch.-F., et.al. The d10 metal-sulfosalicylate complexes: Herring-bone, ladder and double-stranded chain frameworks with green luminescences. In: *Journal of Solid State Chemistry*. 2009, vol. 182, nr. 11, pp. 3162–3170. ISSN 0022-4596.
 137. FUJITA, M. Metal-directed self-assembly of two- and three-dimensional synthetic receptors. In: *Chemical Society Reviews*. 1998, vol. 27, pp. 417-425. ISSN 1460-4744.
 138. ROBINSON, F., ZAWOROTKO, M.J. Triple Interpenetration in [Ag(4,4'-bipyridine)][NO₃], a Cationic Polymer with a Three-dimensional Motif Generated by Self-assembly of 'T-shaped' Building Blocks. In: *Chemical Communications*. 1995, nr. 23, pp. 2413-2414. ISSN 1364-548X.
 139. KONDO, M., et al. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4, 4'-bpy)₃(NO₃)₄]•xH₂O}_n (M = Co,Ni,Zn). In: *Angewandte Chemie International Edition*. 1997, vol. 36, nr. 16, pp. 1725-1727. ISSN 1521-3773.
 140. GU, J., et al. Structurally Distinct Metal–Organic and H-Bonded Networks Derived from 5-(6-Carboxypyridin-3-yl)isophthalic Acid: Coordination and Template Effect of 4,4'-Bipyridine. In: *Crystal Growth & Design*. 2016, vol. 16, nr. 8, pp. 4658-4670. ISSN 1528-7483.
 141. MADDUX, J. Crystals from first principles. In: *Nature*. 1988, vol. 335, p. 201. ISSN 0028-0836.
 142. ZHONG, K.-L. Bis(1,10-phenanthroline-2N,N')(sulfato-O)copper-(II) Ethane-1,2-diol Monosolvate. In: *Acta Crystallographica E*. 2011, vol. 67, pp. m1215–m1216. ISSN 1600-5368.
 143. MAEKAWA, M., et al. Structurally Diverse Polynuclear Copper(I) Complexes Bridged by Pyrimidine–, Pyrazine–, and Triazine–based Ligands with Several 2–Pyridyl Groups. In: *ChemistrySelect*. 2016, vol. 1, nr. 13, pp. 3812 – 3822. ISSN 2365-6549.
 144. MROZIŃSKI, J. New trends of molecular magnetism. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2005, vol. 249, nr. 21-22, pp. 2534–2548. ISSN 0010-8545.
 145. WINTER, S., et al. New coordination polymer networks based on copper(II) hexafluoroacetylacetonate and pyridine containing building blocks: synthesis and structural study. In: *New Journal of Chemistry*. 2006, vol. 30, nr. 12, pp. 1808-1819. ISSN 1369-9261.
 146. RENFREW, A.K. Transition metal complexes with bioactive ligands: mechanisms for

- selective ligand release and applications for drug delivery. In: *Metallomics*. 2014, vol. 6, nr. 8, pp. 1324–1335. ISSN 1756-5901.
147. REGER, D.L., et al. Copper(II) Carboxylate Dimers Prepared from Ligands Designed to Form a Robust $\pi \cdots \pi$ Stacking Synthons: Supramolecular Structures and Molecular Properties. In: *Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 51, nr. 2, pp. 1068-1083. ISSN 0020-1669.
 148. REGER, D.L., DEBRECZENI, A., SMITH, M.D. Synthesis and structure of a zinc(II)-carboxylate trimer containing the $\pi \cdots \pi$ stacking, 1,8-naphthalimide synthons: A supramolecular metal–organic framework. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2010, vol. 364, nr. 1, pp. 10-15. ISSN 0020-1693.
 149. MARTIN, D.F., MARTIN, B.B.A. Consideration of Steric Effects in the Chelating Tendencies of Some Methylene-Substituted β Diketones. In: *Inorganic Chemistry*. 1962, vol. 1, nr. 2, pp. 404–408. ISSN 0020-1669.
 150. ONAWUMI, O.O.E., et al. Synthesis, structure and spectral studies on mixed ligand copper(II) complexes of diimines and acetylacetonate. In: *Polyhedron*. 2008, vol. 27, nr. 1, pp. 113–117. ISSN 0277-5387.
 151. MADALAN, A. et al. Supramolecular Bimetallic Systems Constructed through π -Stacking and Hydrogen Bond Interactions. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2007, vol. 37, pp. 757–764. ISSN: 1553-3174.
 152. MARINESCU, G., et al. Heteropolymetallic Supramolecular Solid-State Architectures Constructed from [Cr(AA)(C₂O₄)₂]- Tectons, and Sustained by Coordinative, Hydrogen Bond and π - π Stacking Interactions (AA = 2,2'-Bipyridine; 1,10-Phenanthroline). In: *Crystal Growth & Design*. 2005, vol. 5, nr. 1, pp.261-267. ISSN 1528-7483.
 153. SUN, J., XU, H. Synthesis, Structures and Properties of Cu(II) and Mn(II) Complexes with 1,10-Phenanthroline-2-carboxylic acid and 2,2'-Bipyridine Ligands. In: *Molecules*. 2010, vol. 15, pp. 8349-8359. ISSN 1420-3049.
 154. SAMSON, J.J., PACKIANATHAN, T.M. Synthesis, crystal structures and supramolecular architectures of square pyramidal Cu(II) complexes containing aromatic chelating N,N'-donor ligands. In: *Chemistry Central Journal*. 2014, vol. 42, nr. 8, pp. 1-12. ISSN 1752-153X.
 155. MADALAN, A.M., et al. Chemistry at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of homopolynuclear complexes with azido bridges containing [Cu(AA)(BB)]⁺ moieties (AA = acetylacetonate; BB = 1,10-phenanthroline, bipy = 2,2'-bipyridine). In: *Inorganica Chimica Acta*. 2006, vol.

- 359, nr. 2, pp. 459-467. ISSN 0020-1693.
156. TROYANOV, S.I. et al. The crystal structure of acetylacetonato-aquo-o-phenanthrolinecopper(II) nitrate dehydrate. In: *Russian journal of inorganic chemistry*. 1991, vol. 37, nr. 1, pp. 57-60. ISSN 0036-0236.
157. BACHAS, L., HUTCHINS, R., SCOTT, D. Synthesis, characterization and electrochemical polymerization of eight transition-metal complexes of 5-amino-1,10-phenanthroline. In: *Dalton Transactions*. 1997, nr. 9, pp. 1571-1578. ISSN 1477-9234.
158. CHANDRALEKA, S., et al. Antimicrobial mechanism of copper (II) 1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridyl complex on bacterial and fungal pathogens. In: *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014, vol. 1, nr. 6, pp. 953-962. ISSN 1319-6103.
159. ALTMAN, R.A., BUCHWALD, S.L. 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthroline: An Excellent Ligand for the Cu-Catalyzed N-Arylation of Imidazoles. In: *Organic Letters*. 2006, vol. 8, nr. 13, pp. 2779-2782. ISSN 1523-7060.
160. MOREHOUSE, S.M., et al. The structure and electrochemistry of imidazolebis (1–10 phenanthroline) copper (II) nitrate. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2000, vol. 297, nr. 1-2, pp. 411–416. ISSN 0020-1693.
161. MANNA, S., et al. The supramolecular assembly of tetraaqua-(pyridine-2, 5-dicarboxylato)-copper (II) complex: crystal structure, TD-DFT approach, electronic spectra, and photoluminescence study. In: *Journal of Coordination Chemistry*. 2014, vol. 67, nr. 7, pp. 1174–1185. ISSN 0095-8972.
162. BENCINI, A., LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, vol. 254, nr. 17-18, pp. 2096–2180. ISSN 0010-8545.
163. DOU, Sh., WANG, X., WANG, Sh. Rational Design of Transition Metal-Based Materials for Highly Efficient Electrocatalysis. In: *Small Methods*. 2019, vol. 3, nr. 1, pp. 1800211-1800218. ISSN 2366-9608.
164. KAES, C., KATZ, A., HOSSEINI, M.W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. In: *Chemical Reviews*. 2000, vol. 100, nr.10, pp. 3553–3590. ISSN 0009-2665.
165. SANTINI, C., et al. Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents. In: *Chemical Reviews*. 2014, vol. 114, nr. 1, pp. 815-862. ISSN 0009-2665.
166. ONAWUMI, O.O.E., et al. Synthesis, structural characterization and microbial activities of mixed ligand copper(II) complexes of 2,2'-bipyridine and acetylacetonate. In: *Inorganic*

- Chemistry Communications*. 2011, vol. 14, nr. 10, pp. 1626–1631. ISSN 1387-7003.
167. POLLONIA, L., et al. Action of copper(II) complex with β -diketone and 1,10-phenanthroline (CBP-01) on sarcoma cells and biological effects under cell death. In: *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2019, vol. 112, pp. 108586-108595. ISSN 0753-3322.
 168. PAIXÃO, D.A., et al. Novel copper(II) complexes with hydrazides and heterocyclic bases: synthesis, structure and biological studies. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2017, vol. 172, pp. 138–146. ISSN 0162-0134.
 169. KATO, M., MUTO, Y. Factors Affecting the Magnetic Properties of Dimeric Copper (II) Complexes. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 1988, vol. 92, pp. 45–83. ISSN 0010-8545.
 170. CASTRO, I., et al. Dinuclear copper(II) complexes as testing ground for molecular magnetism theory. In: *Polyhedron*. 2019, vol. 169, pp. 66–77. ISSN 0277-5387.
 171. XIAO, Y. et. al. Synthesis, structure, and biological evaluation of copper(II) complex with fleroxacin and 1,10-phenanthroline. In: *Dalton Transactions*. 2016, vol. 45, nr. 27, pp. 10928-10935. ISSN 1477-9234.
 172. MARINESCU, G., et al. New Molecular Rectangles and Coordination Polymers Constructed from Binuclear Phenoxo-Bridged [Cu₂] and [Zn₂] Tectons. In: *Crystal Growth & Design*. 2010, vol. 10, nr. 5, pp. 2096-2103. ISSN 1528-7483.
 173. KAWADE, V.A., BHAT, S.S., BUTCHER, R.J. One Dimensional Self assembled Coordination Polymer, {[Cu(bpy)(bpe)(NO₃)₂](H₂O)₄]_n. In: *Journal of Chemical Crystallography*. 2019, vol. 49, nr. 4, pp. 275–280. ISSN 1572-8854.
 174. CROITOR, L., et al. Effects of Anion and Bipyridyl Bridging Ligand Identity on the Co(II) Coordination Networks. In: *Crystal Growth & Design*. 2014, vol. 14, nr. 6, pp. 3015-3025. ISSN 1528-7483.
 175. CHAWLA, S.K., et al. Synthesis and characterisation of 4,4'-bipyridine bridged supramolecules derived from [(N–N)Cu(H₂O)₄]X₂, [(N–N)=diamine] and linear 4,4'-bipyridine. X-ray crystal structures of [(2,2'-bpy)Cu(4,4'-bpy)(OCIO₃)₂]_n and [(1,10-phen)Cu[(4,4'-bpy)(OCIO₃)]_n(ClO₄)_n•nH₂O]. In: *Polyhedron*. 2001, vol. 20, pp. 2105–2111. ISSN 0277-5387.
 176. CARUGO, O., CASTELLANI, C.B. Five-co-ordinated copper (II) complexes: a new look at the isomerization from trigonal-bipyramidal to square-pyramidal geometry in bis (bipyridyl)-(monodentate ligand) copper (II) and related complexes. In: *Dalton Transactions*. 1990, vol. 9, pp. 2895–2902. ISSN 1477-9234.

177. NAGLE P, et al. Crystal structure of bis (2,2'-bipyridyl) monochlorocopper (II) tetrafluoroborate. A relook at the structural pathway of the bis (2,2'-bipyridyl) monochlorocopper (II) cation. In: *Dalton Transactions*. 1990, vol. 11, pp. 3399–3406. ISSN 1477-9234.
178. BUSH, P.M., et al. Electronic and structural variation among copper (II) complexes with substituted phenanthrolines. In: *Inorganic Chemistry*. 2001, vol. 40, nr. 8, pp. 1871–1877. ISSN 0020-1669.
179. ROESKY, H.W., ANDRUH, M. The interplay of coordinative, hydrogen bonding and π – π stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures.: A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2003, vol. 236, nr. 1-2, pp. 91-119. ISSN 0010-8545.
180. YE, B.-H., TONG, M.-L., CHEN, X.-M. Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2005, vol. 249, nr. 5-6, pp. 545-565. ISSN 0010-8545.
181. WHEELER, S.E. Local Nature of Substituent Effects in *Stacking* Interactions. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2011, vol. 133, nr. 26, pp. 10262-10274. ISSN 0002-7863.
182. MELNIC, E. et al. Robust Packing Patterns and Luminescence Quenching in Mononuclear [Cu(II)(phen)₂] Sulfates. In: *Journal of Physical Chemistry C*. 2014, vol. 118, nr. 51, pp. 30087-30100. ISSN 1932-7447.
183. GROVE, H., et al. Chains and channels in polynuclear copper(II) complexes with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dpp) as bridging ligand; syntheses, crystal structures and magnetic properties. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2000, vol. 310, nr. 2, pp. 217–226. ISSN 0020-1693.
184. PASCU, M., et al. Binuclear coordination compounds as building-blocks in designing polynuclear complexes. In: *Polyhedron*. 2004, vol. 23, nr. 4, pp. 673-678. ISSN 0277-5387.
185. GARCÍA-ANTÓN, J., et al. Transition-Metal Complexes Containing the Dinucleating Tetra-N-Dentate 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) Ligand – A Robust Scaffold for Multiple Applications Including the Catalytic Oxidation of Water to Molecular Oxygen. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 30, pp. 4775-4789. ISSN 1099-0682.
186. GROVE, H., et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of copper(II)

- polynuclear and dinuclear compounds with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dpp) and pseudohalide as ligands. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2001, vol. 325, nr. 1-2, pp. 115–124. ISSN 0020-1693.
187. GROVE, H., et al. Solid state polymerization causing transition to a ferromagnetic state. Crystal structures and magnetic properties of $[\text{Cu}_2(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmsO})\text{Cl}_4]\text{dmsO}$ and $[\text{Cu}_2(\text{dpp})\text{Cl}_4]_n$ (dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine). In: *Dalton Transactions*. 2001, nr. 17, pp. 2487–2493. ISSN 1477-9234.
 188. ALTAF, A.A., et al. A Review on the Medicinal Importance of Pyridine Derivatives. In: *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*. 2015, vol. 1, nr. 1, pp. 1-11. ISSN 2472-355X.
 189. GOODWIN, H.A., Lions, F. Tridentate Chelate Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1959, vol. 81, nr. 24, pp. 6415-6422. ISSN 0002-7863.
 190. HUANG, N.-T., PENNINGTON, W.T., PETERSEN, J.D. Structure of 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. In: *Acta Crystallographica*. 1991, vol. C47, pp. 2011-2012. ISSN 2053-2296.
 191. CARRANZA, J., et al. Synthesis, X-ray Crystal Structure and Magnetic Properties of Oxalato-Bridged Copper(II) Complexes with 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine, 2,3-Bis(2-pyridyl)quinoxaline and 2,2'-Bipyrazine as Peripheral Ligands. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004, vol. 24, pp. 4836–4848. ISSN 1099-0682.
 192. TUDOR, V. et al. Mixed ligand binuclear alkoxo-bridged copper(II) complexes derived from aminoalcohols and nitrogen ligands. In: *Journal of Molecular Structure*. 2013, vol. 1046, pp. 164–170. ISSN 0022-2860.
 193. JAIN, A. et al. Enhanced DNA photocleavage properties of Ru(II) terpyridine complexes upon incorporation of methylphenyl substituted terpyridine and/or the polyazine bridging ligand dpp (2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine). In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2008, vol. 102, nr. 10, pp. 1854–1861. ISSN 0162-0134.
 194. HA, K. Di-bromido(2,3-di-2-pyridylpyrazine- $\kappa^2\text{N}1,\text{N}2$)platinum(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2011, vol. 67, nr. 9, p. m1230. ISSN 1600-5368.
 195. HA, K. Di-chlorido(2,3-di-2-pyridyl-pyrazine- $\kappa^2\text{N}1,\text{N}2$)platinum(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2011, vol. 67, nr. 10, p. m1454. ISSN 1600-5368.
 196. CHOI, Y.-Y., WONG, W.-T. Synthesis and structural characterization of some tetraosmium carbonyl clusters incorporating pyridyl type ligands; mass spectrometric studies of the water soluble cationic tetraosmium carbonyl cluster $[\text{Os}_4(\mu-$

- H)₄(CO)₁₀(dppH)]+[dpp=2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine] by electrospray techniques. In: *Dalton Transactions*. 1999, pp. 331–338. ISSN 1477-9234.
197. GRIRRANE, A., et al. Thiodiacetate and Oxydiacetate Cobalt Complexes: Synthesis, Structure and Stereochemical Features. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007, vol. 22, pp. 3543–3552. ISSN 1099-0682.
 198. ARMENTANO, D. et. al. 2,2'-Bipyrimidine- and 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine-containing manganese(II) compounds: structural and magnetic properties. In: *Dalton Transactions*. 2003, pp. 4626–4634. ISSN 1477-9234.
 199. FERRARI, M.B., et al. Crystal and molecular structure of [Ru(bpy)₂(2,3-dpp)]Cl₂•3H₂O•CH₃CN and ¹H and ⁹⁹Ru NMR spectra of [Ru(bpy)₂(2,n-dpp)][PF₆]₂ (bpy=2,2'-bipyridine, dpp=bis (2-pyridyl)pyrazine, n=3 or 5). In: *Inorganica Chimica Acta*. 1998, vol. 275-276, pp. 320–326. ISSN 0020-1693.
 200. DELGADO, F.S. et al. Supramolecular Networks in Copper(II) Malonate Complexes. In: *Crystal Growth & Design*. 2008, vol. 8, nr. 9, pp. 3219–3232. ISSN 1528-7483.
 201. KIRCHHOFF, J.R., KIRSCHBAUM, K. Comparative X-ray crystallographic characterization of the mono- and bimetallic complexes of rhenium(I) tricarbonyl chloride with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. In: *Polyhedron*. 1998, vol. 17, nr. 23-24, pp. 4033–4039. ISSN 0277-5387.
 202. BROOKS, K.T., et al. [2,3-Di(2-pyridyl)pyrazine-N1, N2']bis(triphenylphosphine)copper(I) nitrate ethanol solvate. In: *Acta Crystallographica C*. 1994, vol. 50, pp. 1696-1699. ISSN 2053-2296.
 203. BERGER, S., et al. Kopplung metallorganischer Reaktionszentren durch den nichtplanaren Brückenliganden 2, 3-Bis(2-pyridyl)pyrazin. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine*. 2004, vol. 630, nr. 13-14, pp. 2409–2417. ISSN 0044-2313.
 204. SINGH, S.K., et al. Tuned Helical Array of RhIII/IrIII Cp* Complexes with Polypyridyl Ligands. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006, nr. 19, pp. 3954–3961. ISSN 1099-0682.
 205. MACHADO, R.A. et al. Two isomeric products [Os₃(μ-H)(C₁₄H₉N₄)(CO)₉] formed by orthometallation of the cluster [Os₃(C₁₄H₁₀N₄)(CO)₁₀] containing the chelating ligand 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. In: *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005, vol. 690, nr. 3, pp. 622–628. ISSN 0022-328X.
 206. KENNEDY, F. et al. Sensitised near-infrared luminescence from lanthanide(III) centres using Re(I) and Pt(II) diimine complexes as energy donors in d–f dinuclear complexes

- based on 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. In: *Dalton Transactions*. 2007, pp. 1492–1499. ISSN 1477-9234.
207. RARIG J.R.S., HAGRMAN, P.J., ZUBIETA, J. Ligand influences on the structures of copper molybdate chains: hydrothermal synthesis and structural characterizations of [Cu(2,2'-bipyridine)Mo₄O₁₃] and [Cu(2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine)Mo₂O₇]. In: *Solid State Sciences*. 2002, vol. 4, nr. 1, pp. 77–82. ISSN 1293-2558.
 208. GUTIERREZ, A. et al. Influence of the counter anion and solvent in the structure of copper derivatives with the 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine ligand. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2010, vol. 363, nr. 11, pp. 2443–2451. ISSN 0020-1693.
 209. NEZHAD, P.D.K., et al. Tetra-chlorido(2,3-di-2-pyridylpyrazine-κN,N)platinum(IV). In: *Acta Crystallographica E*. 2008, vol. 64, pp. m575-m576. ISSN 1600-5368.
 210. CHESNUT, D.J., et. al. Solid State Coordination Chemistry of the Copper Halide- and Pseudo-Halide-Organamine System, Cu-X-[(bis-2,3-(2-pyridyl)pyrazine)] (X = Cl, Br, CN): Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization. In: *Inorganic Chemistry*. 1999, vol. 38, nr. 11, pp. 2663–2671. ISSN 0020-1669.
 211. DELGADO, F.S., et al. Novel Malonate-Containing Coordination Compounds with Ligands Having N- and NO-Donors: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. In: *Crystal Growth & Design*. 2012, vol. 12, nr. 2, pp. 599–614. ISSN 1528-7483.
 212. MACHADO, A. et al. Reactivity of 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine with [Re₂(CO)₈(CH₃CN)₂]: Molecular structures of [Re₂(CO)₈(C₁₄H₁₀N₄)] and [Re₂(CO)₈(C₁₄H₁₀N₄)Re₂(CO)₈]. In: *Journal of Organometallic Chemistry*. 2007, vol. 692, nr. 4, pp. 894–902. ISSN 0022-328X.
 213. WRAGG, A.B. et al. Solvent-dependent modulation of metal–metal electronic interactions in a dinuclear cyanoruthenate complex: a detailed electrochemical, spectroscopic and computational study. In: *Dalton Transactions*. 2012, vol. 41, nr. 34, pp. 10354–10371. ISSN 1477-9234.
 214. YUSTE, C. et al. Ligand effects on the structures and magnetic properties of tricyanomethanide-containing copper(II) complexes. In: *Dalton Transactions*. 2007, vol. 44, pp. 5190–5200. ISSN 1477-9234.
 215. SCOTT, S.M., GORDON, K.C., BURELL, A.K. Structure, spectroscopic and electrochemical properties of novel binuclear ruthenium(II) copper(I) complexes with polypyridyl bridging ligands. In: *Dalton Transactions*. 1999, nr. 16, pp. 2669–2673. ISSN 1477-9234.

216. ISHIDA, T., et al. Antiferromagnetic coupling of transition metal spins across pyrimidine and pyrazine bridges in dinuclear manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate complexes. In: *Dalton Transactions*. 2002, nr. 16, pp. 3177–3186. ISSN 1477-9234.
217. SINGH, A. et al. Synthetic, spectral and structural studies of some homo and hetero binuclear arene ruthenium (II) polypyridyl complexes. In: *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005, vol. 690, nr. 19, pp. 4243–4251. ISSN 0022-328X.
218. YAM, V.W.-W., LEE, V. W.-M., CHEUNG, K.-K. Synthesis, photophysics and electrochemistry of a novel luminescent organometallic ruthenium(II)/platinum(II) binuclear complex and its ruthenium(II)/dichloro-platinum(II) and palladium(II) counterparts. X-Ray crystal structure of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}2,3\text{-dpp})\text{PtCl}_2]^{2+}$ [2,3-dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine]. In: *Chemical Communications*. 1994, nr. 18, pp. 2075-2076. ISSN 1364-548X.
219. MAGENNIS, S.W., et al. Dual Triggering of DNA Binding and Fluorescence via Photoactivation of a Dinuclear Ruthenium(II) Arene Complex. In: *Inorganic Chemistry*. 2007, vol. 46, nr. 12, pp. 5059-5068. ISSN 0020-1669.
220. WANG, Q.-M., MAK, T.C.W. Assembly of Discrete, One-, Two-, and Three-Dimensional Silver(I) Supramolecular Complexes Containing Encapsulated Acetylide Dianion with Nitrogen-Donor Spacers. In: *Inorganic Chemistry*. 2003, vol. 42, nr. 5, pp. 1637-1643. ISSN 0020-1669.
221. HA, K. (2,3-Di-2-pyridyl-pyrazine-[kappa]2N2,N3)diiodidoplatinum(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2012, vol. 68, p. m834. ISSN 1600-5368.
222. HA, K. Dibromido(2,3-di-2-pyridyl-pyrazine-[kappa]2N2,N3)platinum(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2011, vol. 67, p. m1307. ISSN 1600-5368.
223. GREBE, P., MIGUEL, P.J.S., LIPPERT, B. Flat vs. Folded Chelate Rings in cis-PtIIa₂ (a = NH₃, a₂ = en, a₂ = 2, 2'-bpy) Complexes of Twofold Substituted Diazine Ligands. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2012, vol. 638, pp. 1691–1698. ISSN 0044-2313.
224. HA, K. (2,3-Di-2-pyridyl-pyrazine-κ²N₂,N₃)bis--(thio-cyanato-κ^S)palladium(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2012, vol. 68, p. m144. ISSN 1600-5368.
225. HA, K. Di-bromido(2,3-di-2-pyridylpyrazine-κ²N₂,N₃)palladium(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2011, vol. 67, p. m1896. ISSN 1600-5368.
226. HA, K. Di-chlorido(2,3-di-2-pyridylpyrazine-κ²N₂,N₃)palladium(II). In: *Acta*

- Crystallographica E*. 2011, vol. 67, p. m1615. ISSN 1600-5368.
227. CUNHA-SILVA, L., AHMAD, R., HARDIE, M.J. Coordination Networks with Carborane Anions: Ag(I) and Nitrogen Bridging Ligands. In: *Australian Journal of Chemistry*. 2006, vol. 59, nr. 1, pp. 40–48. ISSN 1445-0038.
228. ZHOU, Z.-Y., et al. Assembly of two low-dimensional coordination polymers from Ag(I) and Cd(II) and 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2010, vol. 363, nr. 5, pp. 877–883. ISSN 0020-1693.
229. LIN, H., WU, X., MAGGARD, P.A. Ligand-Based Modification of the Structures and Optical Properties of New Silver(I)-Rhenate(VII) Oxide/Organic Hybrid Solids. In: *Inorganic Chemistry*. 2009, vol. 48, nr. 23, pp. 11265–11276. ISSN 0020-1669.
230. MARANDI, F., et al. Synthesis and characterization of three dinuclear complexes of AgI with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine and derivated of trifluoromethyldiketonate ligands. In: *Journal of Molecular Structure*. 2012, vol. 1022, pp. 25–31. ISSN 0022-2860.
231. KIM, Y.J., LEE, Y.-A., JUNG, O.-S. Synthesis and Crystal Structure of Cyclodimeric Ag (I) Complex with 2,3-Bis (2-pyridyl)pyrazine. In: *Korean journal of crystallography*. 2000, vol. 11, p. 28.
232. EVANS, O.R., LIN, W. Crystal Engineering of NLO Materials Based on Metal-Organic Coordination Networks. In: *Accounts of chemical research*. 2002, vol. 35, nr. 7, pp. 511-522. ISSN 0001-4842.
233. LIU, H.-K., SADLER, P.J. Metal complexes as DNA intercalators. In: *Accounts of Chemical Research*. 2011, vol. 44, nr. 5, pp. 349–359. ISSN 0001-4842.
234. TOVAR, J.D. Supramolecular Construction of Optoelectronic Biomaterials. In: *Accounts of Chemical Research*. 2013, vol. 46, nr. 7, pp. 1527-1537. ISSN 0001-4842.
235. GULEA, A. et al. In vitro antileukemia, antibacterial and antifungal activities of some 3d metal complexes: chemical synthesis and structure-activity relationships. In: *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2008, vol. 23, pp. 806–818. ISSN 1475-6366.
236. CROITOR, L., et al. Synthesis, structures, and luminescence properties of mixed ligand Cd(II) and Zn(II) coordination compounds mediated by 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2011, vol. 370, nr. 1, pp. 411-419. ISSN 0020-1693.
237. PUTTA, A., et al. Rational Design of Lamellar π - π Stacked Organic Crystalline Materials with Short Interplanar Distance. In: *Crystal Growth & Design*. 2014, vol. 14, nr. 1, pp. 350-356. ISSN 1528-7483.
238. LI, L.-L., et al. A coordination π - π framework exhibits spontaneous magnetization. In:

- Chemical Communications*. 2006, pp. 1286–1288. ISSN 1364-548X.
239. YOSHIZAWA, K., HOFFMANN, R. The Role of Orbital Interactions in Determining Ferromagnetic Coupling in Organic Molecular Assemblies. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1995, vol. 117, nr.26, pp. 6921-6926. ISSN 0002-7863.
 240. GIRI, S., SAHA, S.K. Room-Temperature Spontaneous Magnetization in a Coordination π - π Framework. In: *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011, vol. 2, nr. 13, pp. 1567-1571. ISSN 1948-7185.
 241. BANDEIRA, N.A.G. et al. Do π - π Stacking Interactions Really Play a Role in the Magnetic Coupling Mechanisms of $[\text{Cu}_2(\mu_2 \text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n^+$ (L =heterocyclic base, n = 0,2) Complexes? An ab initio Inspection. In: *Inorganic Chemistry*. 2013, vol. 52, nr. 14, pp. 7980–7986. ISSN 0020-1669.
 242. THATIPAMULA ,K.Ch., BHARGAVI, G., RAJASEKHARAN, M.V. Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of a Linear Trinuclear Cu(II) Complex $[\text{Cu}_3(\text{ClCH}_2\text{COO})_6(\text{bpy})_2]$ and a Dinuclear Complex $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-ClCH}_2\text{COO})](\text{ClO}_4)_2$. In: *ChemistrySelect*. 2019, vol. 4, nr. 12, pp. 3344-3350. ISSN 2365-6549.
 243. HOU, Ch. et al. The magnetic study of a binuclear Cu(II) complex with p-p stacking interactions. In: *Dalton Transactions*. 2008, pp. 5970–5976. ISSN 1477-9234.
 244. GARNIER, F., et al. Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1993, vol. 115, nr. 19, pp. 8716-8721. ISSN 0002-7863.
 245. COROPCEANU, V., et al. Charge Transport in Organic Semiconductors. In: *Chemical Reviews*. 2007, vol. 107, nr. 4, pp. 926-952. ISSN 0009-2665.
 246. BOEHM, B.J., NGUYEN, H.TL., HUANG, D.M. The interplay of interfaces, supramolecular assembly, and electronics in organic semiconductors. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, vol. 31, nr. 42, pp. 423001-423024. ISSN 0953-8984.
 247. CHEN, B.L., XIANG, S., QIAN, G. Metal–Organic Frameworks with Functional Pores for Recognition of Small Molecules. In: *Accounts of Chemical Research*. 2010, vol. 43, nr. 8, pp. 1115-1124. ISSN 0001-4842.
 248. LIU, B. Metal–organic framework-based devices: separation and sensors. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, pp. 10094-10101. DOI:10.1039/c2jm15827b
 249. Hu, Z., Deiberta, B.J. and Li, J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. In: *Chemical Society Reviews*. 2014, vol. 43, pp. 5815–

5840. ISSN 1460-4744.

250. LAN, A. et al. A Luminescent Microporous Metal–Organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2009, vol. 48, pp. 2334–2338. ISSN 1521-3773.
251. PRAMANIK, S.C., et al. New Microporous Metal–Organic Framework Demonstrating Unique Selectivity for Detection of High Explosives and Aromatic Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2011, vol. 133, pp. 4153–4155. ISSN 0002-7863.
252. LIU, G.L., et al. Two novel MOF-74 analogs exhibiting unique luminescent selectivity. In: *Chemical Communications*. 2013, vol. 49, pp. 1699–1701. ISSN 1364-548X.
253. GOLE, B., BAR, A.K., Mukherjee, P.S. Modification of extended open frameworks with fluorescent tags for sensing explosives: competition between size selectivity and electron deficiency. In: *Chemistry—A European Journal*. 2014, vol. 20, nr. 8, pp. 2276–2291. ISSN 0947-6539.
254. PRAMANIK, S. et al. A systematic study of fluorescence-based detection of nitroexplosives and other aromatics in the vapor phase by microporous metal–organic frameworks. In: *Chemistry—A European Journal*. 2013, vol. 19, nr. 47, pp. 15964–15971. ISSN 0947-6539.
255. LIU, L., et al. Roles of hydrogen bonds and p–p *stacking* in the optical detection of nitro-explosives with a luminescent metal–organic framework as the sensor. In: *RSC Advances*. 2015, vol. 5, nr. 4, pp. 3045–3053. ISSN 2046-2069.
256. ČERNÝ, J., HOBZA, P. Non-covalent interactions in biomacromolecules. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007, vol. 9, nr. 39, pp. 5291–5303. ISSN 1463-9076.
257. ZOUROB, M. Recognition Receptors in Biosensors. New York Dordrecht Heidelberg London: Springer, 2009. ISBN: 978-1-4419-0918-3
258. HARDING, D.P., BOOTSMAN, A.N., WHEELER, S.E. Better sensing through *stacking*: the role of non-covalent interactions in guanine-binding sensors. In: *Journal of Physical Chemistry B*. 2019, vol. 123, nr. 2, pp. 487-495. ISSN 1520-6106.
259. GALE, Ph.A., DAVIS, J.T., QUESADA, R. Anion transport and supramolecular medicinal chemistry. In: *Chemical Society Reviews*. 2017, vol. 46, nr. 9, pp. 2497-2519. ISSN 1460-4744.
260. LI, Y., et al. Facilitated transport of small molecules and ions for energy-efficient membranes. In: *Chemical Society Reviews*. 2015, vol. 44, nr. 1, pp. 103-118. ISSN 1460-

4744.

261. PECSI, I. Aromatic *stacking* between nucleobase and enzyme promotes phosphate ester hydrolysis in dUTPase. In: *Nucleic Acids Research*. 2010, vol. 38, nr. 20, pp. 7179–7186. ISSN 0305-1048.
262. HOLLIDAY, B.J., MIRKIN, C.A. Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry. In: *Angewandte Chemie*. 2001, vol. 40, nr. 11, pp. 2022-2043. ISSN 1521-3757.
263. LAWRENCE, D.S., JIANG, T., LEVETT, M. Self-Assembling Supramolecular Complexes. In: *Chemical Reviews*. 1995, vol. 95, nr. 6, pp. 2229-2260. ISSN 0009-2665.
264. 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.
265. BRAÑA, M.F., et al. Intercalators as Anticancer Drugs. In: *Current Pharmaceutical Design*. 2001, vol. 7, nr. 17, pp. 1745-1780. ISSN 1381-6128.
266. RUIZ-AZUARA, L., BRAVO-GOMEZ, M.E. Copper compounds in cancer chemotherapy. In: *Current Medicinal Chemistry*. 2010, vol. 17, nr. 31, pp. 3606–3615. ISSN 0929-8673.
267. TARDITO, S., MARCHIO, L. Copper Compounds in Anticancer Strategies. In: *Current Medicinal Chemistry*. 2009, vol. 16, nr. 11, pp. 1325-1348. ISSN 0929-8673.
268. EICHHORN, G.L., SHIN, Y.A. Interaction of metal ions with polynucleotides and related compounds. XII. The relative effect of various metal ions on DNA helicity. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1968, vol. 90, nr. 26, pp. 7323-7328. ISSN 0002-7863.
269. TISATO, F., et al. Copper in diseases and treatments, and copper-based anticancer strategies. In: *Medicinal Research Reviews*. 2010, vol. 30, nr. 4, pp. 708-749. ISSN 0198-6325.
270. FRAUSTO da SILVA, J.J.R., WILLIAMS, R.J.P. The Biological Chemistry of the Elements; Clarendon: Oxford, U. K., 1991
271. FESTA, R.A., THIELE, D.J. Copper: An essential metal in biology. In: *Current Biology*. 2011, vol. 21, pp. R877-R883. ISSN 0960-9822.
272. WANG, T., GUO, Z. Copper in Medicine: Homeostasis, Chelation Therapy and Antitumor Drug Design. In: *Current Medicinal Chemistry*. 2006, vol. 13, nr. 5, pp. 525-537. ISSN 0929-8673.
273. DUNCAN, C., WHITE, A.R. Copper complexes as therapeutic agents. In: *Metallomics*. 2012, vol. 4, nr. 2, pp. 127-138. ISSN 1756-5901.

274. IAKOVIDIS, I., DELIMARIS, I., PIPERAKIS, S.M. Copper and Its Complexes in Medicine: A Biochemical Approach. In: *Molecular Biology International*. 2011, pp. 1-13. ISSN 2090-2182.
275. CRISPONI, G., et al. Copper-related diseases: From chemistry to molecular pathology. In: *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, vol. 254, nr. 7-8, pp. 876-889. ISSN 0010-8545.
276. BURKHEAD, J.L., GRAY, L.W., LUTSENKO, S. Systems biology approach to Wilson's disease. In: *BioMetals*. 2011, vol. 24, nr. 3, pp. 455-466. ISSN 0966-0844.
277. KHAN, G., MERAJVER, S. Copper chelation in cancer therapy using tetrathiomolybdate: an evolving paradigm. In: *Expert Opinion on Investigational Drugs*. 2009, vol. 18, pp. 541-548. ISSN 1354-3784.
278. LOWNDES, S.A., et al. Phase I Study of Copper-Binding Agent ATN-224 in Patients with Advanced Solid Tumors. In: *Clinical Cancer Research*. 2008, vol. 14, nr. 22, pp. 7526-7534. ISSN 1078-0432.
279. FUKUDA, Y., SONE, K. Formation and absorption spectra of mixed copper(II) chelates containing acetylacetone and 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970, vol. 43, nr. 2, pp. 556-558. ISSN 0009-2673.
280. BAILEY, N.A., et al. Ternary complexes of copper(II) with mixed acetylacetonate and nitrogen-containing ligands. In: *Dalton Transactions*. 1980, nr. 6, pp. 984-990. ISSN 1477-9234.
281. PAULOVICOVA, A., EL-AYAAN, U., FUKUDA, Y. Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of two five-coordinate ternary copper(II) complexes containing acetylacetonate with 1,10-phenanthroline and 2,9-dimethyl phenanthroline. In: *Inorganica Chimica Acta*. 2001, vol. 321, nr. 1-2, pp. 56-62. ISSN 0020-1693.
282. SU, C.-C., et al. Electronic and bonding properties of acetylacetonato copper(II) complexes. Molecular structure of [Cu(acetylacetonato) (1,10-phenanthroline)(ClO₄)(0.5CH₃CN)]. In: *Polyhedron*. 1995, vol. 14, nr. 2, pp. 267-275. ISSN 0277-5387.
283. RUIZ-AZUARA, L. Process to obtain new mixed copper aminoacidate complexes from phenylate phenanthrolines to be used as anticancerigenic agents. In: *US Patent App*. 08/230,816, 1997
284. 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.

285. DOGGRELL, S.A. Therapeutic potential of selective superoxide dismutase mimetics. In: *Drugs of the Future*. 2002, vol. 27, nr. 4, p. 385. ISSN 0377-8282.
286. DEVEREUX, M., et. al. Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10-phenanthroline and bipyridine ligands: X-ray crystal structures of $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{BZDH})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(5,6\text{-DMBZDH})_2]$ (SalH₂ = salicylic acid; BZAH = benzoic acid; BZDH = benzimidazole and 5,6-DMBZDH = 5,6-dimethylbenzimidazole). In: *Polyhedron*. 2007, vol. 26, nr. 15, pp. 4073-4084. ISSN 0277-5387.
287. De VIZCAYA-RUIZ, A., et al. Induction of apoptosis by a novel copper-based anticancer compound, CasiopeinaII, in L1210 murine leukaemia and CH1 human ovarian carcinoma cells. In: *Toxicology in Vitro*. 2000, vol. 14, nr. 1, pp. 1-5. ISSN 0887-2333.
288. GUTIÉRREZ, A.G., et al. Copper(II) mixed chelate compounds induce apoptosis through reactive oxygen species in neuroblastoma cell line CHP-212. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2013, vol. 126, pp. 17–25. ISSN 0162-0134.
289. SERMENT-GUERRERO, J., et al. Genotoxicity of the copper antineoplastic coordination complexes casiopeinasR. In: *Toxicology in Vitro*. 2011, vol. 25, nr. 7, pp. 1376-1384. ISSN 0887-2333.
290. CARVALLO-CHAIGNEAU, F., et al. Casiopeina III-ia induces apoptosis in HCT-15 cells in vitro through caspase-dependent mechanisms and has antitumor effect in vivo. In: *Biometals*. 2008, vol. 21, pp. 17–28. DOI:10.1007/s10534-007-9089-4
291. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. In: *Acta Crystallographica A*. 2008, vol. 64, pp.112–122. ISSN 0108-7673.
292. SHELDRICK G. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Crystallographica*, 2015, vol. 71, pp. 3-8. ISSN: 2053-2296.
293. MACRAE C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. In: *Journal of Applied Crystallography*, 2006, vol. 39, pp. 453-457. ISSN 0021-8898.
294. KITAIGORODSKII, A.I. Molecular crystals and molecules. In: *Academic Press*, New York, 1973, p. 570. ISBN: 9780323145657.
295. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2003, vol. 36, nr. 1, pp. 7-13. ISSN 0021-8898.
296. FRISCH, M.J. et al. Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, In: Wallingford, CT, 2009.
297. MIKHAILOV, I.A., et al. Electronic Properties of a New Two-Photon Absorbing Fluorene Derivative: The Role of Hartree-Fock Exchange in the Density Functional Theory Design

- of Improved Nonlinear Chromophores. In: *Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113, nr. 48, pp. 20719–20724. ISSN 1932-7447.
298. DUNNING, T. H. and HAY, P. J., in *Modern Theoretical Chemistry*. Ed. Schaefer III, H. F., Plenum: New York, 1977; vol. 3, pp. 1–21.
 299. SPACKMAN, M.A., JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. In: *CrystEngComm*. 2009, vol. 11, pp. 19–32. ISSN 1466-8033.
 300. WOLFF, M.A., et al. CrystalExplorer 17.5. University of Western Austr. 2012
 301. SPACKMAN, M.A., McKINNON, J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. In: *CrystEngComm*. 2002, vol. 4, nr. 66, pp. 378–392. ISSN 1466-8033.
 302. FRISCH, M.J., et al. Gaussian 16, Rev. C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
 303. 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 aldehydei 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
 304. 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
 305. ADDISON, A.W., et al. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)- 2,6-dithiaheptane] Copper(II) Perchlorate. In: *Dalton Transactions*. 1984, nr. 7, pp. 1349–1356. ISSN 1477-9234.
 306. PASQUARELLO, A., et al. First Solvation Shell of the Cu(II) Aqua Ion: Evidence for Fivefold Coordination. In: *Science*. 2001, vol. 291, pp. 856–859. ISSN 0036-8075.
 307. REGER, D.L., et al. Dinuclear Complexes Containing Linear M–F–M [M = Mn(II), Fe(II),Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)] Bridges: Trends in Structures, Antiferromagnetic Superexchange Interactions, and Spectroscopic Properties. In: *Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 51, nr. 21, pp. 11820-11836. ISSN 0020-1669.
 308. 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
309. GARLAND, M.T., LE MAROUILLE, J.Y., SPODINE, E. Structure of (2,2'-bipyridyl)salicylaldehydatocopper(II) perchlorate. In: *Acta Crystallographica C*. 1986, vol. 42, pp. 1518-1520. ISSN 2053-2296.
 310. GARLAND, M.T., GRANDJEAN, D., SPODINE, E. Structure of (1,10-phenanthroline)salicylaldehydatocopper(II) perchlorate. In: *Acta Crystallographica C*. 1987, vol.43, pp. 1910-1912. ISSN 2053-2296.
 311. LI, M., et al. X-ray crystal structure, spectral and magnetic properties of a mixed-ligand dinuclear complex $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Sa})(\text{ClO}_4)]_2$. In: *Polyhedron*. 1995, vol. 14, nr. 5, pp. 639-642. ISSN 0277-5387.
 312. 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.
 313. VALACH, F. A bond-valence approach to the semicoordination of copper-oxygen and copper-nitrogen complexes. In: *Polyhedron*. 1999, vol.18, nr. 5, pp. 699-706. ISSN 0277-5387.
 314. HORIKOSHI, R., et al. Copper(II) solvatochromic complexes $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{ligand})]\text{BPh}_4$ with various axial ligands. Correlation between coordination geometries and d-d transition energies (acac = acetylacetonato, $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridyl). In: *Polyhedron*. 2013, vol. 50, nr. 1, pp. 66-74. ISSN 0277-5387.
 315. MADALAN, A.M., AVARVARI, N., ANDRUH, M. Rational Design of Supramolecular Gridlike Layers and Zigzag Chains through a Unique Interplay of $d^{10}-d^{10}$ and $\pi-\pi$ *Stacking* Interactions. In: *Crystal Growth & Design*. 2006, vol. 6, nr. 7, pp. 1671-1675. ISSN 1528-7483.
 316. JANANI, H. et al. Acetyl-acetonato)(dicyanamido)(1,10-phenanthroline)copper(II) dihydrate. In: *Acta Crystallographica E*. 2010, vol. 66, p. m1062. ISSN 1600-5368.
 317. WONG, Y.S., NG, Ch.H., NG, S.W. Chlorido(pentane-2,4-dionato- $\kappa\text{O},\text{O}'$)(1,10-phenanthroline- $\kappa\text{N},\text{N}'$)copper(II). In: *Acta Crystallographica E*. 2009, vol. 65, p. m934. ISSN 1600-5368.
 318. DINIZ, L. et al. (Acetyl-acetonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(2,2'-bi-pyridine- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$)iodido-copper(II): a compound with two mol-ecules in the asymmetric unit due to different $\pi-\pi$ inter-actions.

- In: *Acta Crystallographica C*. 2013, vol. 69, nr. 9, pp. 1010-1012. ISSN 2053-2296.
319. KOU, H.-Z. et al. A new copper(II)-Iron(II) complex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{py})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ based on Nitroprusside: Synthesis, structure and Spectroscopic Studies. In: *Acta Chemica Scandinavica*. 1999, vol. 53, pp. 542-546. ISSN 0904-213X.
 320. McCANN, M., et al. A New Phenanthroline–Oxazine Ligand: Synthesis, Coordination Chemistry and Atypical. In: *Chemical Communications*. 2013, vol. 49, pp. 2341-2343. ISSN 1364-548X.
 321. STÖCKEL, J., et al. Protein Selectively Binds Copper(II) Ions. In: *Biochemistry*. 1998, vol. 37, pp. 7185–7193. ISSN 0006-2960.
 322. GARZON-RODRIGUEZ, W., YATSIMIRSKY, A.K., GLABE, C.G. Binding of Zn(II), Cu(II), and Fe(II) ions to Alzheimer's A β Peptide Studied by Fluorescence. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 1999, vol. 9, pp. 2243–2248. ISSN 0960-894X.
 323. BAGHERI, S., et al. Role of Copper in the Onset of Alzheimer's Disease Compared to Other Metals. In: *Frontiers in Aging Neuroscience*. 2018, vol. 9, art.446. ISSN 1663-4365.
 324. SYME, C.D., et al. Copper Binding to the Amyloid- β (A β) Peptide Associated with Alzheimer's Disease. Folding, Coordination Geometry, pH Dependence, Stoichiometry, and Affinity of A β -(1–28): Insight from a Range of Complementary Spectroscopic Techniques. In: *Journal of Biological Chemistry*. 2004, vol. 279, pp. 18169–18177. ISSN 0021-9258.
 325. MELNIC, E., et al. Discrete Complexes and One-Dimensional Coordination Polymers with $[\text{Cu}(\text{II})(2,2'\text{-bpy})]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{II})(\text{phen})]^{2+}$ Corner Fragments: Insight into Supramolecular Structure and Optical Properties. In: *Crystal Growth & Design*. 2016, vol. 16, pp. 6275–6285. ISSN 1528-7483.
 326. DIETZ, C., SEIDEL, R.W., OPPEL, I.M. Crystal structure of catena-(μ_2 -sulfato)-diaqua-(1,10-phenanthroline)cobalt(II), $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{SO}_4$ at 106 K and refinement of crystal structure of catena-(μ_2 -sulfato)-diaqua-(1,10-phenanthroline)copper(II), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{SO}_4$ at 106 K. In: *Zeitschrift für Kristallographie*. 2009, vol. 224, pp. 509-511. ISSN 2194-4946.
 327. GONG, Y.-N., et al. Formation of a 1-D Metal–Water Chain and a 2-D Water–Sulfate Layer Containing Cyclic Water Octamers in a 3-D Supramolecular Network. In: *Journal of Coordination Chemistry*. 2011, vol. 46, nr. 15, pp. 2761–2769. ISSN 0095-8972.
 328. YOUNGME, S., et al. Structural Diversities and Spectroscopic Properties of Bis and Tris(1,10-phenanthroline)Copper(II) Complexes. In: *Polyhedron*. 2007, vol. 26, nr. 7, pp.

1459–1468. ISSN 0277-5387.

329. MEUNDAENG, N., PRIOR, T.J., RUJIWATRA, A. Bis(1,10-phenanthroline-2N,N')(sulfato-O)copper(II) Ethanol Monosolvate. In: *Acta Crystallographica E*. 2013, vol. 69, pp. m568–m569. ISSN 1600-5368.
330. ZHONG, K.-L. Crystal Structure of Bis(1,10-phenanthroline- κ_2 N,N')(sulfato- κ_2 O,O')-copper(II)–Propane-1,2-diol (1:1), Cu-(C₁₂H₈N₂)₂(SO₄) C₃H₈O₂. In: *Zeitschrift für Kristallographie*. 2011, vol. 226, pp. 286–288. ISSN 2194-4946.
331. ZHONG, K.-L. Bis(1,10-phenanthroline-2N,N')(sulfato-O)copper-(II) Propane-1,3-diol Monosolvate. In: *Acta Crystallographica E*. 2012, vol. 68, p. m1555. ISSN 1600-5368.
332. ZHONG, K.-L., CAO, G.-Q. Bis(1,10-phenanthroline-2N,N')-(sulfato-O)copper(II) Butane-2,3-diol Monosolvate. In: *Acta Crystallographica E*. 2013, vol. 69, pp. m40–m41. ISSN 1600-5368.
333. ETTER, M.C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. In: *Accounts of Chemical Research*. 1990, vol. 23, nr. 4, pp. 120-126. ISSN 0001-4842.
334. TONG, M.-L., CHEN, X.-M., NG, S.W. catena-Poly-[[[bis-(perchlorato-O)-(1,10-phenanthroline-N,N')-copper(II)]- μ -4,4'-bi-pyridine-N:N'] monohydrate]. In: *Acta Crystallographica C*. 2000, vol. 56, nr. 9, pp. e374–e375. ISSN: 2053-2296.
335. CHEN, C. et al. Structure of catena-poly[{(2,2'-bipyridyl)(diperchlorato)copper(II)}- μ -4,4'-bipyridyl]. In: *Acta Crystallographica C*. 1992, vol. 48, pp. 1231–1233,. ISSN: 2053-2296.
336. CARLUCCI, L. et al. Crystal engineering of coordination polymers and architectures using the [Cu(2,2'-bipy)]²⁺ molecular corner as building block (bipy = 2,2'-bipyridyl). In: *CrystEngComm*. 2000, vol. 2, nr. 29, pp. 154-163. ISSN 1466-8033.
337. SARKAR, B. In: *Metal ions in biological systems*; Siegel, H., Siegel, A., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1981; vol.12, pp. 233.
338. QUE, E.L., DOMAILLE, D.W., CHANG, C.J. Metals in neurobiology: probing their chemistry and biology with molecular imaging. In: *Chemical Reviews*. 2008, vol. 108, nr. 5, pp. 1517–1549. ISSN 0009-2665.
339. De SILVA, A.P., et al. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. In: *Chemical Reviews*. 1997, vol. 97, nr. 5, pp. 1515–1566. ISSN 0009-2665.
340. KIM, H.N., et al. A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spirolactam ring-opening to sensing ions. In: *Chemical Society Reviews*. 2008, vol. 37, nr. 8, pp. 1465-1472. ISSN 1460-4744.

341. ALREJA, P., KAUR, N. Recent advances in 1,10-phenanthroline ligands for chemosensing of cations and anions. In: *RSC Advances*. 2016, vol. 6, nr. 28, pp. 23169-23217. ISSN 2046-2069.
342. LIU, Z.-C., et al. An Effective Cu(II) Quenching Fluorescence Sensor in Aqueous Solution and 1D Chain Coordination Polymer Framework. In: *Dalton Transactions*. 2011, vol. 40, nr. 37, pp. 9370–9373. ISSN 1477-9234.
343. ESTEVES DA SILVA, J.C.G., et al. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO_2^{2+} . In: *Talanta*. 1998, vol. 45, nr. 6, pp. 1155–1165. ISSN: 0039-9140.
344. ROYZEN, M., DAI, Z., CANARY, J.W. Ratiometric displacement approach to Cu(II) sensing by fluorescence. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2005, vol. 127, nr. 6, pp. 1612–1613. ISSN 0002-7863.
345. CROITOR, L., et. al. From discrete molecules to one-dimensional coordination polymers containing Mn(II), Zn(II) or Cd(II) pyridine-2-aldoxime building unit. In: *Polyhedron*. 2013, vol. 60, pp. 140–150. ISSN 0277-5387.
346. KAUR, S.; KUMAR, S. Photoactive chemosensors 3: a unique case of fluorescence enhancement with Cu(II). In: *Chemical Communications*. 2002, nr. 23, pp. 2840–2841. ISSN 1364-548X.
347. RAMACHANDRAM, B.; SAMANTA, A. Modulation of metal–fluorophore communication to develop structurally simple fluorescent sensors for transition metal ions. In: *Chemical Communications*. 1997, nr. 11, pp. 1037– 1038. ISSN 1364-548X.
348. JISHA, V.S.; THOMAS, A.J.; RAMAIAH, D.J. Fluorescence Ratiometric Selective Recognition of Cu^{2+} Ions by Dansyl–Naphthalimide Dyads. In: *Organic Chemistry*. 2009, vol. 74, nr. 17, pp. 6667–6673. ISSN 0022-3263.
349. ZHANG, X., SHIRAISHI, Y., HIRAI, T. Cu(II)-selective green fluorescence of a rhodamine–diacetic acid conjugate. In: *Organic Letters*. 2007, vol. 9, nr. 24, pp. 5039–5042. ISSN 1523-7060.
350. MISTRI, S. et al. Fluorescent Bis-Chelated-1,10-Phenanthroline-Azido-Copper(II) Complex for Selective Sensing of Aniline. In: *Polyhedron*. 2013, vol. 50, nr. 1, pp. 333–338. ISSN 0277-5387.
351. MISTRI, S., ZANGRANDO, E., MANNA, S.C. Tetracarboxylato-bridged Copper(II) Complexes with Ancillary N-Chelating Ligands: Syntheses, Crystal Structures and Effect of Aromatic Compounds on the Fluorescence Property. In: *Polyhedron*. 2013, vol. 49, nr.

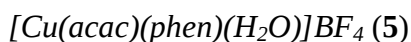
- 1, pp. 252–258. ISSN 0277-5387.
352. CASIDA, M. E., HUIX-ROTLLANT, M. Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Annual Review of Physical Chemistry*. 2012, vol. 63, pp. 287– 323. ISSN 0066-426X.
 353. HIRATA, S., HEAD-GORDON, M. Time-Dependent Density Functional Theory within the Tamm–Dancoff Approximation. In: *Chemical Physics Letters*. 1999, vol. 314, nr. 3-4, pp. 291–299. ISSN 0009-2614.
 354. GANIN, E.V., et al. Preparation, Characterization, and Electronic Structure of Asymmetric Isonaphthalimide: Mechanism of Dual Fluorescence in Solid State. In: *Journal of Physical Chemistry C*. 2013, vol. 117, nr. 35, pp. 18154–18162. ISSN 1932-7447.
 355. SPANO, F.C. Excitons in Conjugated Oligomer Aggregates, Films, and Crystals. In: *Annual Review of Physical Chemistry*. 2006, vol. 57, pp. 217–243. ISSN 0066-426X.
 356. DECURTINS, S., et al. Synthesis, Crystal Structure, Optical and Magnetic Properties of a Novel Two-Dimensional Copper(II) Network formed conjointly with .mu.-Bipyrimidine, .mu.-Oxalato, and .mu.-Chloro Ligands. In: *Inorganic Chemistry*. 1995, vol. 34, nr. 22, pp. 5501-5506. ISSN 0020-1669.
 357. NASSAR, E. Synthesis, (in vitro) Antitumor and Antimicrobial Activity of some Pyrazoline, Pyridine, and Pyrimidine Derivatives Linked to Indole Moiety. In: *Journal of American Science*. 2010, vol. 6, nr. 8, pp. 338-347. ISSN: 1545-1003
 358. GROVE, H. et al. Crystalline products isolated from solutions with commercially available 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dpp) as reactant: Detection of a dimerized form of dpp. In: *Journal of Molecular Structure*. 2006, vol. 800, nr.1–3, pp. 1-17. ISSN 0022-2860.
 359. MELNIC, E., et al. 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.
 360. CLARKE, H.D., et al. Structure–Stability Relationships in Cocrystal Hydrates: Does the Promiscuity of Water Make Crystalline Hydrates the Nemesis of Crystal Engineering? In: *Crystal Growth & Design*. 2010, vol. 10, nr. 5, pp. 2152-2167. ISSN 1528-7483.

ANEXE

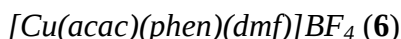
Anexa 1. Detalii privind sinteza compușilor 1-37

Anexa 1.1. Sinteza compușilor coordinativi 1-17

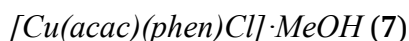
Sinteza compușilor $[Cu(acac)(Me_2bpy)]ClO_4$ (1), $[Cu(acac)(Me_2bpy)(NCS)]$ (2), $[Cu(acac)(phen)(H_2O)]ClO_4$ (3), $[Cu(acac)(phen)(NCS)]$ (4), $[Cu(sal)(bipym)(ClO_4)]$ (9), $[Cu(sal)(Me_2bpy)(ClO_4)]$ (10) și $\{[Cu(acac)(bipym)(ClO_4)]\}_n$ (15) a fost efectuată de echipa Prof. Marius Andruh din România (în baza unui acord de colaborare) [122, 303, 304]



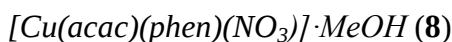
Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,070 g, 0,2 mmol) și *phen* (0,036 g, 0,2 mmol) s-a dizolvat în 6 ml CH_3OH , apoi la amestec s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Evaporarea lentă la temperatura camerei a soluției obținute a condus la precipitarea cristalelor de culoare verde-albastră, care ulterior au fost separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.



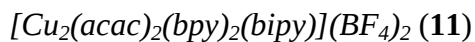
La amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,018 g, 0,1 mmol) dizolvat în 6 ml *dmf* s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Evaporarea lentă la temperatura camerei a soluției obținute a condus la precipitarea cristalelor de culoare verde, care ulterior au fost separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.



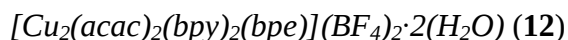
Amestecul format din $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,018 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 10 ml soluție mixtă $CH_3OH:dmf$ în raport de volum 1:1, apoi la amestec s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Soluția obținută s-a agitat la baie cu ultrasunet timp de 25 min, apoi s-a filtrat și s-a lăsat pentru evaporare lentă. După șapte zile din soluție s-au sedimentat cristale de culoare verde, care au fost separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.



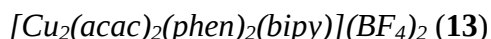
Amestecul format din $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,018 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 10 ml soluție mixtă $C_2H_5OH:thf$ în raport de volum 1:1, apoi s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Soluția obținută s-a agitat la baie cu ultrasunet timp de 25 min. La evaporarea lentă a filtratului obținut timp de șapte zile s-au precipitat cristale de culoare verde-închis, care au fost separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.



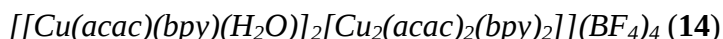
Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 0,1 mmol) și *bipy* (0,016 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 7 ml soluție mixtă $CH_3OH:dmf$ în raport de volum 1:1. La soluția obținută s-a adăugat 0,01 ml *Hacac* și *bpy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 ml CH_3OH . Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție s-au sedimentat cristale de culoare verde care s-au filtrat, spălat și uscat la aer.



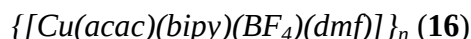
Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 0,1 mmol) și *bpe* (0,018 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 4 ml soluție mixtă $CH_3OH:dmf$ în raport de volum 1:1. La soluția obținută s-a adăugat 0,01 ml *Hacac* și *bpy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 ml CH_3OH . Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare verde-albastră.



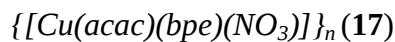
Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,018 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 4 ml soluție mixtă $CH_3CN:CH_3OH$ în raport de volum 1:1, apoi la el s-a adăugat 0,01 ml *Hacac* și *bipy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 ml CH_3OH . Evaporarea lentă la temperatura camerei a soluției obținute a condus la precipitarea cristalelor de culoare verde-albastră, care ulterior au fost separate prin filtrare, spălate și uscate în aer.



Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,018 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 4 ml soluție mixtă $CH_3CN:CH_3OH$ în raport de volum 1:1, apoi s-a adăugat 0,01 ml *Hacac* și *bpy* (0,020 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 ml CH_3OH . Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare verde-albastră.



Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 0,1 mmol) și *bipy* (0,016 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat în 4 ml soluție mixtă $CH_3OH:dmf$ în raport de volum 1:1. La soluția obținută s-a adăugat 0,01 ml *Hacac* și *bpy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvat în 2 ml CH_3OH . Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare verde-albastră, care sunt separate prin filtrare, spălare și uscare în aer.



În rezultatul reacției dintre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 ml $CHCl_3$ și *bpe* (0,018 g, 0,1 mmol) dizolvat în 3 ml *thf* s-a obținut o soluție de culoare verde, la care s-au adăugat 0,01 ml *Hacac* și apoi a fost agitată la baia cu ultrasunet la temperatura de 50° C timp de ~ 40 min. La răcirea și evaporarea lentă la temperatura camerei a amestecului rezultat s-au obținut cristale rombice de culoare verde.

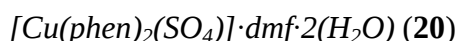
Anexa 1.2. Sinteza compușilor coordinativi 18-29



Amestecul format din $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,02 g, 0,1 mmol) și *bpy* (0,032 g, 0,2 mmol) s-a dizolvat în 40 ml soluție mixtă $H_2O:CH_3OH$ în raport de volum 1:3. Soluția obținută se încălzește până la fierbere agitându-se timp de 10 min, apoi se adaugă $KSCN$ (0,01 g, 0,1 mmol). Soluția obținută se filtrează și se lasă pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție sedimentează cristale prismatice de culoare verde-albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{23}H_{21}N_5O_3SCu$: calculat, C, 54,05; H, 4,14; N, 13,71; găsit, C, 54,27; H, 3,42; N, 9,83. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3407 (s), 3114 (s), 3077 (s), 2066 (m), 1602 (m), 1571 (fp), 1560 (f.p), 1494 (m), 1476 (m), 1443 (p), 1394 (fp), 1318 (m), 1161 (s), 1013 (m), 773 (p), 761 (p), 733 (m), 672 (s), 632 (s), 546 (s), 460 (s), 419 (s).

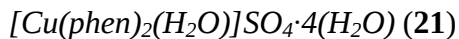


Soluția obținută la dizolvarea amestecului format din $CuSO_4 \cdot H_2O$ (0,025 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,036 g, 0,2 mmol) în 40 ml CH_3OH se încălzește până la fierbere cu agitare timp de 10 min, apoi se filtrează și lasă pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție sedimentează cristale prismatice de culoare verde. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{25}H_{20}N_4O_5SCu$: calculat, C, 54,38; H, 3,65; N, 10,16; găsit: C, 54,27; H, 3,42; N, 9,83. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 1628 (s), 1586 (s), 1520 (m), 1428 (p), 1151 (m), 1120 (p), 1105 (p), 1032 (fp), 952 (m), 852 (p), 785 (s), 723 (m), 607 (s), 558 (s), 430 (s).



Amestecul format din $CuSO_4 \cdot H_2O$ (0,025 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,036 g, 0,2 mmol) s-a dizolvat în 40 ml soluție mixtă $H_2O:CH_3OH:dmf$ în raport de volum 1:2:1. Soluția obținută se încălzește până la fierbere cu agitare timp de 10 min. La evaporarea lentă a soluției obținute la temperatura camerei au sedimentat cristale de culoare verde. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{27}H_{27}N_5O_7SCu$: calculat, C, 51,54; H, 4,33; N, 11,14; găsit, C, 51,26; H, 3,97; N, 11,02.

Spectrul IR ($\nu_{\max}$ KBr) cm^{-1} : 3242 (s), 3068 (s), 1670 (s), 1626 (s), 1607 (s), 1585 (s), 1520 (m), 1496 (s), 1429 (m), 1228 (s), 1144 (m), 1120 (fp), 1105 (p), 1027 (fp), 972 (m), 960 (m), 858 (m), 785 (s), 720 (m), 616 (s), 430 (s).



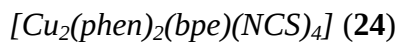
Amestecul format din $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,025 g, 0,1 mmol) și *phen* (0,036 g, 0,2 mmol) dizolvat în 40 ml soluție mixtă $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ în raport de volum 1:3 se încălzește până la fierbere cu agitare timp de 10 min, apoi se filtrează și se lasă pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_9\text{SCu}$: calculat, C, 47,24; H, 4,30; N, 9,19; găsit, C, 54,27; H, 3,42; N, 9,83. *Spectrul IR* ($\nu_{\max}$ KBr) cm^{-1} : 1668 (s), 1518 (m), 1431 (m), 1138 (m), 1125 (m), 1112 (m), 1030 (m), 972 (s), 859 (s), 722 (m), 616 (s), 430 (s).



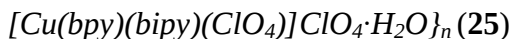
Amestecul format din $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,02 g, 0,1 mmol) și *bipy* (0,008 g, 0,05 mmol) dizolvat în 40 ml soluție mixtă de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ în raport de volum 3:1 se încălzește până la fierbere cu agitare timp de 10 min, apoi se adăugă KSCN (0,01 g, 0,1 mmol). La soluția fierbinte se adaugă *bpy* (0,016 g, 0,1 mmol). Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare albastră, care s-au separat prin filtrare, spălare și uscare în aer. *Analiza elementală* (%) pentru $\text{C}_{37,5}\text{H}_{33,5}\text{N}_{8,5}\text{O}_{4,5}\text{S}_2\text{Cu}_2$: calculat, C, 56,09; H, 4,21; N, 14,84; găsit, C, 55,78; H, 3,96; N, 14,57. *Spectrul IR* ($\nu_{\max}$ KBr) cm^{-1} : 3399 (s), 3110 (s), 3081 (s), 2989 (s), 2062 (fp), 1669 (s), 1601 (m), 1575 (fp), 1496 (s), 1489 (s), 1442 (m), 1385 (fp), 1337 (m), 1314 (m), 1217 (s), 1066 (s), 1028 (s), 1015 (s), 910 (s), 812 (m), 764 (m), 729 (m), 676 (s), 641 (s), 482 (s), 416 (s).



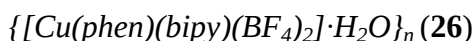
Amestecul format din $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,02 g, 0,1 mmol) și *bpe* (0,009 g, 0,05 mmol) dizolvat în 40 ml soluție mixtă $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ în raport de volum 3:1 se încălzește până la fierbere cu agitare timp de 10 min, apoi se adăugă KSCN (0,01 g, 0,1 mmol). La soluția fierbinte se adaugă *phen* (0,018 g, 0,1 mmol). La evaporarea lentă, la temperatura camerei, a soluției obținute au sedimentat cristale de culoare albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Cu}_2$: calculat, C, 55,68; H, 3,78; N, 12,38; găsit, C, 55,23; H, 3,54; N, 12,17. *Spectrul IR* ($\nu_{\max}$ KBr) cm^{-1} : 2063 (fp), 1574 (m), 1513 (m), 1424 (m), 1414 (p), 1339 (s), 1223 (s), 1100 (s), 844 (p), 762 (s), 720 (p), 638 (s), 549 (s), 571 (s), 418 (s).



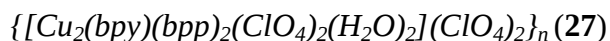
Amestecul format din $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,02 g, 0,1 mmol) și *bpe* (0,009 g, 0,05 mmol) dizolvat în 40 ml soluție mixtă CH_3OH : *dmf* în raport de volum 3:1 se încălzește până la fierbere cu agitare timp de 10 min, apoi se adaugă $KSCN$ (0,02 g, 0,2 mmol). La soluția fierbinte se adaugă *phen* (0,018 g 0,1 mmol). Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare verde. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{40}H_{28}N_{10}S_4Cu_2$: calculat, C, 53,14; H, 3,12; N, 15,50; găsit, C, 53,09; H, 2,87; N, 15,21. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3357 (s), 3067 (s), 2990 (s), 2061 (fp), 1648 (s), 1615 (s), 1559 (p), 1513 (m), 1493 (s), 1423 (m), 1412 (p), 1340 (s), 1223 (s), 845 (m), 763 (s), 719 (m), 646 (s), 549 (s), 471 (s), 427 (s).



La amestecul format din $CuF_2 \cdot xH_2O$ (0,011 g, 0,1 mmol) și *bipy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvat la încălzire cu agitare în 20 ml soluție mixtă H_2O : CH_3OH în raport de volum 1:3 se adaugă $KClO_4$ (0,028 g, 0,2 mmol), apoi *bpy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvată în 20 ml soluție mixtă de CH_3OH : *dmf* în raport de volum 1:1. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale prismatice de culoare albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{20}H_{18}N_4O_9Cl_2Cu$: calculat, C, 40,51; H, 3,06; N, 9,46; găsit, C, 40,34; H, 2,83; N, 9,21. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3072 (s), 1649 (s), 1598 (m), 1533 (s), 1492 (s), 1442 (m), 1410 (m), 1250 (s), 1226 (s), 1081 (fp), 1045 (p), 1027 (m), 994 (m), 811 (m), 767 (m), 733 (m), 722 (m), 623 (m), 507 (s).



Amestecul format din $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,035 g, 1 mmol) și *phen* (0,018 g, 1 mmol) se dizolvă în 10 ml soluție mixtă CH_3CN : CH_3OH în raport de volum 1:1, apoi se adaugă *bipy* (0,008 g, 1 mmol). Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale prismatice de culoare albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{22}H_{18}N_4OB_2F_8Cu$: calculat, C, 45,9; H, 3,15; N, 9,74; găsit: C, 45,4; H, 2,65; N, 9,33. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3628 (s), 3560 (s), 3106 (s), 1637 (s), 1615 (p), 1592 (s), 1525 (m), 1497 (s), 1425 (p), 1323 (s), 1313 (s), 1222 (m), 1149 (s), 1137 (s), 1090 (s), 1075 (s), 1044(s), 1006 (s), 975 (s), 950 (m), 873 (s), 847 (p), 816 (fp), 741 (s), 758 (s), 722 (p), 672(s).

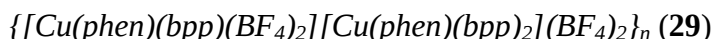


Amestecul format din $CuF_2 \cdot xH_2O$ (0,011 g, 0,1 mmol) și *bpp* (0,020 g, 0,1 mmol)

dizolvat în 20 ml soluție mixtă $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ în raport de volum 1:3 la încălzire și agitare. La soluția fierbinte se adăugă KClO_4 (0,014 g, 0,1 mmol), apoi *bpy* (0,016 g, 0,1 mmol) dizolvat în 20 ml soluție mixtă $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ în raport de volum 1:1. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale prismatice de culoare albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Cl}_4\text{Cu}_2$: calculat, C, 43,50; H, 3,81; N, 8,38; găsit: C, 43,37; H, 3,62; N, 8,24. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3068 (s), 2944 (s), 1665 (s), 1617 (s), 1603 (m), 1518 (m), 1498 (s), 1426 (m), 1418 (m), 1341 (s), 1222 (s), 1145 (s), 1078 (fp), 1066 (fp), 1000 (m), 846 (m), 830 (m), 800 (m), 720 (p), 622 (m), 531 (s).



Amestecul format din $\text{CuF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,011 g, 0,1 mmol) și *bpp* (0,020 g, 0,1 mmol) s-a dizolvat la încălzire cu agitare în 20 ml soluție mixtă $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ în raport de volum 1:3. La soluția fierbinte s-a adăugat KClO_4 (0,028 g, 0,2 mmol), apoi *phen* (0,018 g, 0,1 mol) dizolvat în 20 ml soluție mixtă de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ în raport de volum 1:1. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale prismatice de culoare albastru-închis. *Analiza elementală* (%) pentru $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Cu}$: calculat, C, 47,09; H, 4,09; N, 9,81; găsit, C, 46,84; H, 3,92; N, 9,93. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 2943 (m), 1660 (s), 1602 (m), 1519 (m), 1079 (fp), 998 (m), 844 (m), 828 (m), 798 (m), 719 (m), 623 (s), 528 (s).



Amestecul format din $\text{CuF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,011 g, 0,1 mmol) și *bpp* (0,040 g, 0,2 mmol) s-a dizolvat în 30 ml soluție mixtă $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ în raport de volum 1:5 la încălzire cu agitare. La soluția fierbinte s-a adăugat KBF_4 (0,025 g, 0,2 mmol), apoi *phen* (0,018 g, 0,1 mmol) dizolvat în 20 ml soluție mixtă de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$ în raport de volum 3:1. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale prismatice de culoare albastru-închis. *Analiza elementală* (%) pentru $\text{C}_{63}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{Cu}_2$: calculate, C, 53,56; H, 4,09; N, 9,80; găsit, C, 53,38; H, 3,72; N, 9,49. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3072 (m), 2944 (m), 2309 (s), 1921 (s), 1659 (s), 1604 (fp), 1557 (s), 1521 (m), 1502 (s), 1456 (s), 1429 (fp), 1416 (fp), 1324 (s), 1226 (m), 1146 (s), 1105 (s), 1054 (p), 1036 (p), 1025 (m), 993 (s), 854 (fp), 831 (m), 798 (m), 722 (m), 616 (s), 593 (p), 527 (s), 429 (s).

Anexa 1.3. Sinteza compușilor coordinativi 30-37

$[Cu(acac)(bppz)(NO_3)]$ (30)

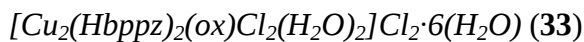
La amestecul format din $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g, 0,1 mmol) și *bppz* (0,023 g, 0,1 mmol) dizolvat în 5 ml *thf* s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Soluția de culoare verde-închis obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura de 18°C timp de o zi. Din soluție au sedimentat cristale de culoare verde-închis, care au fost spălate cu *thf* și uscate la aer. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{19}H_{17}CuN_5O_5$: calculate, C, 49,73; H, 3,73; N, 15,26; găsit, C, 46,73; H, 3,73; N, 13,96. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3423(m), 3086(s), 2927(s), 2902(s), 2874(s), 1566(fp), 1519(p), 1477(m), 1383(fp), 1310(fp), 1298(fs), 1230(s), 1170(m), 1107(s), 1070(s), 1023(m), 992(m), 933(m), 829(s), 801(s), 786(m), 760(s), 690(s).

$[Cu_2(acac)_2(bppz)(NO_3)(H_2O)]NO_3$ (31)

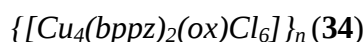
La amestecul format din $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g, 0,1 mmol) și *bppz* (0,017g, 0,05 mmol) dizolvat în 5 ml *thf* s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Soluția de culoare verde-închis obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura de 5°C. După patru săptămâni din soluție au sedimentat cristale de culoare verde-închis, ce au fost spălate cu *thf* și uscate la aer. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{24}H_{26}Cu_2N_6O_{11}$: calculat, C, 41,07; H, 3,73; N, 11,98; găsit: C, 41,57; H, 4,08; N, 12,01. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3431(m), 2958(m), 2927(s), 2902(s), 2874(s), 1615(fp), 1480(m), 1459(m), 1413(p), 1370(p), 1295(m), 1230(p), 1186(m), 1054(s), 1024(p), 998(fp), 893(s), 867(s), 816(m), 803(m), 777(m), 709(s), 701(m), 670(m), 660(s).

$[Cu(acbppz)(Cl)_2] \cdot MeOH$ (32)

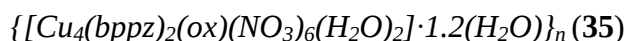
La amestecul format din $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g, 0,1 mmol) și *bppz* (0,023 g, 0,1 mmol) dizolvat în 5 ml CH_3OH s-a adăugat 0,01 ml *Hacac*. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. Din soluție au sedimentat cristale de culoare brună. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{42}H_{36}Cl_4Cu_2N_8O_4$: calculat, C, 54,32; H, 3,54; N, 11,76; găsit, C, 54,73; H, 3,94; N, 12,16. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3502(fs), 3070(fs), 2924(s), 1680(fs), 1626(fs), 1597(s), 1586(fs), 1566(m), 1502(m), 1480(fs), 1459(fs), 1449(fs), 1409(s), 1389(p), 1361(fs), 1352(fs), 1288(p), 1267(s), 1237(m), 1197(s), 1165(m), 1143(fs), 1105(fs), 1068(m), 1016(m), 1003(fs), 988(p), 938(p), 901(fs), 855(s), 829(m), 798(fs), 774(p), 758(m), 746(m), 717(fs), 673(p).



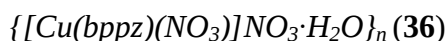
La amestecul format din $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g, 0,1 mmol) și $bppz$ (0,023 g, 0,1 mmol) dizolvat în 5 ml CH_3OH s-a adăugat H_2ox (0,009 g, 0,1 mmol) dizolvat în 1 ml H_2O . Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După o săptămână din soluție au sedimentat cristale de culoare verde. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{30}H_{38}Cl_4Cu_2N_8O_{12}$: calculat, C, 45,82; H, 4,46; N, 13,92; găsit, C, 46,22; H, 4,91; N, 14,38. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3390 (fs), 3065 (s), 2301(m), 1637 (fp), 1599 (s), 1536 (fs), 1472 (m), 1461 (m), 1405 (fp), 1348 (m), 1306 (m), 1292 (m), 1260 (s), 1240 (m), 1173 (fs), 1163 (m), 1153 (s), 1111 (s), 1061 (m), 1034 (p), 1023 (m), 930 (fs), 876 (m), 810 (s), 789 (p), 771 (p), 747 (m), 666 (s).



La amestecul format din $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 g, 0,1 mmol) și $bppz$ (0,023 g, 0,1 mmol) dizolvat în 5 ml CH_3OH s-a adăugat H_2ox (0,009 g, 0,1 mmol) dizolvat în 0,5 ml H_2O . Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După o săptămână din soluție au sedimentat cristale de culoare verde. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{15}H_{10}Cl_3Cu_2N_4O_2$: calculat, C, 35,21; H, 1,97; N, 10,95; găsit C, 35,32; H, 2,47; N, 9,92. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3440 (m), 3066 (s), 1642 (fp), 1471 (s), 1406 (m), 1363 (s), 1319 (s), 1294 (s), 1258 (s), 1236 (s), 1171 (s), 1067 (s), 1023 (s), 876 (s), 819 (s), 792 (m), 771 (s), 751 (s), 666 (s).

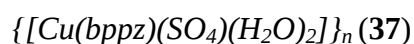


La amestecul format din $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g, 0,1 mmol) și $bppz$ (0,017g, 0,05 mmol) dizolvat în 6 ml soluție mixtă CH_3CN/CH_3OH în raport de volum 1:1 s-a adăugat H_2ox (0,009 g, 0,1 mmol). Soluția obținută s-a agitat la baia cu ultrasunet timp de 40 min, apoi s-a filtrat și s-a lăsat pentru evaporare lentă. După o săptămână din soluție au sedimentat cristale de culoare verde. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{15}H_{14}Cu_2N_7O_{13.25}$: calculat, C, 28,28; H, 2,65; N, 15,18 %; găsit, C, 28,71; H, 2,25; N, 15,63 %. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3750 (fs), 3443 (s), 3274 (fs), 3080 (s), 2926 (s), 2854 (fs), 1644 (m), 1603 (m), 1572 (fs), 1474 (fs), 1462 (s), 1417 (m), 1381 (w), 1305 (fs), 1278 (s), 1176 (fs), 1165 (s), 1137 (fs), 1116 (fs), 1065 (m), 1014 (fp), 911 (fs), 865 (s), 831 (fs), 814 (s), 788 (p), 743 (m), 709 (fs).



La amestecul format din $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,024 g, 0,1 mmol) și $bppz$ (0,017g, 0,05 mmol) dizolvat în 6 ml soluție mixtă CH_3OH/thf în raport de volum 1:1 s-a adăugat 0,01 ml

Hacac. Soluția obținută s-a agitat la baia cu ultrasunet timp de 40 min, apoi s-a filtrat și s-a lăsat pentru evaporare lentă. După o săptămână din soluție au sedimentat cristale de culoare verde-albastră. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{14}H_{12}CuN_6O_7$: calculat, C, 37,73; H, 2,34; N, 18,71 %; găsit, C, 38,23; H, 2,75; N, 19,11 %. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3430 (s), 3081 (s), 1659 (m), 1603 (m), 1571 (fs), 1461 (p), 1416 (m), 1379 (s), 1342 (fs), 1303 (fs), 1294 (fs), 1277 (m), 1165 (p), 1136 (fs), 1116 (fs), 1065 (m), 1019 (p), 974 (fs), 918 (fs), 908 (fs), 869 (fs), 812 (m), 785 (m), 768(s), 743 (s), 691 (fs), 665 (fs).



La amestecul format din $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,025 g, 0,1 mmol) și *bppz* (0,023 g, 0,1 mmol) dizolvat în 6 ml soluție mixtă $C_2H_5OH/dmso$ în raport de volum 1:1 s-a adăugat 0,01 ml. Soluția obținută a fost filtrată și lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După șase luni din soluție au sedimentat cristale de culoare haki. *Analiza elementală* (%) pentru $C_{14}H_{14}CuN_4O_6S$: calculat, C, 41,83; H, 2,95; N, 13,64 %; găsit, C, 42,26; H, 3,55; N, 14,09 %. *Spectrul IR* (ν_{max} KBr) cm^{-1} : 3833 (s), 3284 (fs), 3117 (fs), 3057 (s), 3004 (fs), 1671 (m), 1608 (m), 1583 (fs), 1557 (fs), 1483 (fs), 1472 (fs), 1438 (m), 1422 (m), 1400 (p), 1316 (fs), 1299 (m), 1247 (fs), 1215 (fp), 1182 (m), 1161 (s), 1143 (fs), 1124 (fs), 1101 (fs), 1095 (fs), 1061 (s), 1039 (fs), 1003 (fp), 951 (p), 872 (fs), 820 (s), 787 (p), 770 (s), 753 (m), 705 (s).

Anexa 2. Distanțe interatomice și unghiurile de valență selectate pentru compușii 1-37

Compușii 1, 2 și 3							
	1	2	3		1	2	3
Cu1—O1	1,896(3)	1,936(2)	1,917(2)	Cu1—N1	1,981(3)	2,013(2)	2,012(2)
Cu1—O2	1,882(2)	1,925(2)	1,904(2)	Cu1—N2	1,985(3)	2,007(3)	2,005(2)
Cu1—O1w			2,330(2)	Cu1—N3		2,212(3)	
O1—Cu1—O2	94,74(11)	94,16(9)	93,89(9)	N1—Cu1—N2	81,44(11)	80,55(10)	81,18(8)
Compușii 4, 5 și 6							
	4	5	6		4	5	6
Cu1—O1	1,920(2)	1,902(3)	1,903(3)	Cu1—N2	2,025(2)	2,015(3)	2,007(4)
Cu1—O2	1,923(2)	1,890(3)	1,904(3)	Cu1—O1w		2,366(4)	
Cu1—N1	2,022(2)	2,004(4)	2,004(4)	Cu1—O3			2,339(3)
Cu1—N3	2,188(2)						
O2—Cu1—O1	94,71(7)	95,45(14)	94,4(2)	O1—Cu1—O1w	93,92(8)	96,46(13)	
N2—Cu1—N1	82,16(8)	81,7(2)	82,3(2)	N2—Cu1—O1w	91,44(8)	95,59(14)	
O2—Cu1—N2	169,82(7)	90,4(2)	91,2(2)	N1—Cu1—O1w	92,30(8)	89,11(14)	
O1—Cu1—N1	171,74(7)	91,4(2)	90,8(2)	O1—Cu1—O3			101,06(14)
O2—Cu1—N1	90,09(8)	171,28(14)	171,0(2)	O2—Cu1—O3			91,77(13)
O1—Cu1—N2	92,25(8)	166,0(2)	167,5(2)	N1—Cu1—O3			94,50(14)
O2—Cu1—O1w	95,48(7)	95,51(14)		N2—Cu1—O3			89,98(13)
Compușii 7, 8 și 9							
	7	8	9		7	8	9
Cu1—O2	1,919(3)	1,911(3)	1,882(1)	Cu1—N1	2,031(3)	2,010(4)	1,984(1)
Cu1—O1	1,922(3)	1,920(4)	1,932(1)	Cu1—N2	2,015(3)	2,005(4)	1,991(1)
Cu1—Cl1	2,529(13)			Cu1—O6			2,650(2)
Cu1—O3		2,360(4)					
O2—Cu1—O1	93,78(12)	94,5(2)	94,58(5)	O2—Cu1—N1	164,40(13)	171,3(2)	171,17(5)
O2—Cu1—N2	89,75(12)	92,1(2)	91,66(5)	O1—Cu1—N1	90,94(13)	90,0(2)	92,13(6)
O1—Cu1—N2	161,18(13)	166,6(2)	173,33(5)	N2—Cu1—N1	81,19(13)	82,1(2)	81,91(6)
O2—Cu1—Cl1	97,93(9)			N2—Cu1—O3		95,20(14)	
O1—Cu1—Cl1	101,74(10)			N1—Cu1—O3		91,5(2)	

N2—Cu1—Cl1	96,06(10)			O1—Cu1—O6	83,11(5)		
N1—Cu1—Cl1	95,64(10)			O1—Cu1—O6	103,97(5)		
O1—Cu1—O3		95,79(14)		N1—Cu1—O6	82,50(5)		
O2—Cu1—O3		95,4(2)		N2—Cu1—O6	93,09(5)		
Compușii 10, 11 și 12							
	10	11	12		10	11	12
Cu1—O1	1,947(1)	1,899(4)	1,902(4)	Cu1—N2	1,992(1)	1,985(5)	1,995(4)
Cu1—O2	1,890(1)	1,942(4)	1,914(3)	Cu1—N3		2,201(5)	2,275(3)
Cu1—N1	1,986(1)	2,019(5)	1,979(5)	Cu1—O3	2,430(1)		
O2—Cu1—O1	94,22(5)	94,2(2)	93,8(2)	O2—Cu1—N2	170,21(5)	92,4(2)	91,1(2)
O2—Cu1—N1	91,02(5)	161,8(2)	164,5(2)	O1—Cu1—N2	92,66(5)	167,2(2)	166,0(2)
O1—Cu1—N1	172,71(5)	90,1(2)	90,4(2)	N1—Cu1—N2	81,54(5)	80,3(3)	81,7(2)
O2—Cu1—O3	89,09(5)			O1—Cu1—N3		93,3(2)	95,9(2)
O1—Cu1—O3	88,11(6)			O2—Cu1—N3		96,1(2)	100,04(13)
N1—Cu1—O3	97,05(5)			N1—Cu1—N3		96,9(2)	94,40(14)
N2—Cu1—O3	98,09(5)			N2—Cu1—N3		101,4(2)	96,20(14)
Compusul 13							
Cu1—O1 ^a		1,915(3)		Cu1—N1		2,003(3)	
Cu1—O1		1,915(3)		Cu1—N3		2,303(4)	
Cu1—N1 ^a		2,003(3)					
O1 ^a —Cu1—O1		94,27(16)		N1 ^a —Cu1—N1		82,13(18)	
O1 ^a —Cu1—N1 ^a		167,59(11)		O1—Cu1—N3		90,30(10)	
O1—Cu1—N1 ^a		90,78(12)		N1—Cu1—N3		101,02(11)	
O1—Cu1—N1		167,59(11)					
^a -x, y, z;							
Compusul 14							
Cu1—O2		1,891(4)		Cu2—O4		1,888(5)	
Cu1—O1		1,894(5)		Cu2—O3		1,900(4)	
Cu1—N1		1,982(5)		Cu2—N4		1,974(5)	
Cu1—N2		1,995(5)		Cu2—N3		1,974(5)	
Cu1—O1w		2,340(5)					

O2—Cu1—O1	95,4(2)	N1—Cu1—O1w	92,5(2)
O2—Cu1—N1	169,9(2)	N2—Cu1—O1w	97,1(2)
O1—Cu1—N1	91,8(2)	O4—Cu2—O3	94,5(2)
O2—Cu1—N2	90,3(2)	O4—Cu2—N4	91,9(2)
O1—Cu1—N2	165,9(2)	O3—Cu2—N4	169,2(2)
N1—Cu1—N2	81,2(2)	O4—Cu2—N3	173,8(2)
O2—Cu1—O1w	93,8(2)	O3—Cu2—N3	91,6(2)
O1—Cu1—O1w	95,4(2)	N4—Cu2—N3	82,0(2)
Compusul 15			
Cu1—O2	1,892(2)	Cu1—N2	1,999(2)
Cu1—O1	1,898(2)	Cu2—O13	2,714(3)
Cu1—N1	1,987(2)	Cu2—O11'	2,777(3)
O2—Cu1—O1	95,68(9)	O13—Cu1—N1	89,15(9)
O2—Cu1—N1	169,64(9)	O13—Cu1—N2	89,83(9)
O1—Cu1—N1	93,86(9)	O13—Cu1—O2	95,16(10)
O2—Cu1—N2	89,63(9)	O11'—Cu1—N2	89,84(11)
O1—Cu1—N2	174,49(9)	O11'—Cu1—O1	91,03(11)
N1—Cu1—N2	80,96(9)	O11'—Cu1—N1	79,23(2)
O13—Cu1—O1	88,22(9)	O11'—Cu1—O2	96,56(10)
Compusul 16			
Cu1—O2	1,927(3)	Cu1—O5	2,312(4)
Cu1—O1	1,931(3)	Cu1—N2	2,038(4)
Cu1—N1	2,021(4)		
O2—Cu1—O1	92,4(2)	N1—Cu1—N2	93,4(2)
O2—Cu1—N1	178,6(2)	O2—Cu1—O5	96,7(2)
O1—Cu1—N1	87,8(2)	O1—Cu1—O5	93,0(2)
O2—Cu1—N2	86,3(2)	N1—Cu1—O5	84,7(2)
O1—Cu1—N2	172,31(14)	N2—Cu1—O5	94,7(2)
Compusul 17			
Cu1—O2	1,921(4)	Cu1—O5	2,251(7)
Cu1—O1	1,935(3)	Cu1—N2 ^b	2,026(4)

Cu1—N1	2,017(4)	Cu1—O5A	2,29(3)
O2—Cu1—O1	93,3(2)	N1—Cu1—O5	91,2(2)
O2—Cu1—N1	175,8(2)	N2 ^b —Cu1—O5	114,2(2)
O1—Cu1—N1	87,9(2)	O2—Cu1—O5A	93,4(6)
O2—Cu1—N2 ^b	87,2(2)	O1—Cu1—O5A	120,0(6)
O1—Cu1—N2 ^b	156,8(2)	N1—Cu1—O5A	89,5(6)
N1—Cu1—N2 ^b	90,2(2)	N2 ^b —Cu1—O5A	83,0(6)
O2—Cu1—O5	92,8(2)	O5—Cu1—O5A	31,2(6)
O1—Cu1—O5	89,0(2)		
^b x, -y+3/2, z+1/2;			
Compusul 18			
Cu1—N1	2,185(3)	Cu1—N4	2,039(3)
Cu1—N2	2,001(3)	Cu1—O1	1,995(3)
Cu1—N3	1,990(3)		
N1—Cu1—N2	78,31(12)	O1—Cu1—N1	94,77(11)
N1—Cu1—N3	102,56(13)	O1—Cu1—N2	92,49(12)
N1—Cu1—N4	109,66(11)	O1—Cu1—N3	92,03(12)
N2—Cu1—N3	175,31(13)	O1—Cu1—N4	155,46(11)
N2—Cu1—N4	94,65(12)	N3—Cu1—N4	80,70(13)
Compusul 19			
Cu1—O1	1,901(4)	Cu1—N2	1,993(3)
Cu1—N1	2,137(3)		
O1—Cu1—N1	108,30(2)	N1—Cu1—N2	80,65(10)
O1—Cu1—N2	94,09(2)	N1—Cu1—N1 ^c	104,98(14)
O1—Cu1—N2 ^c	93,14(2)	N2—Cu1—N1 ^c	94,65(11)
O1—Cu1—N1 ^c	146,54(2)	N2—Cu1—N2 ^c	172,33(2)
^c -x, y, -z+1/2 ;			
Compusul 20			
Cu1—O1	2,006(8)	Cu1—N3	1,998(3)
Cu1—N1	2,155(4)	Cu1—N4	2,129(3)

Cu1—N2	2,004(3)		
O1—Cu1—N1	101,5(2)	N1—Cu1—N4	108,31(13)
O1—Cu1—N2	95,8(2)	N1—Cu1—N3	95,13(14)
O1—Cu1—N3	93,4(2)	N2—Cu1—N3	170,16(14)
O1—Cu1—N4	149,8(2)	N2—Cu1—N4	93,90(14)
N1—Cu1—N2	79,6(2)	N3—Cu1—N4	79,8(2)
Compusul 21			
Cu1—N1	2,057(2)	Cu1—N4	2,143(2)
Cu1—N2	1,991(2)	Cu1—O1w	1,979(2)
Cu1—N3	1,989(2)		
N1—Cu1—N2	81,95(9)	N3—Cu1—N4	81,20(9)
N1—Cu1—N3	95,51(9)	O1w—Cu1—N1	143,40(9)
N1—Cu1—N4	104,85(8)	O1w—Cu1—N2	93,05(9)
N2—Cu1—N3	104,85(8)	O1w—Cu1—N3	111,62(9)
N2—Cu1—N4	95,96(9)	O1w—Cu1—N4	111,61(9)
Compusul 22			
Cu1—N1	2,029(5)	Cu1—N4	2,199(7)
Cu1—N2	2,031(5)	Cu1—O1	1,951(5)
Cu1—N3	2,038(5)		
N1—Cu1—N2	79,9(2)	O1—Cu1—N1	91,5(2)
N1—Cu1—N3	167,9(2)	O1—Cu1—N2	162,8(2)
N1—Cu1—N4	95,0(2)	O1—Cu1—N3	92,1(2)
N2—Cu1—N3	93,5(2)	O1—Cu1—N4	101,(2)
N2—Cu1—N4	94,7(2)	N3—Cu1—N4	95,6(2)
Compusul 23			
Cu1—N1	2,029(5)	Cu1—N3A	1,990(2)
Cu1—N2	2,072(6)	Cu1—N4	2,180(7)
Cu1—N3	2,014(18)	Cu1—O1	1,946(5)
N1—Cu1—N2	80,0(3)	N3—Cu1—N4	97,3(4)
N1—Cu1—N3	167,9(5)	N3—Cu1—N3A	100,9(4)

N1—Cu1—N4	91,5(2)	O1—Cu1—N1	92,0(2)
N1—Cu1—N3A	166,0(5)	O1—Cu1—N2	161,7(2)
N2—Cu1—N3	90,5(5)	O1—Cu1—N3	94,8(4)
N2—Cu1—N4	97,9(2)	O1—Cu1—N4	98,7(3)
N2—Cu1—N3A	91,7(5)	O1—Cu1—N3A	92,6(4)
Compusul 24			
Cu1—N1	2,077(4)	Cu1—N4	2,150(5)
Cu1—N2	2,027(3)	Cu1—N5	1,970(4)
Cu1—N3	2,011(3)		
N1—Cu1—N2	80,75(14)	N2—Cu1—N4	94,82(2)
N1—Cu1—N3	91,85(14)	N2—Cu1—N5	92,42(2)
N1—Cu1—N4	97,67(2)	N3—Cu1—N4	97,00(2)
N1—Cu1—N5	157,32(2)	N3—Cu1—N5	90,29(2)
N2—Cu1—N3	166,80(2)	N4—Cu1—N5	104,48(2)
Compusul 25			
Cu1—N1	1,990(3)	Cu1—N4 ^d	2,018(3)
Cu1—N2	1,991(3)	Cu1—O1A	2,350(2)
Cu1—N3	2,009(3)	Cu1—O1	2,400(4)
N1—Cu1—N2	81,61(13)	N2—Cu1—O1	96,85(2)
N1—Cu1—N3	95,56(13)	N2—Cu1—O1A	102,7(5)
N1—Cu1—N4 ^d	176,67(12)	N3—Cu1—O1	94,39(2)
N1—Cu1—O1	91,08(13)	N3—Cu1—N4 ^d	87,44(12)
N1—Cu1—O1A	81,7(5)	N3—Cu1—O1A	87,9(5)
N2—Cu1—N3	168,45(12)	N4 ^d —Cu1—O1A	99,9(5)
N2—Cu1—N4 ⁱ	95,16(12)	N4 ^d —Cu1—O1	90,13(13)
^d -x+3/2, y-1/2, -z+5/2; ⁱ -x+1, y+1/2, -z+3/2;			
Compusul 26			
Cu1—N1	2,016(4)	Cu1—N4 ^e	2,012(4)
Cu1—N2	1,993(4)	Cu1—F1	2,380(8)
Cu1—N3	2,000(4)	Cu1—F5	2,610(5)

N2—Cu1—N3	171,3(2)	N4 ^e —Cu1—N1	178,0(2)
N2—Cu1—N4 ^e	96,1(2)	N2—Cu1—F1	94,4(2)
N3—Cu1—N4 ^e	87,8(2)	N3—Cu1—F1	93,0(2)
N2—Cu1—N1	82,3(2)	N4 ^e —Cu1—F1	94,7(3)
N3—Cu1—N1	93,8(2)	N1—Cu1—F1	86,5(3)
^e -x+3/2, y-1/2, -z+1/2;			
Compusul 27			
Cu1—N1	2,018(11)	Cu2—N5	2,012(11)
Cu1—N2	2,014(10)	Cu2—N6 ^f	2,019(11)
Cu1—N3	2,031(10)	Cu2—N7	2,014(10)
Cu1—N4	2,007(11)	Cu2—N8	2,019(11)
N1—Cu1—N2	81,2(4)	N5—Cu2—N6 ^f	89,9(4)
N1—Cu1—N3	94,3(4)	N5—Cu2—N7	94,2(4)
N1—Cu1—N4	172,2(4)	N5—Cu2—N8	175,0(5)
N2—Cu1—N3	173,0(5)	N6 ^f —Cu2—N8	94,9(4)
N2—Cu1—N4	95,8(4)	N7—Cu2—N8	81,2(4)
N3—Cu1—N4	89,4(4)	N7—Cu2—N6 ^f	174,1(4)
^f x-1, y+1, z; ^g x, y+1, z;			
Compusul 28			
Cu1—N1	2,045(6)	Cu1—N4 ^g	1,978(7)
Cu1—N2	1,996(8)	Cu1—O1X	2,355(4)
Cu1—N3	1,983(7)	Cu1—O5	2,8052(6)
N1—Cu1—N2	82,2(2)	N2—Cu1—N3	170,1(3)
N1—Cu1—N3	91,1(3)	N2—Cu1—N4 ^g	95,9(3)
N1—Cu1—N4 ^g	172,3(3)	N3—Cu1—O1X	95,7(3)
N1—Cu1—O1X	93,1(3)	N3—Cu1—N4 ^g	89,9(2)
N2—Cu1—O1X	91,8(3)	N4 ^g —Cu1—O1X	94,4(3)
^g x, y+1, z; ^h x-1, y, z;			
Compusul 29			
Cu1—N1	1,989(5)	Cu2—N7	2,006(7)
Cu1—N2	2,032(6)	Cu2—N8	2,002(8)

Cu1—N3	2,287(10)	Cu2—N9	1,898(12)
Cu1—N5	1,995(10)	Cu2—N10 ^j	2,046(11)
Cu1—N6 ^h	2,006(12)	Cu2—F1	2,599(10)
Cu1—F10 ⁱ	2,721(10)	Cu2—F7	2,473(9)
N1—Cu1—N2	82,80(2)	N7—Cu2—F1	87,9(3)
N1—Cu1—N3	89,6(3)	N7—Cu2—N8	83,1(2)
N1—Cu1—N5	91,9(3)	N7—Cu2—N9	177,3(4)
N1—Cu1—N6 ^h	168,2(4)	N7—Cu2—F7	85,0(3)
N2—Cu1—N3	86,4(3)	N7—Cu2—N10 ^j	95,6(4)
N2—Cu1—N5	168,2(4)	N8—Cu2—F7	85,2(3)
N2—Cu1—N6 ^h	93,2(4)	N8—Cu2—F1	92,8(3)
N3—Cu1—N5	104,1(4)	N8—Cu2—N10 ^j	178,5(4)
N3—Cu1—N6 ^h	101,3(5)	N9—Cu2—N8	95,1(4)
N5—Cu1—N6 ^h	90,0(4)	N9—Cu2—F1	94,1(4)
N1—Cu1—F10 ⁱ	77,8(4)	N9—Cu2—F7	92,9(4)
N2—Cu1—F10 ⁱ	80,4(4)	N9—Cu2—N10 ^j	86,3(5)
N3—Cu1—F10 ⁱ	162,8(4)	N10 ^j —Cu2—F1	86,5(4)
N5—Cu1—F10 ⁱ	88,2(5)	N10 ^j —Cu2—F7	95,4(4)
N6 ^h —Cu1—F10 ⁱ	90,6(5)	F7—Cu2—F1	172,8(3)
ⁱ x-1, y+1, z; ^h x-1, y, z; ⁱ -x+1, y+1/2, -z+3/2; ^j x+1, y, z;			
Compusul 30			
Cu1—O2	1,907(2)	Cu1—N1	1,991(2)
Cu1—O1	1,904(2)	Cu1—O3	2,460(2)
Cu1—N2	1,995(2)		
O1—Cu1—O2	93,78(9)	N1—Cu1—N2	80,61(9)
O1—Cu1—N1	93,82(9)	O3—Cu1—N2	83,00(8)
O2—Cu1—N1	164,49(9)	O3—Cu1—N1	100,66(9)
O1—Cu1—N2	173,60(9)	O3—Cu1—O2	92,12(8)
O2—Cu1—N2	92,38(9)	O3—Cu1—O1	95,05(9)
Compusul 31			
Cu1—O2	1,894(3)	Cu2—O7	1,895(3)

Cu1—O1	1,892(3)	Cu2—O6	1,899(3)
Cu1—N1	1,970(3)	Cu2—N4	1,991(3)
Cu1—N2	2,014(3)	Cu2—N3	2,026(3)
Cu1—O3	2,352(3)	Cu2—O1w	2,353(4)
O1—Cu1—O2	94,26(13)	O7—Cu2—O6	94,64(13)
O1—Cu1—N1	92,92(14)	O7—Cu2—N4	93,09(13)
O2—Cu1—N1	168,70(14)	O6—Cu2—N4	168,63(14)
O1—Cu1—N2	172,96(14)	O7—Cu2—N3	170,24(14)
O2—Cu1—N2	91,34(13)	O6—Cu2—N3	91,04(13)
N1—Cu1—N2	80,92(13)	N4—Cu2—N3	80,20(13)
O1—Cu1—O3	97,81(13)	O7—Cu2—O1w	93,0(2)
O2—Cu1—O3	86,60(13)	O6—Cu2—O1w	92,7(2)
N1—Cu1—O3	101,06(13)	N4—Cu2—O1w	95,17(14)
N2—Cu1—O3	86,77(12)	N3—Cu2—O1w	94,4(2)
Compusul 32			
Cu1—N2	1,961(3)	Cu1—N4 ^k	2,270(3)
Cu1—O1	1,968(3)	Cu1—Cl1	2,284(2)
Cu1—N1	2,013(3)		
N2—Cu1—O1	91,72(12)	N1—Cu1—N4 ^k	91,13(13)
N2—Cu1—N1	78,97(13)	N2—Cu1—Cl1	140,91(10)
O1—Cu1—N1	170,65(12)	O1—Cu1—Cl1	93,14(9)
N2—Cu1—N4 ^k	118,21(12)	N1—Cu1—Cl1	94,68(10)
O1—Cu1—N4 ^k	92,51(12)	N4 ^k —Cu1—Cl1	100,30(9)
^k -x+2, y,-z+1/2;			
Compusul 33			
Cu1—O1	1,975(2)	Cu1—N2	2,023(3)
Cu1—O2	2,014(2)	Cu1—Cl1	2,498(2)
Cu1—N1	1,972(3)	Cu1—O1w	2,757(4)
N1—Cu1—O1	167,56(12)	O2—Cu1—Cl1	95,63(9)
N1—Cu1—O2	96,54(10)	N2—Cu1—Cl1	102,72(9)

O1—Cu1—O2	84,30(9)	N1—Cu1—O1w	87,28(11)
N1—Cu1—N2	80,39(11)	O1—Cu1—O1w	80,81(11)
O1—Cu1—N2	94,86(10)	O2—Cu1—O1w	76,94(10)
O2—Cu1—N2	161,53(12)	N2—Cu1—O1w	84,69(11)
N1—Cu1—Cl1	93,48(10)	Cl1—Cu1—O1w	172,58(6)
O1—Cu1—Cl1	98,80(9)		
Compusul 34			
Cu1—O1	1,986(5)	Cu2—N3	2,113(5)
Cu1—O2	2,004(4)	Cu2—N4	1,998(5)
Cu1—N1	1,986(5)	Cu2—Cl2	2,217(2)
Cu1—N2	2,016(5)	Cu2—Cl3	2,254(2)
Cu1—Cl1	2,401(2)	Cu2—Cl3 ^l	2,597(2)
N1—Cu1—O1	163,5(2)	N4—Cu2—N3	79,3(2)
N1—Cu1—O2	95,8(2)	N4—Cu2—Cl2	94,1(2)
O1—Cu1—O2	84,6(2)	N3—Cu2—Cl2	151,9(2)
N1—Cu1—N2	80,1(2)	N4—Cu2—Cl3	171,9(2)
O1—Cu1—N2	92,9(2)	N3—Cu2—Cl3	92,7(2)
O2—Cu1—N2	156,3(2)	Cl2—Cu2—Cl3	92,46(8)
N1—Cu1—Cl1	96,9(2)	N4—Cu2—Cl3 ^l	86,1(2)
O1—Cu1—Cl1	99,14(14)	N3—Cu2—Cl3 ^l	96,6(2)
O2—Cu1—Cl1	100,82(14)	Cl2—Cu2—Cl3 ^l	110,26(8)
N2—Cu1—Cl1	102,8(2)	Cl3—Cu2—Cl3 ^l	96,12(6)
^l -x+1, -y+1, -z+1;			
Compusul 35			
Cu1—O1w	1,953(2)	Cu2—N3	2,003(3)
Cu1—N2	2,004(3)	Cu2—N4	1,956(3)
Cu1—N1	2,014(3)	Cu2—O11	1,956(2)
Cu1—O1	2,094(2)	Cu2—O10	1,967(2)
Cu1—O4	2,130(3)	Cu2—O7	2,333(3)
O1w—Cu1—N2	176,82(10)	N4—Cu2—O11	175,36(10)
O1w—Cu1—N1	96,57(10)	N4—Cu2—O10	95,44(10)

O1w—Cu1—O4	87,30(6)	O11—Cu2—O10	85,80(9)
O1w—Cu1—O1	93,39(10)	N4—Cu2—N3	81,43(10)
N1—Cu1—O1	142,84(9)	O11—Cu2—N3	96,83(9)
N1—Cu1—O4	136,00(5)	O10—Cu2—N3	172,87(9)
N2—Cu1—N1	80,64(10)	N4—Cu2—O7	94,80(10)
N2—Cu1—O1	89,77(10)	O11—Cu2—O7	89,68(10)
N2—Cu1—O4	93,70(6)	O10—Cu2—O7	89,32(9)
O1—Cu1—O4	80,10(5)	N3—Cu2—O7	97,30(9)
Compusul 36			
Cu1—N1	1,999(3)	Cu1—O1	2,059(3)
Cu1—N2	2,241(3)	Cu1—O2	2,478(3)
Cu1—N3	1,975(3)	Cu1—N4	2,041(3)
N3—Cu1—N1	175,72(13)	N4—Cu1—O1	161,15(13)
N3—Cu1—N4	80,88(13)	N3—Cu1—N2	98,44(13)
N1—Cu1—N4	97,08(13)	N1—Cu1—N2	78,27(13)
N3—Cu1—O1	93,65(13)	N4—Cu1—N2	102,54(13)
N1—Cu1—O1	89,46(13)	O1—Cu1—N2	96,08(12)
Compusul 37			
Cu1—O1	1,964(3)	Cu1—N2	2,006(4)
Cu1—O1w	1,965(3)	Cu1—O2 ^m	2,371(3)
Cu1—N1	1,988(3)	Cu1—O2w	2,570(4)
O1—Cu1—O1w	95,75(13)	N1—Cu1—O2 ^m	88,42(12)
O1—Cu1—N1	92,97(13)	N2—Cu1—O2 ^m	94,08(13)
O1w—Cu1—N1	171,14(14)	O1—Cu1—O2w	94,93(13)
O1—Cu1—N2	173,27(12)	O1w—Cu1—O2w	88,72(12)
O1w—Cu1—N2	90,91(14)	N1—Cu1—O2w	92,11(13)
N1—Cu1—N2	80,39(14)	N2—Cu1—O2w	84,31(13)
O1—Cu1—O2 ^m	86,76(12)	O2 ^m —Cu1—O2w	178,18(12)
O1w—Cu1—O2 ^m	90,45(12)		
^m -x+1, y+1/2, -z+1/2			

Anexa 3. Parametrii legăturilor de hidrogen din structurile unor compuși

D—H...A	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)	Transformarea simetrică pentru acceptori (A)
Compusul 5				
O1w—H1w1...F4	1,91(2)	2,740(5)	170(6)	x, y, z
O1w—H2w1...F2	2,08(3)	2,905(6)	165(5)	-x+1, -y+1, -z
Compusul 8				
O1M—H1M...O4	2,030	167,35	2,836	-x+2, -y+2, -z+1
O1M—H1M...N3	2,673	166,97	3,477	-x+2, -y+2, -z+1
Compusul 14				
O1w—H1w1...F2	1,75(3)	2,60(2)	173(6)	-x+1/2, y-1/2, -z+3/2
O1w—H2w1...F8	2,00(3)	2,86(2)	168(6)	-x+1, -y+1, -z+1
Compusul 18				
O1w—H1w1...O2	2,26(7)	2,875(6)	128(8)	-x, -y+1, -z+1
O1w—H2w1...N5	2,31(10)	2,815(7)	117(8)	-x+1, -y+1, -z+1
Compusul 19				
O1M—H1M...O3	2,03	2,841(10)	170,2	-x+1/2, y-1/2, -z+1/2
Compusul 20				
O1w—H1w1...O3	1,99(5)	2,75(3)	142(5)	x, y, z
O2w—H2w2...O1	2,40(4)	3,21(2)	157(5)	x, y+1, z
O2w—H1w2...O4	2,00(2)	2,825(10)	172(6)	-x+1, -y, -z+1
Compusul 21				
O1w—H2w1...O2	1,85(4)	2,615(3)	169(4)	x, y, z
O2w—H2w2...O1	2,01(4)	2,773(3)	172(4)	x, y, z
O2w—H1w2...O3	2,05(4)	2,831(4)	170(4)	-x+2, -y, -z+2
O3w—H1w3...O4	2,09(4)	2,809(4)	166(5)	x, y, z
O3w—H2w3...O2w	2,14(4)	2,819(4)	157(5)	x, y, z
O4w—H2w4...O3	1,99(4)	2,843(4)	173(4)	x, y, z
O4w—H1w4...O5w	2,10(5)	2,874(4)	159(5)	x+1, y, z
O5w—H1w5...O3w	2,06(5)	2,822(4)	168(5)	x, y, z
O5w—H2w5...O2w	2,20(5)	2,911(4)	173(6)	-x+1, -y, -z+2
Compusul 25				
O1w—H1w1...O2	2,03(3)	2,897(8)	162(5)	x+1/2, -y+3/2, z-1/2
O1w—H2w1...O5	2,17(3)	3,042(7)	167(5)	-x+3/2, y+1/2, -z+3/2
Compusul 26				
O1w—H1w...F6	1,91(5)	2,684(8)	154(10)	x, y, z
O1w—H1w...F5A	2,59(5)	3,40(5)	166(8)	x, y, z
O1w—H2w...F4	1,93(4)	2,750(13)	166(10)	x-1/2, -y+3/2, z+1/2
Compusul 27				
O1w—H1w1...O13	2,41	3,14(2)	138,6	x, y+1, z
O1w—H2w1...O16	2,20	2,91(2)	133,6	-x+2, -y+1, -z+2
O1w—H2w1...O14	2,58	3,49(2)	167,7	-x+2, -y+1, -z+2
O1w—H2w1...Cl4	2,77	3,655(9)	161,5	-x+2, -y+1, -z+2
O2w—H1w2...O8	2,12(5)	2,96(2)	166(14)	x, y, z
O2w—H2w2...O3	1,99(5)	2,83(2)	165(2)	x, y, z
Compusul 31				
O1w—H2w1...O8	2,14(6)	2,987(9)	165(6)	x, -y+3/2, z+1/2
O1w—H1w1...O5	2,12(6)	2,774(5)	153(8)	x, -y+1/2, z-1/2
Compusul 32				
O1M—H1M...Cl1	2,69	3,367(6)	141,3	-x+3/2, -y+1/2, -z+1
Compusul 33				
O3w—H1w3...O2w	1,89	2,754(5)	171,1	-x+1, -y, -z+1

O3w—H2w3...Cl2	2,45	3,236(4)	152,9	-x+1, -y+1, -z
O2w—H2w2...Cl1	2,35	3,214(4)	167,8	x, y, z
O2w—H1w...O4w	1,91	2,768(4)	163,5	-x, -y+1, -z+1
O1w—H1w1...Cl2	2,48	3,236(3)	145,2	x+1, y, z
O1w—H2w1...O3w	1,96	2,820(4)	171,3	x, y, z
O4w—H2w4...Cl2	2,39	3,217(4)	162,8	x, y, z
N4—H1N...Cl2	2,22(4)	3,054(3)	162(3)	x, y, z
Compusul 35				
O1w—H1w1...O2w	1,76(2)	2,627(5)	173(4)	x, y, z
O1w—H2w1...O1	1,94(2)	2,796(3)	167(4)	-x, -y, -z+1
O2w—H1w2...O4	2,32(5)	3,09(3)	148(7)	-x, -y, -z+1
O2w—H1w2...O5	2,28(4)	3,085(11)	156(7)	-x, -y, -z+1
Compusul 36				
O1w—H1w1...O4	2,27(6)	3,003(8)	142(8)	-x, -y+1, -z
O1w—H2w1...O5	2,08(5)	2,889(9)	157(10)	x, y, z
Compusul 37				
O1w—H1w1...O1	1,98(2)	2,822(4)	170(4)	-x+1, y-1/2, -z+1/2
O1w—H2w1...O4	1,82(2)	2,637(4)	161(4)	-x+1, y+1/2, -z+1/2
O2w—H1w2...O2	2,13(3)	2,954(5)	163(5)	-x+1, y-1/2, -z+1/2
O1w—H2w2...S1	2,77(3)	3,424(3)	134(3)	-x+1, y+1/2, -z+1/2
O2w—H2w1...S1	2,90(3)	3,677(4)	152(5)	-x+1, y-1/2, -z+1/2
O2w—H2w2...O4	1,91(2)	2,779(5)	172(5)	x, y, z
O2w—H2w2...S1	2,80(4)	3,565(4)	147(5)	x, y, z

Anexa 4. Parametrii interacțiunilor π - π stacking în structurile complexelor ce conțin fragmentele [Cu(acac)(phen)]

Compoziția	Mod supr.	Distanțele centroid-centroid (Å) (Cg-Cg)										Distanța Cu—Cu (Å)	Refcode/Re ferința / Nr.comp.
		Py-Py	Ph-Py	Ph-Ph	Py-M	Ph-M	M _{ac} -Ph	M _{ac} -Py	M _{ac} -M	M _{ac} -M _{ac}	M-M		
[Cu(acac)(hfac)(phen)]	I, IV	3,82	3,98	3,46	3,88	3,97	3,67	-	-	-	3,47	5,18/8,68	ACFCUA [280]
[Cu(acac)(phen)(OH ₂)] [hfac] · H ₂ O	I, III	3,97	3,99	-	3,68	4,15	3,76	-	-	-	3,70	5,32/8,34	ACFCUB [280]
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]ClO ₄	I, IV	-	3,95	3,73	-	-	-	3,71	3,59	-	-	3,74/9,17	ACIFIC [304] / 3
[{Cu(acac)(phen)} ₂ {Ni(CN) ₄ }] H ₂ O	I, IV	3,98	3,74	4,03	3,64	4,15	3,83	-	-	-	3,87	5,60/9,15	DOZSER [151]
[{Cu-(acac)(phen)} ₂ (μ-bpp)](ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	I, IV	-	3,95	3,64	3,94	-	3,97	3,65	-	-	4,16	4,81/8,99	FAZZIQ [121]
[Cu(acac)(phen)Cl]	III, V	3,74	3,76	-	3,92	-	-	-	--	-	-	8,52/6,59	FOWJEH [317]
[Cu(acac)(phen)(NCS)]	II	3,52	3,93	4,24	3,98	3,56	-	-	-	-	-	6,67	JAJSOD [122] / 4
[{Cu(acac)(phen)(NCS)} ₂ {(ClHg) ₂ (NCS) ₂ }]	I	-	-	-	-	-	3,75	3,47	3,809	-	4,06	3,83	JAJTAQ [122]
[{Cu(acac)(phen)(NCS)} ₂ Hg(SCN) ₂]	II	3,71	3,74	4,20	-	3,63	-	-	-	-	-	6,71	JAJTEU [122]
[{Cu(acac)(phen)} ₂ (μ _{1,1} -N ₃)](ClO ₄) ₂ · 2H ₂ O	IV, VI	-	3,65	4,08	-	-	-	-	-	3,43	-	8,96/5,17	KEBYIA [155]
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]NO ₃ · (NO ₃) · H ₂ O	II	3,54	4,04	4,41	3,88	3,53	-	-	-	-	-	6,20	KUZWAD [157]
[Cu(acac)(phen)Br]	III, V	3,75	3,90	-	3,93	-	-	-	-	-	-	8,75/6,63	LIVNOU [150]
[Cu(acac)(phen)]BPh ₄	I	-	-	-	-	-	3,59	3,86	3,58	-	-	3,56	NEKBUC [314]
[Cu(acac)(phen)(dmsO)]BPh ₄	I	-	-	-	3,67	-	3,64	4,05	-	-	-	4,90	NEKCEN [314]
[Cu(acac)(phen)(dmf)]BPh ₄	I	-	-	-	-	-	3,69	3,59	3,66	-	-	3,82	NEKCIR [314]

[Cu(acac)(phen)(acetone)]BPh ₄	I	-		-	3,68	-	3,64	4,00	-	-	-	4,85	NEKCOX [314]
[Cu(acac)(phen)(CH ₃ CN)](CH ₃ CN)BPh ₄	II	3,80	3,87	-	3,40	3,93	-	-	-	-	-	6,15	NEKCUD [314]
[Cu(acac)(phen)](CH ₃ NO ₂) BPh ₄	II	3,68	4,05	-	3,48	3,75	4,18	-	-	-	-	5,73	NEKDAK [314]
[Cu(acac)(phen)(py)]BPh ₄	I	-	-	-	-	-	3,63	3,57	3,94	-	-	4,13	NEKFAM [314]
[Cu(acac)(phen)(hmpa)]BPh ₄	II	3,78	3,77	-	3,52	3,78	-	-	-	-	-	6,37	NEKFEQ [314]
[Cu(acac)(phen)(NO ₃)]·H ₂ O	I,III	3,75	3,67	-	3,94	3,84	3,75	-	-	-	3,59	5,46/8,89	OCOKOG [281]
[Cu(acac)(phen) ₂ Ag(CN) ₂](ClO ₄)	I	3,70	-	-	3,79	3,91	3,74	-	-	-	-	5,37	RELSEH [315]
[Cu(acac)(phen) ₂ Au(CN) ₂](ClO ₄)	I	3,64	-	-	3,85	-	3,66	3,76		-	-	4,70	RELSIL [315]
[{Cu(acac)(phen)} ₂ {Au(CN) ₂ }] (ClO ₄)·0.5CH ₃ CN	I	-	3,97	-	-	-	-	3,69	3,60	-	-	3,69/8,47	RELSOR [315]
[Cu(acac)(phen)(C ₂ N ₃)]·H ₂ O	III,VI	-	3,78	4,25	-	-	-	-	-	3,20	-	9,27/5,01	SUXRUZ [316]
[Cu(acac)(phen)(ClO ₄)] [Cu(acac)(phen)(CH ₃ CN)]ClO ₄	III	4,08	3,84	-	-	-	-	-	-	-	-	8,44	YOTXOU [282]
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]BF ₄	I,IV	3,94	-	3,46	3,58	4,06	4,04	-	-	-	3,79	5,61/9,25	-/- / 5
[Cu(acac)(phen)(DMF)]BF ₄	I	3,91	-	-	3,60	4,09	3,78	-	-	-	3,63	5,27	-/- / 6
[Cu(acac)(phen)Cl]MeOH	III,VI	3,81	3,80	-	-	-	-	-	-	3,59	-	8,62/5,64	-/- / 7
[Cu(acac)(phen)(NO ₃)]MeOH	IV,VI	-	3,70	4,03	-	-	-	-	-	3,44	-	9,10/5,19	-/- / 8
[Cu ₂ (acac) ₂ (phen) ₂ (bipy)](BF ₄) ₂	I,IV	3,85	-	-	-	-	3,78	-	-	-	3,52	5,20/8,89	-/- / 13

Anexa 5. Parametrii interacțiunilor π - π stacking în structurile complexelor ce conțin fragmentele $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]$ sau $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})]$

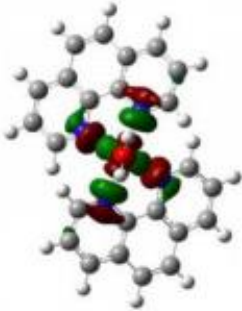
Compoziția	Mod de suprapunere	Distanța centroid-centroid (Å) (Cg-Cg)						Distanța Cu—Cu (Å)	Refcode/Referința / Nr.comp.
		Py-Py	M_{ac} -Py	M_{ac} - M_{ac}	M_{ac} -M	M_{py} -M	M-M		
$[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})\}_2\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$	III	3,78	-	4,00	-	3,58	3,91	4,25	DOZSIV [151]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	II	3,65	4,22	-	3,81	-	3,93	3,95/7,41	DOZSOB [151]
$[(\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy}))_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$	I	-	3,83	-	3,62	-	-	3,75	DOZSUH [151]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	II, VI	3,83	-	3,31	-	-	-	7,62/5,11	EBEDOG [166]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	III	3,89	-	4,16	3,72	3,99	4,17	4,62	EBEDUM [166]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})](\text{ClO}_4)$	I, VIII	-	3,79	-	3,75	3,49	3,68/3,95	3,65/5,07	[122] / 1
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{NCS})]$	II, IV	3,83/3,59	-	3,33	-	4,05	-	7,55/3,92	JAJSIX [122] / 2
$[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{NCS})\}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2]$	I, II	3,10	3,77		3,78	-	-	3,79/7,82	JAJSUJ [122]
$[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})\}_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$	I, VI	3,71	-	3,35	-	3,69	3,47	5,19/5,28	KEBYUM [155]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	III	-	-	-	3,55	-	-	4,70	LIVNIO [150]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})]\text{BPh}_4$	I	-	4,13	-	3,50	-	-	3,57	NEKCAJ [314]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{dmsO})]\text{BPh}_4$	I	-	3,68	-	4,00	-	3,73	4,19	NEKDEO [314]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{dmf})](\text{dmf}) \text{BPh}_4$	I	3,95	-	-	-	3,79	3,44	4,80	NEKDIS [314]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{OH})] \text{BPh}_4$	I	-	3,69	-	3,62	-	3,95	3,66	NEKDOY [314]
$[\text{Cu}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{py})]\text{BPh}_4$	I	-	3,49	-	-	4,10	-	4,59	NEKDUE

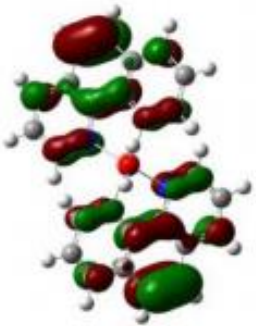
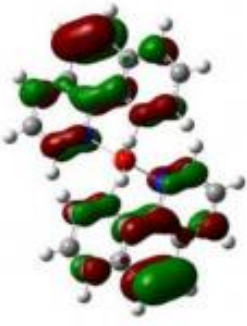
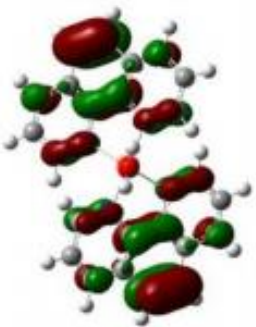
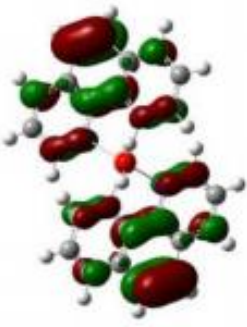
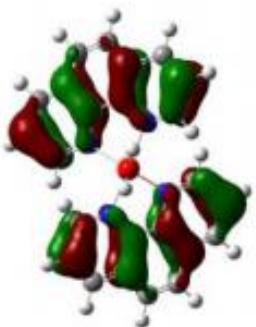
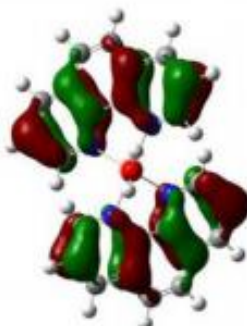
									[314]
[Cu(acac)(bpy)(py)] ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]	V	3,80	-	-	-	-	-	8,86	QAXHEC [319]
[{Cu(acac)(bpy)} ₂ {Ag(CN) ₂ }] (ClO ₄)·0.5CH ₃ CN	I	-	3,97	-	3,81	-	-	3,96	RELROQ [315]
[{Cu(acac)(bpy)} ₂ {Au(CN) ₂ }] (ClO ₄)·0.5CH ₃ CN	II	3,77	-	-	-	-	-	7,52	RELSAD [315]
[Cu(acac)(bpy)I]	VI	-	-	3,50	-	-	-	5,48	VIKQUD [318]
[Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂ (bipy)](BF ₄) ₂	V, VII	3,79/3,86	-	-	-	3,58	-	8,66/6,03	- / - / 11
[Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂ (bpe)](BF ₄) ₂ ·2(H ₂ O)	V, VIII	3,89	-	-	-	3,49	4,03	8,93/5,83	- / - / 12
[[Cu(acac)(bpy)(H ₂ O)][Cu(acac)(bpy)]](BF ₄) ₂	VIII	3,81	3,99	-	-	3,72/3,70	3,74/3,39	4,96/4,91	- / - / 14

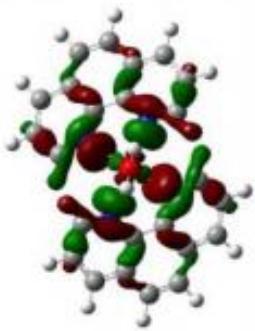
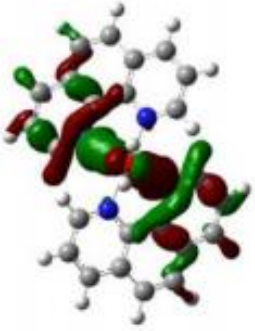
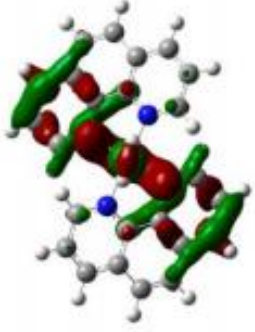
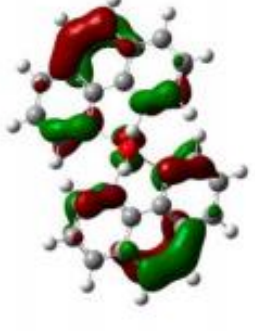
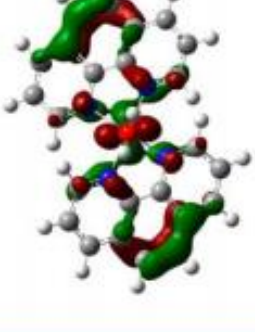
Anexa 6. Compararea valorilor energetice a interacțiunilor π - π *stacking* între moleculele ce antrenează fragmentele metalochelatrice și a celor dintre fragmentele aromatice pentru reprezentanții evaluați din punct de vedere energetic

Compusul	E _{el} (kJ/mol)	E _{pol} (kJ/mol)	E _{dis} (kJ/mol)	E _{rep} (kJ/mol)	E _{tot} (kJ/mol)
[Cu(acac)(Me ₂ bpy)(NCS)] (2b)	-91,1	-50,2	-108,9	88,8	-173,5
[Cu(acac)(Me ₂ bpy)]ClO ₄ (1)	-34,4	-7,0	-116,2	74,5	-96,7
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]BF ₄ (5a)	-19,6	-8,3	-108,2	65,1	-80,9
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]ClO ₄ (3a)	-15,0	-12,3	-117,0	81,3	-76,6
[Cu(acac)(phen)(NCS)] (4)	-10,2	-3,9	-110,0	-64,4	-69,7
[Cu(acac)(Me ₂ bpy)(NCS)] (2a)	-8,1	-5,4	-108,7	64,3	-67,5
[Cu(acac)(phen)Cl]·MeOH (7)	-15,8	-2,0	-75,2	39,7	-59,2
[Cu(phen) ₂ (H ₂ O)]SO ₄ ·4(H ₂ O) (21a)	-5,9	-6,5	-89,5	53,0	-56,3
[Cu(phen) ₂ (SO ₄)]·dmf·2(H ₂ O) (20a)	-5,6	-11,1	-112,5	53,0	-50,1
[Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂ (bpe)](BF ₄) ₂ ·2(H ₂ O) (12)	-9,0	-2,8	-66,3	35,0	-47,7
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]BF ₄ (5b)	-10,3	-3,0	-64,7	40,4	-44,5
[Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂ (bipy)](BF ₄) ₂ (11)	-9,1	-4,8	-61,9	42,0	-41,1
[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]ClO ₄ (3b)	-9,3	-3,3	-61,3	40,1	-40,9
[Cu(phen) ₂ (SO ₄)]·dmf·2(H ₂ O) (20b)	-1,4	-6,7	-90,3	63,7	-39,9
[Cu(phen) ₂ (H ₂ O)]SO ₄ ·4(H ₂ O) (21b)	-1,2	-5,1	-73,5	48,1	-39,3
phen-phen	-3,1	-3,3	-57,2	29,4	-37,4
[Cu(C ₃ H ₃ O ₂) ₂ (HCO ₂)]-benzen [119]	-	-	-	-	-26,7
[Ni(C ₃ H ₃ O ₂) ₂ (HCO ₂)]-benzen [119]	-	-	-	-	-19,9
benzen-benzen [76, 78]	-	-	-	-	-11,4

Anexa 7. Orbitalii esențiali ai lui Kohn-Sham în complexul $[\text{Cu}(\text{phen})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ optimizat în simetria C_2

βMO		αMO	
			
αL2		βL3	
			
αL1		βL2	
			
αL		βL1	
			
		βL	

β MO		α MO	
α H		β H	
α H1		β H1	
α H2		β H2	
α H3		β H3	

β MO		α MO	
α H4		β H4	
α H5		β H5	
		β H13	
		β H15	

Anexa 8. Spectrele de luminescență pentru compușii 25, 27, 29 și liganzii liberi *bpy*, *phen*, *bipy* și *bpp*

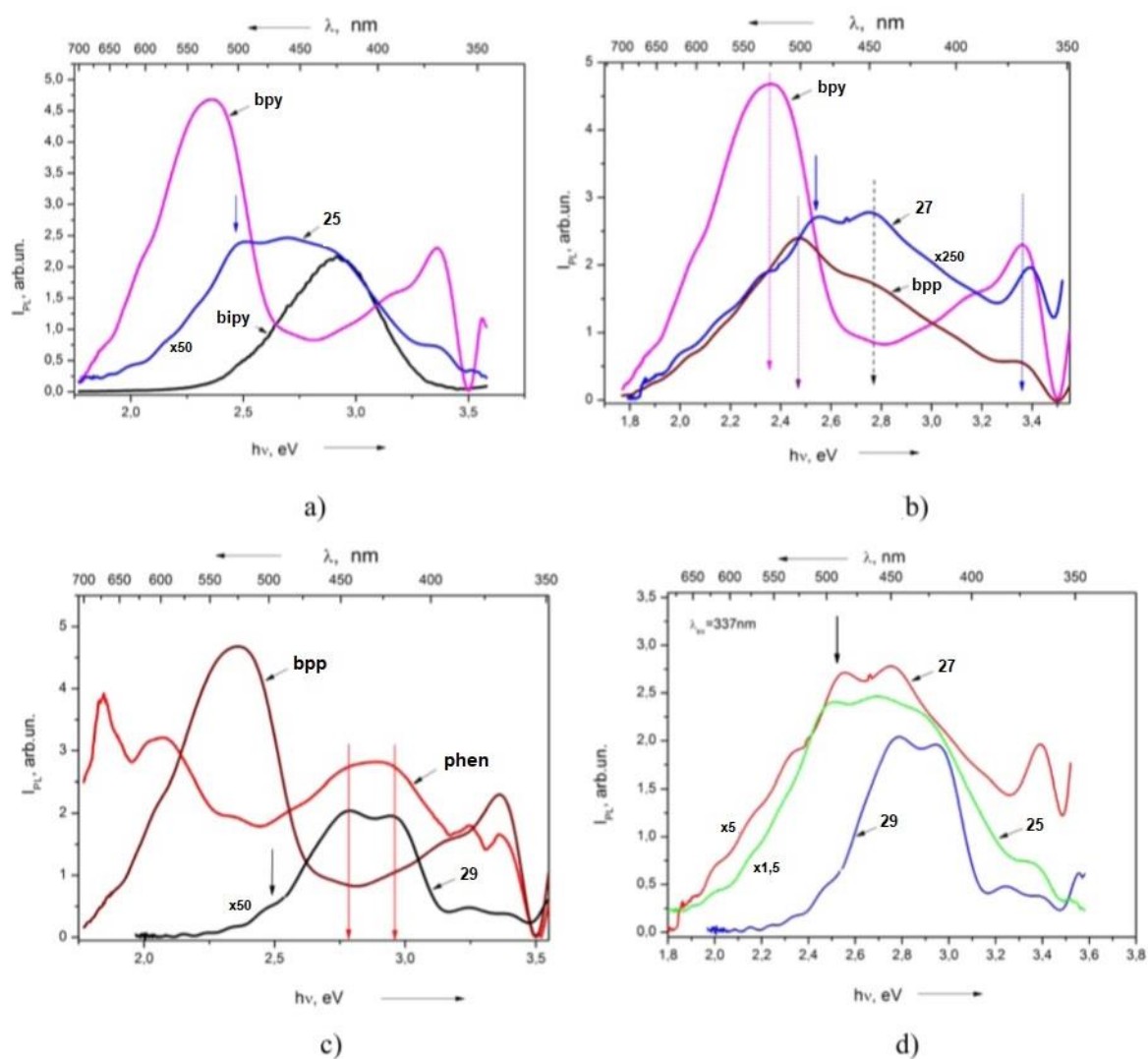


Fig. A9.1. Spectrele de emisie ale liganzilor liberi și ale compușilor 25 (a), 27 (b), 29 (c), și diagrama de suprapunere a spectrelor în 25, 27, 29 (d)

Anexa 9. Formulele moleculare ale compușilor descriși în teză și tipul lor (monomeri, dimeri, polimeri)

Nr.	Formula moleculară	Tipul
1.	[Cu(acac)(Me ₂ bpy)]ClO ₄	monomer
2.	[Cu(acac)(Me ₂ bpy)(NCS)]	monomer
3.	[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]ClO ₄	monomer
4.	[Cu(acac)(phen)(NCS)]	monomer
5.	[Cu(acac)(phen)(H ₂ O)]BF ₄	monomer
6.	[Cu(acac)(phen)(dmf)]BF ₄	monomer
7.	[Cu(acac)(phen)Cl]·MeOH	monomer
8.	[Cu(acac)(phen)(NO ₃)]·MeOH	monomer
9.	[Cu(sal)(bpy)(ClO ₄)]	monomer
10.	[Cu(sal)(Me ₂ bpy)(ClO ₄)]	monomer
11.	[Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂ (bipy)](BF ₄) ₂	dimer
12.	[Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂ (bpe)](BF ₄) ₂ ·2(H ₂ O)	dimer
13.	[Cu ₂ (acac) ₂ (phen) ₂ (bipy)](BF ₄) ₂	dimer
14.	[[Cu(acac)(bpy)(H ₂ O)] ₂ [Cu ₂ (acac) ₂ (bpy) ₂]](BF ₄) ₄	dimer
15.	{[Cu(acac)(bipym)(ClO ₄)]} _n	polimer 1D
16.	{[Cu(acac)(bipy)(BF ₄)(dmf)]} _n	polimer 1D
17.	{[Cu(acac)(bpe)(NO ₃)]} _n	polimer 1D
18.	[Cu(bpy) ₂ (CH ₃ COO)]NCS·H ₂ O	monomer
19.	[Cu(phen) ₂ (SO ₄)]·MeOH	monomer
20.	[Cu(phen) ₂ (SO ₄)]·dmf·2(H ₂ O)	monomer
21.	[Cu(phen) ₂ (H ₂ O)]SO ₄ ·4(H ₂ O)	monomer
22.	[Cu ₂ (bpy) ₂ (bipy)(CH ₃ COO) ₂ (NCS) ₂]·0.5dmf	dimer
23.	[Cu ₂ (phen) ₂ (bpe)(NCS) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	dimer
24.	[Cu ₂ (phen) ₂ (bpe)(NCS) ₄]	dimer
25.	{[Cu(bpy)(bipy)(ClO ₄) ₂]·H ₂ O} _n	polimer 1D
26.	{[Cu(phen)(bipy)(BF ₄) ₂]·H ₂ O} _n	polimer 1D
27.	{[Cu ₂ (bpy)(bpp) ₂ (ClO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂] _n	polimer 1D
28.	{[Cu(phen)(bpp)(ClO ₄)(dmf)]ClO ₄] _n	polimer 1D
29.	{[Cu(phen)(bpp)(BF ₄) ₂][Cu(phen)(bpp) ₂](BF ₄) ₂] _n	polimer 1D
30.	[Cu(acac)(bppz)(NO ₃)]	monomer
31.	[Cu ₂ (acac) ₂ (bppz)(NO ₃)(H ₂ O)]NO ₃	dimer
32.	[Cu ₂ (acbppz) ₂ (Cl) ₄]·2(MeOH)	monomer
33.	[Cu ₂ (Hbppz) ₂ (ox)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·6(H ₂ O)	dimer
34.	{[Cu ₄ (bppz) ₂ (ox)Cl ₆]} _n	polimer 1D
35.	{[Cu ₄ (bppz) ₂ (ox)(NO ₃) ₆ (H ₂ O) ₂]·1.2(H ₂ O)} _n	polimer 1D
36.	{[Cu(bppz)(NO ₃)]NO ₃ ·H ₂ O} _n	polimer 1D
37.	{[Cu(bppz)(SO ₄)(H ₂ O) ₂]} _n	polimer 1D

Anexa 10. Brevet de invenție



REPUBLICA MOLDOVA

**Agenția de Stat pentru
Proprietatea Intelectuală**

**BREVET
DE INVENȚIE**

Nr. 4653

Eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

**Titlul: 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**

Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD

Data depozit: 2017.10.17

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte
integrantă a prezentului brevet de invenție

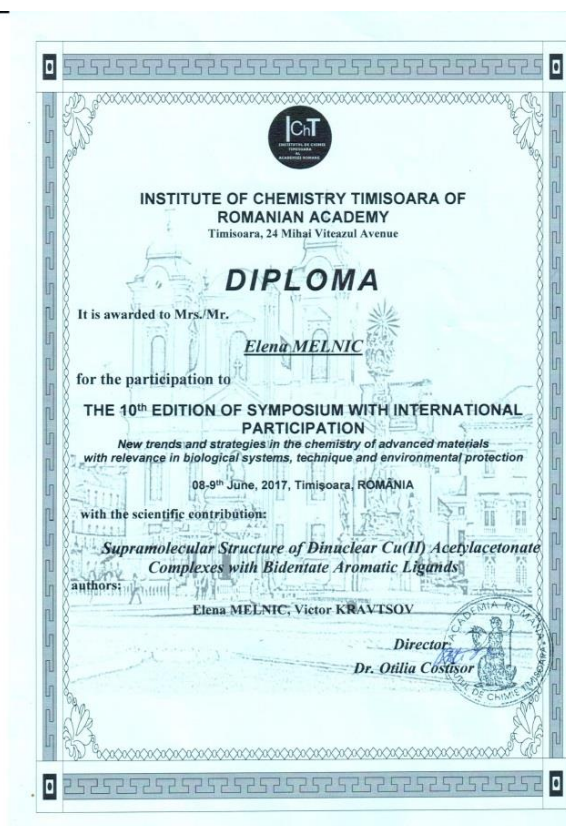
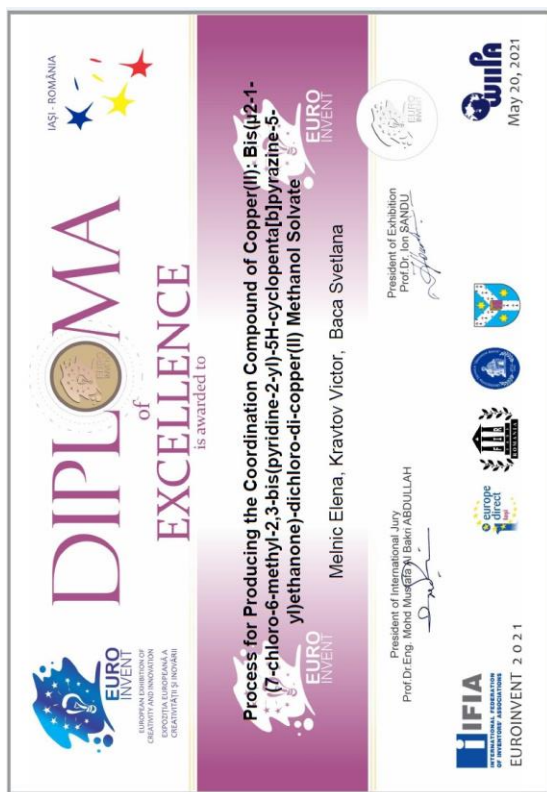


Director General

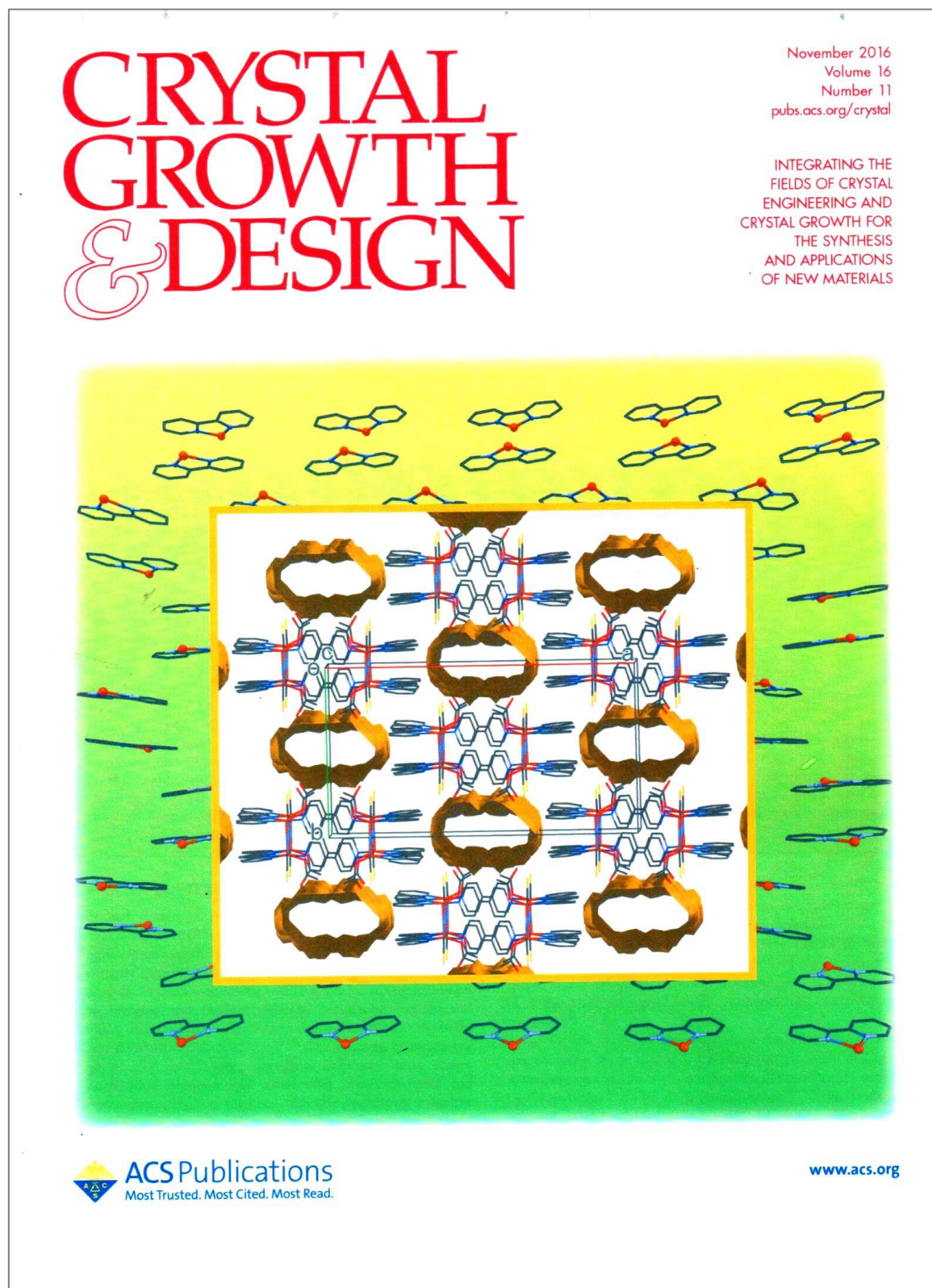


CHIȘINĂU

Anexa 11. Diplome de participare la Saloane de invenție și la conferințe



Anexa 12. Articol, care reflectă rezultatele cercetării date, prezentat pe coperta frontală a revistei internaționale *Crystal Growth & Design*



DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

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

Melnic Elena

Semnătura

Data 17.06.2022



MULȚUMIRI

Realizarea științifică a acestei teze de doctorat ar fi fost imposibilă fără ajutorul, sprijinul și îndrumarea unor oameni distinși, care prin profesionalismul și dăruirea lor, au contribuit la formarea mea ca cercetător, motivându-mă și însuflându-mi curajul de a continua calea cercetării.

Conducătorului științific, d-lui KRAVȚOV Victor, dr. în științe fizico-matematice, șef al Laboratorului Metode Fizice de Studiere a Solidului "Tadeusz Malinowski",

Cu profund respect și cu o deosebită recunoștință vă exprim mulțumiri pentru îndrumările științifice și pentru împărtășirea din vasta dumneavoastră experiență, pentru răbdare și susținerea constantă, precum și pentru întreaga contribuție la formarea mea ca cercetător și ca om.

Doamnei dr. în științe chimice, conf. FONARI Marina,
Întreaga mea recunoștință și considerație pentru susținerea și încurajarea permanentă, ajutorul, răbdarea, îndrumările profesionale și ideile oferite cu generozitate, acordate pe întreaga perioadă de activitate, contribuind astfel la formarea mea personală și profesională.

Doamnei dr. în științe chimice, conf. BOUROȘ Paulina,
Profunde mulțumiri și sentimente de recunoștință pentru antrenarea mea în domeniul cercetării încă din studenție, pentru încurajare și sfaturi esențiale pe care mi le-a oferit pe parcursul anilor de activitate, și, nu în ultimul rând, pentru generozitatea care o caracterizează.

Doamnei dr. în științe chimice, conf. BACA Svetlana,
Mulțumiri deosebite pentru ajutorul acordat, pentru împărtășirea cunoștințelor și pentru ghidarea profesională în procesul de preparare a compușilor coordinați.

Domnului dr. în științe chimice, prof. univ. COROPCEANU Eduard,
Sincere mulțumiri pentru colaborare, sfaturi competente și pentru acordarea posibilității de realizare a sintezei compușilor coordinați.

Domnului dr. în științe fizico-matematice CIUMACOV Iurie,
Alese mulțumiri pentru efectuarea unor calcule teoretice, pentru îndrumările profesionale și ajutorul acordat la explicarea caracteristicilor electrostatice ale unor compuși complecși discutați în teză, contribuind astfel la realizarea lucrării.

Domnului dr. în științe fizico-matematice Cojocaru Ion,
Sincere mulțumiri pentru examinarea tezei, consultații și sfaturi competente.

Țin să mulțumesc, de asemenea, colegilor mei, dnei dr. **Croitor Lilia**, dnei dr. **Chișca Diana**, dnei dr. **Vitiu Aliona**, d-lui **Podgornîi Daniel**, pentru ajutorul și susținerea acordată și nu în ultimul rând întregului colectiv în care activez pentru susținerea permanentă și ambianța prietenoasă.

Îmi exprim mulțumirea colegilor Institutului de Fizică Aplicată și Institutului de Chimie pentru colaborare și sfaturi profesionale.

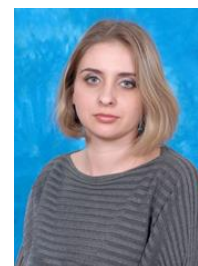
Aduc mulțumiri Prof. **Andruh Marius** (România) și **echipei d-lui** pentru colaborare și realizarea sintezei unor compuși din lucrarea dată studiată din punct de vedere structural, Dr. hab. **Yavolovskii Arkadii** (Ucraina) pentru acordarea consultației la explicarea procesului de condensare, Dr., conf. **Siminel Anatol** (IFA) și Dr., conf. **Kulikova Olga** (IFA) pentru înregistrarea și elucidarea spectrelor de luminescență, Prof. **Cariati Elena** (Italia) și Dr. **Forni Alessandra** (Italia) pentru realizarea măsurărilor NLO, Dr. **Masunov Artëm** (USA) pentru efectuarea calculelor quanto-chimice, cărora le sunt recunoscătoare pentru aportul d-lor la realizarea acestei lucrări.

Cu enormă recunoștință și dragoste îi mulțumesc familiei mele pentru susținerea acordată.

Cu deosebită considerație, Melnic Elena

CURRICULUM VITAE

Numele Melnic
Prenumele Elena
Cetățenie MDA
Data și locul nașterii 5 iulie 1979
Email: elena.melnic@ifa.md
Telefon +(373) 22 73 81 54
Fax: +(373) 22 72 58 87



Adresa instituțională Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului "T. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, MD 2028, Chișinău, R. Moldova

Studii

2002-2009 Doctorat în științe fizice
 Institutul de Fizică Aplicată, Chișinău
 2001-2002 Masterat la specialitatea 0200 Fizica
 Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău
 1996-2001 Licență în fizică
 Specialitatea Chimie și Fizică, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău

Activitatea profesională

2008-prezent Cercetător științific, Institutul de Fizică Aplicată, Chișinău
 2021 - prezent Asistent universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău
 2001-2002 Laborant, Catedra de Chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău
 1999 - 2001 Profesoară de chimie și fizică Liceul Teoretic "Mihail Sadoveanu", Chișinău

Domenii de interes științific

Elaborarea designului și sinteza compușilor coordinativi și supramoleculari, ingineria cristalelor, interacțiunile fine în cristalele compușilor supramoleculari, analiza structurală.

Participări în proiecte științifice naționale, bilaterale și internaționale

2020 – 2023 ANCD 20.80009.5007.15 „Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale”
 2018 – 2019 CSSDT/ANCD 18.80013.16.03.03/It „Materiale anorganice / organice hibride noi bazate pe ligandul triimidazol activ optoelectronic”
 2017–2019 Proiect Internațional STCU 6245 „Innovative multicomponent nano-scale pharmaceutical solids containing hexaamminecobalt(III) with antiviral and antibacterial properties”
 2016 – 2018 CSSDT/ANCD 16.80013.5007.04/Ro „Noi derivați carboxilici aromatici non-toxici cu rol în reglarea creșterii plantelor: de la sinteză și investigații structurale la teste biologice” (CAREPLANT)
 2015 – 2019 CSSDT/ANCD/MECC 15.817.02.06F „Materialele multifuncționale oxicalcogenice și metaloorganice cu proprietăți magnetice, absorptive și luminescente avansate: sintetizare, studiu experimental, modelare și aplicații”
 2017–2018 CSSDT/ANCD 17.80013.8007.07Ua „Sinteza, proprietățile, structura moleculară și cristalină a liganzilor receptorilor benzodiazepinici și fibrinogenici” (SARBEFIR)
 2016 – 2017 CSSDT 16.00353.50.05A „Designul și dirijarea arhitecturii materialelor metaloorganice funcționale prin aplicarea ingineriei cristalelor”
 2014–2017 Proiect SCOPES Swiss National Scientific Foundation, IZ73Z0_152404/1, „Synthesis, experimental and theoretically study of bistable magnetic materials based on 3d and 3d-4f exchange coupled clusters: prospects for practical applications”.

2015 – 2016	CSSDT 15.819.02.03F „Elaborarea designului și fabricarea compușilor coordinativi în baza metalelor 3d și liganzilor polidentati cu diverse seturi de atomi donori”
2015 –2016	CSSDT 15.820.16.02.01/It „Investigarea materialelor metal-organice multifuncționale necentrosimetrice noi pentru aplicații opto-electronice”
2014–2015	CSSDT 14.820.18.04.05/U „Sinteza, proprietățile, structura moleculară și cristalină a liganzilor receptorilor benzodiazepinici și fibrinogenici”
2013–2014	CSSDT 13.820.05.04/Itf „Designul, sinteza și caracterizarea noilor compuși organometalici cu o activitate optică neliniară”
2009–2010	09.836.05.02A „Materiale metaloorganice absorbante nanoporoase”
2008–2009	RFFI 08.820.05.037RF „Co-cristale farmaceutice și polimorfi: designul dirijat și studiul electrono-structural al interacțiunilor intermoleculare”

Lucrări științifice publicate

- 86 lucrări științifice, dintre care:
- 26 articole în reviste naționale din categoria A și în jurnale internaționale cu impact factor
- 60 teze ale comunicărilor științifice.
- 3 brevete de invenție

Participări la foruri științifice naționale și internaționale

2021, 2017	“New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection” (<i>Timișoara, România</i>)
2020	XII International Conference „Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12) (<i>Kamianets-Podilskyi, Ukraine</i>)
2019	32 nd European Crystallographic Meeting (<i>Vienna, Austria</i>)
2003, 2019	International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry” (<i>Chișinău, R. Moldova</i>)
2019	The 21 st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (<i>Constanța- Mamaia, România</i>)
2019	The 5 th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14 th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019) (<i>Roma, Italy</i>)
2010, 2012, 2014, 2016, 2018	The International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (<i>Chișinău, R. Moldova</i>)
2017	The 6 th International Conference „Ecological & Environmental Chemistry” (<i>Chișinău, R. Moldova</i>)
2006, 2012, 2015	The XVIII-th International Conference „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry” (<i>Chișinău, R. Moldova</i>)
2014	The International Conference dedicated to the 55 th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the academy of Sciences of Moldova (<i>Chișinău, R. Moldova</i>)
2012	The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference Călimănești-Căciulata (<i>Călimănești -Căciulata, România</i>)
2009	V th International Symposium Supramolecular Systems in Chemistry and Biology (<i>Kiev, Ucraina</i>)
2003, 2005, 2007, 2009, 2011	21 th -25 th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (<i>Kiev, Ucraina; Chișinău, R. Moldova; Odessa, Ucraina; Saint Petersburg, Rusia; Suzdal, Rusia</i>)
2003	Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium On Supramolecular Chemistry (<i>Kiev, Ucraina</i>)